Université Sorbonne Paris Nord

Institut Galilée

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE SORBONNE PARIS NORD

Discipline : Sciences des matériaux

Soutenue publiquement par

Midrel Wilfried NGANDEU NGAMBOU

le 5 Décembre 2023

Synthèse de diamants par CVD contenant des centres colorés NV pour des applications en technologies quantiques

---

Directeur de thèse :

M J.ACHARD

Co-directeur de thèse :

M. A.TALLAIRE

JURY

M. K. HAENEN	Professeur des Universités, IMO-IMEC, Belgique	Rapporteur
M. V. JACQUES	Directeur de Recherches au CNRS, L2C, France	Rapporteur
Mme H. BUREAU	Directrice de Recherches au CNRS, IMPMC, France	Examinatrice
Mme D. SERRANO	Chargée de Recherches au CNRS, IRCP, France	Examinatrice
M. F. ZIGHEM	Professeur des Universités, LSPM, France	Examinateur

Thèse préparée au sein du Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux

LSPM, CNRS-UPR3407, Villetaneuse

REMERCIEMENTS

Dans la tradition de ces pages inaugurales, qui souvent réservent leur place aux mots de reconnaissance, je choisis de débuter ce mémoire de thèse en exprimant ma profonde gratitude envers ceux qui ont été des piliers dans cette entreprise intellectuelle. Bien que rédigée dans les derniers instants, cette liste de remerciements revêt une signification particulière, symbolisant l'importance cruciale qu'elle représente pour moi. Ces quelques lignes sont dédiées à celles et ceux qui ont, de par leur présence, leurs encouragements ou leurs actions, façonné mon parcours académique et transformé ces trois années de travail acharné en une aventure humaine inoubliable. Vos contributions, qu'elles soient grandes ou petites, ont été des pierres angulaires dans ce parcours académique.

Tout d'abord je à exprimer ma reconnaissance envers l'ANR Diamond_NMR et le Labex Seam qui par leur soutien financier ont rendu cette recherche possible.

Je tiens par la suite à exprimer ma profonde gratitude envers Jocelyn et Alexandre qui ont été des mentors exceptionnels tout au long de ce parcours académique. Vos conseils éclairés, votre encadrement bienveillant, vos enseignements précieux, votre soutien constant et votre patience ont été des éléments cruciaux dans la réalisation de cette thèse mais ont également façonné mes premiers pas dans le monde de la science. Votre encadrement a été d'une qualité irréprochable, et il est rare pour un doctorant de rencontrer des mentors aussi exceptionnels que vous.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance envers tous les membres de mon jury de soutenance. Mes rapporteurs M. K. Haenen et M. V. Jacques qui ont scruté attentivement mon mémoire de thèse et ont consenti à se déplacer depuis Hasselt en Belgique et Toulouse pour assister à ma soutenance. Je remercie également Mme H. Bureau, Mme D. Serrano et M. qui m'ont accordé leur considération en étant examinatrices et F. Zighem qui m'a fait l'honneur d'être examinateur et président de mon jury. Leurs commentaires constructifs et leurs suggestions qui ont grandement amélioré la qualité de cette thèse.

À toute l'équipe DMC, en particulier à Vianney Mille, Fabien Bénédic, ainsi qu'à mes mes chers colocataires de bureau, Samir Farhat et Audrey Valentin qui sans même qu'il ne soit nécessaires de les solliciter se sont investis dans l'évolution de mes travaux de thèse.

Une mention spéciale à Ovidiu Brinza, dont le soutien indéfectible du début à la fin de ce périple, tant dans les manipulations que dans la formation, a été d'une importance capitale. Il a su m'accompagner sans compter sur son temps investi.

Je remercie Michaël Redolphi et Mamadou Traore, qui, bien que n'étant pas membres de DMC, ont illuminé mes années au LSPM de leur bonne humeur et de leur compagnie enrichissante, je vous adresse mes plus vifs remerciements.

À mes chères amies de laboratoire, Wafa et Chaïmaa, vos présences ont embelli ces années et vos rires résonneront à jamais dans les couloirs de ma mémoire mais également à tous mes autres collègues doctorants Rémi, Lounis, Dame Assane…

Qu'il me soit permis de remercier ma famille, pilier indéfectible de mon existence, je dois une dette d'amour et de reconnaissance infinie. À mes parents, dont la confiance inébranlable et le soutien sans bornes ont été mes phares dans les tempêtes de la vie, je vous adresse mes plus sincères remerciements. À mon frère Danick, dont l'attachement indéfectible et le soutien tant moral que physique ont été d'une valeur inestimable, je vous suis infiniment reconnaissant.

À mes sœurs Ange Véronica et Justine Laure, dont les prières et l'amour inconditionnel ont été autant de sources d'inspiration et de réconfort, je vous adresse toute ma gratitude.

À ma famille ici en Europe, et particulièrement à toi, Dominique, pour l'amour et le soutien constants que tu as su me prodiguer en tant que grande sœur, je vous suis infiniment reconnaissant.

Un hommage particulier à ma meilleure amie, Anges Charnelle, dont le rôle immense dans ma vie, et surtout durant ces années de thèse, ne saurait être sous-estimé. Sa présence et son soutien inconditionnel ont été des piliers essentiels dans cette aventure.

Enfin, à tous mes amis, Loïc, Angèle, Mr Albert, Fresnelle, ainsi qu'aux membres de RAPTOR, je vous adresse mes plus sincères remerciements pour votre soutien indéfectible et votre présence réconfortante.

Que cette thèse soit le fruit d'un travail collectif, où chacun de vous a laissé une empreinte indélébile. Puissiez-vous tous trouver ici l'expression de ma gratitude la plus profonde et de mon affection la plus sincère.

INTRODUCTION GENERALE

L'avènement des technologies quantiques a ouvert la porte à une ère de découvertes et d'innovations révolutionnaires. Les capteurs quantiques voient le jour dans les années 1950 avec les horloges atomiques qui ont démontré l'intérêt de l'utilisation d'un système quantifié et parfaitement reproductible pour la réalisation des étalons de fréquence. Cette avancée scientifique est à l'origine de la redéfinition de l'unité de temps (la seconde) à partir d'une transition de l'atome de césium [1]. Ainsi, les principes de la mécanique quantique, en manipulant intentionnellement et en lisant les états quantiques d'un système, ont été exploités pour aboutir à une réalisation technique concrète. Depuis de nombreuses approches ont été proposées, que ce soit dans les domaines de l'informatique, de la communication, de l'imagerie ou même de la détection qui promettent de révolutionner nos systèmes classiques actuels. Cependant, ces avancées requièrent des configurations complexes et parfois peu stables, difficiles à intégrer dans des solutions pratiques. Par ailleurs, l'utilisation de composants coûteux tels que les systèmes de refroidissement cryogénique, ou les lasers très stabilisés en fréquence entrave leur développement. Les matériaux à l'état solide possédant des états quantiques avec de longs temps de cohérence et accessibles optiquement représentent une ressource importante et font l'objet d'intenses recherches. Parmi eux, le diamant et ses centres colorés constituent aujourd'hui un système phare pour les technologies quantiques. Ce matériau offre en effet la possibilité d'une mise en œuvre et d'une intégration plus simples dans les dispositifs. La présence de défauts spécifiques dans la matrice cristalline, obtenus de manière contrôlée, lui confèrent des propriétés uniques, notamment pour la réalisation de capteurs à l'échelle atomique et fonctionnant à température ambiante. Parmi ces défauts, les centres NV (azote-lacune) chargés négativement jouent un rôle de premier plan.

En 1997, la découverte de la résonance de spin de centres NV uniques, détectée optiquement [2] a été un tournant dans l'évolution des technologies quantiques basées sur le diamant. En tant que défaut isolé dans le diamant, un centre NV combine l'avantage de l'échelle atomique et la robustesse des systèmes à l'état solide. Ses propriétés optiques et de spin exploitables à température et pression ambiantes ont séduit les chercheurs en ouvrant ainsi un panel d'applications dans de nombreux domaines. Son état électronique de spin peut être manipulé à l'aide de champs micro-onde et magnétique et présente par ailleurs des temps de cohérence pouvant atteindre la milliseconde. Sa structure fine de transition optique ZPL (Zero-Phonon Line) permet la polarisation optique du spin et la lecture de l'état de spin fondamental. Il peut être utilisé de deux manières distinctes : soit isolé de son environnement (centre NV unique) pour effectuer des opérations de traitement de l'information quantique, soit sous forme d'ensemble de centres NV composant ainsi des capteurs de champs électriques ou magnétiques externes.

Leur développement continue de susciter un intérêt croissant dans le domaine de la recherche pour les technologies quantiques notamment dans le but d'obtenir des

capteurs de plus en plus sensibles et innovants. Ces améliorations de performances requièrent notamment une maîtrise plus fine de la qualité du matériau hôte, le diamant, mais également de la densité de centres NV incorporés qui permettra d'améliorer la sensibilité des capteurs si les temps de cohérence ne sont pas trop impactés. La maîtrise de la synthèse d'un matériau optimisé pour cette application facilitera son intégration dans des systèmes complexes et son développement à grande échelle à des fins industrielles.

C'est sur cette base que se sont inscrits ces travaux de thèse dont les objectifs étaient d'optimiser les propriétés et la création de centres NV dans le diamant synthétique. Dans un premier temps nous avons considéré un dopage dans le volume du matériau puis dans un second temps dans une zone très proche de la surface. Dans le premier cas, le dopage s'est fait par l'ajout d'un précurseur azoté pendant la croissance du diamant par la technique CVD, pour laquelle le LSPM fait partie des laboratoires pionniers. Dans le second cas, l'introduction de centres NVs s'est faite ex-situ, à l'aide d'un implanteur ionique développé récemment au laboratoire et qui a été mis en œuvre pendant ma thèse. Dans les deux cas, il s'agissait d'étudier, d'analyser et d'optimiser les conditions conduisant à une concentration élevée de centres NV tout en maintenant des propriétés de spin à l'état-de-l 'art. Pour atteindre ces objectifs, nous avons développé des idées originales concernant les conditions de croissance ou de post-traitement.

Les travaux de thèse menés sont présentés dans ce mémoire qui est structuré en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à un état de l'art sur le diamant et ses propriétés. La première partie décrit plus spécifiquement la croissance de diamant monocristallin par la technique CVD assistée par plasma micro-onde tandis que la deuxième partie concerne une présentation générale des propriétés du centre NV qui permettent de l'utiliser en tant que capteur quantique. Cette revue de la littérature présente les résultats essentiels qui ont servi de fondement et d'éléments clés pour développer mes travaux de thèse. Enfin une dernière partie est consacrée aux différentes méthodes permettant de créer ces centres NV ce qui permettra de situer le contexte de notre travail de thèse et de le positionner par rapport aux travaux existants.

Le deuxième chapitre introduit les différentes techniques de caractérisation mises en œuvre durant ma thèse. Après une description complète du réacteur de croissance de films de diamant monocristallin et du réacteur d'implantation utilisé, les principes de chaque technique de caractérisation sont présentés et ceci plus particulièrement dans le cadre de leur application au diamant. Ces caractérisations ont pour la plupart été réalisées au LSPM et à l'IRCP, mais également à travers des collaborations avec d'autres laboratoires français.

Le troisième chapitre aborde plus spécifiquement le cheminement scientifique qui m'a permis d'optimiser la synthèse de cristaux fortement dopés à l'azote en jouant sur les

conditions de croissance. L'effet de la concentration de méthane et de la température de substrat est notamment étudié à travers la croissance de films épais pour créer des ensembles de centres NV. Un post-traitement de ces échantillons par irradiation électronique suivi d'un recuit thermique sera également présenté. Les concentrations de centres NV créés et leurs propriétés seront évaluées. Finalement je détaillerai les premiers résultats obtenus sur l'impact des conditions de croissance sur l'incorporation d'hydrogène dans le diamant

Le quatrième chapitre porte sur la création de centres NV en proximité de la surface qui sera réalisée par implantation. Tout d'abord, une étude préliminaire du système d'implantation développé au LSPM est présentée de manière à définir les paramètres d'implantation pertinents. Par la suite, dans l'optique d'optimiser la création de ces centres proches de la surface, un procédé d'implantation d'ions azote suivi d'une co-implantation par des ions hélium à température ambiante a été développé. L'intérêt de faire l'implantation à haute température est également abordé et démontré. Enfin, une étude sur les terminaisons de surface du diamant est également présentée afin de déterminer leur impact sur les propriétés des centres NV.

Bibliographie

[1] S.A. Diddams, J.C. Bergquist, S.R. Jefferts, C.W. Oates, Standards of Time and Frequency at the Outset of the 21st Century, Science. 306 (2004) 1318–1324. https://doi.org/10.1126/science.1102330.

[2] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C.V. Borczyskowski, Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers, Science. 276 (1997) 2012–2014. https://doi.org/10.1126/science.276.5321.2012.

Sommaire

Introduction générale 1

Chapitre 1 : Etat de l'art : Centre NV dans le diamant 6

1.1 Le diamant 7

1.1.1 Histoire du diamant 7

1.1.2 Méthodes de synthèse du diamant 9

1.1.3 Propriétés et classification du diamant 12

1.1.4 Défauts dans le diamant 14

1.2 Le centre NV 16

1.2.1 Généralités sur le centre NV 16

1.2.2 Propriétés du centre NV 17

1.2.2.1 Propriétés optiques 17

1.2.2.1 Propriétés de spin 18

1.3 Création des centres NV dans le diamant 20

1.3.1 Production d'ensembles NV dans le diamant 21

1.3.2 Création de lacunes 25

1.3.3 Recuit thermique 27

1.3.4 Temps de cohérence T_2 et T_2^* du spin 28

1.4 Sensibilité de la magnétométrie NV 30

1.5 Problématiques scientifiques 32

1.6 Objectifs de la thèse 33

Bibliographie 34

Chapitre 2 : Description des dispositifs expérimentaux et des techniques de caractérisation des films diamant 43

2.1 Réacteur de croissance CVD 45

2.1.1 Description générale du réacteur 46

2.1.2 Instruments 47

2.2 Systèmes d'implantation 48

2.2.1 Description générale 48

1.2.2 Appareillage utilisé 50

2.3 Réacteur plasma à couplage inductif (RIE-ICP) 51

2.3.1 Principe 51
2.3.2 Appareillage utilisé : *Réacteur Corial 200IL* 52
2.4 Techniques expérimentales de caractérisation 53
2.4.1 Spectroscopie Raman et Photoluminescence (PL) 53
2.4.1.1 Principe 53
2.4.1.2 Appareillage utilisé 55
2.4.1.3 Spectroscopie Raman et Photoluminescence dans le diamant 56
2.4.2 Microscope confocal à balayage laser (Keyence) 58
2.4.2.1 Principe 58
2.4.2.2 Appareillage utilisé 59
2.4.3 Diamond View 60
2.4.4 Spectroscopie d'absorption UV-visible (UV-Vis) 61
2.4.4.1 Principe 61
2.4.4.2 Appareillage utilisé cary 6000i (IRCP) 61
2.4.4.3 Absorption UV-visible dans le diamant 62
2.4.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) 63
2.4.5.1 Principe 63
2.4.5.2 Absorption infrarouge du diamant 64
2.4.6 Résonance magnétique à détection optique 65
2.4.6.1 Principe 65
2.4.6.2 Appareillage utilisé 66
2.4.7 Spectroscopie photo électronique (XPS) 68
2.4.7.1 Principe 68
2.4.7.2 Appareillage utilisé 69
2.4.7.3 Spectre XPS 70
Conclusion 72
Bibliographie 73
Chapitre 3 : Synthèse et optimisation des cristaux fortement dopés à l'azote 76
Introduction 77
3.1 Conditions expérimentales choisies pour cette étude 77
3.2 Analyse des échantillons avant l'irradiation électronique 79
3.2.1 Effet de la concentration de méthane (%CH_4) 79
3.2.2 Effet de la température de croissance 81
3.3 Analyse des échantillons après l'irradiation électronique 82

3.3.1 Irradiation électronique à température ambiante 82
3.3.2 Irradiation électronique à chaud 84
3.3.3 Effet du recuit thermique.....86
3.4 Propriétés des centres NV des échantillons irradiés 88
3.4.1 Propriétés optiques 88
3.4.2 Recuit thermique additionnel.....91
3.4.3 Propriétés de spin 92
3.5 Evaluation de la concentration des centres NV 95
3.6 Incorporation de l'hydrogène dans le diamant 97
3.6.1 Conditions de croissance.....97
3.6.2 Mesures de l'hydrogène par ERDA.....99
Conclusion 102
Bibliographie 103
Chapitre 4 : Centres NV peu profonds dans le diamant par implantation ionique 108
Introduction 109
4.1 Développement de l'implanteur et définition des paramètres d'implantation.....109
4.1.1 Simulations SRIM (H, He, N).....110
4.1.2 Paramètres de contrôle de l'implantation ionique 111
4.1.2.1 Contrôle et détermination du diamètre du faisceau.....112
4.1.2.2 Estimation de la dose d'implantation.....113
4.1.2.3 Système de chauffage.....114
4.1.3 Préparation des échantillons.....114
4.2 Implantation à température ambiante 115
4.2.1 Implantation de l'azote.....116
4.2.1.1 Etude de l'influence de la terminaison de surface avant l'implantation 116
4.2.1.2 Influence de la dose d'implantation.....118
4.2.2 Etude d'une étape de post-implantation avec des ions He^+.....119
4.2.3 Propriétés de spin des centres NV obtenus par implantation.....121
4.2.4 Etude de l'influence du polissage.....124
4.3 Etude d'une implantation à haute température.....125
4.3.1 Influence de la température 127

4.3.2 Influence de la dose d'implantation 131
4.3.3 Propriétés de spin 133
4.3.4 Influence de la température d'implantation sur la graphitisation 134
4.4 Etude des terminaisons de surface pour la stabilisation des centres NV^- 135
4.4.1 Echantillon de référence 137
4.4.2 Terminaison oxygène par ozonation sous lampe UV 138
4.4.3 Terminaison fluorée par dépôt CHF_3 140
4.4.4 Terminaison oxygène par recuit 141
4.4.5 Terminaison azote par plasma H_2/N_2 143
Conclusion 146
Bibliographie 147
Conclusion générale 153

1 Etat de l'art : Centre NV dans le diamant

Sommaire

1.1 Le diamant **7**
1.1.1 Histoire du diamant 7
1.1.2 Méthodes de synthèse du diamant 9
1.1.3 Propriétés et classification du diamant 12
1.1.4 Défauts dans le diamant 14
1.2 Le centre NV **16**
1.2.1 Généralités sur le centre NV 16
1.2.2 Propriétés du centre NV 17
1.2.2.1 Propriétés optiques 17
1.2.2.2 Propriétés de spin 18
1.3 Création des centres NV dans le diamant **20**
1.3.1 Production d'ensembles NV dans le diamant 21
1.3.2 Création des lacunes 25
1.3.3 Recuit thermique 27
1.3.4 Temps de cohérence T_2 et T_2^* du spin 28
1.4 Sensibilité de la magnétométrie NV **30**
1.5 Problématiques scientifiques **32**
1.6 Objectifs de la thèse **33**
Bibliographie **34**

1.1 Le diamant

1.1.1 Histoire du diamant

Le terme « diamant » vient du mot grec « adamas » qui signifie indomptable ou invincible. Eternel objet de convoitise, il nous est offert par les profondeurs de la terre et fascine depuis des milliers d'années. Il a vu le jour il y a des milliards d'années lorsqu'il s'est formé à partir du magma, dans les entrailles de la Terre, dans des conditions extrêmes. Il a cristallisé à une profondeur de plus de 150 km, soumis à une pression de 6,86 GPa et à des températures dépassant les 1300°C. Sa formule chimique est aussi simple que possible, pourtant cette pierre transparente ou colorée, fascinante et mythique, est pourvue de propriétés physiques exceptionnelles [1]. En 1797, Smithson Tennant découvre la composition chimique du diamant naturel en démontrant que le diamant est une variété cristalline du carbone à l'instar du graphite, forme stable à température ambiante. Cette révélation stimule l'intérêt des chercheurs. Sachant que le diamant a une densité plus élevée que les autres formes de carbone (*Figure 1.1*), soit 3,52 g/cm^3 contre 2,25 g/cm^3 pour le graphite par exemple, il est très vite devenu clair que la pression pouvait permettre de convertir du carbone en diamant.

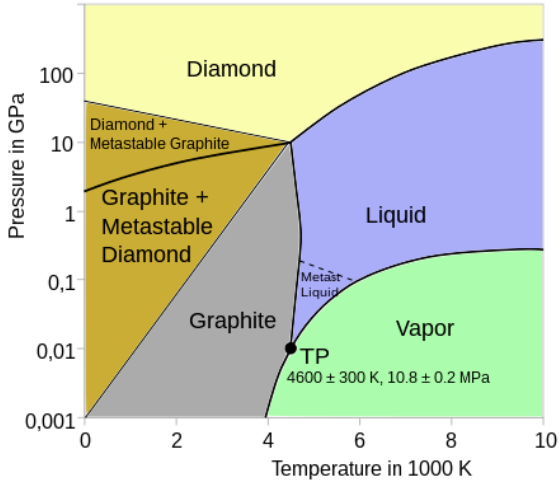


Figure 1.1 : *Diagramme de phase du carbone.*

En 1880, J.B Hannay reporte ainsi avec succès la fabrication du diamant en enfermant dans un tube en fer des matériaux organiques avec du lithium et en les chauffant. Ce n'est qu'en 1953 que des films de carbone amorphe durs ont été mentionnés pour la première fois [2]. En 1955 des chercheurs du groupe américain G.E (*General Electrics*) annoncent publiquement pour la première fois la synthèse de diamant [3] montrant sa faisabilité avec une pression de 6,89 GPa et une température de 2000°C. Un solvant métallique est utilisé de manière à recondenser le carbone dissous sous forme diamant dans des conditions où cette phase est stable. Plus de détails seront apportés en 1959 [4]. En 1962, Bundy reporte cette fois la cristallisation du diamant sans aucun solvant métallique à haute pression et haute température

(HPHT) [5,6]. Dès lors, le diamant est devenu un matériau industriel dont la production annuelle atteint aujourd'hui plus de 400 millions de carats, soit 80 tonnes.

De manière simultanée, une technique de synthèse basse pression intriguait les chercheurs parce qu'elle offrait la possibilité de réaliser la croissance diamant dans des conditions très différentes. Cette technique vise à chauffer un milieu gazeux contenant un précurseur carboné pour activer une réaction chimique et conduire à la formation d'une couche de diamant. Le graphite, thermodynamiquement plus stable devrait être formé, ce qui a suscité un grand scepticisme mais a été soumis à de nombreux essais, souvent infructueux et ceci principalement aux États-Unis et en Union soviétique [7]. En 1955, Bridgman discute de la possibilité de former du diamant dans des conditions où il n'est pas stable [8]. En 1956, ce procédé fera l'objet par Dejarguin et Spitsyn d'une certification (processus formel de vérification et de validation par lequel un organisme indépendant atteste qu'un produit, un système ou un processus répond aux normes, aux réglementations ou aux exigences spécifiques établies par l'Union des Républiques Socialistes Soviétiques) dans la couverture de l'*Official Bulletin of Inventions of USSR* [9,10]. Vers la fin des années 60, la faisabilité du diamant à basse pression est démontrée par des procédés pour lesquels l'activation de la phase gazeuse est faite par un filament chaud de tungstène ou par des décharges électriques (Case Western State University, USA et Institute of Physical Chemistry, Moscou). La pression du gaz utilisée dans ce processus va de 10^{-4} à 10^{-7} GPa, et la température est généralement proche de 1000°C. Avec le méthane (précurseur carboné), une vitesse de croissance de diamant de 0,1 µm/h a été rapportée. Dans un article publié dans la revue *Scientific American* par Derjaguin et Fedoseev [11], il est dit que des vitesses beaucoup plus élevées peuvent être atteintes, mais les détails n'ont pas été donnés. L'élément clé a été la découverte du rôle fondamental joué par l'hydrogène atomique dans la stabilisation de la phase diamant vis-à-vis du graphite [12]. C'est ainsi qu'au début des années 80, des chercheurs japonais du NIRIM (*National Institute for Research in Inorganic Materials*) très influencés par ces résultats, publient une série d'articles détaillant la synthèse de films de diamant sur différents supports au moyen d'un réacteur activé par filament chaud, par une source micro-onde ou par une source RF. Ces travaux marquent un véritable tournant et créent un réel engouement pour la technique CVD, d'abord au Japon puis à l'échelle internationale. Au milieu des années 90, cette technique est parfaitement bien établie.

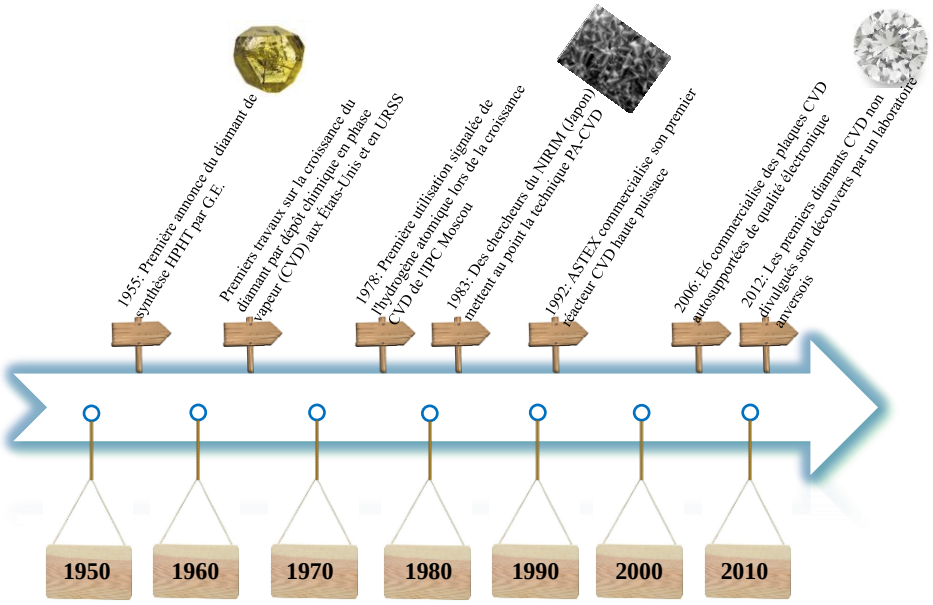


Figure 1.2 : *Quelques repères historiques de la synthèse de diamant* [13].

Grâce aux progrès réalisés dans la maitrise de ces technologies, les méthodes de synthèse se sont affinées et il est désormais possible de produire industriellement des diamants de synthèse, selon deux procédés différents : la méthode haute pression et haute température (HPHT) ou le dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

1.1.2 Méthodes de synthèse du diamant

a) Synthèse HPHT

Le principe de la synthèse du diamant par HPHT repose sur la conversion du graphite en diamant dans des conditions similaires à celles de sa formation géologique où le diamant est la phase stable du carbone (*Figure 1.3*). Elle se déroule dans une petite capsule à l'intérieur d'un dispositif capable de générer des pressions très élevées.

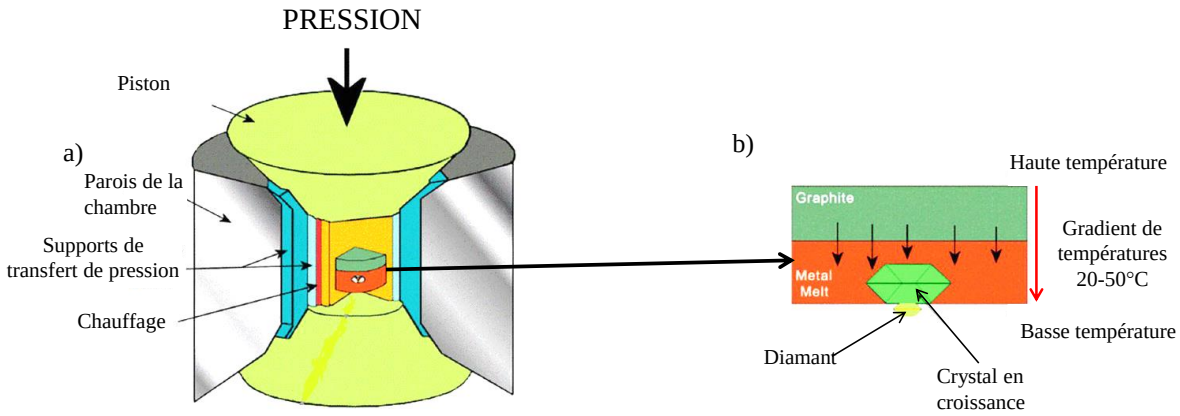


Figure 1.3 *: (a)Presse HPHT. (b) Dissolution du graphite dans le métal et précipitation sur le cristal germe* [14].

À l'intérieur de la capsule, un matériau de départ en carbone, tel que du graphite, se dissout à haute pression (5 GPa - 20 GPa) et haute température (1000°C-3000°C) dans un flux fondu composé de métaux (fer, nickel ou cobalt) dits catalyseurs dont le rôle est d'abaisser la température et la pression nécessaires à la croissance du diamant. Le carbone diffuse ensuite vers le germe de diamant qui est à une température plus froide et cristallise sur celui-ci pour former un diamant synthétique. Les cristaux obtenus par procédé HPHT ont généralement des faces cubiques en plus des faces octaédriques (*Figure 1.4(b)*) mais leur forme finale dépend beaucoup des conditions de croissance utilisées.

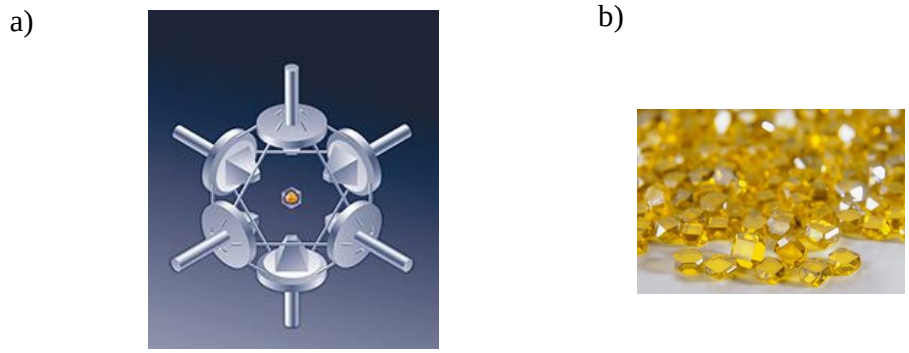


Figure 1.4 : *(a) Une presse applique des pressions et des températures élevées à une chambre de croissance centrale qui contient les ingrédients nécessaires pour obtenir des (b) diamants (Sumitomo).*

Généralement, ces diamants sont de petite taille (de 2x2 mm^2 à 5x5 mm^2) et contiennent des impuretés telles que les catalyseurs métalliques utilisés et de grandes quantités d'azote due à l'environnement de synthèse. La présence d'azote dans ces diamants est responsable de leur coloration jaune. Ainsi, les diamants HPHT sont très souvent utilisés pour leurs propriétés mécaniques et parfois comme substrats pour la croissance du diamant CVD. Il est malgré tout important de noter que des progrès très significatifs ont été faits ces dernières années dans la maitrise de ce procédé et que des cristaux de taille centimétrique, avec très peu de défauts étendus et de couleur transparente ont été démontrés [15–17]. Néanmoins, le prix et la disponibilité de ce matériau reste un réel obstacle pour le développement d'applications industrielles ou son utilisation en tant que substrat pour les procédés de dépôt CVD.

b) Synthèse CVD

La croissance des diamants CVD quant à elle se déroule à l'intérieur d'une chambre à vide remplie d'un gaz contenant de l'hydrogène et une source de carbone, telle que le méthane. Une source d'énergie : des micro-ondes, des filaments métalliques chauffés à une température généralement supérieure à 2000°C, décompose les molécules de gaz pour former les espèces chimiques nécessaires à la croissance du diamant (hydrogène atomique H et radicaux méthyles CH_3) qui diffusent alors vers le substrat où elles se

recombinent. Le principe repose ainsi sur le chauffage efficace d'un gaz permettant la génération de ces espèces. L'hydrogène atomique joue un rôle important dans le processus de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Il permet de :

- graver la phase graphite à la surface du diamant et permettre ainsi une croissance continue du diamant ;
- terminer la surface du diamant par des liaisons libres et maintenir l'hybridation sp^3 des atomes de carbone en surface ;
- réagir avec les molécules de CH_4 pour produire des radicaux CH_3 ;
- assurer un renouvellement permanent des H de surface afin de favoriser la liaison de nouvelles espèces

Le mécanisme réactionnel de la croissance du diamant par CVD [18], illustré à la *Figure 1.5*, montre que deux atomes de carbone forment d'abord une structure dimère avec des liaisons terminées par des H à la surface du diamant. Après que l'un des atomes d'H de surface ait réagit avec un radical H pour se désorber et produire une liaison libre en surface, un radical CH_3 provenant de la phase gazeuse s'adsorbe. à sa place. '. 'Deux atomes d'hydrogène sont ensuite libérés pour permettre à l'atome de carbone de se lier à la maille diamant.

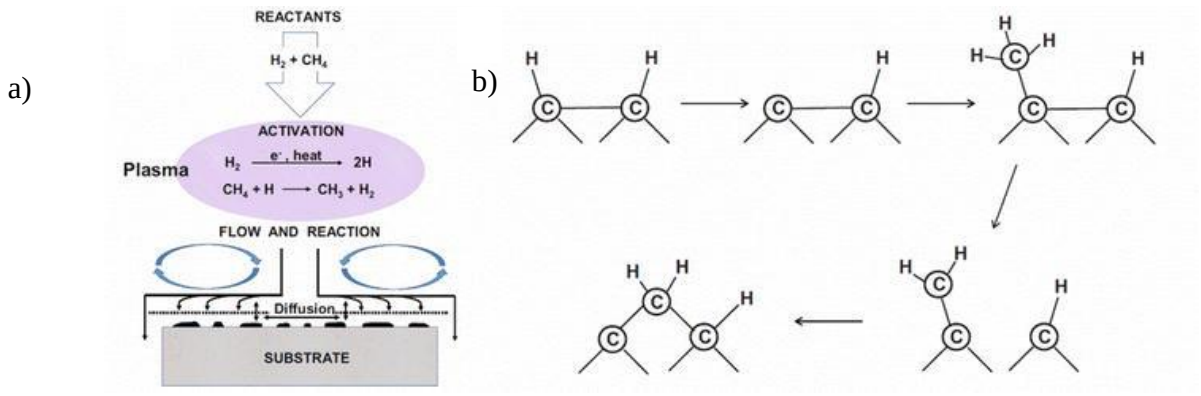


Figure 1.5 *: Principe de la méthode de croissance de diamant par CVD* [14].

Il existe de fait plusieurs méthodes d'activation de la phase gazeuse lors de synthèse CVD à l'instar de la CVD thermique, par filaments chauds, par plasma assistée par micro-onde, etc… La technique qui a été utilisée lors de notre travail a été le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (PMACVD) [19] dont les dispositifs expérimentaux seront présentés plus en détail dans le chapitre 2. L'hydrogène et un peu de méthane sont introduits dans une chambre à vide, ce qui permet de générer un plasma grâce à l'utilisation de micro-ondes qui fournissent l'énergie nécessaire pour exciter les molécules de gaz (*Figure 1.6 (a)*).

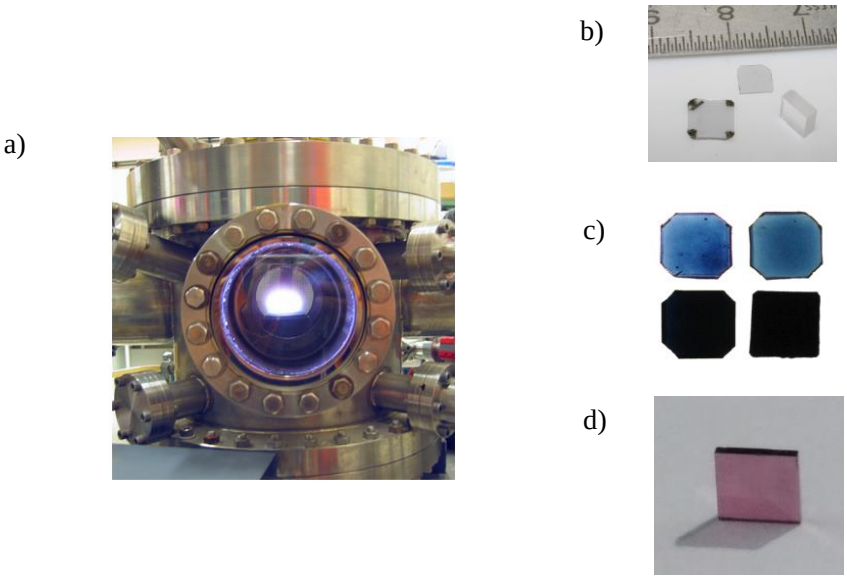


Figure 1.6 *: (a) Réacteur de croissance CVD présent au LSPM permettant de produire des diamants monocristallins (b) ultrapurs, (c) dopés au bore et à (b) l'azote.*

Cette technique de synthèse permet la croissance de cristaux monocristallins ultra purs (concentration d'impuretés résiduelles inférieure à quelques ppb (partie par milliard)) mais également d'assurer le dopage avec des gaz borés (*Figure 1.6 (c)*) ou azotés (*Figure 1.6 (d)*). Le premier type de dopage permet d'obtenir des substrats de diamant fortement conducteurs qui peuvent être utilisés pour le développement de composants d'électronique de puissance [20] et le second de créer des centres luminescents NV [21], pour les technologies quantiques.

1.1.3 Propriétés et classification du diamant

Le diamant a une structure cristalline (système cubique à faces centrées) formée de carbones arrangés de façon tétraédrique et liés entre eux par des liaisons covalentes sp^3.

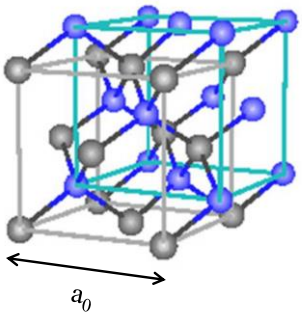


Figure 1.7 *: La structure cristalline de la cellule unitaire conventionnelle du diamant, où a_0 = 3,567 A à 300 K* [22] *est la longueur de la cellule cubique. Les atomes gris représentent les atomes de carbone dans la base, les atomes bleus représentent ceux dans la base décalée de $a_0/4$ [1, 1, 1].*

Dans un cristal de diamant parfait, chaque atome de carbone est entouré par quatre voisins, disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier (voir *Figure 1.7*). Le diamant, avec une densité de $1{,}76\times10^{23}$ atomes.cm^{-3}, présente une structure particulièrement dense qui lui confère des propriétés exceptionnelles. Celles-ci sont répertoriées dans le tableau 1 :

Propriétés	**Valeur**	**Unité**
Densité	3,52	g.cm^{-3}
Module de Young	1,22	GPa
Dureté Knoop	10 000	Kg.mm^{-2}
Coefficient de friction	0,03	s. u.
Vitesse de propagation du son	1,8x10^{4}	m.s^{-1}
Résistance mécanique en tension	>1,2	GPa
Coefficient d'expansion thermique	1,5 - 4,8x10^{-6*}	K^{-1}
Conductivité thermique	20-40$^{\#}$	W.cm^{-1}.K^{-1}
Indice de réfraction optique	2,42^{+}	s. u.
Constante diélectrique	5,70^{++}	s. u.
Transparence	235 à 2500$^{\#}$	nm
Largeur de bande interdite	5,45	eV
Champ de claquage	10^{6}-10$^{7\#}$	V.cm^{-1}
Résistivité	10^{13}-10$^{16\#}$	Ω.cm
Mobilité des électrons	3800$^{\#\#}$	cm^{2}.V^{-1}.s^{-1}
Mobilité des trous	4500$^{\#\#}$	cm^{2}.V^{-1}.s

Tableau 1 *: Liste des propriétés physiques du diamant.*

La classification physique du diamant est basée sur l'absorption optique des défauts liés à l'azote, au bore, à l'hydrogène et sur l'absorption paramagnétique d'un seul azote substitué. Robertson et al [23] ont été les premiers à classer les diamants en 2 catégories (type I et type II) en fonction de leurs propriétés d'absorption de la lumière.

Les types I et II permettent de distinguer les diamants en fonction de leur composition chimique et de la présence ou de l'absence d'impuretés d'azote. Ce système est largement utilisé dans l'industrie du diamant pour caractériser les propriétés des gemmes. Les diamants de type I contiennent des impuretés d'azote, tandis que les diamants de type II ont une très faible teneur en azote ou en sont dépourvus. La

classification en types I et II joue un rôle essentiel dans l'évaluation de la qualité et de la rareté des diamants. Elle permet également de mieux comprendre les caractéristiques et la valeur de ces gemmes précieuses.

Des sous-catégories ont ensuite été ajoutées par Dyer et al en 1965 [24] pour conduire à la première classification claire des différents types de diamant telles que représentées à la *Figure 1.8*.

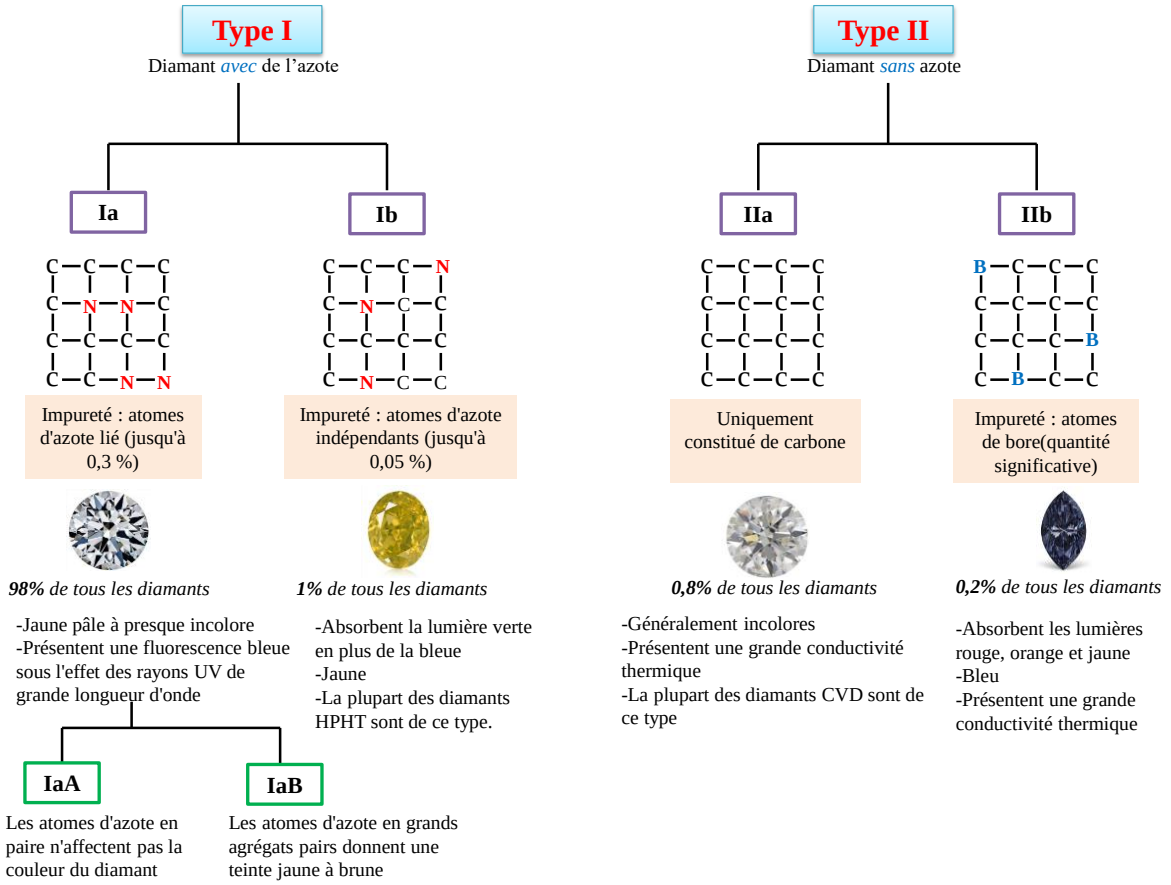


Figure 1.8 : *Les défauts du réseau atomique sont à l'origine des différentes couleurs du diamant mais aussi de leurs classifications* [25].

Les impuretés et les défauts présents dans le diamant peuvent également avoir un impact significatif sur ses caractéristiques physiques. Par conséquent, l'optimisation de la qualité cristalline et de la pureté des cristaux de synthèse sont des considérations essentielles pour exploiter pleinement le potentiel du diamant dans différentes applications.

1.1.4 Défauts dans le diamant

Les défauts présents dans le volume d'un cristal sont répertoriés soit comme des défauts étendus, soit comme des défauts ponctuels.

Les défauts dans le diamant apparaissent dans le réseau cristallin lors de la croissance du diamant. Ils peuvent être intentionnellement introduits lors de la croissance synthétique mais peuvent également être accidentellement produits lors du processus. Par ailleurs, les diamants naturels et synthétiques peuvent être soumis à des post-traitements (irradiation, recuit thermique, …), ou une combinaison de ceux-ci, pour modifier la nature des défauts dans le matériau.

a) Défauts étendus

Les défauts étendus sont de grande dimension [26] et comprennent les dislocations (défauts linéaires où un désalignement du réseau est créé) [27,28], les ensembles de lacunes (zone où plusieurs atomes sont enlevés, laissant un espace tridimensionnel dans le cristal) et les joints de grains (observés le plus souvent dans les matériaux polycristallins où chaque grain est un cristal ayant une orientation différente de son voisin). Si le désalignement entre deux grains est faible, la frontière peut être décrite comme une dislocation d'arête [29].

b) Défauts ponctuels

Les défauts ponctuels sont des défauts qui ne s'étendent pas à travers tout le cristal. Ils sont créés par inclusion d'impuretés chimiques (H, O, N, B, Si...) mais aussi par la création des lacunes dans la maille cristalline et sont à l'échelle de la maille élémentaire décrite dans la *Figure 1.7*. Ces trois défauts peuvent être des :

- *Défauts de substitution* : un atome d'impureté différent à la place d'un atome hôte ;
- *Défauts Interstitiels* : un atome d'impureté qui n'occupe pas un site atomique ;
- *Lacunes* : suppression d'un atome hôte de son site atomique.

Des défauts ponctuels, même avec des concentrations aussi faibles que le ppb, peuvent avoir un impact significatif sur les propriétés du diamant. Par exemple, la couleur peut être modifiée par l'incorporation de défauts ponctuels et ces propriétés font l'objet d'intenses recherches dans le domaine de la joaillerie puisque certaines couleurs sont plus recherchées que d'autres sur le marché des pierres précieuses. L'azote donne par exemple au diamant une couleur jaune vif. Les diamants bleus sont le résultat de l'incorporation de bore. L'interaction de ces défauts et la présence de lacunes mène également à la formation de défauts spécifiques fluorescents, communément appelés « centres colorés » dans le diamant dont l'un des plus emblématiques est le centre azote-lacune (NV).

1.2 Le centre NV

1.2.1 Généralités sur le centre NV

L'azote est présent dans le diamant en position substitutionnelle, en remplacement d'un atome de carbone dans la maille cristalline (il est ainsi dénommé Ns ou centre P1) [30]. C'est le défaut le plus courant et l'un des plus étudiés dans le diamant naturel et synthétique. Il est stable jusqu'à une température très élevée (2100°C) avec une énergie d'activation de diffusion élevée de ~5,0 ± 0,3 eV [31]. Il n'est pas optiquement actif, mais peut agir en tant que donneur d'électrons dans le cristal puisqu'il possède 5 électrons, c'est-à-dire un électron supplémentaire par rapport au carbone [32]. L'énergie d'activation pour libérer cet électron reste toutefois assez élevée (1.7 eV).

Dès lors qu'une de ces impuretés d'azote (Ns) est associée à une lacune (V pour Vacancy) voisine, le défaut devient optiquement actif. Il peut absorber la lumière dans certaines longueurs d'onde du spectre visible et émettre une fluorescence. Cela donne au diamant contenant une forte concentration de centres NV une coloration spécifique, souvent décrite comme une teinte rose, rouge ou orangée. (*Figure 1.10*). Il présente un intérêt particulier pour des applications dans le domaine des technologies quantiques comme nous le verrons plus tard.

Le centre NV possède une symétrie C3v qui implique une rotation symétrique de 120° le long de l'axe N-V. Il correspond à l'association, dans deux sites adjacents de la maille cristalline du diamant, d'une impureté atomique d'azote en substitution (N) et d'une lacune (V) orientée suivant la direction cristalline [111] [33]. Il peut donc se trouver selon 4 orientations possibles (*Figure 1.9*).

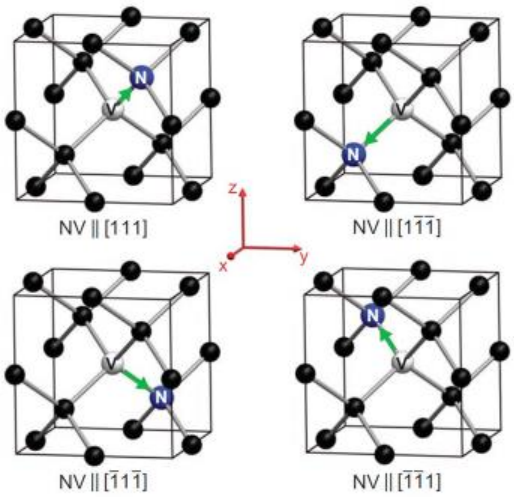


Figure 1.9 *: Les différentes orientations du centre NV dans la maille cristalline du diamant* [34].

Ce défaut est connu pour exister majoritairement dans des états de charge neutres (NV^0) [35] et négatifs (NV^-) [36].

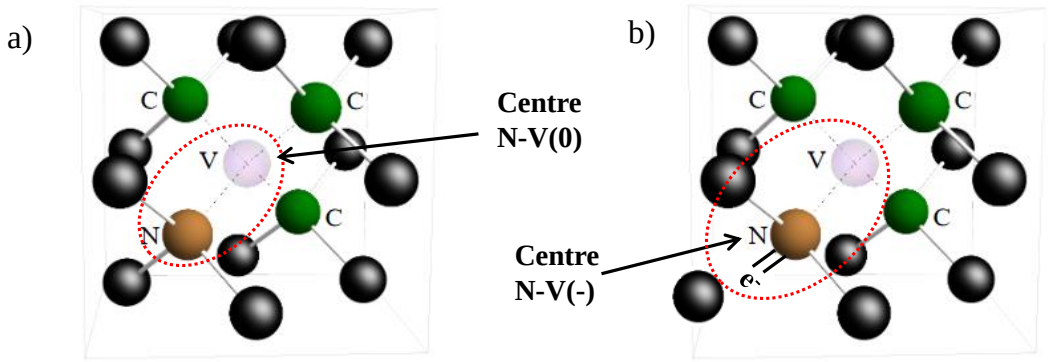


Figure 1.10 *: Schéma du (a) centre NV⁰ représentant la forme neutre du centre NV comportant cinq électrons et (b) de sa forme chargée négativement NV⁻ comportant six électrons dont deux sont non-appariés dans la maille cristalline du diamant. Les atomes de carbone les plus proches de la lacune sont en vert, l'atome d'azote de substitution en marron et les atomes de carbone les plus loin de la lacune en noir* [37].

1.2.2 Propriétés du centre NV

1.2.2.1 Propriétés optiques

Les caractéristiques optiques distinctives des NV^- et des NV^0 sont leurs émissions à zéro phonon (zero phonon line - ZPL) à 1,945 eV (637 nm) [38] et 2,156 eV (575 nm) [35] respectivement[39]. Comme le montre la *Figure 1.11*, les défauts NV^0 et NV^- peuvent donc être distingués par leur spectre de photoluminescence [40]. Grâce à l'efficacité élevée de la transition optique, le défaut NV peut aussi être facilement détecté au niveau individuel en utilisant la microscopie confocale optique à température ambiante [41].

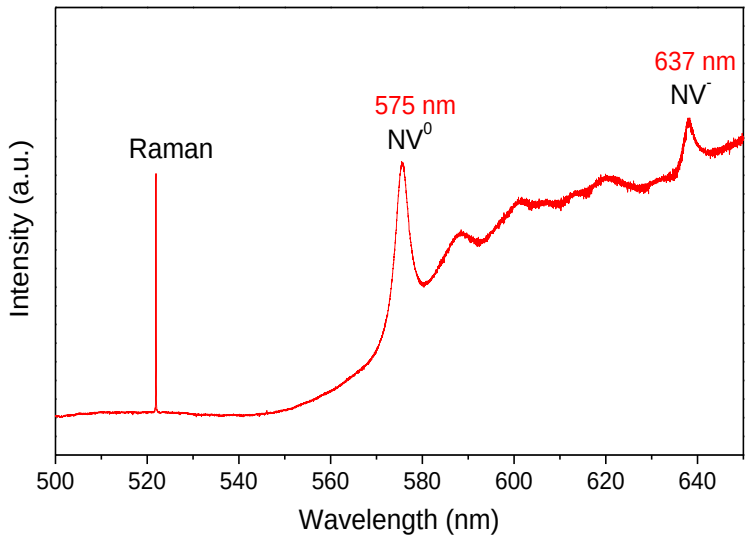


Figure 1.11 *: Spectre de photoluminescence réalisé à température ambiante avec une longueur d'onde d'excitation de 532 nm et présentant les raies ZPL (Zero Phonon Line) des centres NV⁰ (575 nm) et NV⁻ (637 nm).*

Avec un laser incident de longueur d'onde 532 nm, on excite à la fois les centres NV^0 et NV^- ce qui conduit à un spectre de photoluminescence composé de deux transitions électroniques nettes à 575 nm et 637 nm respectivement (*Figure 1.11*) [42]. À température ambiante, les transitions assistées par les vibrations du réseau diamant donnent lieu à une émission large en dessous de l'énergie ZPL, appelée "bande latérale de phonons". Lorsque la mesure est faite à basse température, les bandes latérales de phonons deviennent moins prononcées et les ZPL s'affinent considérablement. Le temps de vie radiatif (indépendant de la température) de NV^0 et NV^- dans le diamant massif est d'environ 20 et 12 ns, respectivement [43]. Bien que l'efficacité quantique interne d'un NV soit élevée, l'extraction des photons émis par les NV reste difficile. En effet, du fait de l'indice de réfraction élevé (n=2,4) du diamant, une grande partie de la lumière émise est totalement réfléchie en interne. Par ailleurs, pour de nombreuses applications utilisant la ZPL des NV^-, la majeure partie de l'émission est considérée comme gaspillée dans les bandes latérales de phonons.

Les deux états de charge du centre NV sont connues comme étant photostables même lorsqu'elles sont excitées en dehors de la résonance et ce même à température ambiante [37]. Cela contraste avec les quantum dots colloïdaux (ou nanocristaux semi-conducteurs) [44], qui sont sujets à des effets de clignotement et/ou de « photobleaching » (diminution progressive et disparition de la luminescence) souvent observés dans les émetteurs à l'état solide [26]. Les centres NV se distinguent donc ainsi par la stabilité de leur luminescence, même dans des conditions non idéales et des environnements variables. Cette caractéristique en fait un choix attrayant pour des applications exigeant une luminescence stable et durable comme dans les marqueurs pour la biologie ou les applications quantiques.

La première application liée au centre NV a ainsi tout d'abord été le développement de sources de photons uniques [45,46], puis compte-tenu de la structure électronique du centre NV^-, il a pu permettre progressivement de développer des capteurs de champ magnétique reposant sur la lecture optique de l'état de spin électronique [47,48].

1.2.2.2 Propriétés de spin

Pour ce qui est de leur structure électronique, cinq électrons non appariés forment le défaut NV^0 qui a donc un spin électronique S = ½. Ce défaut peut également piéger un électron supplémentaire, devenant ainsi le centre NV^- [49]. En raison de ce sixième électron piégé, le centre NV^- a un spin électronique S = 1 et sa structure électronique est composée d'un triplet de spin à l'état fondamental (ms =|0>, |+1>, |-1>) où ms est la projection du spin suivant l'axe de quantification du centre NV selon l'une des orientations cristallines [111] du diamant. L'état |ms = 0> est séparé des états dégénérés |ms =± 1> par une fréquence f = 2,87 GHz (*Figure 1.12*).

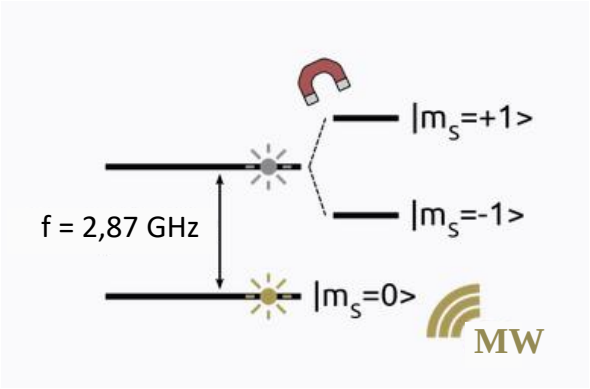


Figure 1.12 *: Structure fine des niveaux fondamentaux du centre NV.*

Les processus de polarisation du spin régissent la photophysique du centre NV [50]. Initialement, lorsqu'il est soumis à une excitation laser continue, le centre NV se polarise graduellement vers l'état de spin |ms = 0> grâce à un mécanisme de pompage optique. De plus, l'état |ms = 0> présente une photoluminescence plus intense que les états |ms = ± 1>, ce qui permet d'évaluer optiquement l'état de spin du centre NV en fonction de son niveau de photoluminescence. Ces caractéristiques sont essentielles pour la détection optique de la résonance magnétique du centre NV qui sera développée dans le chapitre 2. Le centre NV peut ainsi être initialisé de manière entièrement optique dans son état de spin |ms = 0>, et la lecture de son état de spin se fait simplement en mesurant le signal de photoluminescence. Si l'on applique maintenant une excitation microonde en résonance avec la transition |ms = 0> vers |ms = ± 1> (f=2,87 GHz), un transfert de population entre ces deux états de spin entraîne une diminution du signal de photoluminescence. On a donc également une lecture optique du nouvel état de spin |ms = ± 1>.

En présence d'un champ magnétique avec une composante alignée le long de l'axe de quantification du centre NV, la dégénérescence des états |ms = ± 1> est levée par effet Zeeman. La séparation entre les états |ms = +1> et |ms = -1> étant proportionnelle à la composante du champ B, le centre NV peut être utilisé comme un magnétomètre à l'échelle atomique en faisant simplement une mesure de la photoluminescence en fonction de la fréquence microonde appliquée.

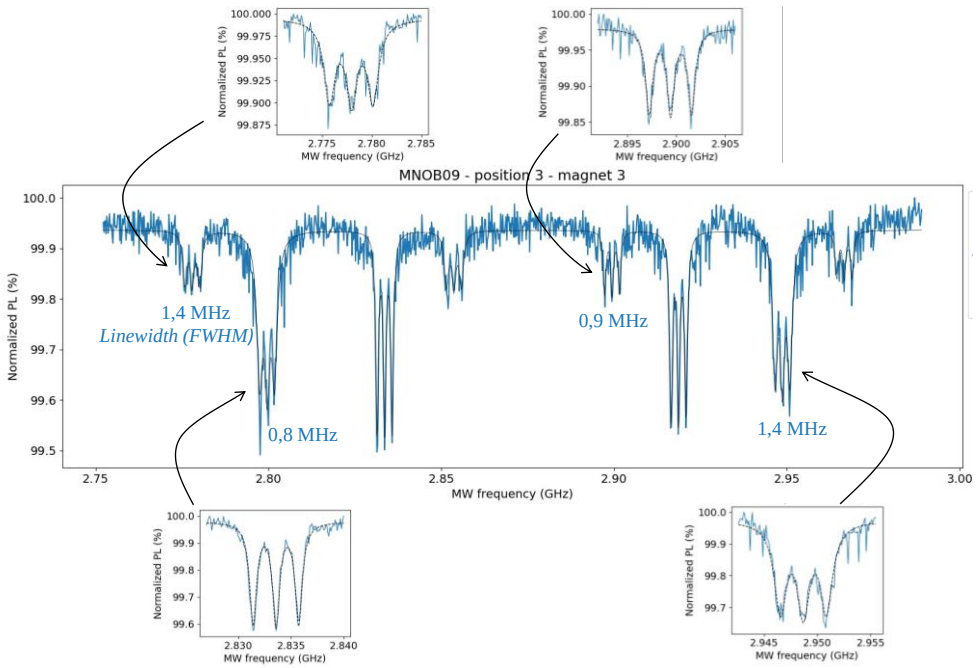


Figure 1.13 *: Spectre de résonance magnétique sous l'application d'un champ magnétique et les structures hyperfines typiques du centre NV dans chacun des cadrans.*

Un spectre de résonance magnétique est illustré dans la *Figure 1.13*. On peut observer huit pics dans le spectre de résonance magnétique, correspondant aux quatre transitions de |ms = 0> vers |ms = ±1> le long des quatre orientations cristallines [111] du diamant. En examinant de manière plus détaillée ces 8 pics de résonance magnétique, la structure hyperfine du centre NV peut être mise en évidence. Cette structure est le résultat de l'interaction entre le spin électronique du défaut et le spin nucléaire de l'atome d'azote (isotope ^{14}N), ce qui conduit à l'apparition de trois pics hyperfins avec un spin nucléaire I = 1. On voit ainsi que les centres NV présentent d'excellentes propriétés et font l'objet, depuis maintenant une quinzaine d'années, d'un engouement scientifique très fort qui n'a été rendu possible que par la maitrise du procédé de croissance de diamant et sur la possibilité de créer efficacement ces centres dans le diamant. Ces étapes font l'objet des paragraphes suivants.

1.3 Création des centres NV dans le diamant

La production de ces centres commence par l'introduction d'atomes d'azote dans le diamant qui peut se faire soit in situ lors de la croissance de diamant par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [51,52] en ajoutant un précurseur azoté, soit à l'issue de la croissance par implantation ionique d'azote. Dans ce dernier cas, les atomes d'azote introduits seront localisés à une profondeur dépendant de l'énergie d'implantation utilisée. A l'issue de cette étape, quelle que soit la méthode utilisée, le rendement de production de centres NV reste très faible puisque moins d'un centre est créé pour 200 à 300 atomes d'azote introduits. Il est alors possible d'augmenter ce

rendement en créant des lacunes supplémentaires dans le réseau de diamant soit par irradiation électronique [53–55], soit par illumination avec un faisceau laser [56] soit par implantation ionique d'ions légers, typiquement l'hélium [57,58]. Quel que soit le procédé utilisé, une étape de recuit est alors nécessaire pour faire migrer les lacunes afin qu'elles se recombinent avec les atomes d'azote introduits précédemment. Les rendements typiques ainsi obtenus peuvent atteindre 20 % [52]. L'ensemble de ces étapes est présenté dans la *Figure 1.14* et va être décrit plus en détail dans la suite de ce chapitre.

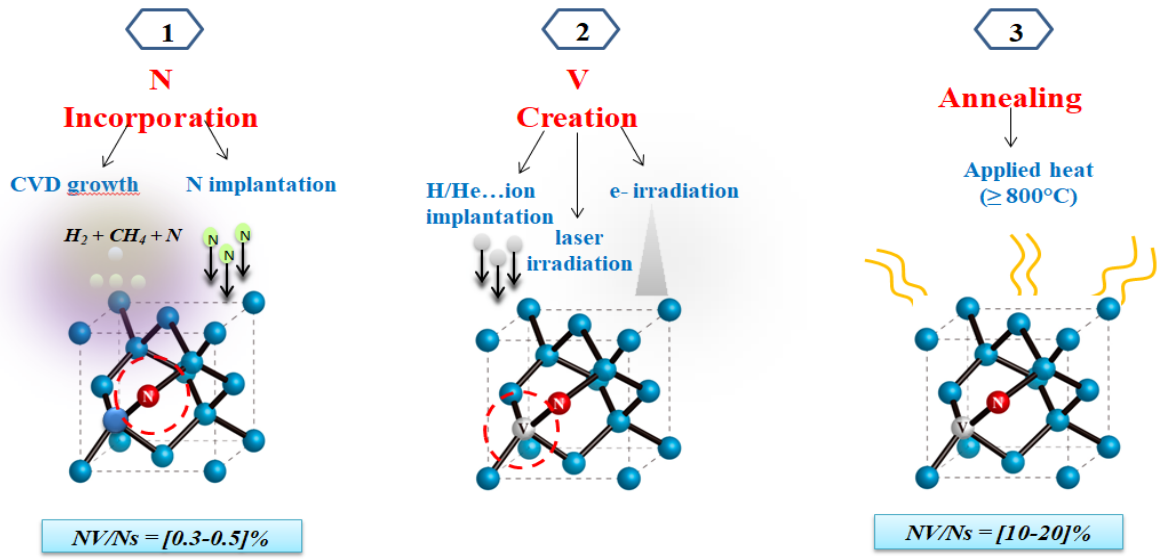


Figure 1.14 *: Différentes méthodes de création des centres NV dans le diamant.*

Avant de poursuivre plus avant, il est important de noter que dans le cas de développement de capteurs quantiques dédiés à la mesure de champs magnétiques, la sensibilité de ces derniers augmente avec la densité de centres NV. Il est donc nécessaire d'optimiser les procédés de production de ces défauts de manière à créer des ensembles de centres NV qui peuvent être soit produits dans tout le volume du diamant, soit localisés plus à la surface du diamant.

1.3.1 Production d'ensembles NV dans le diamant

1.3.1.1 Dans le volume du matériau

La formation de centres NV dans tout le volume du diamant ne peut être réalisée qu'en introduisant les atomes d'azote pendant la croissance du diamant par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et ceci en utilisant un précurseur azoté sous forme gazeuse (N_2 ou N_2O par exemple). En plus de permettre un dopage dans tout le volume, cette méthode présente l'avantage de pouvoir contrôler simplement la densité de centres NV en ajustant le débit gazeux. Par ailleurs, c'est avec cette solution de dopage que la qualité cristalline du diamant est optimisée, permettant ainsi d'avoir des

les meilleures propriétés optiques des centres NV avec notamment des temps de cohérence T_2 de plusieurs centaines de microsecondes, voire de plusieurs millisecondes [59] lorsque le méthane utilisé pour la croissance est riche en ^{12}C de manière à limiter le bain de spin nucléaire en interaction avec les centres NV.

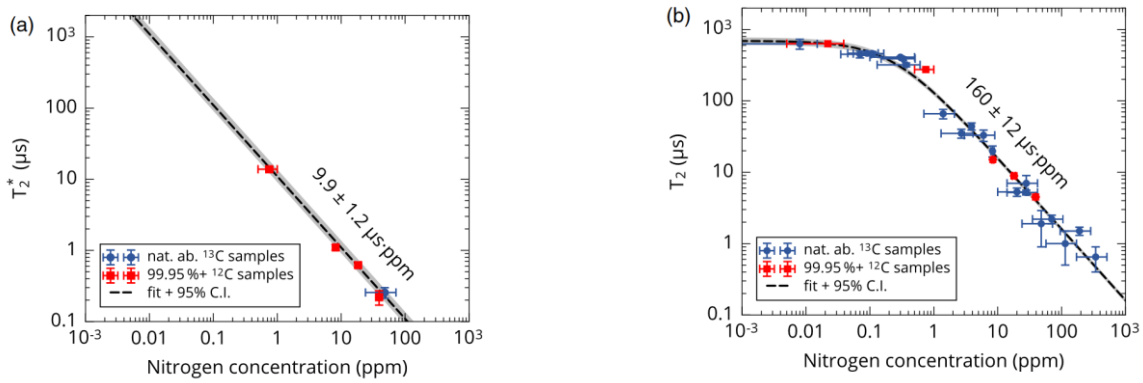


Figure 1.15 : *Cohérence de l'ensemble NV. a) temps de décroissance d'induction libre des spins de l'ensemble NV T^*_2 et b) temps Cohérence d'écho de spin de l'ensemble NV T_2 en fonction de la concentration d'azote [N] avec un ajustement de régression par distance orthogonale à l'équation 1 (ligne pointillée noire) et plage de valeurs extraites de la simulation numérique (bande grise). Les incertitudes sont des intervalles de confiance à 95 %* [60,61].

1.3.1.2 Proches de la surface du matériau

Si l'on souhaite positionner les centres NV proches de la surface, un procédé d'implantation ionique est préférable. Il peut être mis en œuvre à l'issue de la croissance d'un film de diamant ultra pur.

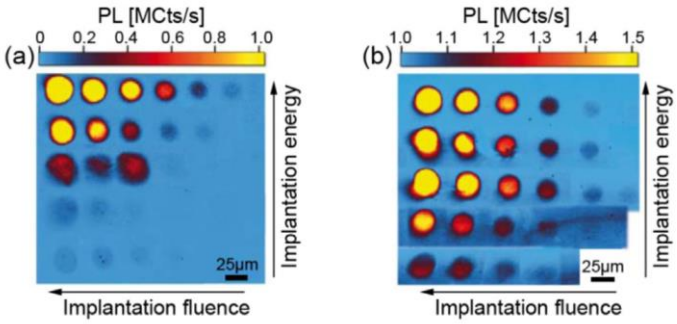


Figure 1.16 *: (a) Carte de fluorescence d'un l'échantillon où ont été créées plusieurs ensembles de centres NV peu profonds par implantation d'azote à différentes énergies (5, 2,5, 1,5, 1,0 et 0,8 keV) et différentes fluences ioniques (3×10^{13}, 1×10^{13}, 3×10^{12}, 1×10^{12}, 3×10^{11} et 1×10^{11} ionscm^{-2}). (b) Carte de fluorescence de l'échantillon après implantation et surcroissance* [62].

Cette méthode offre une précision de positionnement (*Figure 1.16*) des centres NV [63] et notamment très proches de la surface [64] mais le bombardement du diamant par des ions d'azote induit inévitablement des dommages dans le réseau cristallin qui affectent les propriétés du centre NV et réduisent la durée de cohérence du spin. Néanmoins, un recuit à haute température (entre 800°C et 1200°C) peut partiellement réparer les dommages causés au réseau [65].

Une des problématique de cette méthode est la localisation en x et en y. Ainsi, la mise en œuvre de la localisation précise en deux dimensions (xy) peut être complexe. Plusieurs méthodes existent pour résoudre ce problème.

Il est possible de mettre en place un système combinant un faisceau d'azote à basse énergie et une pointe de microscope à force atomique (AFM) percée.

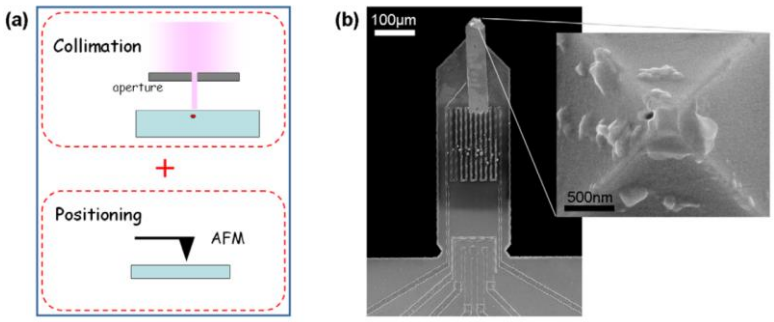


Figure 1.17 : *(a) Schéma de la configuration d'un nanoimplanteur à basse énergie qui combine la collimation et le positionnement d'un faisceau ionique à l'intérieur de la pointe percée d'un microscope AFM. (b) Image SEM du levier d'un microscope AFM. L'encart montre la pointe creuse pyramidale dans laquelle un trou a été percé près de son sommet à l'aide d'un faisceau ionique focalisé* [66].

Dans ce système, le faisceau d'azote est préfocalisé sur la face arrière de la pointe AFM, qui présente un nanotrou, et la résolution de cette configuration dépend directement de la taille du nanotrou (*Figure 1.17*). Il est ainsi possible de positionner avec une précision nanométrique l'ouverture sur la surface de l'échantillon, ce qui permet la fabrication de réseaux de centres NV bidimensionnels par faisceau ionique.

Il est également possible d'implanter de manière localisée en utilisant des masques de PMMA. Pour ce faire, une couche de PMMA sera préparée à l'aide de la lithographie par faisceau d'électrons. Elle sera ensuite disposée sur l'échantillon préalablement préparé, sur lequel on effectuera une implantation ionique (*Figure 1.18*). La couche de PMMA sera ensuite retirée par traitement acide et l'échantillon recuit. Cette méthode permettra de localiser en x et y les centres NV formés.

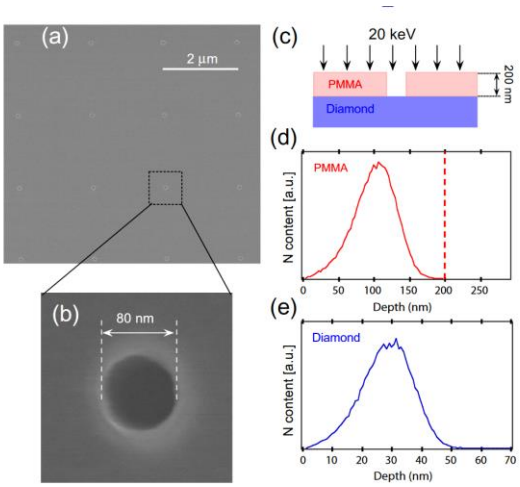


Figure 1.18 *: (a) Image au microscope électronique à balayage de la surface de la couche de PMMA perforée (b) zoom sur la couche de PMMA, mettant en évidence une seule ouverture. (c) Schéma d'implantation, (d-e) simulations SRIM correspondant à l'implantation de la couche de PMMA et du diamant avec l'azote à 20 keV. Selon la simulation présentée dans (d), les ions sont complètement arrêtés par l'épaisseur de 200 nm de la couche de PMMA* [67].

Une des méthodes largement utilisée pour implanter de manière localisée en x et y est l'utilisation d'un FIB (de l'acronyme anglais Focused Ion Beam).

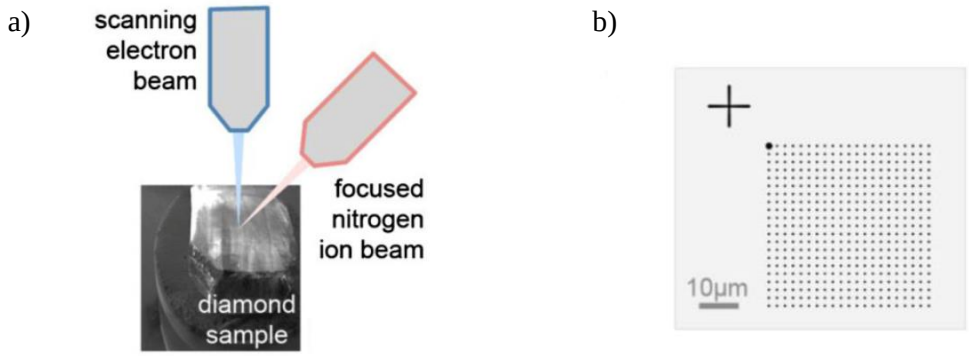


Figure 1.19 : *a) Double faisceau utilisé pour les expériences d'implantation ionique. b) Motif de test pour l'implantation avec une croix de marquage (forte fluence) [68].*

Il est possible avec ce système de focaliser un faisceau d'ions d'azote à environ 100 nm en utilisant la technologie de faisceau d'ions focalisés (FIB). Le faisceau d'ions d'azote est généré à l'aide d'une source de plasma à résonance cyclotronique électronique (ECR) ; En combinant cette technologie avec un microscope électronique à balayage, le faisceau d'ions d'azote-FIB permet la création ciblée de défauts uniques dans le diamant. Cette approche sans masque est particulièrement adaptée à la création de centres optiques dans les cavités de cristaux photoniques ou dans les pointes de diamant pour des applications de magnétométrie par balayage.

1.3.2 Création des lacunes

Comme on l'a évoqué précédemment, le rendement de formation de centres NV, quel que soit le procédé utilisé est généralement de l'ordre de 1% pour les croissances et les implantations à basses énergies, et un peu plus de 50% pour les implantations à hautes énergies [69]. Une manière d'améliorer ces rendements est de réaliser des post-traitements consistant à créer des lacunes. Comme on l'a illustré dans la *Figure 1.14*, trois méthodes sont essentiellement utilisées :

a) Irradiation par faisceau laser femtoseconde

En 2017, Chen et al. ont développé une technique d'irradiation par faisceau laser femtoseconde permettant la génération de défauts dans le diamant sans conduire à une graphitisation [70]. La présence des GR1 sur la *Figure 1.20(b)* montre l'efficacité de création des lacunes.

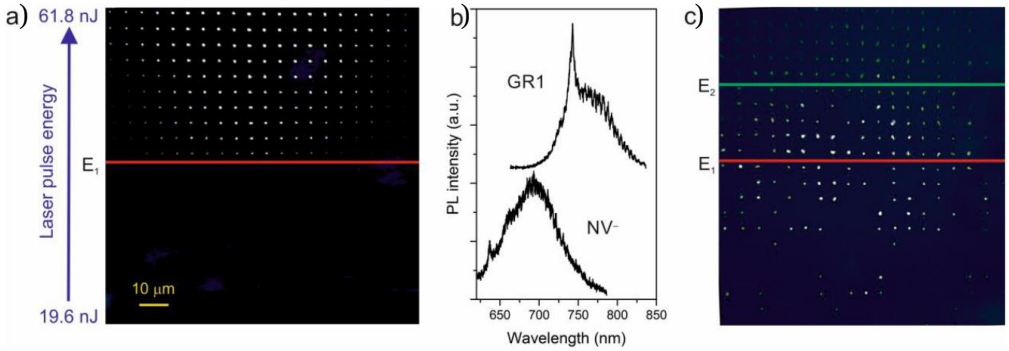


***Figure 1.20** : a) Image de photoluminescence du réseau de 25×20 réalisé immédiatement après le traitement laser (avant recuit). L'énergie des impulsions laser augmente du bas vers le haut de l'image. b) Spectres typiques mesurés à partir des points de la figure 19(a) caractéristiques des défauts GR1 et à partir de la figure 1c (graphique inférieur), caractéristiques du centre azote-vacance chargé négativement (NV^-). c) Image de photoluminescence de la même région de l'échantillon après le processus de recuit, montrant l'émission NV.*

Le principe de cette méthode, repose sur l'ionisation des électrons du matériau par le fort champ électrique généré lors de la propagation du laser, ce qui produit un faisceau d'électrons capable de générer des lacunes dans le diamant sans pour autant le graphitiser. En effet, intensité élevée du laser peut exciter les électrons du matériau de manière non linéaire, aboutissant à leur ionisation, c'est-à-dire à la création d'électrons libres et d'ions dans le matériau. Contrairement à la plupart des méthodes, cette technique permet de créer des défauts de manière localisée sans avoir recours à des techniques de masquages.

b) Irradiation électronique

L'échantillon de diamant est exposé à un faisceau d'électrons. Les dommages cristallins qui persistent après l'irradiation comprennent les atomes déplacés (interstitiels) et les lacunes. Un atome hôte sera déplacé par une particule chargée incidente si, après la collision, il acquiert une énergie supérieure à une valeur appelée énergie de déplacement Ed. Si l'énergie n'est pas suffisante, les atomes déplacés à de courtes distances se recombinent immédiatement avec les lacunes créées. Cela signifie que les électrons d'une énergie inférieure à 165-197 keV (pour E_d = 35 à 43 eV) ne peuvent pas causer de dommages par irradiation dans le diamant [71]. Le terme "énergie seuil" est utilisé pour décrire l'énergie minimale requise pour déplacer l'atome hôte. Les valeurs d'E_d de 39 à 49 eV sont soutenues par des expériences d'irradiation d'électrons de basse énergie, qui donnent une plage de 180 à 220 keV comme valeur seuil en fonction de la direction cristallographique [72].

La densité de lacunes créées peut être contrôlée en ajustant la dose d'irradiation et l'énergie du faisceau d'électron. Néanmoins, si l'on veut que la densité de lacune créée soit la plus homogène possible sur des épaisseurs de plusieurs centaines de micromètres, des énergies supérieures au MeV doivent être utilisées comme l'illustre la *Figure 1.21.*

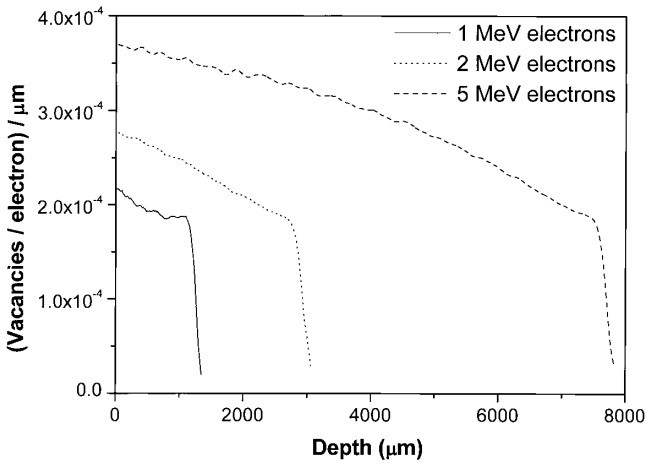


***Figure 1.21**: Nombre de lacunes par électron incident créées dans la profondeur selon l'énergie du faisceau* [73].

Cette technique nécessite donc l'utilisation de gros équipements même si il a été montré qu'il était possible de produire localement des centres NV en utilisant le faisceau d'électrons à 200 keV d'un microscope électronique à transmission (MET) [74]. Cette méthode permet ainsi d'optimiser le rendement de production des centres NV qui passe de [0,3-0,5]% à [10-20]% en termes de NV/Ns [75].

c) Implantation ionique

L'implantation ionique d'éléments légers tels que des ions He^+, H_2^+, H^+... permet également de créer des lacunes (*Figure 1.22*)mais pas dans tout le volume du matériau, contrairement à l'irradiation électronique, du fait de la relativement faible pénétration de ces ions [57,76,77].

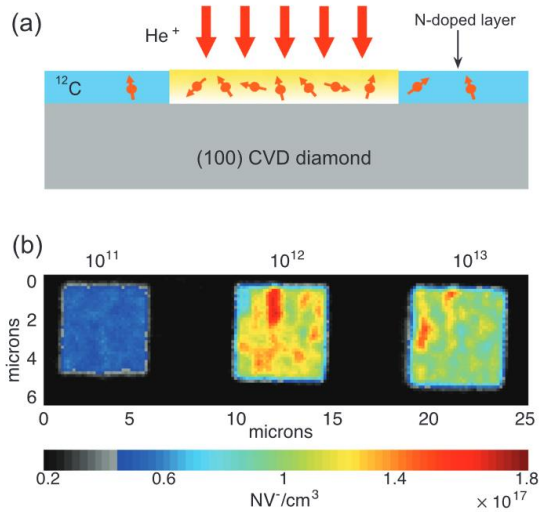


Figure 1.22 : *(a) Schéma d'un l'échantillon de diamant illustrant la couche pure en isotope ^{12}C d'une épaisseur de 100 nm, implantée avec des ions He^+. (b) Balayage confocal de carrés implantés d'une taille de 5 µm x 5 µm. Excitation à 532 nm avec une puissance de 1 mW, bande de collecte de 650 à 800 nm. De gauche à droite, les carrés ont été implantés avec des doses d'ions de 10^{11}, 10^{12} et 10^{13} cm^{-2} à une tension d'accélération de 15 keV* [78].

1.3.3 Recuit thermique

A l'issue de chacune des étapes de post-traitement décrites précédemment, un recuit est indispensable. Il permet d'une part de réparer les dommages induits dans le matériau et d'autre part une migration des lacunes créées pour former des centres NV avec les centres P1 existants. Il existe plusieurs types de recuit : recuit classique dans un four résistif, recuit thermique rapide dans un four à lampes, ou recuit laser [79].

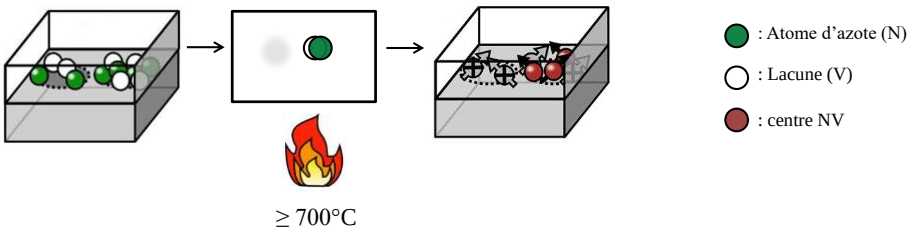


Figure 1.23 *: Illustration d'un processus de recuit* [80].

Dans ce travail nous n'avons utilisé que des recuits thermiques standards. Pour permettre cette migration des lacunes, des températures supérieures à 700°C (*Figure 1.23*) sont nécessaires pendant au moins 1H [81,82].

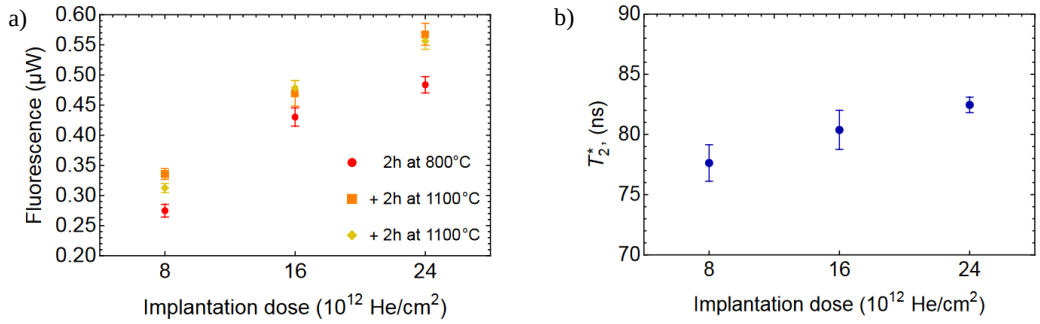


Figure 1.24 : *Mesures ODMR réalisées sur des ensembles de NV formés après des implantations d'hélium: (a) Intensité de fluorescence hors résonance pour trois étapes successives de recuit (800 et 1100°C) en fonction de la dose cumulative d'implantation. (b) Temps de relaxation longitudinal T^*_2 en fonction de la dose cumulative d'implantation* [77].

La *Figure 1.24* présentant les mesures ODMR montre clairement l'impact d'une étape de recuit sur la fluorescence mais aussi sur le temps de cohérence T_2^*.

1.3.4 Temps de cohérence T_2 et T_2^* du spin

Les temps de cohérence T_2 et T_2^* aussi appelés temps de relaxation transverse, fournissent des informations sur la perte de cohérence du système qui est initialement placé dans une superposition des états $m_s = 0$ et $m_s = \pm 1$ suivant l'équation :

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|m_s = 0\rangle + |m_s = \pm 1\rangle) \qquad (1)$$

Le spin est périodiquement inversé à l'aide d'une ou de plusieurs impulsions micro-ondes dans le but de compenser la phase aléatoire qui s'accumule en raison du couplage avec l'environnement de spins.

Le temps de cohérence T_2^* représente est le temps de décohérence du système lors d'une précession libre. Il tient compte les décohérences de phase, mais il inclut également les déphasages causés par des facteurs d'inhomogénéité magnétique statique, tels que les gradients de champ magnétique. On peut le mesurer à l'aide des franges de Ramsay.

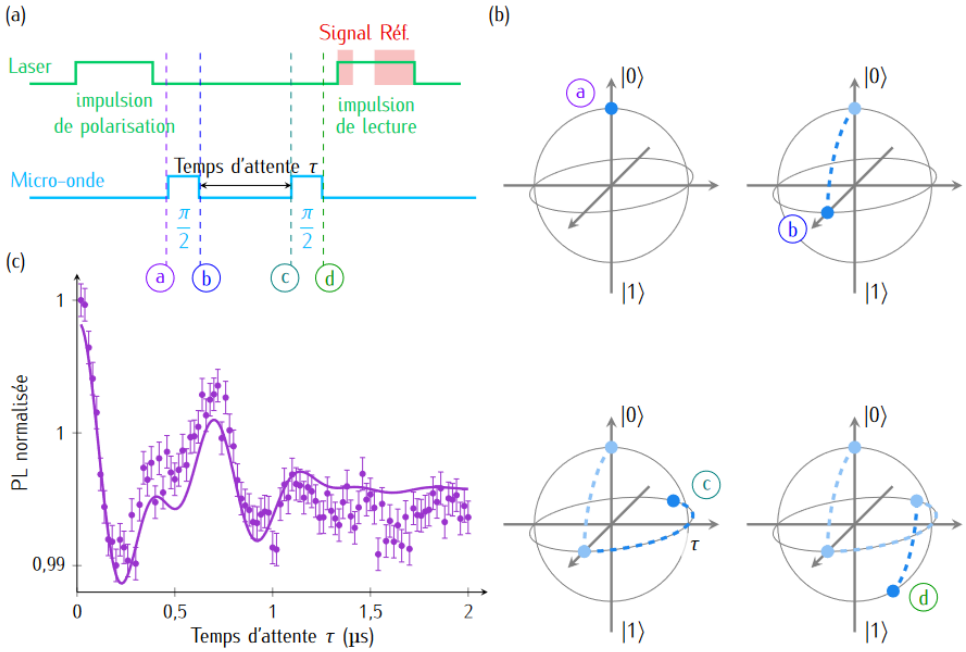


Figure 1.25 *: a) Séquence de franges de Ramsey pour mesurer le temps de cohérence T_2^* lors d'une précession libre. b) Représentation dans la sphère de Bloch de cette séquence de franges de Ramsey (c) Courbe caractéristique du signal de précession libre d'un petit ensemble de centres NV. L'ajustement de cette courbe nous permet d'extraire le temps T_2^**[83].

La *Figure 1.25(a)* illustre la séquence d'impulsions appliquée. Le système est d'abord polarisé dans l'état ms = 0 grâce au pompage optique. Ensuite, une impulsion micro-onde d'une durée $T_{\frac{\pi}{2}}$ est utilisée pour préparer le système dans la superposition quantique des états m_s=0 et m_s=±1. Le système subit ensuite une précession libre pendant un laps de temps variableτ, permettant aux cohérences de s'osciller à la fréquence de désaccord entre le champ micro-onde et la fréquence de résonance instantanée du système. Une seconde impulsion micro-onde d'une durée $T_{\frac{\pi}{2}}$ est ensuite appliquée pour transférer l'état des cohérences sur l'axe des populations, afin de lire l'état de spin à l'aide d'une seconde impulsion laser. La représentation de cette séquence de Ramsey dans la sphère de Bloch est présentée sur la *Figure 1.25(b).*

Le temps de cohérence T_2 quant à lui représente le temps de cohérence lors d'une séquence d'écho de spin. Il est également associé aux décohérences de phase des spins. Cela signifie que les spins nucléaires et électroniques dans le centre NV perdent leur phase relative les uns par rapport aux autres en raison des interactions avec leur environnement. Ces interactions incluent des sources de désalignement du spin, telles que des champs magnétiques inhomogènes, des interactions dipolaires avec les spins voisins et des déformations du réseau cristallin.

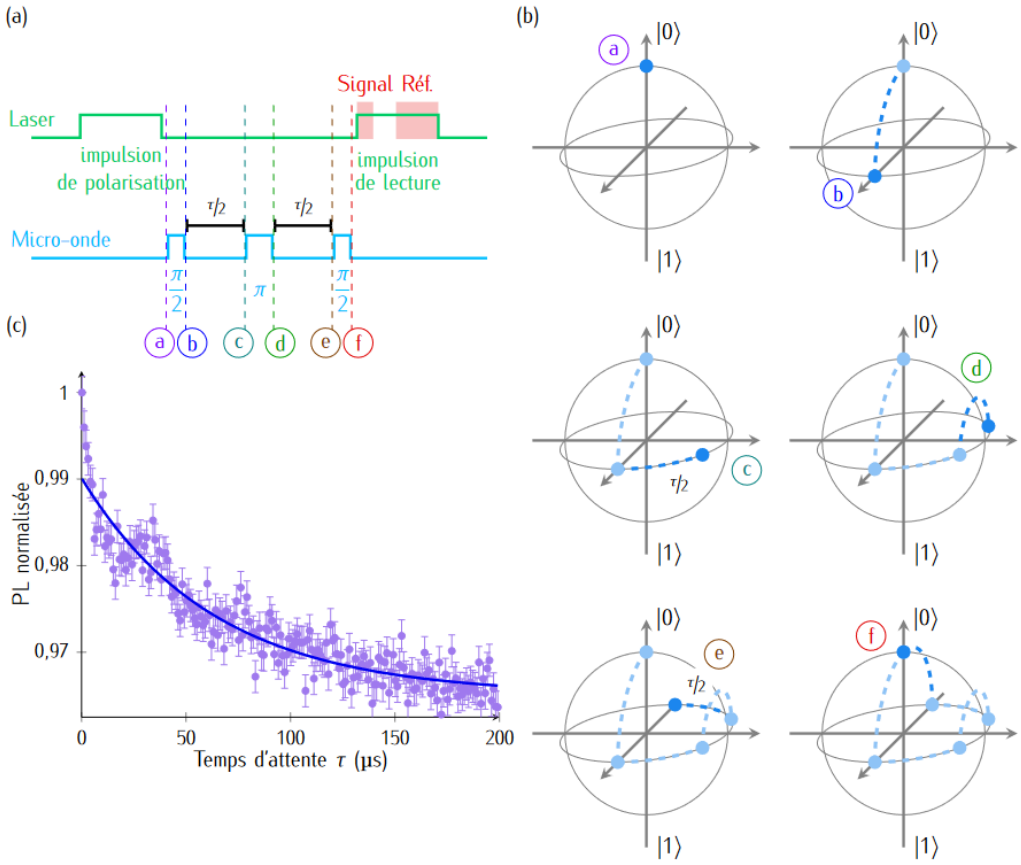


Figure 1.26 : *a) Séquence de mesure du temps de cohérence d'écho de spin T_2. b) Représentation dans la sphère de Bloch de cette séquence d'écho de spin. (c) Courbe caractéristique du signal d'écho de spin d'un petit ensemble de centres NV sous un champ magnétique B_{NV}. L'ajustement de cette courbe nous permet d'extraire le temps T_2* [83].

La séquence décrite est présentée à la *Figure 1.26*. De manière similaire à la séquence de Ramsey, le système est d'abord polarisé dans l'état ms = 0 par pompage optique, puis préparé dans la superposition quantique des états m_s=0 et m_s=±1 à l'aide d'une impulsion micro-onde d'une durée $\boldsymbol{T_{\frac{\pi}{2}}}$ à la fréquence de résonance. Ensuite, le système évolue librement pendant un temps d'attente variable. Pendant cette période de précession libre, les cohérences accumulent une phase différente pour chaque réalisation de la mesure, car cette phase dépend du champ magnétique aléatoire généré par l'environnement et ressenti par le centre NV.

1.4 Sensibilité de la magnétométrie NV

En utilisant divers protocoles de détection magnétique, le centre NV^- permet de mesurer à la fois les réponses magnétiques continues (DC) et alternatives (AC). On peut généraliser la sensibilité de la magnétométrie NV^- pour un magnétomètre de Ramsey utilisant un ensemble de centres NV à l'aide de l'équation suivante [60] :

$$\eta \approx \underset{(a)}{\frac{\hbar}{\triangle m_s g_e \mu_B \sqrt{N\tau}}} \underset{(b)}{\frac{1}{e^{-(\tau/T_2^*)^p}}} \underset{(c)}{\sqrt{1+\frac{1}{C^2 n_{avg}}}} \underset{(d)}{\sqrt{\frac{t_I+\tau+t_R}{\tau}}} \qquad \textbf{(2)}$$

L'équation (2) se compose de quatre contributions : la limite de projection du spin (a), le déphasage du spin (b), la lecture et les temps nécessaires à l'initialisation (c) et à la lecture de l'état de spin (d). Elle met ainsi en évidence les avantages obtenus par l'augmentation du temps de déphasage T_2^* du contraste de mesure C, du nombre de centres NV^- N, et de la moyenne de photons détectés par centre NV^- et par mesure η_{avg}. Le rapport gyromagnétique de l'électron vaut $\gamma = 2{,}8\ MHz/G$ [60,84].

La sensibilité limitée par la projection du spin dans un magnétomètre composé de N spins qui ne se perturbent pas mutuellement a été estimée de manière approximative [85,86] par la relation suivante :

$$\eta_{sp} = \frac{\hbar}{\Delta m_s g_e \mu_B} \frac{1}{\sqrt{N\tau}} \qquad \textbf{(3)}$$

Où $g_e = 2{,}003$ et représente le facteur électronique du centre NV^- [37], μ_B est le magnéton de Bohr, $\hbar$ est la constante de Planck réduite, τ est le temps de précession libre par mesure, et Δm_s est la différence de nombre quantique de spin entre les deux états d'interférométrie.

Certains protocoles de magnétométrie pulsée, comme ceux basés sur la méthode de Ramsey, peuvent atteindre des niveaux de sensibilité proches de la limite de la projection du spin, en garantissant notamment que la lecture de l'état de spin ne perturbe pas l'interrogation du champ magnétique [87]. Cependant, ils souffrent toujours du déphasage du spin et des non-idéalités expérimentales, y compris une lecture imparfaite qui détériorent la sensibilité.

Actuellement, on en enregistre quelques approches visant à améliorer la sensibilité parmi lesquelles l'extension du temps de cohérence et l'amélioration de la fidélité de lecture [88].

Une voie prometteuse dans l'imagerie du champ magnétique exploitant les centres NV est donc l'amélioration de la sensibilité de la magnétométrie par un facteur de $1/\sqrt{N}$, avec N désignant le nombre de centres NV dans le volume de détection optique.

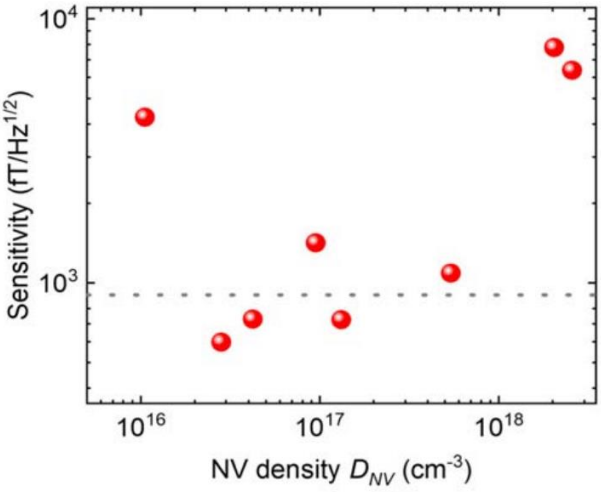


Figure 1.27 : *Sensibilité magnétique calculée en fonction de la densité NV* [89].

La *Figure 1.27* présente les calculs de la sensibilité magnétique effectués dans l'étude effectuée par Katsumi et al en fonction de la densité de centres NV (D_{NV}). Ces résultats montrent que la sensibilité magnétique à environ $D_{NV} = 2{,}8 \times 10^{-16}$ cm^{-3} est en dessous de la valeur minimale expérimentalement atteinte de 0,9 pT/ Hz (indiquée par la ligne en pointillés à la *Figure 1.27* [90]. Pour cette valeur de D_{NV}, la sensibilité de la nanocavité en diamant unique est estimée à 600 fT/ Hz. La dégradation de la sensibilité commence à être observée pour $D_{NV} = 1{,}0 \times 10^{-18}$ cm^{-3} ce qui est attribuée à la perte d'absorption optique et à la réduction du temps de cohérence en raison de la densité élevée des centres NV [89].

1.5 Problématiques scientifiques

Pour aller vers un développement industriel, il est essentiel de pouvoir obtenir de manière efficace et contrôlée des ensembles de centres NV de grande densité. Cependant, leur production reste difficile et conduit bien souvent à des raies larges dans les spectres ODMR associées à une faible photostabilité. De plus, la création de centres NV dans une couche mince proche de la surface permettrait d'améliorer leur potentiel en particulier pour le développement futur de capteurs pour une large gamme d'applications telles que : détection magnétique [91,92], cryptographie quantique [93,94], sources de photons uniques [95,96], nanoparticules de diamant luminescentes pour l'administration de médicaments dans les cellules [97], qubits à base de spin pour le traitement quantique de l'information [98,99], etc.. Par conséquent, il est impératif d'optimiser l'ensemble de la chaine de production des centres NV depuis l'introduction des atomes d'azote dans le diamant jusqu'au développement de post-traitements permettant d'améliorer le rendement de création des centres NV^- (NV^-/Ns) et de contrôler leur localisation spatiale dans une couche mince proche de la surface. Dans

l'optimisation de ce procédé, il est également fondamental de maintenir un environnement bien contrôlé afin de préserver des temps de cohérence élevés.

1.6 Objectifs de la thèse

A l'issue de la présentation de cet état de l'art, les principaux objectifs de mon travail de thèse sont les suivants :

- Optimiser les conditions de croissance de diamant dopé à l'azote de manière à accroitre la densité de centres NV que ce soit lors du dopage initial ou à l'issue de post-traitements par irradiation électronique ;
- Développer un procédé d'implantation ionique permettant la localisation spatiale des centres NV.
- développer des protocoles de traitement de surface visant à améliorer la stabilité de la charge négative des centres NV^-.

Pour la première partie de ce travail, j'ai en particulier fait croître des monocristaux de diamant dopés à l'azote en faisant varier les conditions de croissance. Les temps de dépôt ont été suffisamment longs pour obtenir des échantillons épais afin que l'on puisse retirer le substrat et ne garder que les couches CVD (autosupportées).

Pour la deuxième partie, j'ai poursuivi les travaux très préliminaires du LSPM sur le développement d'un procédé d'implantation utilisant une source ECR. En partant de films de diamant CVD ultra-purs fabriqués au laboratoire, une étude des paramètres d'implantation a été menée afin de déterminer les conditions expérimentales, notamment l'énergie et le flux d'ions, une fonctionnalisation éventuelle de la surface ou une co-implantation hélium, permettant de créer un ensemble de centres NV localisé à une profondeur de quelques nanomètres sous la surface.

Du fait de la proximité de ces centres NV avec la surface, leur état de charge est grandement influencé par la terminaison chimique de cette surface. Ainsi, la troisième partie de mon travail s'est focalisée sur les possibilités de stabilisation de cette charge. En particulier, des études ont clairement démontré que des terminaisons de surface telles que l'oxygène ou l'azote permettaient une stabilité de charge même à des profondeurs aussi faibles que 60 nm [100,101]. Nous avons donc étudié l'influence de différents traitements de surface, tels que des plasmas d'oxygène, des plasmas d'azote et des plasmas à base de précurseurs fluorés, afin de déterminer leur impact sur la stabilité de charge des centres colorés [102–104].

Bibliographie

[1] E.M. Prelas, G. Popovici, L.K. Bigelow, Handbook of industrial diamonds and diamond élms, (n.d.).

[2] H. Sehmellenmeier, Studien iiber die Strahlung der Resonanzlinien der Natriumentladung und die Schaffung einer absoluten Lichteinheit., (n.d.).

[3] F.P Bundy, H.T Hall, H.M Strong, R.J Wentorf Jr, Man-Made Diamonds, Nature 176 (1955) 51–54. http://dx.doi.org/10.1038/176051a0.

[4] H.P. Bovenkerk, F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.H. Wentorf, Preparation of Diamond, Nature 184 (1959) 1094–1098. https://doi.org/10.1038/1841094a0.

[5] F. P. Bundy, Direct Conversion of Graphite to Diamond in Static Pressure Apparatus, J. Chem. Phys 38 (1963) 631–643. https://doi.org/10.1063/1.1733716.

[6] F.P Bundy, Melting Point of Graphite at High Pressure. Heat of Fusion, Science 137 (1962) 1055–1057. https://doi.org/10.1126/science.137.3535.1055.

[7] J.C. Angus, Diamond synthesis by chemical vapor deposition: The early years, Diamond and Related Materials 49 (2014) 77–86. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.08.004.

[8] P.W Bridgman, Synthetic Diamonds, Scientific American 193 (1955).

[9] B.V. Spitsyn, B.V. Derjaguin, USSR Inv. Certif. No. 339134, 10.07.1956 (in Russian), Official Bulletin of In- Ventions of USSR (1980) 323.

[10] 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. https://doi.org/10.1016/0022-0248(81)90197-4.

[11] B. V. Derjaguin and D. B. Fedoseev, The Synthesis of Diamond at Low Pressure, SCIENTIFIC AMERICAN (1975).

[12] 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. https://doi.org/10.1016/0022-0248(90)90074-U.

[13] A. Tallaire, Ingénierie des défauts multidimensionnels dans le diamant synthétisé par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, (n.d.).

[14] M.N.R. Ashfold, J.P. Goss, B.L. Green, P.W. May, M.E. Newton, C.V. Peaker, Nitrogen in Diamond, Chem. Rev. 120 (2020) 5745–5794. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00518.

[15] U.F.S. D'Haenans-Johansson, A. Katrusha, K.S. Moe, P. Johnson, W. Wang, Large Colorless HPHT-Grown Synthetic Gem Diamonds from New Diamond Technology, Russia, G&G (2015) 260–279. https://doi.org/10.5741/GEMS.51.3.260.

[16] B. Deljanin, M. Alessandri, D.A. Peretti, M. Åström, NDT breaking the 10 carat barrier:, (n.d.).

[17] H. Sumiya, K. Harano, K. Tamasaku, HPHT synthesis and crystalline quality of large high-quality (001) and (111) diamond crystals, Diamond and Related Materials 58 (2015) 221–225. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.08.006.

[18] R.M. Fleming, G. Sparn, E. Schirber, Molecular Dynamics Simulations of Dimer Opening on a Diamond {OO 1)(2 x 1) Surface, (1992).

[19] 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) 6175–6188. https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/20/S04.

[20] R. Issaoui, J. Achard, F. Silva, A. Tallaire, A. Tardieu, A. Gicquel, M. A. Pinault, F. Jomard, Growth of thick heavily boron-doped diamond single crystals: Effect of microwave power density, Appl. Phys. Lett. 97 (2010). https://doi.org/10.1063/1.3511449.

[21] J. Achard, V. Jacques, A. Tallaire, Chemical vapour deposition diamond single crystals with nitrogen-vacancy centres: a review of material synthesis and technology for quantum sensing applications, J. Phys. D: Appl. Phys. 53 (2020) 313001. https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab81d1.

[22] J. E. Field (ed.). The Properties of Natural and Synthetic Diamond. Academic Press, London 1992. £ 90.00. ISBN 0-12-255352-7, Cryst. Res. Technol. 28 (1993) 602–602. https://doi.org/10.1002/crat.2170280504.

[23] J. Robertson, Classification of Diamond-like Carbons, in: C. Donnet, A. Erdemir (Eds.), Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications, Springer US, Boston, MA, 2008: pp. 13–24. https://doi.org/10.1007/978-0-387-49891-1_1.

[24] H.B Dyer, L Preez, J. Chem.Phys. 1898 (1965) 906.

[25] C.M. Breeding, S. Eaton-Magana, J.E. Shigley, Naturally Colored Yellow and Orange Gem Diamonds: The Nitrogen Factor, G&G 56 (2020) 194–219. https://doi.org/10.5741/GEMS.56.2.194.

[26] A. Tallaire, Ingénierie des défauts multidimensionnels dans le diamant synthétisé par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, Thèse de l'Université Paris 13 (2005).

[27] 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 H_2/O_2 plasma etching and chemo-mechanical or ICP treatment of HPHT substrates: Improvement of dislocation density in thick CVD single crystal diamond films, Phys. Status Solidi A 211 (2014) 2264–2267. https://doi.org/10.1002/pssa.201431181.

[28] B. Willems, P.M. Martineau, D. Fisher, J. Van Royen, G. Van Tendeloo, Dislocation distributions in brown diamond, Phys. Stat. Sol. (a) 203 (2006) 3076–3080. https://doi.org/10.1002/pssa.200671129.

[29] M. Mostoller, M.F. Chisholm, T. Kaplan, Edge-dislocation intersections in diamond cubic crystals, Phys. Rev. B 50 (1994) 12183–12186. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.12183.

[30] D.F. Talbot-Ponsonby, M.E. Newton, J.M. Baker, Electron paramagnetic resonance imaging of the distribution of the single substitutional nitrogen impurity through polycrystalline diamond samples grown by chemical vapor deposition, Journal of Applied Physics 82 (1997) 1201–1204. https://doi.org/10.1063/1.365889.

[31] The kinetics of the aggregation of nitrogen atoms in diamond, Proc. R. Soc. Lond. A 381 (1982) 159–178. https://doi.org/10.1098/rspa.1982.0063.

[32] D. Shimon, K.A. Cantwell, L. Joseph, E.Q. Williams, Z. Peng, S. Takahashi, C. Ramanathan, Large Room Temperature Bulk DNP of ^{13}C via P1 Centers in Diamond, J. Phys. Chem. C 126 (2022) 17777–17787. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c06145.

[33] Optical studies of the 1.945 eV vibronic band in diamond, (n.d.).

[34] Tesi Definitiva.pdf, (n.d.).

[35] Y. Mita, Change of absorption spectra in type-I *b* diamond with heavy neutron irradiation, Phys. Rev. B 53 (1996) 11360–11364. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.11360.

[36] J.H.N. Loubser, J.A.V. Wyk, Electron spin resonance in the study of diamond, Rep. Prog. Phys. 41 (1978) 1201–1248. https://doi.org/10.1088/0034-4885/41/8/002.

[37] 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. https://doi.org/10.1016/j.physrep.2013.02.001.

[38] H.B. Dyer, F.A. Raal, L. Du Preez, J.H.N. Loubser, Optical absorption features associated with paramagnetic nitrogen in diamond, Philosophical Magazine 11 (1965) 763–774. https://doi.org/10.1080/14786436508230081.

[39] D. Preez, OF THE RE;~UIREMENTS FOR THE DEGREE DOCTOR OF PHILOSOPHY, (n.d.).

[40] A.M. Zaitsev, Optical Properties of Diamond, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001. https://doi.org/10.1007/978-3-662-04548-0.

[41] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. von Borczyskowski, Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers, Science, New Series 276 (1997) 2012–2014.

[42] N.B. Manson, M. Hedges, M.S.J. Barson, R. Ahlefeldt, M.W. Doherty, H. Abe, T. Ohshima, M.J. Sellars, NV^{-}–N^{+} pair centre in 1b diamond, New J. Phys. 20 (2018) 113037. https://doi.org/10.1088/1367-2630/aaec58.

[43] C. Shinei, M. Miyakawa, S. Ishii, S. Saiki, S. Onoda, T. Taniguchi, T. Ohshima, T. Teraji, Equilibrium charge state of NV centers in diamond, Appl. Phys. Lett. 119 (2021) 254001. https://doi.org/10.1063/5.0079687.

[44] D. Lachance-Quirion, ÉTUDE PAR TRANSPORT ÉLECTRIQUE DE POINTS QUANTIQUES COLLOIDAUX, (n.d.).

[45] R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat, P. Grangier, Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond, Opt. Lett. 25 (2000) 1294. https://doi.org/10.1364/OL.25.001294.

[46] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, H. Weinfurter, Stable Solid-State Source of Single Photons, PHYSICAL REVIEW LETTERS 85 (2000).

[47] 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. https://doi.org/10.1088/0034-4885/77/5/056503.

[48] L. Rondin, J.-P. Tetienne, P. Spinicelli, C.D. Savio, K. Karrai, G. Dantelle, A. Thiaville, S. Rohart, J.-F. Roch, V. Jacques, Nanoscale magnetic field mapping with a single spin scanning probe magnetometer, arXiv:1108.4438 [Cond-Mat] (2012). https://doi.org/10.1063/1.3703128.

[49] A. Gali, M. Fyta, E. Kaxiras, *Ab initio* supercell calculations on nitrogen-vacancy center in diamond: Electronic structure and hyperfine tensors, Phys. Rev. B 77 (2008) 155206. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.155206.

[50] J.-P. Tetienne, L. Rondin, P. Spinicelli, M. Chipaux, T. Debuisschert, J.-F. Roch, V. Jacques, Magnetic-field-dependent photodynamics of single NV defects in diamond: an application to qualitative all-optical magnetic imaging, New J. Phys. 14 (2012) 103033. https://doi.org/10.1088/1367-2630/14/10/103033.

[51] M.W.N. Ngambou, C. Pellet-Mary, O. Brinza, A. Antonino, G. Hetet, A. Tallaire, F. Bénédic, J. Achard, Improving NV centre density during diamond growth by CVD process using N2O gas, Diamond and Related Materials 123 (2022) 108884. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.108884.

[52] A. Tallaire, L. Mayer, O. Brinza, M.A. Pinault-Thaury, T. Debuisschert, J. Achard, Highly photostable NV centre ensembles in CVD diamond produced by using N_2O as the doping gas, Appl. Phys. Lett. 111 (2017) 143101. https://doi.org/10.1063/1.5004106.

[53] C. Zhang, H. Yuan, N. Zhang, L.X. Xu, B. Li, G.D. Cheng, Y. Wang, Q. Gui, J.C. Fang, Dependence of high density nitrogen-vacancy center ensemble coherence on electron irradiation doses and annealing time, J. Phys. D: Appl. Phys. 50 (2017) 505104. https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa97b3.

[54] V.M. Acosta, E. Bauch, M.P. Ledbetter, C. Santori, K.-M.C. Fu, P.E. Barclay, R.G. Beausoleil, H. Linget, J.F. Roch, F. Treussart, S. Chemerisov, W. Gawlik, D. Budker, Diamonds with a high density of nitrogen-vacancy centers for

magnetometry applications, Phys. Rev. B 80 (2009) 115202. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.115202.

[55] 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). http://arxiv.org/abs/1309.0453 (accessed July 10, 2023).

[56] Z. Ju, J. Lin, S. Shen, B. Wu, E. Wu, Preparations and applications of single color centers in diamond, Advances in Physics: X 6 (2021) 1858721. https://doi.org/10.1080/23746149.2020.1858721.

[57] 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, Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 081906. https://doi.org/10.1063/1.4819339.

[58] J.R. Rabeau, P. Reichart, G. Tamanyan, D.N. Jamieson, S. Prawer, F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, M. Domhan, J. Wrachtrup, Implantation of labelled single nitrogen vacancy centers in diamond using N15, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 023113. https://doi.org/10.1063/1.2158700.

[59] E.D. Herbschleb, H. Kato, Y. Maruyama, T. Danjo, T. Makino, S. Yamasaki, I. Ohki, K. Hayashi, H. Morishita, M. Fujiwara, N. Mizuochi, Ultra-long coherence times amongst room-temperature solid-state spins, Nat Commun 10 (2019) 3766. https://doi.org/10.1038/s41467-019-11776-8.

[60] 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. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.92.015004.

[61] E. Bauch, S. Singh, J. Lee, C.A. Hart, J.M. Schloss, M.J. Turner, J.F. Barry, L. Pham, N. Bar-Gill, S.F. Yelin, R.L. Walsworth, Decoherence of dipolar spin ensembles in diamond, Phys. Rev. B 102 (2020) 134210. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.134210.

[62] M. Lesik, N. Raatz, A. Tallaire, P. Spinicelli, R. John, J. Achard, A. Gicquel, V. Jacques, J.-F. Roch, J. Meijer, S. Pezzagna, Production of bulk NV centre arrays by shallow implantation and diamond CVD overgrowth: Production of bulk NV centre arrays, Phys. Status Solidi A 213 (2016) 2594–2600. https://doi.org/10.1002/pssa.201600219.

[63] T. Schröder, S. Mouradian, J. Zheng, M.E. Trusheim, M. Walsh, E.H. Chen, L. Li, I. Bayn, D. Englund, Review Article: Quantum Nanophotonics in Diamond, (2016). http://arxiv.org/abs/1603.05339 (accessed June 30, 2023).

[64] C. Osterkamp, Stabilizing shallow color centers in diamondcreated by nitrogen delta-doping using SF6plasma treatment, (n.d.). http://dx.doi.org/10.1063/1.4915305.

[65] R.A. Spits, T.E. Derry, J.F. Prins, Annealing studies on ion implanted diamond, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 64 (1992) 210–214. https://doi.org/10.1016/0168-583X(92)95467-6.

[66] S. Pezzagna, D. Rogalla, D. Wildanger, J. Meijer, A. Zaitsev, Creation and nature of optical centres in diamond for single-photon emission—overview and critical remarks, New J. Phys. 13 (2011) 035024. https://doi.org/10.1088/1367-2630/13/3/035024.

[67] P. Spinicelli, A. Dréau, L. Rondin, F. Silva, J. Achard, S. Xavier, S. Bansropun, T. Debuisschert, S. Pezzagna, J. Meijer, V. Jacques, J.-F. Roch, Engineered arrays of nitrogen-vacancy color centers in diamond based on implantation of CN^- molecules through nanoapertures, New J. Phys. 13 (2011) 025014. https://doi.org/10.1088/1367-2630/13/2/025014.

[68] M. Lesik, P. Spinicelli, S. Pezzagna, P. Happel, V. Jacques, O. Salord, B. Rasser, A. Delobbe, P. Sudraud, A. Tallaire, J. Meijer, J.-F. Roch, Maskless and targeted creation of arrays of colour centres in diamond using focused ion beam technology: Maskless and targeted creation of arrays of colour centres in diamond, Phys. Status Solidi A 210 (2013) 2055–2059. https://doi.org/10.1002/pssa.201300102.

[69] S. Pezzagna, B. Naydenov, F. Jelezko, J. Wrachtrup, J. Meijer, Creation efficiency of nitrogen-vacancy centres in diamond, New J. Phys. 12 (2010) 065017. https://doi.org/10.1088/1367-2630/12/6/065017.

[70] Y.-C. Chen, P.S. Salter, S. Knauer, L. Weng, A.C. Frangeskou, C.J. Stephen, S.N. Ishmael, P.R. Dolan, S. Johnson, B.L. Green, G.W. Morley, M.E. Newton, J.G. Rarity, M.J. Booth, J.M. Smith, Laser writing of coherent colour centres in diamond, Nature Photon 11 (2017) 77–80. https://doi.org/10.1038/nphoton.2016.234.

[71] B. Campbell, W. Choudhury, A. Mainwood, M. Newton, G. Davies, Lattice damage caused by the irradiation of diamond, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 476 (2002) 680–685. https://doi.org/10.1016/S0168-9002(01)01664-3.

[72] J. Koike, D.M. Parkin, T.E. Mitchell, Displacement threshold energy for type IIa diamond, Applied Physics Letters 60 (1992) 1450–1452. https://doi.org/10.1063/1.107267.

[73] B. Campbell, A. Mainwood, Radiation Damage of Diamond by Electron and Gamma Irradiation, Phys. Stat. Sol. (a) 181 (2000) 99–107. https://doi.org/10.1002/1521-396X(200009)181:1<99::AID-PSSA99>3.0.CO;2-5.

[74] 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. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b05304.

[75] 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. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.08.048.

[76] V.P. Popov, L.N. Safronov, O.V. Naumova, D.V. Nikolaev, I.N. Kupriyanov, Yu.N. Palyanov, Conductive layers in diamond formed by hydrogen ion implantation and annealing, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 282 (2012) 100–107. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.08.050.

[77] 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. https://doi.org/10.3390/nano12132234.

[78] E.E. Kleinsasser, M.M. Stanfield, J.K.Q. Banks, Z. Zhu, W.-D. Li, V.M. Acosta, H. Watanabe, K.M. Itoh, K.-M.C. Fu, High density nitrogen-vacancy sensing surface created via He+ ion implantation of 12C diamond, Applied Physics Letters 108 (2016) 202401. https://doi.org/10.1063/1.4949357.

[79] E. Rimini, Ion Implantation and Annealing, (n.d.).

[80] C. Findler, J. Lang, C. Osterkamp, M. Nesládek, F. Jelezko, Indirect overgrowth as a synthesis route for superior diamond nano sensors, Sci Rep 10 (2020) 22404. https://doi.org/10.1038/s41598-020-79943-2.

[81] G. Davies, S.C. Lawson, A.T. Collins, A. Mainwood, S.J. Sharp, Vacancy-related centers in diamond, Phys. Rev. B 46 (1992) 13157–13170. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.13157.

[82] G. Davies, B. Campbell, A. Mainwood, M. Newton, M. Watkins, H. Kanda, T.R. Anthony, Interstitials, Vacancies and Impurities in Diamond, Phys. Stat. Sol. (a) 186 (2001) 187–198. https://doi.org/10.1002/1521-396X(200108)186:2<187::AID-PSSA187>3.0.CO;2-2.

[83] M. Rollo, Capteurs quantiques à centres NV: vers de nouvelles modalités d'imagerie, (n.d.).

[84] B.J. Shields, Q.P. Unterreithmeier, N.P. De Leon, H. Park, M.D. Lukin, Efficient Readout of a Single Spin State in Diamond via Spin-to-Charge Conversion, Phys. Rev. Lett. 114 (2015) 136402. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.136402.

[85] 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. https://doi.org/10.1038/nphys1075.

[86] Budker, Romalis, Optical magnetometry, Nature Physics 3 (2007) 227–234. https://doi.org/10.1038/nphys566.

[87] N.F. Ramsey, A Molecular Beam Resonance Method with Separated Oscillating Fields, Phys. Rev. 78 (1950) 695–699. https://doi.org/10.1103/PhysRev.78.695.

[88] Xu, Zhang, Tian, Recent advances on applications of NV− magnetometry in condensed matter physics, Photonics Research 11 (2023) 393–412. https://doi.org/10.1364/PRJ.471266.

[89] R. Katsumi, M. Sekino, T. Yatsui, Design of an ultra-sensitive and miniaturized diamond NV magnetometer based on a nanocavity structure, Jpn. J. Appl. Phys. 61 (2022) 082004. https://doi.org/10.35848/1347-4065/ac7e10.

[90] T. Wolf, P. Neumann, K. Nakamura, H. Sumiya, T. Ohshima, J. Isoya, J. Wrachtrup, Subpicotesla Diamond Magnetometry, Phys. Rev. X 5 (2015) 041001. https://doi.org/10.1103/PhysRevX.5.041001.

[91] M. Chipaux, A. Tallaire, J. Achard, S. Pezzagna, J. Meijer, V. Jacques, J.-F. Roch, T. Debuisschert, Magnetic imaging with an ensemble of nitrogen-vacancy centers in diamond, The European Physical Journal D 69 (2015) 1–10.

[92] 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. https://doi.org/10.1038/nature07279.

[93] V. Jacques, E. Wu, F. Grosshans, F. Treussart, P. Grangier, A. Aspect, J.-F. Roch, Experimental realization of Wheeler's delayed-choice GedankenExperiment, Science 315 (2007) 966–968. https://doi.org/10.1126/science.1136303.

[94] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J.-P. Poizat, P. Grangier, Single Photon Quantum Cryptography, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 187901. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.187901.

[95] R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat, P. Grangier, Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond, Opt. Lett. 25 (2000) 1294. https://doi.org/10.1364/OL.25.001294.

[96] L.A. Stewart, Y. Zhai, J.M. Dawes, M.J. Steel, J.R. Rabeau, M.J. Withford, Single Photon Emission from Diamond nanocrystals in an Opal Photonic Crystal, Opt. Express 17 (2009) 18044. https://doi.org/10.1364/OE.17.018044.

[97] J.-R. Bertrand, C. Pioche-Durieu, J. Ayala, T. Petit, H.A. Girard, C.P. Malvy, E. Le Cam, F. Treussart, J.-C. Arnault, Plasma hydrogenated cationic detonation nanodiamonds efficiently deliver to human cells in culture functional siRNA targeting the Ewing sarcoma junction oncogene, Biomaterials 45 (2015) 93–98. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.12.007.

[98] M.A. Eriksson, M. Friesen, S.N. Coppersmith, R. Joynt, L.J. Klein, K. Slinker, P.M. Mooney, J.O. Chu, S.J. Koester, Spin-Based Quantum Dot Quantum

Computing in Silicon, Quantum Information Processing (2004) 133–146. https://doi.org/10.1007/s11128-004-2224-z.

[99] M. Feng, I. D'Amico, P. Zanardi, F. Rossi, Spin-based quantum-information processing with semiconductor quantum dots and cavity QED, Phys. Rev. A 67 (2003) 014306. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.67.014306.

[100] S. Cui, E.L. Hu, Increased negatively charged nitrogen-vacancy centers in fluorinated diamond, Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 051603. https://doi.org/10.1063/1.4817651.

[101] Physica Status Solidi a - 2014 - Groot-Berning - Passive charge state control of nitrogen-vacancy centres in diamond using.pdf, (n.d.).

[102] S. Kawai, H. Yamano, T. Sonoda, K. Kato, J.J. Buendia, T. Kageura, R. Fukuda, T. Okada, T. Tanii, T. Higuchi, M. Haruyama, K. Yamada, S. Onoda, T. Ohshima, W. Kada, O. Hanaizumi, A. Stacey, T. Teraji, S. Kono, J. Isoya, H. Kawarada, Nitrogen-Terminated Diamond Surface for Nanoscale NMR by Shallow Nitrogen-Vacancy Centers, J. Phys. Chem. C 123 (2019) 3594–3604. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11274.

[103] W. Körner, R. Ghassemizadeh, D.F. Urban, C. Elsässer, Influence of (N,H)-terminated surfaces on stability, hyperfine structure, and zero-field splitting of NV centers in diamond, Phys. Rev. B 105 (2022) 085305. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.085305.

[104] C. Osterkamp, J. Scharpf, S. Pezzagna, J. Meijer, T. Diemant, R. Jürgen Behm, B. Naydenov, F. Jelezko, Increasing the creation yield of shallow single defects in diamond by surface plasma treatment, Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 193118. https://doi.org/10.1063/1.4829875.

2 Description des dispositifs expérimentaux et des techniques de caractérisation des films diamant monocristallin

Sommaire

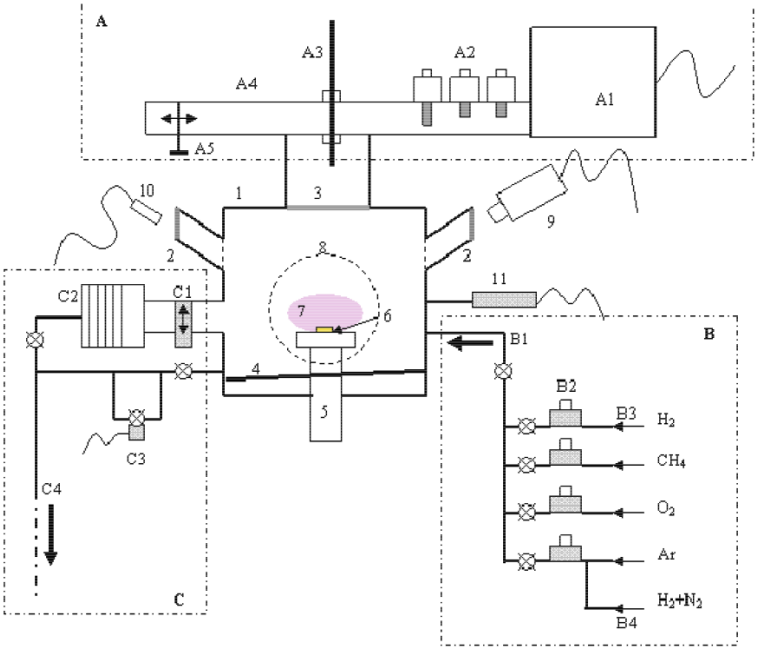
2.1. Réacteur de croissance CVD 45
2.1.1 Description générale du réacteur 46
2.1.2 Instruments 47
2.2. Systèmes d'implantation 48
2.2.1 Description générale 48
2.2.2 Appareillage utilisé 50
2.3 Réacteur plasma à couplage inductif (RIE-ICP) 51
2.3.1 Principe 51
2.3.2 Appareillage utilisé : *Réacteur Corial 200IL* 52
2.4. Techniques expérimentales de caractérisation 53
2.4.1 Spectroscopie Raman et Photoluminescence (PL) 53
2.4.1.1 Principe 53
2.4.1.2 Appareillage utilisé 55
2.4.1.3 Spectroscopie Raman et Photoluminescence dans le diamant 56
2.4.2 Microscope confocal à balayage laser (Keyence) 58
2.4.2.1 Principe 58
2.4.2.2 Appareillage utilisé 59
2.4.3 Diamond view 60
2.4.4 Spectroscopie d'absorption UV-visible (UV-Vis) 61
2.4.4.1 Principe 61
2.4.4.2 Appareillage utilisé Cary 6000i (IRCP) 61
2.4.4.3 Absorption UV-visible du diamant 62
2.4.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) 63
2.4.5.1 Principe 63
2.4.5.2 Absorption infrarouge du diamant 64
2.4.6 Résonance magnétique à détection optique 65
2.4.6.1 Principe 65

2.4.6.2 Appareillage utilisé 66
2.4.7 Spectrométrie photo électronique (XPS) 68
2.4.7.1 Principe 68
2.4.7.2 Appareillage utilisé 69
2.4.7.3 Spectre XPS 70
Conclusion 72
Bibliographie 73

Ce chapitre a pour objectif de présenter les différents dispositifs expérimentaux mais aussi l'ensemble des techniques expérimentales utilisées pour caractériser nos films de diamant depuis leur croissance jusqu'à l'obtention de films contenant une forte concentration de centres NV.

2.1. Réacteur de croissance CVD

Le réacteur de croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) permet de déposer un film sur un substrat par la décomposition d'espèces gazeuses réactives dans un environnement contrôlé. Les gaz réactifs sont amenés dans la chambre de réaction, où ils sont chauffés et réagissent pour former un dépôt solide sur le substrat. Le procédé est généralement réalisé dans des conditions de température, de pression et de débit de gaz contrôlées afin de garantir un dépôt uniforme et de qualité. Dans ce travail, le réacteur utilisé est un réacteur métallique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma microonde désigné par l'acronyme anglais MWPACVD (Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) dont le schéma détaillé est présenté dans la *Figure 2.1.*



1. Cavité résonnante en acier inoxydable à double paroi refroidie par eau
2. Hublots en quartz pour visée pyrométrique
3. Fenêtre en quartz refroidie par air
4. Plateau ajustable
5. Porte-échantillon refroidi par eau et ajustable en hauteur
6. Substrat de diamant
7. Plasma
8. Porte pour insertion des échantillons
9. Pyromètre bichromatique
10. Fibre optique pour analyse par spectroscopie d'émission
11. Jauges de pression (Baratron et Pirani)

A. Dispositif de couplage des micro-ondes

A1. Tête magnétron à 2,45 GHz alimentée par un générateur pulsable (Sairem 6 kW) A2. Adaptateurs d'impédance

A3. Antenne de couplage refroidie par eau
A4. Guide d'onde A5. Piston court-circuit
B. Panneau de gaz
B1. Entrée des gaz
B2. Débitmètres massiques (500sccm, 200sccm, 50sccm et 10sccm)
B3. Hydrogène purifié
B4. Mélange d'hydrogène et 1000 ppm d'azote

C. Système de pompage
C1. Vanne à tiroir
C2. Pompe turbo moléculaire
C3. Contrôleur de pression par électrovanne asservie
C4. Pompage primaire par pompe sèche à palettes

Figure 2.1 : *Schéma détaillé des principaux composants du réacteur de dépôt à cavité métallique utilisé au cours de ce travail.*

2.1.1 Description générale du réacteur

La *Figure 2* présente le système de dépôt et l'enceinte réactionnelle. Contrairement aux réacteurs à cloche de première génération (réacteur de type Bell jar), l'enceinte réactionnelle constitue elle-même la cavité résonante à 2,45 GHz. Ses dimensions ont été calculées de manière à ce qu'un maximum de champ électrique se trouve juste au-dessus du porte échantillon. Ainsi, c'est à cet endroit que le plasma, qui absorbe l'énergie micro-onde injectée, s'allumera. Différents dispositifs tels que les stubs microondes et un piston de court-circuit permettent de modifier sensiblement la cavité résonnante et d'améliorer le couplage de la puissance au plasma. L'échauffement thermique des différents éléments constitutifs du réacteur, (antenne, guide d'onde et fenêtre micro-onde) est inhérent à l'injection de hautes densités de puissance microonde et peut entraîner leur détérioration. Ce problème a été en grande partie résolu en refroidissant par eau les parois du réacteur ainsi que l'antenne et le coupleur. Un système de circulation d'air sur le hublot en quartz supérieur a également été implanté.

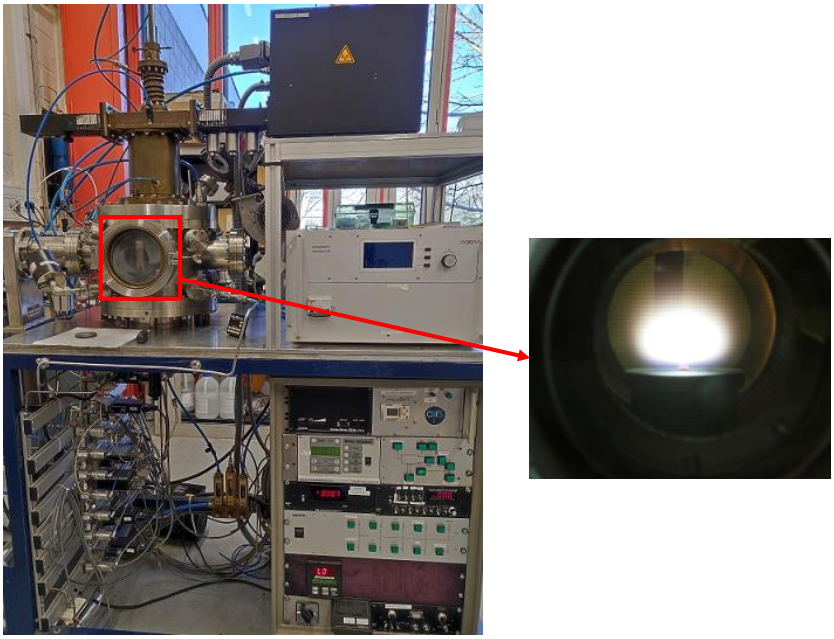


Figure 2.2 : *Image du réacteur à cavité métallique utilisé au cours de cette thèse*

Ainsi, des plasmas couplant jusqu'à 150 W/cm^3 en continu pour des pressions de 300 mbar peuvent être maintenus pendant plusieurs dizaines d'heures. Au-delà de cette valeur, les effets thermiques deviennent critiques et des dépôts de longues durées sont difficilement envisageables.

2.1.2 Instruments

a) Générateur micro-onde

Celui utilisé au LSPM est un générateur microonde magnétron de type KED et de marque Sairem qui délivre une puissance pouvant aller jusqu'à 6 kW. Une entrée (0-10V) permet de piloter l'appareil par le biais d'un générateur de pulse permettant ainsi l'obtention d'une décharge micro-onde pulsée si nécessaire. Deux afficheurs numériques permettant de suivre la puissance incidente et la puissance réfléchie, cette dernière pouvant être minimisée grâce à l'utilisation de 3 stubs et d'un piston de court-circuit qui permettent d'optimiser la cavité résonnante. Ainsi, la puissance réfléchie représente au maximum 2 à 3 % de la puissance incidente. Par convention, la densité de puissance du plasma (en W/cm^3) est calculée en divisant la puissance incidente par le volume d'un plasma demi-sphérique dont le diamètre est estimé à 4 cm. La pression dans l'enceinte est augmentée lorsque la puissance micro-onde injectée augmente, de manière à conserver un volume de plasma visuellement identique.

b) Système de pompage

Afin de limiter autant que possible la présence d'impuretés dans l'enceinte de dépôt, le réacteur est équipé d'un système de pompage secondaire utilisant une pompe turbo moléculaire. Le vide est réalisé de manière systématique avant tout dépôt qui ne débutera que lorsqu'une valeur de l'ordre de 10^{-7} mbar a été obtenue.

c) Mesure de la température

La température du substrat est un paramètre particulièrement difficile à mesurer dans les réacteurs de croissance de diamant en cavité résonnante. En effet, cette mesure doit nécessairement s'effectuer sans contact du fait de la présence d'un porte substrat refroidi à l'eau qui interdit la mesure avec un thermocouple par la face arrière du substrat. Un pyromètre est donc utilisé pour cette mesure. Son fonctionnement est basé sur la relation qui existe entre la température et le rayonnement électromagnétique. Le pyromètre détecte le rayonnement thermique émis par le substrat chaud et le convertit en une mesure de température selon le principe de la loi de Planck sur le rayonnement du corps noir. Néanmoins, les plasmas hydrogène/méthane obtenus à haute puissance micro-onde présentent de fortes émissions dans le domaine du visible et de l'infrarouge (IR) ce qui induit, même si l'on utilise des pyromètres travaillant à des longueurs d'ondes élevées (2,4-2,5 µm), des incertitudes importantes sur la mesure. Le pyromètre

utilisé au LSPM est un pyromètre bichromatique de type Williamson P90 présentant l'avantage d'obtenir des mesures indépendantes du coefficient d'émission de l'échantillon.

2.2. Systèmes d'implantation

2.2.1 Description générale

L'implantation ionique est un processus d'ingénierie des matériaux qui consiste à modifier les propriétés électriques, chimiques ou mécaniques en insérant des ions dans leur volume. Ce procédé est depuis des décennies utilisé en microélectronique, notamment pour le dopage des matériaux semi-conducteurs. Il s'est également étendu par la suite à d'autres domaines, tels que l'industrie mécanique et ce notamment pour le traitement de surface des métaux permettant d'obtenir des améliorations dans la tenue à l'usure, à la fatigue, à la corrosion et à l'oxydation. Egalement l'aéronautique où cette fois l'implantation de carbone à haute dose sur des roulements spéciaux va produire une diminution importante du coefficient de frottement et une augmentation de la capacité de charge du système [1]. Mais aussi dans la biomédecine (prothèses orthopédiques, instruments chirurgicaux) qui, par l'implantation d'azote va améliorer les propriétés tribologiques et de corrosion des différents aciers [2–4].

Il existe deux procédés principaux d'implantation ionique. *L'implantation par faisceau ionique* [5–7] qui permet d'incorporer par effet mécanique des ions dans un matériau dont le procédé classique consiste à accélérer des ions de masse et d'énergies sélectionnées en direction de la surface du matériau. *L'implantation par immersion plasma* [8–11] qui consiste à appliquer à un substrat conducteur plongé dans le plasma des impulsions négatives haute tension.

Ces méthodes permettent l'implantation d'éléments légers tels que l'hydrogène(H), l'oxygène(O), l'azote(N), le carbone(C), le fluor(F) et bien d'autres encore dans les matériaux à des énergies de quelques keV à plusieurs dizaines de keV, non seulement pour modifier fondamentalement les propriétés chimiques, mécaniques, électriques ou magnétiques des couches minces. Dans ce travail, seule l'implantation par faisceau ionique sera utilisée.

Cette dernière consiste à soumettre le matériau à un faisceau d'ions accélérés avec une énergie comprise entre quelques keV et quelques MeV. Les atomes pénètrent dans le réseau cristallin, entrent en collision avec les atomes hôtes, perdent de l'énergie et finissent par s'immobiliser à une profondeur donnée. La profondeur moyenne d'arrêt des ions dans le matériau cible dépend du dopant, de la nature du matériau implanté et de l'énergie d'accélération des ions. Pour cette étude les simulations SRIM (Stopping Range of Ions in Matter) seront utilisées pour déterminer cette profondeur (*Figure 2.3(b)*).

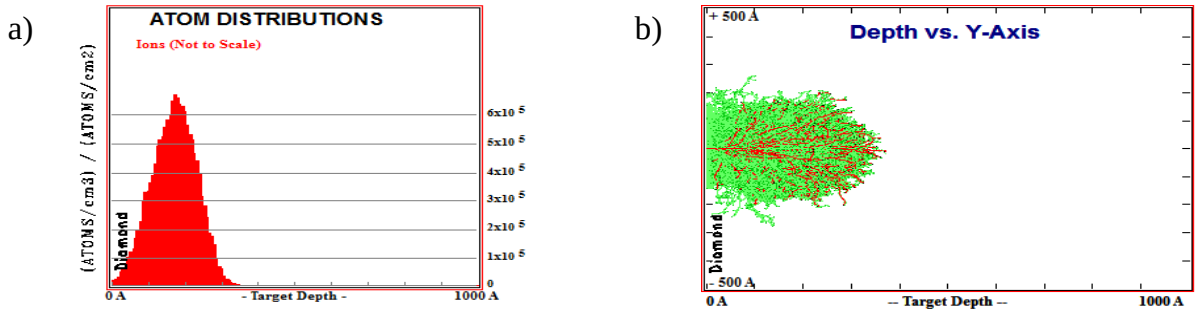


Figure 2.3 *: (a) Distribution des ions N_2^+ dans le diamant et (b) profondeur de pénétration de ces mêmes ions pour une énergie d'implantation de 40 KeV.*

SRIM utilise une simulation de Monte Carlo pour modéliser les collisions entre les ions incidents et le matériau cible.

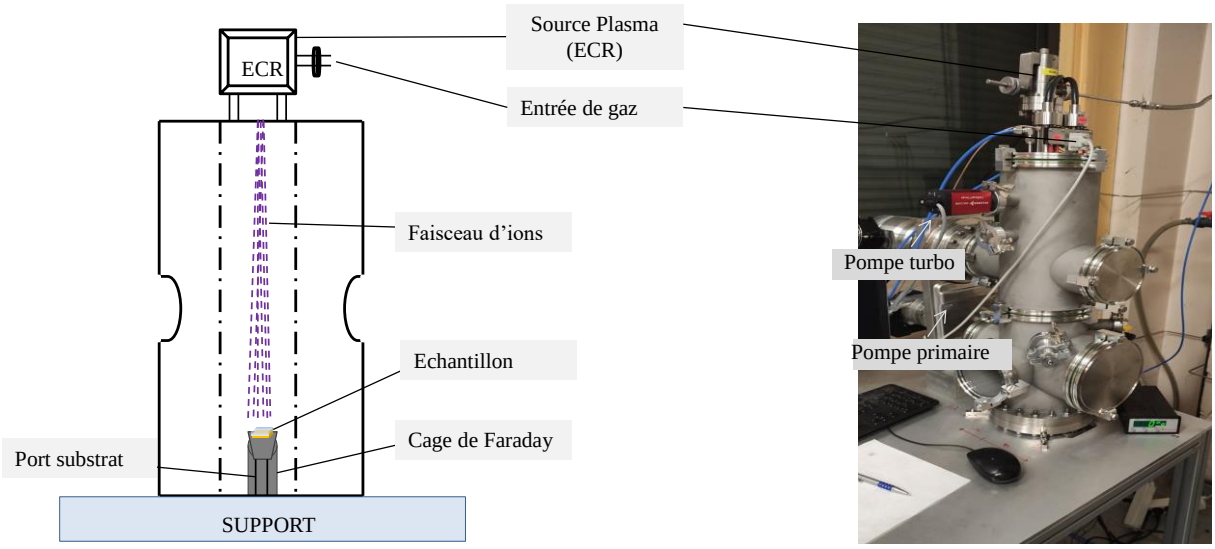


Figure 2.4 *: Schéma simplifié du système d'implantation disponible au LSPM.*

Un deuxième système d'implantation (*Figure 2.5*) cette fois disponible au laboratoire IRCP va également permettre de réaliser des études. Elle consiste en un système FIB (Orsay Physics) qui utilise une source de faisceau ionique avec des énergies pouvant aller jusqu'à 30 keV. Dans ce système, le faisceau est focalisé à une taille de 100 nm, tandis que le courant et les temps d'irradiation sont contrôlés avec précision pour atteindre la fluence souhaitée. De plus, le faisceau est filtré par masse pour s'assurer que seuls les atomes souhaités sont implantés. Les courants utilisés par ce système varient de 1pA à 20 nA. Elle est équipée d'une platine chauffée qui permet d'atteindre des températures allant jusqu'à 900 °C pendant ou après l'irradiation.

Figure 2.5 : *Colonne à faisceaux d'ions (FIB : Focused Ion Beam) de Orsay Physics disponible à l'IRCP.*

2.2.2 Appareillage utilisé

Le système d'implantation utilisé est composé d'une source d'ions ECR (Electron Cyclotron Resonance) de la société Polygone Physics. Une résonance cyclotronique électronique permet de produire des ions positifs essentiellement mono-chargés. Ils sont obtenus grâce à l'interaction d'un milieu gazeux (pouvant être constitué d'un ou plusieurs gaz) avec un plasma d'électrons confinés par l'utilisation d'un champ magnétique permanent et fortement accélérés par résonance cyclotronique dans une cavité hyperfréquence (*Figure 2.6*).

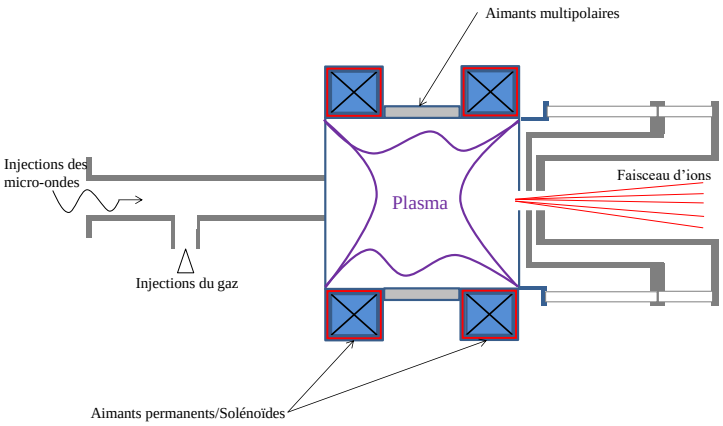


Figure 2.6: *Principe de fonctionnement d'une source ECR.*

Cela se produit lorsque la fréquence des micro-ondes correspond à la fréquence angulaire des électrons. Les ions sont extraits du plasma à l'aide d'un potentiel électrique négatif qui les expulse de la chambre en les séparant des électrons.
Une autre tension appliquée, en général égale à 50-80 % de la valeur de celle d'accélération, permet de focaliser le faisceau sur l'échantillon et de limiter sa divergence. Les ions ainsi accélérés vont frapper le matériau à implanter disposé à environ 30 cm de la source [12,13]. Dans notre système les énergies mises en œuvre peuvent aller de 5 à 50 keV pour des tailles de faisceau de 1 à 10 mm typiquement qui permettent d'irradier l'ensemble de la surface d'un échantillon de diamant.

De manière à mesurer le courant de faisceau, une cage de Faraday a été mise au point et est insérée dans l'enceinte sous le porte-échantillon amovible. Ainsi la fluence est calculée à partir du temps d'irradiation ajusté manuellement (de 3 à 300s), de la surface irradiée mesurée au préalable et du courant ionique (allant du nano au micro-ampère) qui peut être réglé en jouant sur la puissance micro-onde appliquée (de 0.5 à 4W). La pression dans l'enceinte est maintenue aux alentours de 10-4 mbar par un pompage secondaire turbomoléculaire et par une micro-fuite réglable qui laisse entrer le gaz à ioniser. Enfin un porte-échantillon chauffant en graphite a été ajouté par la suite afin de pouvoir irradier à des températures jusqu'à 900°C ou recuire in-situ les diamants.

Ce système d'implantation ionique avec l'ensemble des éléments qui le composent a été mis au point et optimisé au cours de ma thèse notamment :
- le montage du système d'implantation en collaboration avec un post-doctorant (Lahcene Mehmel).
- l'inclusion de la cage de Faraday.
- la mise en place d'un système chauffant (porte-échantillon chauffant en graphite).

Il constitue aujourd'hui un système fonctionnel et très original pour une irradiation rapide de la surface entière de diamant à des fluences supérieures à 10^{12} ions/cm^2.

2.3 Réacteur plasma à couplage inductif (RIE-ICP)

2.3.1 Principe

Un réacteur RIE-ICP (Reactive Ion Etching - Inductively Coupled Plasma reactor) est un outil de gravure utilisé dans les procédés de microfabrication notamment dans le domaine des semiconducteurs [14–16]. Le principe repose sur l'utilisation d'un milieu réactif, ici un plasma couplé de manière inductive à un générateur radiofréquence (RF). L'intérêt de ce type de couplage est la possibilité d'obtenir un plasma de haute densité à basse pression (de l'ordre de 0,4 Pa pour le diamant) et de découpler cette densité de l'énergie des ions qui est contrôlée grâce à un autre générateur RF fonctionnant à une fréquence différente. Cela permet de contrôler indépendamment la proportion de la composante physique du bombardement des ions qui est directement liée à l'énergie de

ceux-ci (gravure anisotrope) de la composante chimique des gaz réactifs qui dépend de la densité et nature des espèces produites (gravure isotrope). L'ajustement de ces conditions est un paramètre clé pour la mise en œuvre de profils de gravure complexes et également dans le cas des traitements de la surface du diamant.

2.3.2 Appareillage utilisé : *Réacteur Corial 200IL*

Ce réacteur de type RIE-ICP (*Figure 2.7*) est conçu avec pour principal objectif de graver à basse pression des matériaux tels que le diamant et des matériaux de type oxyde (alumine, saphir…). Les gaz réactifs disponibles dont le choix sera conditionné par la nature du matériau à graver sont l'oxygène, l'argon, le trifluorométhane (CHF_3), le chlore et le trichlorure de bore.
Dans cette étude, des gravures du diamant sont réalisées avec un mélange gazeux Ar : $50/O_2$: 50 de pression 4 mbar et à une température de 20°C pendant 7min. Ces conditions permettent d'obtenir une vitesse de gravure de 0,5 µm/min.

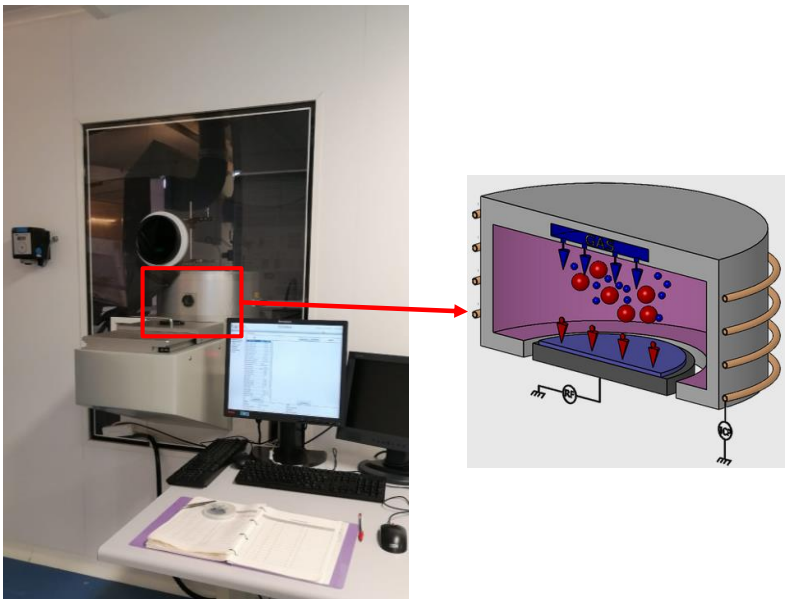


***Figure 2.7** : Schéma du réacteur RIE-ICP présent dans la salle blanche C(PN)² de l'Université de Sorbonne Paris Nord et utilisé pour les gravures et les dépôts de fluor (système PECVD).*

Par ailleurs, le choix de ce réacteur Corial a été guidé par la possibilité d'utiliser deux sources RF de fréquences différentes pour limiter le couplage électromagnétique entres ces deux sources. Un générateur RF de 2 MHz et de puissance maximale de 1000 W qui alimente l'inductance placée autour de la chambre pour le contrôle des flux d'ions. Un générateur RF de 13,56 MHz de puissance maximale 300 W qui polarise le porte substrat et qui permet l'extraction et l'accélération des ions et des radicaux du plasma vers la surface du substrat. Cette configuration permet d'obtenir des vitesses de gravure plus élevées qu'en couplage uniquement capacitif (un facteur 20 est obtenu

pour la silice dans ce réacteur), une plus grande flexibilité du procédé, un meilleur contrôle du profil à basse pression ainsi qu'une réduction des dommages causés à l'échantillon.

2.4. Techniques expérimentales de caractérisation

2.4.1 Spectroscopie Raman et Photoluminescence (PL)

2.4.1.1 Principe

La spectroscopie Raman est une spectroscopie de diffusion et non d'absorption. Elle doit son nom au physicien indien C. V. Raman qui, avec son partenaire de recherche K. S. Krishnan, a été le premier à observer la diffusion Raman en 1928 [17]. Durant le processus, les photons Raman sont émis lors de l'illumination d'un échantillon par une source laser, dont la longueur d'onde peut être dans l'UltraViolet (UV), le visible ou l'InfraRouge (IR), par le biais d'un phénomène de diffusion inélastique de la lumière. La lumière diffusée est donc utilisée pour mesurer les modes d'énergie vibratoire de l'échantillon. Le gain ou la perte d'énergie des photons inélastiques émis par rapport aux photons incidents est traduit sur les spectres Raman par un déplacement en fréquence [18].

La spectroscopie Raman peut ainsi fournir des informations chimiques et structurelles permettant l'identification de constituants d'un matériau grâce à leur signature Raman caractéristique.

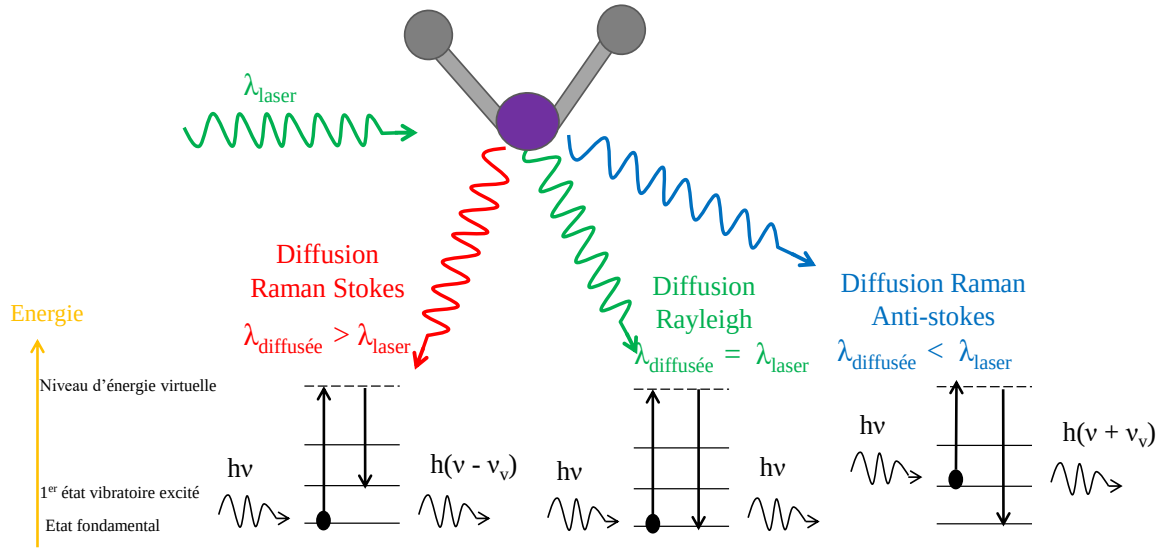


Figure 2.8 : *Schéma représentatif des différentes transitions vibrationnelles lors de l'interaction de la lumière avec une molécule.*

Lorsque la lumière est diffusée par une molécule, le champ électromagnétique oscillant d'un photon induit une polarisation du nuage électronique moléculaire qui laisse la molécule dans un état d'énergie plus élevé, l'énergie du photon étant transférée à la

molécule. Ce phénomène peut être considéré comme la formation d'un complexe de très courte durée entre le photon et la molécule, communément appelé état virtuel de cette dernière. Il n'est pas stable et le photon est réémis presque immédiatement, sous forme de lumière diffusée.
Trois types de diffusions présentées dans la *Figure 2.8* sont alors possibles : la diffusion de Raman Stokes, la diffusion de Rayleigh et la diffusion de Raman Anti-stockes.

a) Diffusion de Raman Stokes

C'est est un processus de diffusion inélastique avec un transfert d'énergie entre la molécule et le photon diffusé qui se produit pour environ 1 photon sur 10 millions [19]. Si la molécule gagne de l'énergie du photon pendant la diffusion (excitée à un niveau vibratoire plus élevé), le photon diffusé perd de l'énergie et sa longueur d'onde augmente.

b) Diffusion de Rayleigh

Dans la grande majorité des cas, l'énergie de la molécule reste inchangée après son interaction avec le photon et l'énergie, et donc la longueur d'onde du photon diffusé, est égale à celle du photon incident. Ce phénomène, appelé diffusion élastique (l'énergie de la particule diffusée est conservée) ou diffusion de Rayleigh, est le processus dominant.

c) Diffusion de Raman Anti-Stokes

Contrairement à la diffusion de Raman Stokes, la molécule perd de l'énergie en se relaxant à un niveau vibratoire inférieur et le photon diffusé gagne l'énergie correspondante. Ainsi sa longueur d'onde diminue.

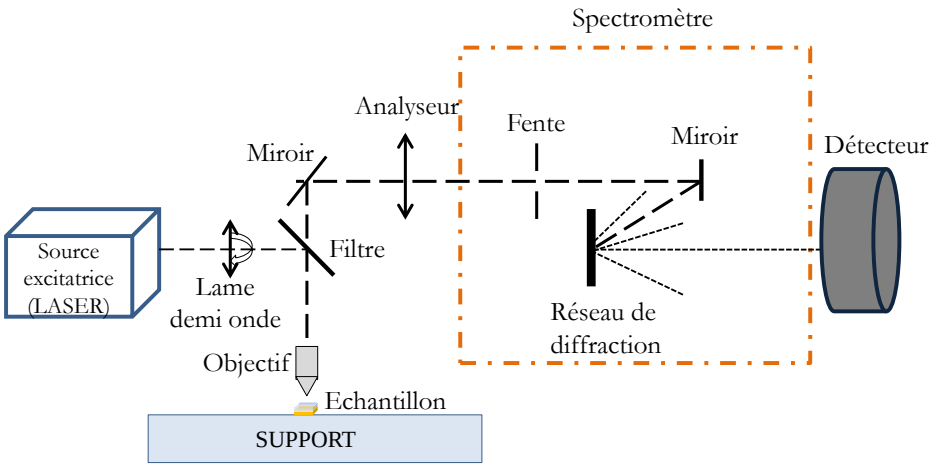


Figure 2.9 : *Schéma simplifié des principaux composants d'un spectromètre Raman ou de Photoluminescence (PL).*

Nous allons par la suite examiner les différents éléments principaux constituant un spectromètre Raman qui est présenté dans la *Figure 2.9.*

2.4.1.2 Appareillage utilisé

a) Source excitatrice

Pour obtenir l'effet Raman, il est important d'utiliser une source monochromatique avec une polarisation contrôlée. Les équipements disponibles au LSPM et qui ont été utilisés au cours de cette thèse sont un Labram HR 800 disposant de 2 sources de longueurs d'onde (473 nm et 632 nm) et un Labram HR Evolution équipé de 5 sources d'excitation (355 nm, 473 nm, 532 nm, 632 nm et 785 nm) acquis récemment dans le cadre de l'Equipex+ e-Diamant et présenté sur la *Figure 2.10.*

b) Support de l'échantillon

Le dispositif est muni d'un porte-échantillon motorisé permettant de réaliser des cartographies avec une précision de l'ordre de 1µm.

c) Ensemble optique

C'est un ensemble constitué de plusieurs objectifs de grossissements différents (20, 50 et 100x) permettant de focaliser le laser sur l'échantillon. Le faisceau collecté après l'excitation du matériau passe alors au travers d'un filtre optique (notch) qui supprime l'émission Rayleigh. Le rayon lumineux collecté traverse alors la fente d'écartement permettant de limiter le volume du matériau sondé. Pour une meilleure résolution nous utilisons typiquement des écartements de 20 à 50 µm pour la mesure de nos échantillons.

d) Dispositif d'analyse spectrale

Lors de l'acquisition d'un spectre Raman, il est essentiel de prendre en compte la résolution spectrale. Celle-ci correspond à la différence de fréquence entre deux raies encore discernables dans le spectre. Les exigences en termes de résolution spectrale varient en fonction des informations recherchées. La longueur focale du spectromètre est le facteur déterminant de la résolution spectrale. Un spectromètre à longue focale offre une plus grande dispersion et donc une résolution spectrale plus élevée. Cependant, cela se traduit par une couverture spectrale plus limitée sur la puce CCD. Cette limitation peut être surmontée en utilisant un réseau mobile qui balaye l'ensemble des plages de longueurs d'onde tout en conservant une résolution spectrale élevée. Dans notre cas, le spectromètre est équipé d'un réseau 1800 traits blasé à 500nm et possède une focale de 800 mm. On estime la résolution spectrale à 0.35 cm^{-1} [20,21].

e) Détecteur

Le détecteur utilisé est de type CCD (« Charge Coupled Devices ») à base de silicium et possédant un faible niveau de bruit à basse température (refroidissement par Pelletier). Il fonctionne dans la gamme 200-1100 nm.

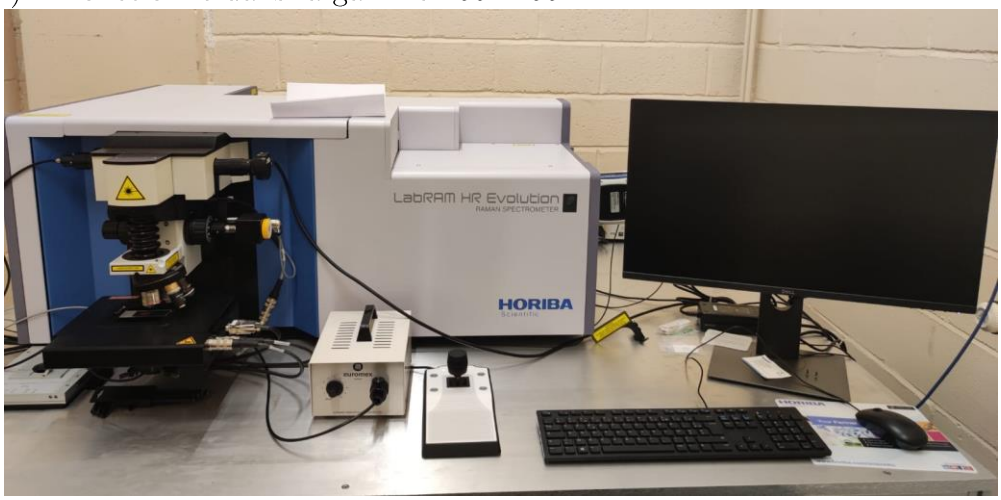


Figure 2.10 : *Spectromètre Raman Labram HR Evolution.*

2.4.1.3 Spectroscopie Raman et Photoluminescence dans le diamant

a) Pics Raman

L'analyse de la spectroscopie Raman sur le diamant conduit à l'apparition d'un pic diamant autour de 1332,5 cm^{-1} (le pic le plus intense) qui est dû à un photon unique à triple dégénérescence dans la région du centre optique.

Position (cm^{-1})	Origine
1150	Trans-poly acétylène.
1332	Premier ordre du diamant
1350	***Bande D*** : présence du graphite
1480	Trans-poly acétylène
1500	***Bande I*** : présence de carbone amorphe justifiant la mauvaise qualité des films.
1570	***Bande G***: présence de graphite
2459	Second ordre du Raman

Tableau 2.1 : *Principaux pics et bandes Raman observés dans un film de diamant.*

Lorsque les films sont d'excellente qualité, le deuxième, voir le troisième ordre du pic peuvent être observés.
En outre, plus la largeur à mi-hauteur de ce pic est faible, meilleure est la qualité cristalline [22]. Elle est de l'ordre de 1,5 cm^{-1} pour les monocristaux naturels ou CVD de qualité exceptionnelle [23,24]. Il est également possible d'obtenir des informations sur les contraintes mécaniques à partir du décalage de ce pic par rapport à sa position théorique. Un décalage du pic Raman d'environ 1,9 cm^{-1} indique une contrainte de 1 GPa [25]. D'autres composantes Raman peuvent être observées sur les spectres réalisés sur des films de diamant. Elles sont attribuées à des défauts ou à des phases non diamantaires. Le tableau suivant résume les principales contributions observées sur les spectres Raman du diamant.

b) Luminescences dans le diamant

En dehors des phénomènes de diffusion Raman, le diamant possède un grand nombre de défauts qui conduisent pour certains, lorsqu'ils sont excités par une source laser, à l'émission de photons à une longueur d'onde bien déterminée. Ces défauts produisent un ensemble de contributions sur le spectre de luminescence pouvant être observées dans le domaine du visible.

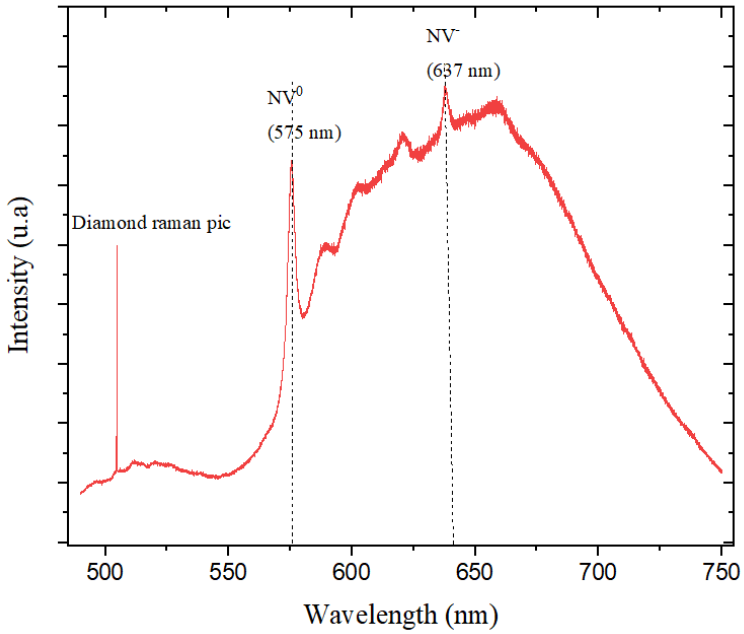


Figure 2.11 : *Illustration d'un spectre de PL obtenu avec une longueur d'onde d'excitation de 473 nm (bleu).*

Les positions en longueur d'onde de ces dernières donnent de nombreuses informations sur le type d'impuretés dans le matériau à l'instar des défauts colorés type

azote-lacune (NV^0 et NV^-) dans le diamant dont les luminescences caractéristiques sont présentées sur la *Figure 2.11*.
A titre d'exemple, des longueurs d'onde de luminescences caractéristiques de différents défauts présents dans les diamants HPHT et/ou CVD sont donnés dans le *Tableau 2.2*.

Position (nm)	Origine
496,2	***Centre H4*** : défaut présent dans les diamants de type IaB après irradiation.
496,7	***Centre S3*** : défaut lié au nickel et à l'azote. Il est plutôt intense pour les diamants HPHT.
503,2	***Centre H3*** : généralement contenus dans les diamants naturels. Peu probable pour HPHT et CVD. Souvent créé après irradiation et recuit. Implique des agrégats d'azote de type A et des lacunes,
503,4	***Centre 3H*** : défaut présent dans des diamants ayant subi une irradiation. Implique probablement de l'azote.
575,5	***Centre NV^0*** : azote-lacune dans son état neutre présent dans tous types de diamants même faiblement azotés.
637	***Centre NV^-*** : azote-lacune chargé négativement. Présent dans tous types de diamant contenant de l'azote.
737,5	***Centre Si-V*** : fréquemment présent dans les diamants CVD.
744,4 et 740,9	***Centre GR1*** : défaut ponctuel. Présent pour tous types de diamants irradiés par des électrons ou ions de haute énergie et généralement liés aux lacunes.

Tableau 2.2 : *Principaux centres luminescents présents dans un film diamant dans la gamme de longueurs d'ondes entre 490 et 750 nm [26].*

2.4.2 Microscope confocal à balayage laser (Keyence)

2.4.2.1 Principe

Un microscope confocal est un microscope optique qui a la propriété de produire des images avec une très faible profondeur de champ, appelée "coupe optique". En positionnant le plan focal de l'objectif à différentes hauteurs de l'échantillon, il est possible de réaliser un ensemble d'images à partir desquelles on obtient une représentation tridimensionnelle de l'objet.
Cet appareil utilise une diode laser comme source lumineuse, ce qui explique pourquoi on parle de microscope confocal laser (CLSM : « Confocal Laser-Scanning Microscope »). Le principal objectif du laser est de fournir une lumière monochromatique plus facile à contrôler, même si une lumière blanche est également disponible pour l'éclairage de base de l'échantillon. Les principaux composants du CLSM sont illustrés à la *Figure 2.12*. La surface de l'échantillon est balayée dans les directions XY par un faisceau laser. L'objectif est ensuite déplacé dans la direction Z et

le balayage de l'échantillon est répété jusqu'à ce que toute l'échelle de profondeur souhaitée soit couverte. Ainsi, seuls les photons provenant du plan focal passent par le trou confocal et participent à la formation de l'image. En faisant varier ce plan en profondeur, on peut obtenir une succession de plusieurs coupes donnant une image claire et précise dans les trois dimensions de l'objet.

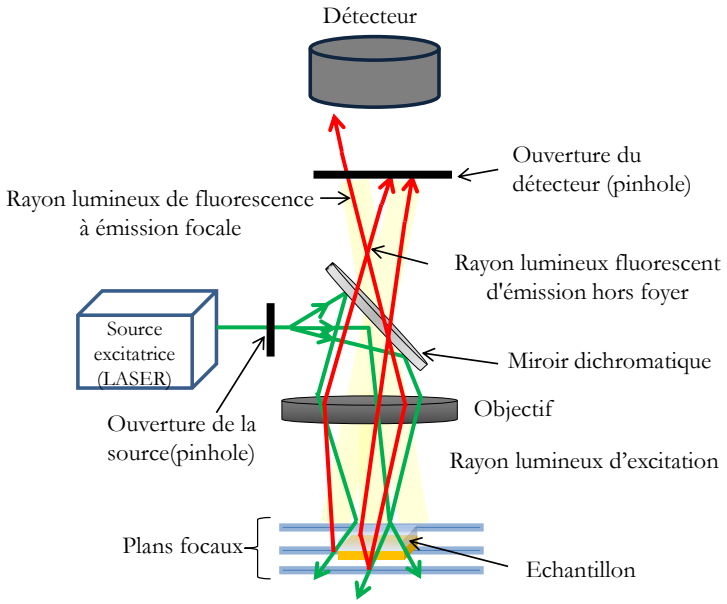


Figure 2.12 : *Schéma simplifié des principaux composants d'un microscope confocal à balayage laser.*

2.4.2.2 Appareillage utilisé

Le LSPM dispose d'un microscope laser confocal CLSM de type VK 9700 fourni par la société Keyence [27] et qui est présenté sur la *Figure 2.13*. Il est constitué d'une source d'excitation qui est une diode laser de longueur d'onde 404 nm. Le laser effectue par la suite un balayage grâce à deux miroirs galvaniques orthogonaux qui sont très rapides (entre 200 Hz et 2kHz) qui balayent en X et en Y. Quant à la position de l'image dans la profondeur de l'échantillon, elle est obtenue en déplaçant en Z l'objectif à l'aide d'un quartz piézoélectrique par pas successifs de 200-300 nm.

Le système est également équipé d'une platine motorisée. Il est ainsi possible de réaliser des cartographies des échantillons de diamant en 3D et de visualiser de manière précise la morphologie, voire la rugosité de surface. C'est donc une technique de routine très pertinente pour analyser les résultats de la croissance.

a) b)

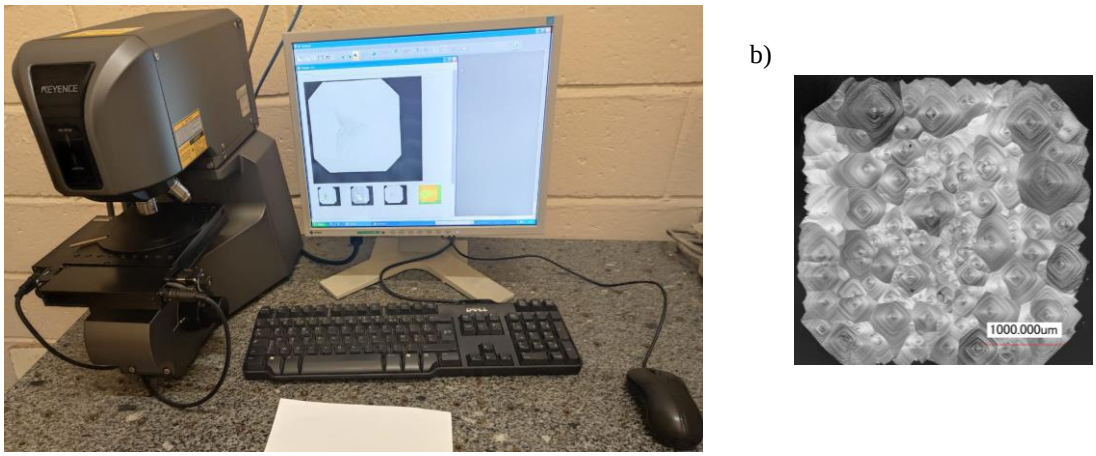


Figure 2.13 : a) *Image du microscope confocal à balayage laser (Keyence) et* ***b)*** *une illustration d'image d'un diamant synthétique CVD dopé à l'azote obtenue avec ce système.*

2.4.3 Diamond view

L'instrument DiamondView de la compagnie DTC (Diamond Trading Compagny) permet l'imagerie en temps réel de la fluorescence des diamants notamment pour la joaillerie. Lors de l'excitation UV de l'échantillon, un filtre ne laisse passer que les longueurs d'onde inférieures à 230 nm, c'est à dire les photons dont l'énergie est au moins égale à la bande interdite du diamant. Sous cette énergie d'excitation, les défauts luminescents présents dans le matériau peuvent émettre des photons qui seront collectés par une caméra CCD. Il est possible de déplacer et orienter l'échantillon sous cet éclairage UV permettant ainsi de visualiser la localisation de la PL dans l'échantillon. Cet appareil est très pertinent pour observer la présence de zone dopées avec des centres NV (fluorescence rouge/orange) ou la présence de contraintes, de défauts cristallins qui peuvent conduire à une fluorescence bleue. Le dispositif présent au LSPM est présenté dans la *Figure 2.14*.

a) b)

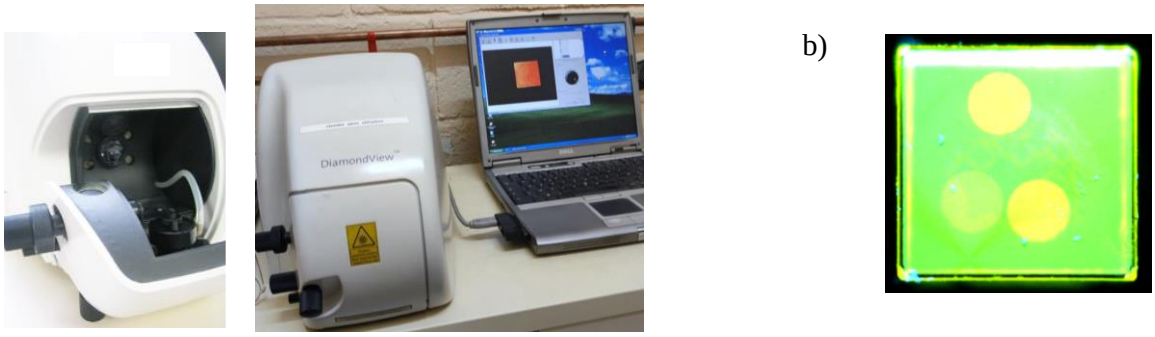


Figure 2.14 : a) *Schéma du dispositif d'acquisition d'images de photoluminescence illuminé sous UV profond appelé Diamond View™.* ***b)*** *Illustration d'une figure de fluorescence d'un diamant synthétique CVD fait sur un substrat HPHT et implanté à différentes profondeurs avec des ions N_2^+(tâches circulaires jaunes).*

2.4.4 Spectroscopie d'absorption UV-visible (UV-Vis)

La spectroscopie UV-Vis donne un accès quantitatif à la concentration des espèces absorbantes dans ce domaine spectral. Cette méthode spectroscopique présente l'avantage d'être non destructive et rapide.

2.4.4.1 Principe

Par essence, la spectroscopie V-Vis est liée à l'interaction entre la lumière et la matière,. Lorsque la lumière est absorbée, il en résulte une augmentation de la quantité d'énergie dans les molécules ou les atomes en raison notamment de l'excitation des électrons vers un état d'énergie supérieure, en général dans le domaine de l'UV. Mais d'autres absorptions 'du rayonnement peuvent se produire conduisant à l'apparition d'un spectre caractéristique en raison de la présence de défauts, d'impuretés ou de centres colorés. Il est possible de déterminer leur concentration à partir de valeur absolue de l'absorbance.

Un spectrophotomètre UV-Vis est constitué de différents composants représentés dans la *Figure 2.15* et décrit dans les paragraphes suivants.

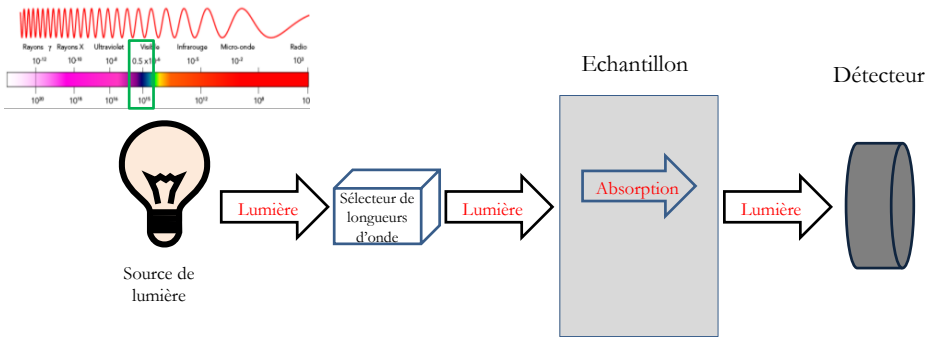


Figure 2.15 : *Schéma simplifié des principaux composants d'un spectrophotomètre infrarouge UV-Vis.*

2.4.4.2 Appareillage utilisé Cary 6000i (IRCP)

Il est essentiel que la source d'éclairement utilisée produise de la lumière sur une large plage de longueurs d'onde. Les lampes les plus utilisées sont des lampes tungstène-halogènes qui permettent de couvrir le spectre depuis l'UV jusqu'au proche IR.

Le spectrophotomètre Cary 6000i UV-Vis-NIR a été conçu pour offrir des performances photométriques dans l'infrarouge à ondes courtes (SWIR) de 800 à 1800 nm ainsi que dans l'UV-visible de 175 à 800 nm.

a) Réseau de diffraction

Le réseau de diffraction NIR du spectrophotomètre Cary 6000i UV-Vis-NIR de 600 lignes par mètre, éclairé à 1000 nm, concentre la dispersion optique dans la région 800-1800 nm, éliminant les photons gaspillés qui tomberaient autrement au-delà de la portée du détecteur.

b) Détecteur

Le détecteur est utilisé pour transformer la lumière en un signal lisible électroniquement une fois que celle-ci a traversé l'échantillon. Celui utilisé ici est un détecteur InGaAs (Indium Gallium Arsenide) à bande étroite exploitée de manière optimale en privilégiant le débit optique du spectrophotomètre dans la région SWIR. Ainsi, sera tracé le rapport entre l'intensité du faisceau incident et celui du faisceau détecté.

c) logiciel Cary WinUV

L'utilisation de ce logiciel avec le Cary 6000i facilite la réalisation d'analyses puissantes et le contrôle des accessoires optionnels.

2.4.4.3 Absorption UV-visible du diamant

Les diamants synthétiques ont fait l'objet de nombreuses études et l'identification des bandes d'absorption permet de fournir des informations sur leur qualité cristalline. La *Figure 2.16(a)* illustre un spectre d'absorption réalisé à température ambiante sur un monocristal de diamant CVD obtenu avec un ajout de 500 ppm de N_2O dans la phase gazeuse. Différents pics à 270 et 637 nm, caractéristiques de la présence d'impuretés d'azote correspondant respectivement à l'azote substitutionnel (N_s^0) et aux centres azote-lacune chargés négativement (NV^-), sont détectés, montrant l'efficacité de la méthode pour identifier des défauts dans un film de diamant monocristallin.

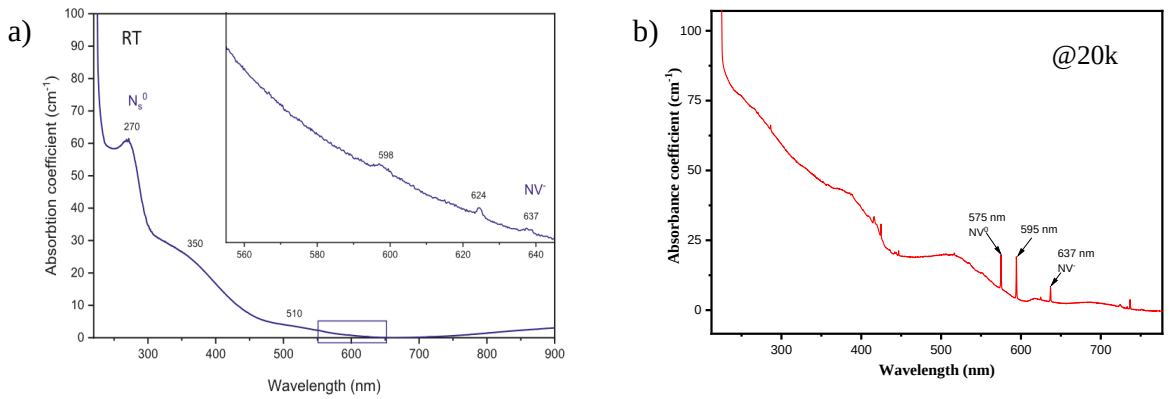


Figure 2.16 : *Spectres UV-visible à (a) température ambiante et à (b) 20K d'un diamant CVD réalisé avec un ajout de 500 [28] et 100 [29] ppm respectivement de N_2O dans la phase gazeuse.*

En travaillant à basse température, il est possible d'améliorer la sensibilité de détection.

L'Absorbance sera alors déterminée par la loi de Beer-Lambert. Elle stipule que la concentration est proportionnelle à son absorbance. Elle établit ainsi une relation linéaire entre ces deux dernières par la formule suivante :

$$A = \xi \times C \times l$$

Où A est l'absorbance de l'échantillon (sans unité), ξ le coefficient d'absorption molaire (en $L.mol^{-1}.cm-1$) qui représente la capacité d'absorption des centres par unité de concentration, C (en $mol.L^{-1}$) est la concentration ou densité des centres et l le trajet optique parcouru (en cm).

Cette relation permet d'estimer la concentration ou la densité des centres à partir de mesures d'absorbance. En intégrant donc les aires sous les pics d'absorption NV^0 et NV^- nous avons ainsi estimé leur concentration en utilisant les constantes d'étalonnage données dans la littérature [30].

2.4.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

En complément de la spectroscopie UV-Vis, nous avons également caractérisé nos échantillons par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier appelée communément FTIR.

2.4.5.1 Principe

Cette technique est basée sur l'interaction entre la matière et un rayonnement infrarouge. Selon son énergie, on peut avoir différents types de vibrations :

- Une vibration symétrique ;
- Une vibration antisymétrique ;
- Une vibration de déformation.

L'énergie absorbée est consommée et manque donc au faisceau originel (*Figure 2.17(a)*).

La lumière provenant de la source infrarouge est dirigée vers une séparatrice semi-transparente sensible à l'infrarouge qui divise le faisceau en deux (grâce à l'interféromètre de Michelson : *Figure 2.17(b)*): l'un est réfléchi vers un miroir fixe, tandis que l'autre est transmis vers un miroir mobile introduisant une différence de trajet variable δ. Les deux faisceaux sont ensuite recombinés sur la séparatrice. Lors de cette recombinaison, la différence de phase résultante provoque une interférence constructive ou destructive en fonction de la différence de longueur de trajet.

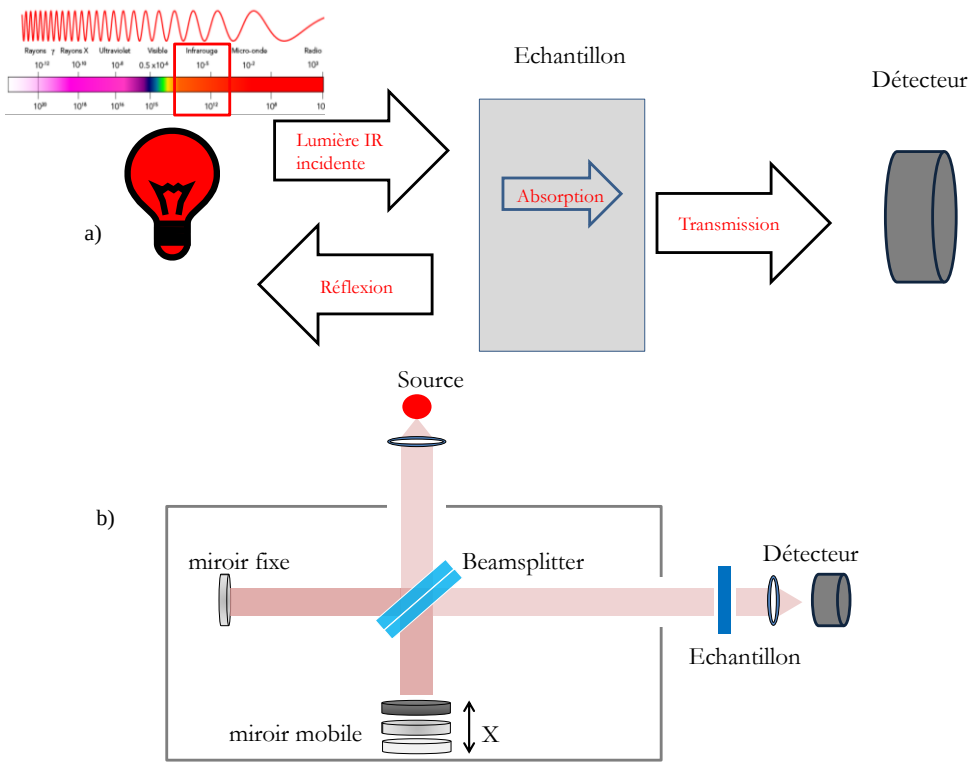


Figure 2.17 : *(a)Schéma simplifié des principaux composants d'un spectrophotomètre infrarouge. (b) Interféromètre de Michelson*

2.4.5.2 Absorption infrarouge du diamant

Les vibrations carbone-carbone n'engendrant pas de moment dipolaire, elles ne permettent pas à un cristal pur d'absorber des rayonnements IR dans la région à un-phonon (<1332 cm^{-1}).

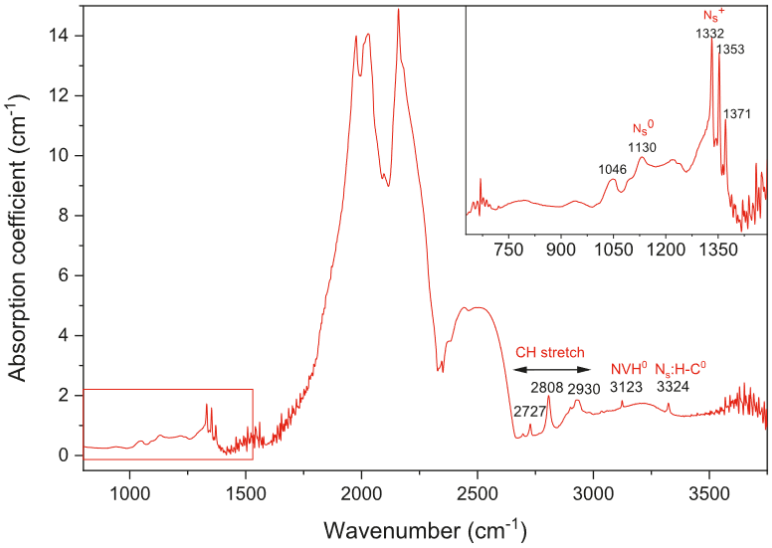


Figure 2.18 : *Spectre infrarouge typique d'un diamant CVD obtenu avec ajout de N_2O dans la phase gazeuse [28].*

L'absorption intrinsèque d'un échantillon de diamant considéré comme parfait ne sera donc observée que dans la zone à deux et trois-phonons s'étendant de la simple à la triple fréquence Raman (1332-4000 cm^{-1}).

Sur le spectre de la fig. 2.16, les bandes larges entre 1500 et 2500 sont donc dues aux vibrations des atomes de carbone dans le réseau du diamant, tandis que les lignes fines à faibles nombre d'onde sont dues aux vibrations des impuretés ou des défauts dans le réseau, notamment celles d'azote. A plus grand nombre d'onde, des lignes fines sont plutôt liées à des absorptoin provenant de la présence d'hydrogène. Pour cette étude, notre attention s'est portée sur ces impuretés dont certaines absorptions sont recensées dans le *Tableau 2.3* ci-dessous.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Défaut correspondant
1130	$\mathbf{N_S^0}$: Azote substitutionnel [31]
1150 et 1282	$\mathbf{N_B}$: Agrégats d'azote de type B
1282	$\mathbf{N_A}$: Agrégats d'azote de type A
1332	$\mathbf{N_S^+}$: Azote substitutionnel ionisé [31]
3123	**NVH^0 :** Défaut paramagnétique [28]
3324	**N_s : H-C^0 :** Azote substitutionnel associé à un atome d'hydrogène [31]

Tableau 2.3 : *Principaux défauts observés dans les films de diamants contenant de l'azote entre 1332 et 4000 cm^{-1}.*

2.4.6 Résonance magnétique à détection optique

2.4.6.1 Principe

La spectroscopie à résonance magnétique détectée optiquement (désignée communément par l'acronyme anglais ODMR) est basée sur les transitions optiques dépendantes du spin du centre NV^- (Nitrogen-Vacancy, spin 1). Celui-ci peut être polarisé optiquement dans un état donné (|0>) à température ambiante alors que cet état peut être lu également optiquement voire manipulé par l'utilisation de fréquences micro-ondes en résonance [32,33].

De manière plus détaillées, considérons la structure simplifiée des niveaux d'énergie du centres NV^- consistant en un état fondamental triplet de spin, un état excité triplet de spin et deux états singulets présentés dans la *Figure 2.19*. Ils peuvent passer de l'état fondamental à l'état excité sous l'effet d'une excitation optique non résonante (généralement grâce à un laser à 532 nm). Le centre peut ensuite retourner à l'état fondamental selon deux modes : une transition radiative, c'est-à-dire à travers l'émission d'un photon à 637 nm (ZPL) (ou à une longueur d'onde plus grande dans la

bande latérale des phonons) ou, alternativement, une transition non radiative à travers les états singulets mentionnés précédemment par un croisement intersystème (ISC : Intersystem Crossing) et l'émission d'un photon dans l'IR et de phonons. Un retour à l'état fondamental par cette dernière voie aboutira préférentiellement à l'état $m_s = 0$. Ainsi le pompage optique de ce système conduit à une initialisation du spin électronique à l'état 0. L'association d'une énergie micro-ondes à une fréquence f = 2,87 GHz modifie l'état du spin qui passe de l'état 0 à l'état dégénéré $m_s = \pm 1$ conduisant à une augmentation des transitions non-radiatives et à une diminution de la fluorescence de l'échantillon. Autrement dit, lorsque les micro-ondes sont activées et que la fréquence est résonante avec l'écart d'énergie entre les sous-niveaux de spin fondamentaux ms = 0 et ms = ±1, les micro-ondes pompent une partie de la population dans l'état ms = ±1, ce qui entraîne un changement dans la photoluminescence émise. De même lorsque les micro-ondes ne sont pas résonantes avec la transition de spin, il n'y a pas d'effet significatif sur la luminescence.
L'application d'un champ magnétique lève la dégénérescence du spin, provoquant un dédoublement par effet Zeeman de l'état dégénéré $m_s = \pm 1$ dans les états $m_s = -1$ et $m_s = +1$ (la différence entre ces deux niveaux est proportionnelle au champ magnétique externe appliqué).

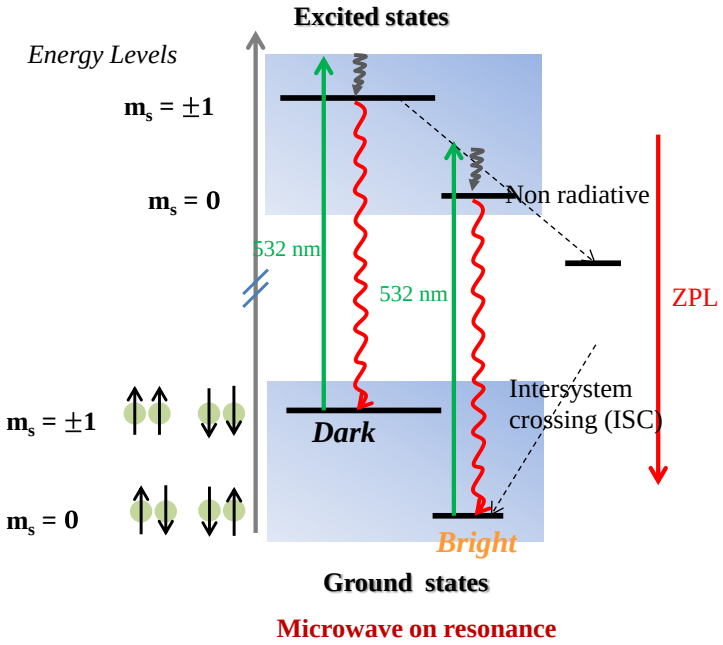


Figure 2.19 : *Structure fine du centre NV⁻ en présence d'un champ micro-onde.*

2.4.6.2 Appareillage utilisé

Le banc de mesure présent à l'IRCP (*Figure 2.21*) dont la configuration de base est celle des expériences ODMR. Il comprend un échantillon placé dans un champ magnétique, un laser utilisé pour exciter optiquement l'échantillon et un générateur

microonde accordable connecté à une antenne et un dispositif de collection et d'analyse de la fluorescence émise.
Le signal ODMR est obtenu en mesurant l'intensité de la lumière qui est absorbée ou émise par l'échantillon en fonction de la fréquence microonde appliquée pour un champ magnétique donné comme l'illustre la *Figure 2.20*.

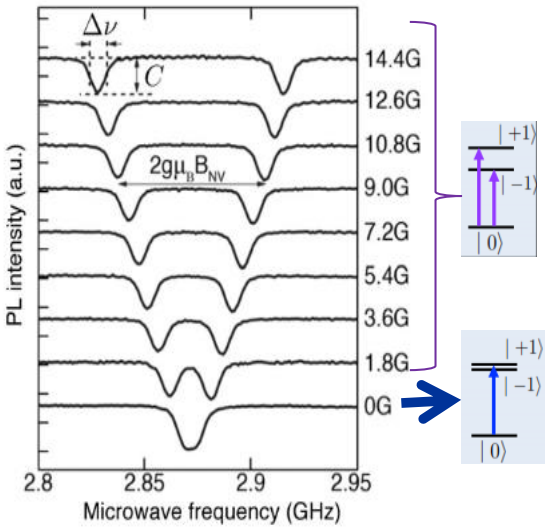


Figure 2.20 : *Spectre de résonance magnétique détecté optiquement d'un ensemble de centres NV [34].*

Les mesures ODMR qui sont réalisées durant cette étude s'obtiennent à l'aide d'une configuration de microscopie confocale permettent d'accéder aux propriétés de spin et mesurer les temps de cohérence des différents échantillons. Pour cela, un objectif à grande ouverture numérique (NA = 0,95) est utilisé pour focaliser le laser d'excitation (532 nm) sur l'échantillon et collecter la luminescence photoluminescente (PL) des centres NV-. Le signal PL obtenu est filtré spatialement à l'aide d'un diaphragme de 50 µm de diamètre et enregistré par un détecteur à comptage de photons unique (Laser Components COUNT-10C) (*Figure 2.21*).
Un champ micro-ondes à fréquence variable est créé à l'aide d'un fil de 100 µm de diamètre placé près de la surface de l'échantillon. Un aimant permanent est utilisé pour lever la dégénérescence des sous-niveaux de spin ms = ±1 et séparer complètement les lignes correspondant aux différentes orientations NV (par effet Zeeman). Les spectres obtenus présentent ainsi des minimums à chaque transition de spins électronique permettant d'estimer l'effet Zeeman et déterminer la valeur et l'orientation du champ magnétique dans lequel baigne le centre NV.
L'échantillon est donc positionné sur une platine motorisée par un piezzo-électrique qui permet d'acquérir des cartographies avec une résolution nanométrique sur des plages d'une centaine µm. Ainsi, les spectres ODMR qui sont obtenus en enregistrant la PL tout en balayant les fréquences micro-ondes : une diminution de l'intensité de la PL

correspond à une résonance entre la fréquence du champ micro-ondes et la transition entre l'état ms = 0 et l'un des états ms = ±1 (c'est-à-dire la résonance de spin électronique ESR).

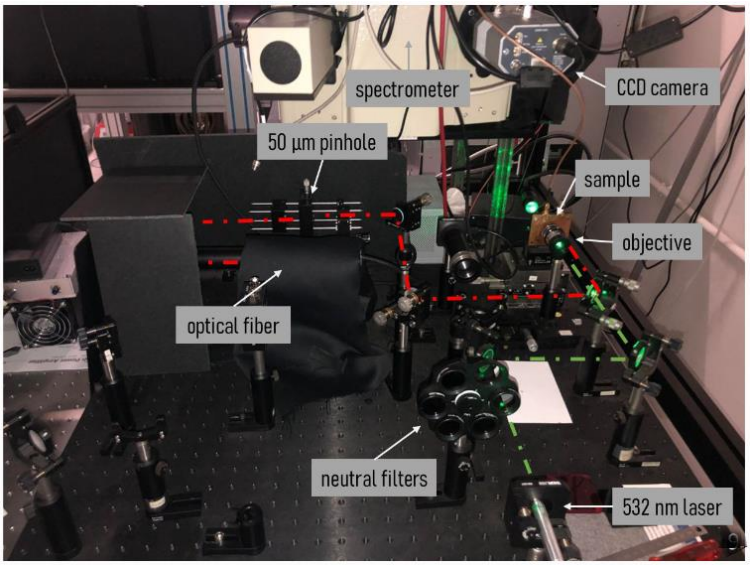


Figure 2.21 : *Schéma du système de résonance magnétique à détection optique utilisé dans le cadre de cette thèse et qui a été développé à l'IRCP-Chimie Paristech.*

2.4.7 Spectrométrie photo électronique (XPS)

2.4.7.1 Principe

Examiner la composition physique et chimique de la surface du diamant revêt une importance capitale en raison de son influence décisive sur la courbure des bandes d'énergie en surface. À cette fin, une technique largement utilisée est la spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS) [35]. Les photons de rayons X ($E_{x\text{-ray}} = h\nu$) ionisent les atomes du matériau cible, provoquant l'éjection d'électrons de différentes couches électroniques par l'effet photoélectrique (par exemple, l'absorption d'un photon de rayons X avec une énergie suffisante pour surmonter l'énergie de liaison électronique). Il est crucial que le $E_{x\text{-ray}}$ soit d'une énergie suffisante pour ioniser efficacement les atomes de la majorité des éléments du tableau périodique. Une représentation schématique de ce processus est présentée dans la *Figure 2.22* pour le cas de l'émission d'électrons à partir de la couche électronique 1s. En XPS, la quantité mesurée expérimentalement est l'énergie cinétique (E_c) des électrons de cœur éjectés. Cette valeur dépend directement de $E_{x\text{-ray}}$ et ne constitue donc pas une propriété intrinsèque du matériau analysé. Par conséquent, l'énergie de liaison électronique (E_{Li}) est le paramètre d'intérêt qui définit de manière indiscutable l'environnement chimique des atomes dans le matériau cible. Ces grandeurs sont liées par :

$$E_{Li} = h\nu - E_c - W_f$$

Où Wf représente la fonction de travail du spectromètre (par exemple, du détecteur). Cette valeur doit être déterminée en calibrant l'appareil expérimental XPS en utilisant des matériaux de référence cibles. De cette manière, les spectres XPS acquis dans différentes configurations à l'aide de différentes sources de rayons X peuvent être comparés directement. Chaque élément chimique possède une structure électronique caractéristique (qui dépend également de l'environnement chimique), ce qui se traduit par des spectres XPS uniques.

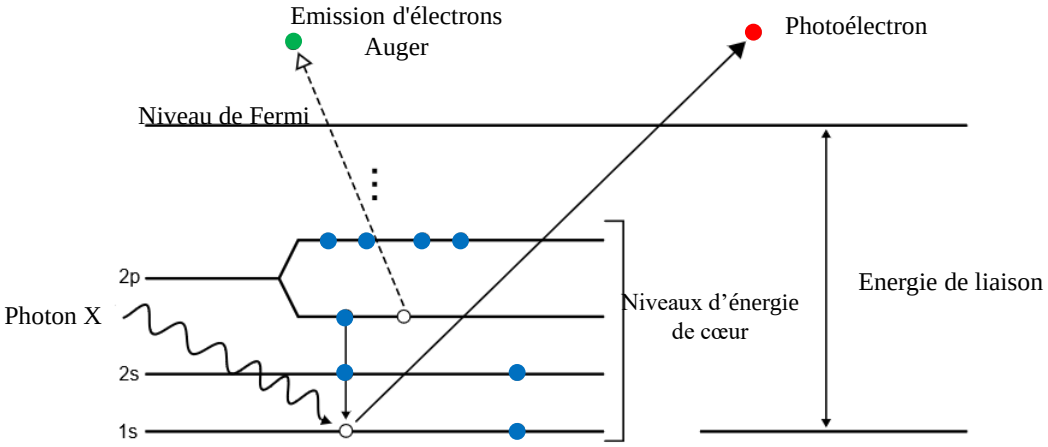


Figure 2.22 *: Représentation schématique du processus d'émission de photoélectrons en XPS.*

2.4.7.2 Appareillage utilisé

L'XPS (Spectroscopie Photoélectronique à Rayons X) est une technique d'analyse de surface non destructive basée sur l'effet photoélectrique. Elle implique la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons émis par les atomes sous l'irradiation de photons X monochromatiques, ce qui permet d'obtenir des informations sur leur énergie de liaison, caractéristique des atomes émetteurs et de leurs liaisons avec les atomes environnants. Le traitement des données permet d'identifier la nature des atomes en surface (à l'exception de H et He), de déterminer leurs liaisons grâce au déplacement chimique, et d'évaluer leur concentration, fournissant ainsi la composition chimique de la surface d'un échantillon solide. La profondeur d'analyse, qui dépend du libre parcours moyen des photoélectrons dans le matériau, se situe généralement entre 1 et 12 nm. Les mesures XPS utilisées au cours de cette thèse ont été faites au laboratoire ITODYS. Ce système possède une source de Rayons X (KαAl, 1486,6 eV) avec double monochromateur. Le diamètre de la source X est variable de 120 à 650 µm (*Figure 2.23*). Il a également un analyseur hémisphérique haute résolution avec lentille magnétique et un double système de compensation de charge (canon électrons lents et Argon). Le décapage ionique est réalisé avec un canon à ions Argon monoatomique et le traitement de données est fait avec le logiciel *Avantage*.

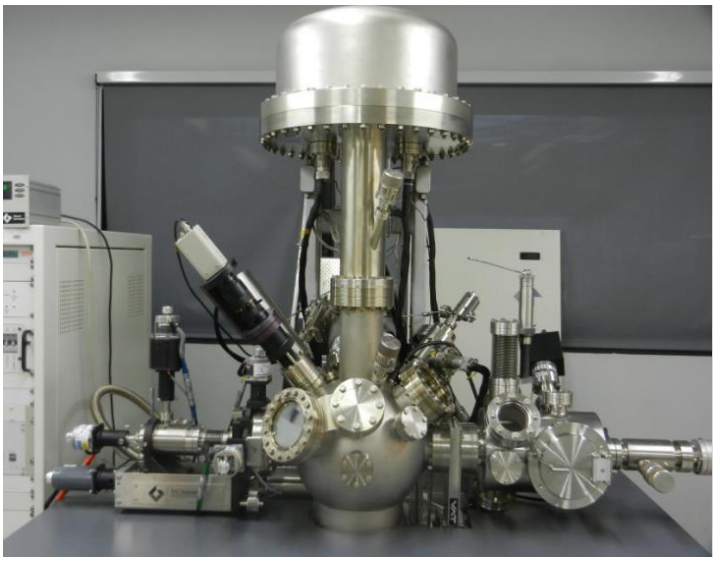


Figure 2.23 *: Système d'analyse XPS haute résolution (Laboratoire ITODYS).*

2.4.7.3 Spectre XPS

L'analyse du niveau de cœur C1s à 285 eV donne de nombreuses informations sur la composition chimique de la surface et notamment sur les groupes et fonctionnalités qui la constituent. L'asymétrie observée dans le pic vers des énergies de liaison plus élevées est liée aux groupes fonctionnels de surface (*Figure 2.24*). Un bon nombre de groupes a été repertorié dans le *Tableau 2.4*.

Energie (eV)	Fonctionnalités
285 ± 0,1	**C-C et C-H :** Carbone Sp^3
285,9 ± 0,1	**C-N** : amines
286,6 ± 0,2	**C-O** : hydroxyle
284,3 ± 0,2	**C-Si**
284,5 ± 0,1	**C=C :** Carbone Sp^2
288,0 ± 0,2	**C=O :** Quinone
289,3 ± 0,3	**O–C=O** : Carbonée carboxylique
291,2 ± 0,2	transition π–π*

Tableau 2.4 *: Groupes et fonctionnalités associés au niveau d'énergie atomique de cœur C1s [36–38].*

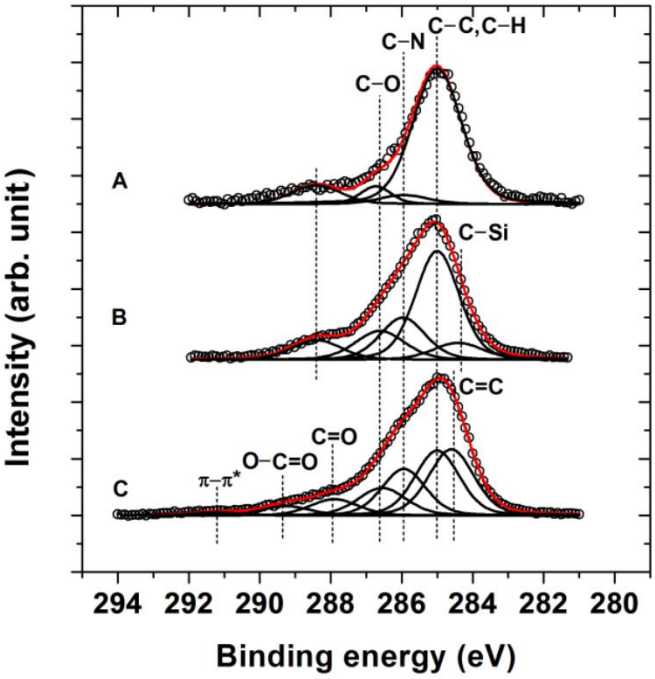


Figure 2.24 *: Exemple de spectre XPS haute résolution du niveau atomique de cœur C1s [39].*

Conclusion

Cette partie a eu pour but de présenter les méthodes de croissance et caractérisation des films diamant CVD monocristallins utilisés lors de cette thèse. Nous avons ainsi, dans un premier temps, décrit de manière détaillée le réacteur à cavité métallique qui a permis leur élaboration. Ce réacteur, historique, était présent lors de mon arrivée au laboratoire et j'ai eu l'occasion de mettre en œuvre l'optimisation du dopage par des ensembles de centres NV au moyen de celui-ci. Par ailleurs un système d'implantation ionique d'azote a été entièrement mis au point et optimisé au cours de ma thèse et constitue aujourd'hui un équipement important pour la réalisation d'échantillons dopés en azote en proximité de la surface.

Les différentes techniques de caractérisation présentes soit au LSPM, soit à l'IRCP, ont ensuite été décrites de manière à montrer leur pertinence pour la caractérisation de nos films. Comme on a pu le voir, ces techniques sont d'une grande complexité mais en général non destructives. Pour mener à bien ces mesures, il est nécessaire d'utiliser des équipements ou appareillages performants, voire spécialement adaptés au cas du diamant (c'est le cas par exemple pour le DV, l'implantation etc.). Elles apportent des informations complémentaires sur la nature des impuretés et défauts présents dans les films minces réalisées.

Bibliographie

[1] R.J. Rodríguez, A. Medrano, M. Rico, R. Sánchez, R. Martínez, J.A. García, Niche sectors for economically competitive ion implantation treatments, Surface and Coatings Technology. 158–159 (2002) 48–53. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00211-6.

[2] R.W. Balluffi, J.M. Bkakely, Special aspects of diffusion in thin films, Thin Solid Films. 25 (1975) 363–392. https://doi.org/10.1016/0040-6090(75)90056-5.

[3] N.E.W. Hartley, Friction and wear of ion-implanted metals—A review, Thin Solid Films. 64 (1979) 177–190. https://doi.org/10.1016/0040-6090(79)90508-X.

[4] J.S. Williams, Materials modification with ion beams, Rep. Prog. Phys. 49 (1986) 491–587. https://doi.org/10.1088/0034-4885/49/5/001.

[5] P. Sioshansi, Ion beam modification of materials for industry, Thin Solid Films. 118 (1984) 61–72. https://doi.org/10.1016/0040-6090(84)90106-8.

[6] V.S. Vavilov, Ion implantation into diamond, Radiation Effects. 37 (1978) 229–236.

[7] Z. Yu, J. Deng, J. He, Y. Huo, Y. Wu, X. Wang, G. Lui, Mutation breeding by ion implantation, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 59–60 (1991) 705–708. https://doi.org/10.1016/0168-583X(91)95307-Y.

[8] A. Anders, Metal plasma immersion ion implantation and deposition: a review, Surface and Coatings Technology. 93 (1997) 158–167. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00037-6.

[9] N.W. Cheung, Plasma immersion ion implantation for semiconductor processing, Materials Chemistry and Physics. (1996).

[10] S. Mändl, B. Rauschenbach, Improving the biocompatibility of medical implants with plasma immersion ion implantation, Surface and Coatings Technology. 156 (2002) 276–283. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00085-3.

[11] J.V. Mantese, I.G. Brown, N.W. Cheung, G.A. Collins, Plasma-Immersion Ion Implantation, MRS Bull. 21 (1996) 52–56. https://doi.org/10.1557/S0883769400035727.

[12] R. Geller, B. Jacquot, M. Pontonnier, Status of the multiply charged heavy-ion source MINIMAFIOS, Review of Scientific Instruments. 56 (1985) 1505–1510. https://doi.org/10.1063/1.1138145.

[13] D.C. Faircloth, Particle Sources, Proceedings of the CERN. https://cas.web.cern.ch/previous-schools

[14] C.L. Lee, E. Gu, M.D. Dawson, I. Friel, G.A. Scarsbrook, Etching and micro-optics fabrication in diamond using chlorine-based inductively-coupled plasma, Diamond and Related Materials. 17 (2008) 1292–1296. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.01.011.

[15] H.W. Choi, E. Gu, C. Liu, C. Griffin, J.M. Girkin, I.M. Watson, M.D. Dawson, Fabrication of natural diamond microlenses by plasma etching, J. Vac. Sci. Technol. B. 23 (2005) 130. https://doi.org/10.1116/1.1843826.

[16] C. Lee, M.A. Lieberman, Global model of Ar, O2, Cl2, and Ar/O2 high-density plasma discharges, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 13 (1995) 368–380. https://doi.org/10.1116/1.579366.

[17] C.V. Raman, K.S. Krishnan, A new type of secondary radiation, Nature. 121 (1928) 501–502.

[18] Andrea Carlo Ferrari, John Roberston, Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond, (n.d.). http://rsta.royalsocietypublishing.org/.

[19] E. Smith, G. Dent, Modern Raman spectroscopy: a practical approach, John Wiley & Sons, 2019.

[20] V. Gold, ed., The IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book, 4th ed., International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, 2019. https://doi.org/10.1351/goldbook.

[21] LabRAM HR Evolution User manual.

[22] S.J. Harris, A.M. Weiner, S. Prawer, K. Nugent, Diamond film quality: Effects of gas phase concentrations on the Raman spectra, Journal of Applied Physics. 80 (1996) 2187–2194. https://doi.org/10.1063/1.363111.

[23] 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) 6175–6188. https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/20/S04.

[24] 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. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.10.043.

[25] L. Bergman, R.J. Nemanich, Raman and photoluminescence analysis of stress state and impurity distribution in diamond thin films, Journal of Applied Physics. 78 (1995) 6709–6719. https://doi.org/10.1063/1.360495.

[26] A.M. Zaitsev, Optical Properties of Diamond, Springer. (2001) 519. https://doi.org/10.1007/978-3-662-04548-0.

[27] https://www.keyence.com/downloads/?mode=ma&q=,K.C.V.-S.U.s.M.K.C.

[28] 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. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.08.048.

[29] M.W.N. Ngambou, C. Pellet-Mary, O. Brinza, A. Antonino, G. Hetet, A. Tallaire, F. Bénédic, J. Achard, Improving NV centre density during diamond growth by

CVD process using N2O gas, Diamond and Related Materials. 123 (2022) 108884. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.108884.

[30] H. Hewitt, Colour centres on demand in diamond, University of Warwick. (2015) 250. http://webcat.warwick.ac.uk/record=b2870881~S1.

[31] S. Liggins, Identification of point defects in treated single crystal diamond, (n.d.).

[32] D. Carbonera, Optically detected magnetic resonance (ODMR) of photoexcited triplet states, Photosynth Res. 102 (2009) 403–414. https://doi.org/10.1007/s11120-009-9407-5.

[33] W.M. Chen, Optically detected magnetic resonance of defects in semiconductors, Springer US, (2003) 601--625. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-5166-6_15.

[34] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. von Borczyskowski, Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers, Science, New Series. 276 (1997) 2012–2014.

[35] J.F. Watts, J. Wolstenholme, An introduction to surface analysis by XPS and AES, Second edition, Wiley, Hoboken, 2019.

[36] R.G. Acres, A.V. Ellis, J. Alvino, C.E. Lenahan, D.A. Khodakov, G.F. Metha, G.G. Andersson, Molecular Structure of 3-Aminopropyltriethoxysilane Layers Formed on Silanol-Terminated Silicon Surfaces, J. Phys. Chem. C. 116 (2012) 6289–6297. https://doi.org/10.1021/jp212056s.

[37] M. Xiao, W. Chen, W. Li, J. Zhao, Y. Hong, Y. Nishiyama, T. Miyoshi, M.D. Shawkey, A. Dhinojwala, Elucidation of the hierarchical structure of natural eumelanins, J. R. Soc. Interface. 15 (2018) 20180045. https://doi.org/10.1098/rsif.2018.0045.

[38] O. Pop-Georgievski, N. Neykova, V. Proks, J. Houdkova, E. Ukraintsev, J. Zemek, A. Kromka, F. Rypaček, Polydopamine-modified nanocrystalline diamond thin films as a platform for bio-sensing applications, Thin Solid Films. 543 (2013) 180–186. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.11.128.

[39] O. Pop-Georgievski, D. Kubies, J. Zemek, N. Neykova, R. Demianchuk, E.M. Chánová, M. Šlouf, M. Houska, F. Rypáček, Self-assembled anchor layers/polysaccharide coatings on titanium surfaces: a study of functionalization and stability, Beilstein J. Nanotechnol. 6 (2015) 617–631. https://doi.org/10.3762/bjnano.6.63.

3 Synthèse et optimisation des cristaux fortement dopés à l'azote

Sommaire

Introduction **77**

3.1 Conditions expérimentales choisies pour cette étude **77**

3.2 Analyse des échantillons avant irradiation électronique **79**

3.2.1. Effet de la concentration en méthane (%CH_4) 79

3.2.2 Effet de la température de croissance 81

3.3 Analyse des échantillons après irradiation électronique **82**

3.3.1 Irradiation électronique à température ambiante 82

3.3.2 Irradiation électronique à chaud 84

3.3.3 Effet du recuit thermique 86

3.4 Propriétés des centres NV des échantillons irradiés **88**

3.4.1 Propriétés optiques 88

3.4.2 Recuit thermique additionnel 91

3.4.3 Propriétés de spin 92

3.5 Evaluation de la concentration des centres NV **95**

3.6 Incorporation de l'hydrogène dans le diamant **97**

3.6.1 Conditions de croissance 97

3.6.2 Mesures d'hydrogène par ERDA 99

Conclusion **102**

Bibliographie **103**

Introduction

La création de concentrations élevées de centres NV^- dans une couche de diamant de haute qualité cristalline est d'un intérêt primordial pour l'avancée de dispositifs pour les technologies quantiques. De telles couches peuvent être réalisées à l'aide de la croissance CVD. Pour générer des centres NV^- avec d'excellentes propriétés, la méthode la plus directe consiste à utiliser des dopants directement pendant la synthèse du diamant [1–4]. Dans des travaux antérieurs, il a été démontré que le dopage in situ avec du N_2O plutôt que N_2 pendant le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), limite la formation de défauts macroscopiques et améliore la photostabilité des NV [3]. C'est donc cette espèce dopante que j'ai étudiée.

Le présent chapitre se consacre à l'optimisation de la synthèse de monocristaux de diamant CVD épais et ayant une densité élevée de centres NV grâce à un dopage in-situ. Il s'agira de valider qu'il est possible d'obtenir des propriétés favorables pour le domaine du quantique. Je me suis ainsi focalisée sur chacune des étapes essentielles du procédé, notamment le choix des conditions de croissance et d'irradiation électronique ainsi que les caractérisations des films de diamant CVD obtenus.

3.1 Conditions expérimentales choisies pour cette étude

Les substrats qui ont été utilisés sont des diamants monocristallins de type Ib obtenus par HPHT. Ils sont orientés <100> et de dimensions 3x3 mm^2 de côté et 1.5 mm d'épaisseur. Ils sont obtenus auprès de la société japonaise Sumitomo et sont généralement commercialisés en tant qu'outils de coupe. Afin de préparer ces substrats à la croissance épitaxiale d'une couche CVD, divers traitements ont été utilisés. (i) un bain chaud d'eau régale dans les proportions HNO_3:3HCl à une température de 150°C pendant 2h permettant de retirer les contaminations métalliques en surface. (ii) un plasma H_2/O_2 in situ dans le réacteur CVD permettant de graver la surface à des vitesses de l'ordre de quelques µm/h et de retirer ainsi l'endommagement de surface lié au polissage [5].

Choix du dopant azoté

(i) Azote gazeux N_2

L'azote gazeux (N_2) est une molécule diatomique stable, composée de deux atomes d'azote liés par une triple liaison forte. Il est le dopant le plus largement utilisé pour la création de centres NV mais il présente des défauts importants. En raison de son énergie de liaison élevée (945,56 $kJ.mol^{-1}$) dû à sa triple liaison, la dissociation du N_2 nécessite généralement des conditions énergétiques élevées, telles que des températures très importantes ou de fortes densités de puissance de plasma, pour casser les liaisons et produire des atomes d'azote réactifs. De plus, le dopage de l'azote dans le réseau

cristallin dense du diamant n'est pas énergétiquement favorable, ce qui entraîne des efficacités de dopage faibles, de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-3} [6]. Pour atteindre des concentrations de centres NV de l'ordre de 0,1 ppm, plusieurs centaines de ppm (voire % selon les conditions) de N_2 sont généralement nécessaires [2], ce qui conduit à des défauts qui dégradent la morphologie de surface du diamant [7] et limite la quantité et les propriétés des centres NV ainsi incorporés. Enfin il faut noter que seule une faible proportion de l'azote présente dans les films se trouve sous forme de centres NVs, la grande majorité étant en substitution, une partie pouvant également former des complexes NVH.

(ii) Protoxyde d'azote N_2O

Pour palier partiellement les précédents problèmes, un dopant non conventionnel : N_2O (protoxyde d'azote) a été proposé. Il permet d'obtenir des densités de NV élevées avec de bonnes propriétés optiques même lorsque des centaines de ppm de ce gaz sont introduits [8]. Le principal avantage du N_2O est lié à l'énergie de dissociation de la liaison N-O (197,6 $kJ.mol^{-1}$) inférieure à celle de O-O (490,4 $kJ.mol^{-1}$) [1], ce qui facilite la production de radicaux O dans le plasma pour la croissance du diamant CVD et améliore ainsi la qualité cristalline [3]. En outre, d'un point de vue pratique, l'utilisation d'un seul précurseur gazeux pour l'ajout d'azote et d'oxygène facilite la mise en œuvre et le contrôle du processus. Une valeur de 100 ppm de N_2O a été fixée pour cette étude, afin de maintenir de bonnes morphologies tandis que les autres paramètres de croissance, notamment la température et la concentration de méthane ont été variés. .

Afin d'élucider les conditions de croissance CVD qui sont plus favorables à la création de cristaux avec des ensembles NV denses, nous avons donc préparé cinq couches épaisses. Pendant la croissance, la pression totale du gaz et la puissance micro-ondes d'entrée ont été maintenues constantes à 200 mbar et 3000 W, respectivement. Le débit total de gaz injecté dans le réacteur était de 500 sccm. Les seuls paramètres qui ont été modifiés sont la température du substrat et la concentration en méthane qui ont varié de 850°C à 1000°C et de 3 à 7% respectivement, comme on peut le voir dans le *Tableau 3.1.* Les vitesses de croissance y sont également répertoriées.

Echantillons	Température du substrat (°C)	Concentration de méthane (%)	Epaisseur de la couche CVD autosupportée (µm)	Vitesse de croissance (µm/h)
MNOB 04	850	4	270	41
MNOB 09	850	3	321	25
MNOB 03	1000	4	297	38
MNOB 05	1000	3	166	19
MNOB 07	1000	7	340	68

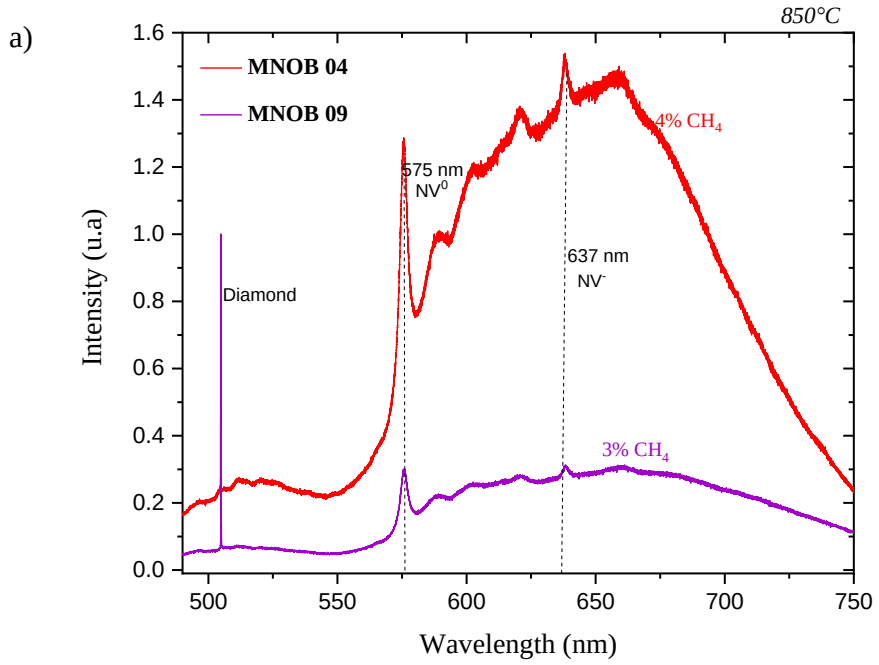
Tableau 3.1 : *Conditions de croissance, épaisseurs obtenues et vitesses de croissance des films synthétisés.*

3.2 Analyse des échantillons avant irradiation électronique

3.2.1. Effet de la concentration en méthane (%CH_4)

Il a déjà été montré dans les thèses de O.Brinza [9] et de A.Tallaire [10] que les vitesses de croissance des films CVD augmentaient avec la teneur en méthane mais également que celle-ci modifiait la qualité et la morphologie de ces films. Dans cette étude, il est question de voir son impact sur l'incorporation d'azote. La *Figure 3.1* montre les spectres de photoluminescence (Raman/PL) réalisés sous excitation laser à 473 nm en mode non-confocal à l'aide d'un spectromètre Raman (*Labram HR 800*). Afin de comparer leur intensité, tous les spectres ont été normalisés par rapport au pic Raman du diamant. Des teneurs en méthane entre 3 et 7% ont été choisies. En effet, pour des valeurs inférieures, les vitesses de croissance deviennent très faibles voire peuvent conduire à de la gravure [11]. En revanche à très forte teneur, on observe la formation de suies dans la décharge plasma [12], qui peuvent la rendre instable.

On observe une forte émission photoluminescente résultant des centres NV^0 et NV^- à 575 nm et 637 nm respectivement, révélant ainsi qu'une quantité relativement élevée de NV a été incorporée avec succès pendant la croissance CVD. Nous notons que, comme prévu pour cette longueur d'onde d'excitation, la luminescence NV^0 est préférentiellement excitée par rapport à NV^-, alors que l'excitation à une longueur d'onde autour de 532 nm fournit un chemin d'excitation plus favorable pour les NVs chargés négativement [13,14]. En comparant distinctement les spectres PL en fonction des températures, on remarque que la teneur en méthane de 4% conduit à une incorporation plus grande dans les deux cas (échantillons MNOB 03 et MNOB 04). On montre donc déjà dans cette première étape que l'utilisation de différentes concentrations en méthane influe sur la densité de centres NV.



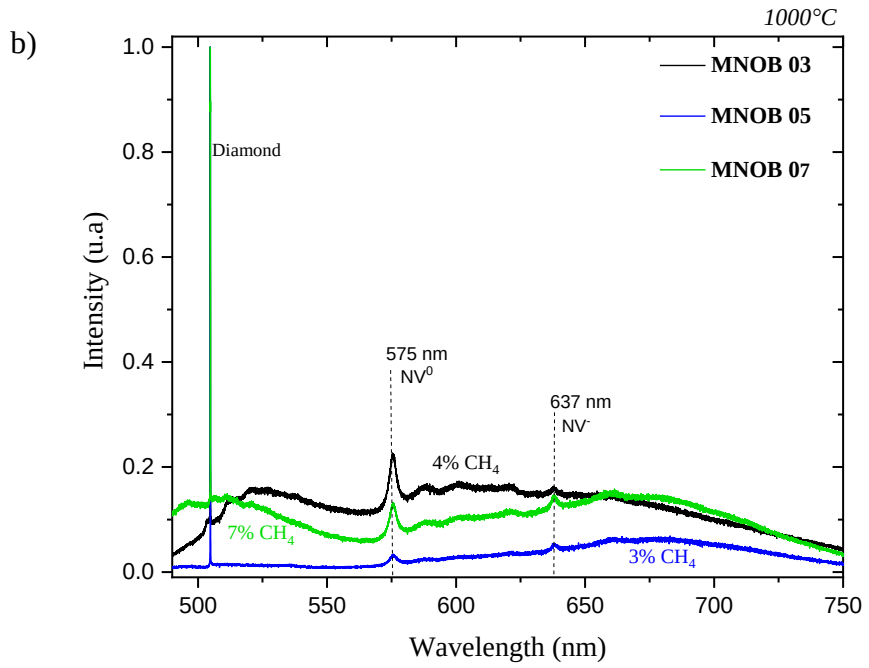


Figure 3.1 *: Comparaison des spectres PL normalisés par rapport au pic Raman du diamant pour un ajout de 100 ppm de N_2O pour les concentrations de méthane de (a) 3 et 4% à 850°C et (b)3, 4 et 7% à 1000°C réalisés avec une longueur d'onde d'excitation de 473 nm.*

3.2.2 Effet de la température de croissance

L'influence de la température sur l'incorporation d'azote a également été étudiée. Il a été montré que les températures pour réaliser un diamant monocristallin de bonne qualité cristalline sont généralement comprises entre 800 et 1000°C [15]. Ces limites de températures peuvent néanmoins varier selon la configuration du réacteur et les conditions de dépôt utilisées. Nous avons ainsi choisi 2 températures de croissance dans cette étude : 850 et 1000°C. La *Figure 3.2* présente les spectres de photoluminescence (Raman/PL) en fonction de la température.

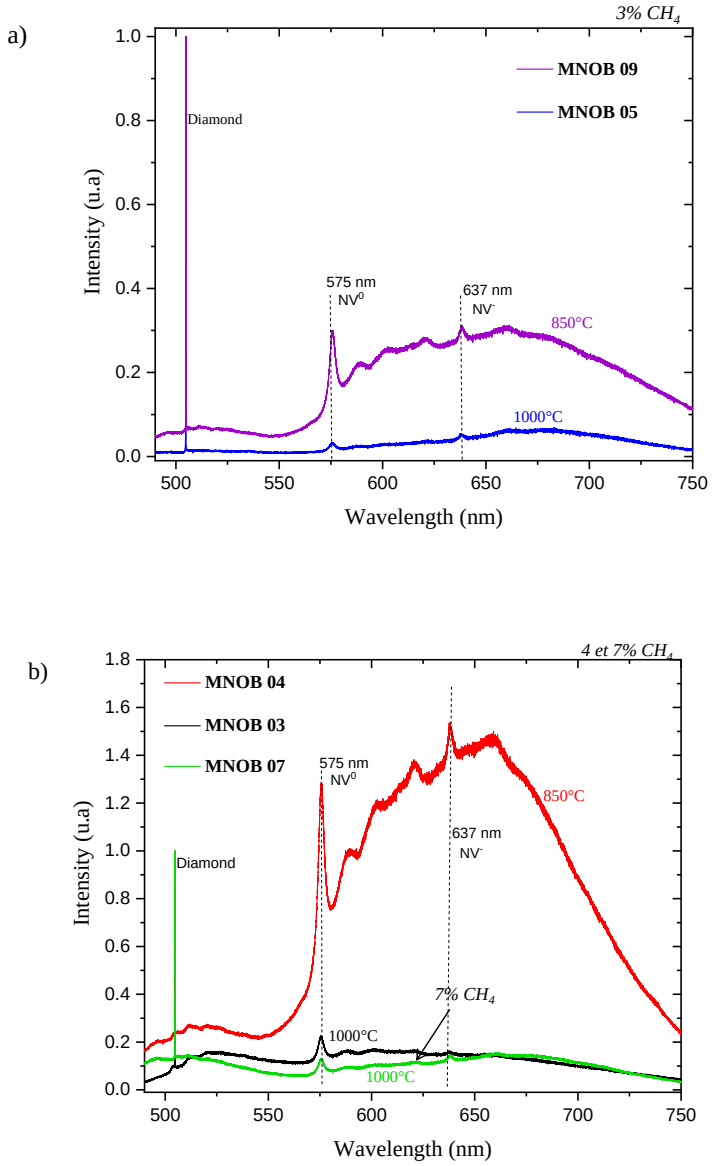


Figure 3.2 *: Comparaison des spectres PL normalisés par rapport au pic Raman du diamant pour un ajout de 100ppm de N_2O et pour les teneurs en méthane de (a) 3%CH_4. (b) 4 et 7%CH_4 en fonction de la température de croissance.*

Il apparait qu'une quantité beaucoup plus importante de NV a été incorporée pour les échantillons faits à plus basse température, ce qui confirme que celle-ci joue un rôle important dans l'incorporation de l'azote dans les films CVD.

Cependant, il convient de noter que les rendements de création des centres NV sont faibles dans cette étude car seule une fraction négligeable de l'azote total est incorporé sous forme de NV, la plus grande partie étant substituée (Ns) au carbone. Le rendement typique (NV/N_{total}) pour les diamants CVD non traités est de l'ordre de 1/300 [16].

3.3 Analyse des échantillons après irradiation électronique

Pour obtenir des ensembles denses en centres NV, nous avons donc irradié les échantillons avec des électrons à haute énergie. Ceci va permettre de générer des lacunes dans les films de diamant et convertir partiellement l'azote en NV. En utilisant de tels post-traitements suivis d'un recuit, le rendement de création peut atteindre jusqu'à 20% [8,17]. Ainsi, après la croissance, les échantillons ont été découpés au laser et polis par la société ALMAX pour produire des plaques CVD autosupportées. Les épaisseurs obtenues vont de 160 à 350 µm (*Tableau 3.1*). La préparation des échantillons sous cette forme permet de faciliter leur caractérisation, notamment par les techniques nécessitant une transmission optique.

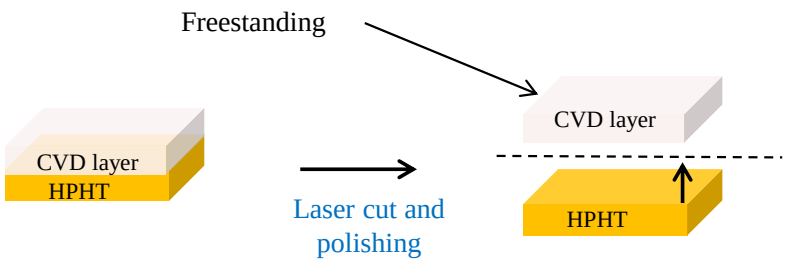


Figure 3.3 : *Processus de découpe et de polissage pour l'obtention des films autosupportés.*

3.3.1 Irradiation électronique à température ambiante

La première irradiation a été réalisée pour les échantillons MNOB 04, 03, 05 et 07 à l'aide de la plateforme d'accélération électronique SIRIUS (*Figure 3.4*) située au laboratoire LSI (Laboratoire des Solides Irradiés) Palaiseau, France, avec le soutien du réseau national EMIR&A et en collaboration avec Antonino Alessi.

Figure 3.4 : *L'accélérateur d'électrons SIRIUS (NEC Pelletron).*

Le NEC Pelletron est un accélérateur à énergie ajustable (de 150 keV à 2,5 MeV) et à courant variable (de 10 nA à 50 µA). Il est équipé de plusieurs dispositifs d'irradiation.

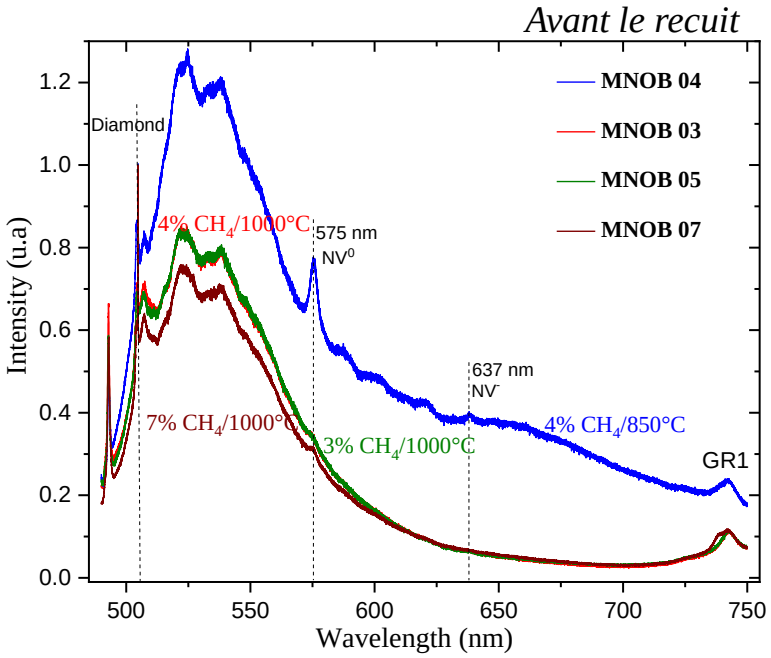


Figure 3.5 *: Comparaison des spectres PL normalisés par rapport au pic Raman du diamant pour l'ensemble des échantillons MNOB 04, MNOB 03, MNOB 05 et MNOB 07 réalisés avec un ajout de 100 ppm de N_2O et différentes conditions de croissance juste après l'irradiation à température ambiante.*

Une dose de 3×10^{18} électrons.cm^{-2} a été utilisée avec une énergie de 2,3 MeV. Dans cette gamme d'énergie, environ 0,6 lacunes sont produites pour chaque électron

incident [18]. Elle permet de produire une densité de lacunes de 9×10^{18} lacunes.cm^{-3} comparable à l'ordre de grandeur de la concentration en N attendue [19]. Pour obtenir cette dose des durées d'irradiation d'environ 48 h sont nécessaires. Lors de cette irradiation, les échantillons sont placés sur une platine refroidie par circulation d'eau permettant de les maintenir à température ambiante.

Nous avons tracé les spectres de photoluminescence (Raman/PL) réalisés sous excitation laser à 473 nm sur la *Figure 3.5.* Une émission à large bande entre 500 et 570 nm liée à la graphitisation induite par le bombardement électronique à haute énergie est observée. Outre cette large bande, un pic attribué au défaut GR1 (lacunes neutres V^0 avec une émission ZPL à 741 nm) est observé, indiquant que des lacunes ont été créées avec succès. La présence de ces défauts réduit clairement l'émission des NV après irradiation. Ceci est cohérent avec le fait que les échantillons acquièrent une couleur bleu foncé après irradiation comme observé dans la deuxième ligne du *Tableau 3.2*, qui montre des photos des échantillons prises lors des différentes étapes. Déjà des différences apparaissent avec les conditions de croissance puisque de légères variations de coloration sont visibles entre les échantillons.

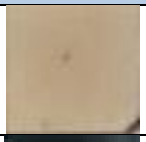
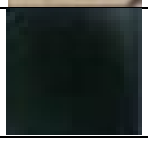
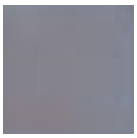
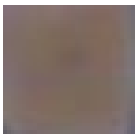
	MNOB 04 **850°C;** **4% CH_4**	**MNOB 03** **1000°C;** **4% CH_4**	**MNOB 05** **1000°C;** **3% CH_4**	**MNOB 07** **1000°C;** **7% CH_4**
Après la croissance				
Après l'irradiation électronique				
Après le recuit (800°C / 2h)				

Tableau 3.2 : *Images optiques des films CVD autosupportés obtenus dans différentes conditions de croissance après chaque étape de post-traitement.*

3.3.2 Irradiation électronique à chaud

Pour l'échantillon MNOB 09, l'irradiation a été réalisée cette fois à l'aide d'un l'accélérateur électrostatique d'électrons (*Figure 3.6*) à une énergie de 3,5 MeV et une dose de $5\text{x}10^{17}$ électrons.cm^{-3}. Dans cette gamme d'énergie, environ 0,7 lacunes sont produites pour chaque électron incident [18]. Une température comprise entre 600 et 800 °C est obtenue au cours de l'irradiation en ajustant la puissance du faisceau qui

balaye les échantillons. Cette température est maintenue pendant toute la durée de l'irradiation, soit environ 7h.

Figure 3.6 : *Accélérateur électrostatique d'électrons de l'entreprise ATRON METROLOGY.*

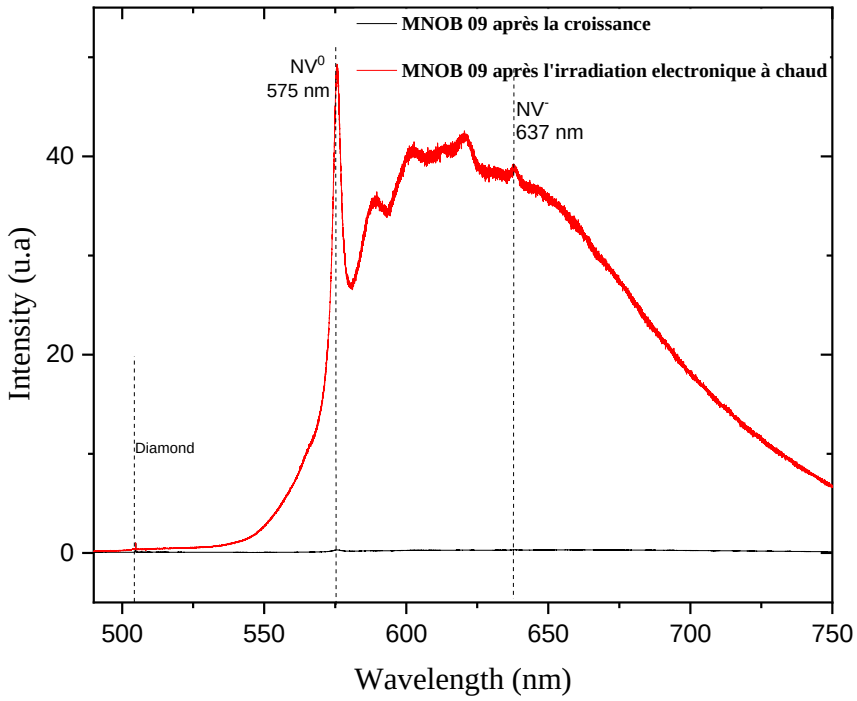


Figure 3.7 : *Spectres PL normalisés par rapport au pic Raman du diamant pour l'échantillon B réalisé avec un ajout de 100 ppm de N_2O juste après la croissance (noir) et à la suite de l'irradiation à chaud (rouge).*

Le choix de réaliser une irradiation à chaud vise à éviter la formation des défauts tels que les clusters de lacunes (V_2) durant le processus car les lacunes sont mobiles à ces températures et peuvent potentiellement se combiner directement avec l'azote. Ceci est confirmé à la *Figure 3.7* dans laquelle le spectre de photoluminescence de l'échantillon MNOB 09, contrairement à celui des échantillons MNOB 04, MNOB 03, MNOB 05 et MNOB 07 tracé à la *Figure 3.5* montre déjà une forte intensité des centres NV^0 et NV^-. Par ailleurs le pic lié à GR1 est absent. Ainsi dès l'irradiation, une grande partie des lacunes produites s'est déjà recombinée avec l'azote des échantillons sans nécessairement recourir à un post-recuit. Cependant, il convient de noter que toutes les lacunes n'ayant pas forcément été consommées, un recuit sera réalisé pour améliorer encore la production de centres NV dans cet échantillon.

3.3.3 Effet du recuit thermique

Dans cette étude un recuit à 800°C pendant 2 h sous vide secondaire (4 à 8 × 10^{-5} mbar) a été effectué pour tous les échantillons [20]. Le choix de cette température et de cette durée a été fait pour permettre aux lacunes d'être mobiles et de se recombiner efficacement à l'azote comme rapporté dans la littérature [21–23].

Il est possible d'estimer pour ces lacunes le coefficient diffusion attendu à partir de l'équation suivante :

$$D = D_0 exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \qquad \textbf{(3.1)}$$

Où

- D est le coefficient de diffusion
- E_a est l'énergie d'activation pour la diffusion des lacunes qui est connu dans littérature dans la gamme de [1,7-2,8] eV [24–26]. Pour ce calcul nous avons utilisé la valeur de 2,12 eV reportée par Onoda et al [27].
- k est la constante de Boltzmann
- T est la température en Kelvin.
- D_0 est un préfacteur, généralement obtenu à partir d'un tracé d'Arrhenius des données expérimentales. Nous utilisons pour ce calcul la valeur D_0 = $3{,}6.10^{-6}$ $cm^2.s^{-1}$ qui est le pré-facteur du coefficient de la diffusion des lacunes proche d'une surface de diamant [28].

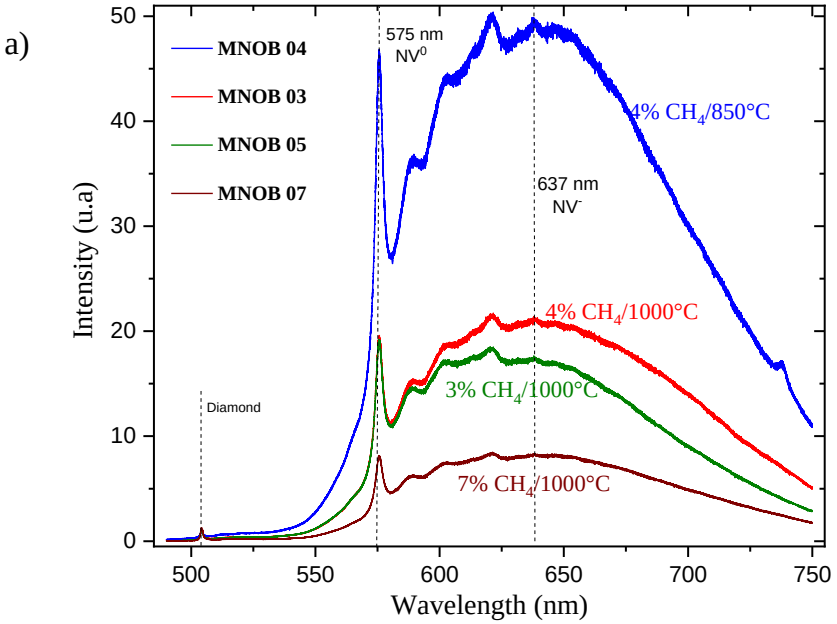
On obtient un coefficient de diffusion de $3{,}9.10^{-16}$ $cm^2.s^{-1}$.

La distance de diffusion est donc obtenue suivant la formule [29]:

$$d \approx \sqrt{Dt} \qquad \textbf{(3.2)}$$

Dans cette équation, t représente le temps de recuit. On obtient donc une distance de diffusion de 118,5 Angstrom. Cette valeur est presque 100 fois plus importante que la distance séparant deux atomes d'azote ($d_{N\text{-}N}$=1,27 Angstrom) dans le cristal de diamant. Cette valeur est surestimée car le calcul a été fait en considérant le pré facteur de diffusion D_0 des lacunes à la surface du diamant. En effet, plusieurs paramètres favoriseraient le déplacement des lacunes à la surface plutôt que dans la masse. Cependant, la distance de diffusion trouvée permet de conserver la plupart des lacunes présents à la surface du diamant mais aussi l'ensemble des lacunes présents dans la masse [30].

Les spectres Raman (PL) enregistrés avec une excitation à 473 nm et présentés dans la *Figure 3.8,* illustrent l'effet de ce recuit thermique. La *Figure 3.8(a)* montre clairement que la composante liée au graphite disparaît complètement et l'émission des centres NV augmente fortement si on compare leur intensité avec celui du pic Raman du diamant. La *Figure 3.8*(b) montre également une forte augmentation de la PL des centres NV. Cela indique clairement que les lacunes créées pendant ces irradiations ont migré vers les impuretés d'azote et les ont converties en centres NV.



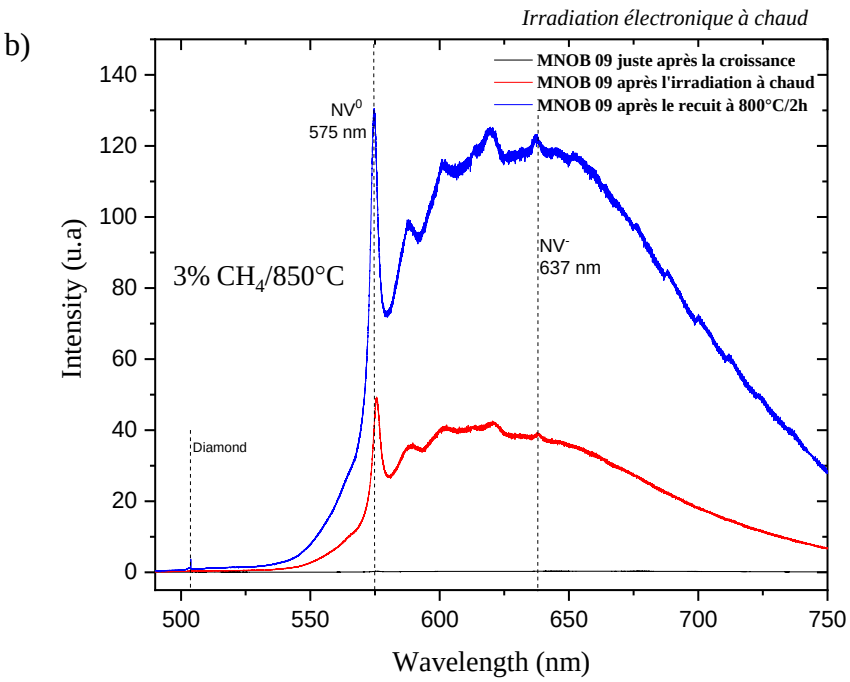


Figure 3.8 : *Comparaison des spectres PL normalisés par rapport au pic Raman du diamant pour différents films de diamant CVD réalisés avec différentes conditions de croissance après un recuit à 800°C pendant 2h pour les échantillons (a) irradiés à froid et celui (b) irradié à chaud.*

Après le recuit, tous les spectres montrent la photoluminescence des centres NV principalement dans leur état neutre dû au fait que l'excitation Raman est réalisée avec un laser bleu (λ_{ex}=473 nm) [13]. Dans l'échantillon MNOB 04, nous observons également une faible composante à 738 nm qui provient des centres SiV, une contamination commune dans la plupart des réacteurs CVD et pouvant provenir des éléments constitutifs de la chambre (hublots en quartz par exemple). Il apparait ainsi que l'irradiation électronique suivie d'un recuit a amélioré qualitativement mais aussi quantitativement l'émission des centres NV. Ceci est encore plus valable lorsque l'irradiation est faite à chaud.

3.4 Propriétés des centres NV des échantillons irradiés

3.4.1 Propriétés optiques

Afin de caractériser les propriétés des ensembles de centres NV dans les échantillons réalisés, nous avons commencé par évaluer la présence d'autres impuretés dans notre matériau CVD par FTIR et absorption UV-visible.

a) FTIR

Une analyse FTIR a été réalisée sur les cinq échantillons après irradiation et recuit thermique et les spectres correspondants sont présentés dans la *Figure 3.9*. Ces spectres révèlent l'absence de larges bandes d'absorption dans la région à un phonon (en dessous de 1332 cm^{-1}) qui sont induites par les défauts liés à l'azote.

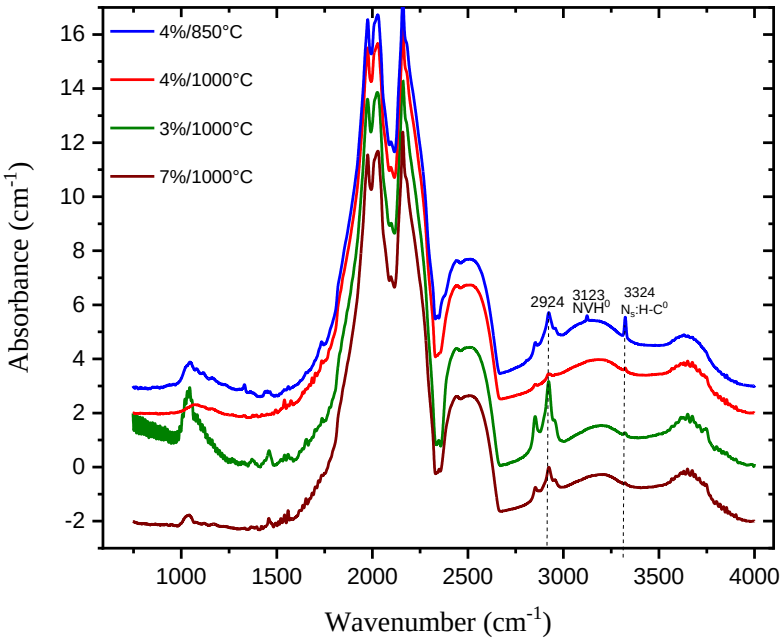
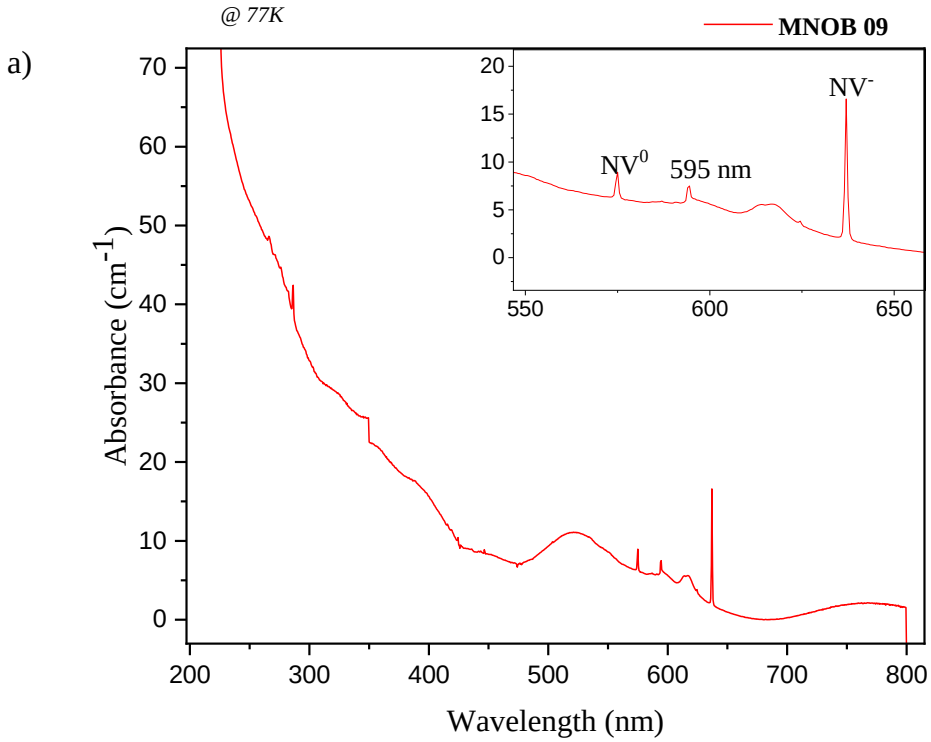


Figure 3.9 : *Spectres FTIR de films de diamant CVD autosupportées synthétisés avec une addition de 100ppm de N_2O et différentes conditions de croissance, après irradiation électronique et recuit thermique. Les spectres ont été normalisés en fonction de l'absorption des 2 phonons à environ 2000 cm^{-1} et décalés verticalement pour plus de clarté.*

En particulier, les raies d'absorption à 1130 cm^{-1} et 1332 cm^{-1} permettant d'estimer la quantité d'azote substituée dans leur état de charge neutre (Ns^0) et dans leur état de charge positif (Ns^+) respectivement sont en dessous de la limite de détection (environ 1 ppm). Ceci confirme que l'irradiation électronique est efficace pour convertir (au moins partiellement) les Ns en centres NV. Les pics supplémentaires observés entre 2600 et 3400 cm^{-1} sont liés aux impuretés d'hydrogène. Des vibrations CH correspondant aux pics autour de 2900 cm^{-1} sont mis en évidence ainsi qu'à 3123 cm^{-1} et 3324 cm^{-1} correspondant respectivement à NVH et Ns:H-C^0 (azote substitutif décoré par un atome d'hydrogène) [4,31]. On peut noter que ces deux défauts spécifiques sont plus particulièrement présents lorsque l'échantillon a été synthétisé à plus basse température (échantillon MNOB 04). H est une impureté commune dans les diamants CVD produits dans un mélange gazeux riche en H_2. Ces défauts sont donc probablement apparus pendant la croissance.

b) UV-vis

La *Figure 3.10 (a)* montre le spectre d'absorption UV-Vis acquis à basse température (77 K) pour l'échantillon MNOB 09 et la *Figure 3.10 (b)* les spectres d'absorption UV-Vis acquis à basse température (20 K) pour le reste de la série échantillons (MNOB 03, MNOB 04, MNOB 05 et MNOB 07). L'absorption due aux centres NV avec des ZPL à 637 nm et 575 nm et l'absence d'une bande d'absorption clairement résolue à 270 nm (correspondant aux transitions électroniques de la bande de valence vers Ns) confirment les résultats obtenus précédemment avec les mesures FTIR et la bonne efficacité de conversion de Ns en centres NV après irradiation électronique et recuit thermique. Une absorption fine à 595 nm, probablement due aux dommages causés dans les diamants contenant de l'azote par l'irradiation, est particulièrement visible après un recuit à 800 ∘C comme précédemment rapporté par A. Zaitsev [32]. Un autre faible pic d'absorption à 723 nm, qui a été signalé dans les diamants synthétiques de type Ib irradiés par des électrons à haute énergie et ensuite recuits, est également détecté. Il provient probablement de défauts créés par le traitement et qui n'ont pas été complètement guéris après recuit.



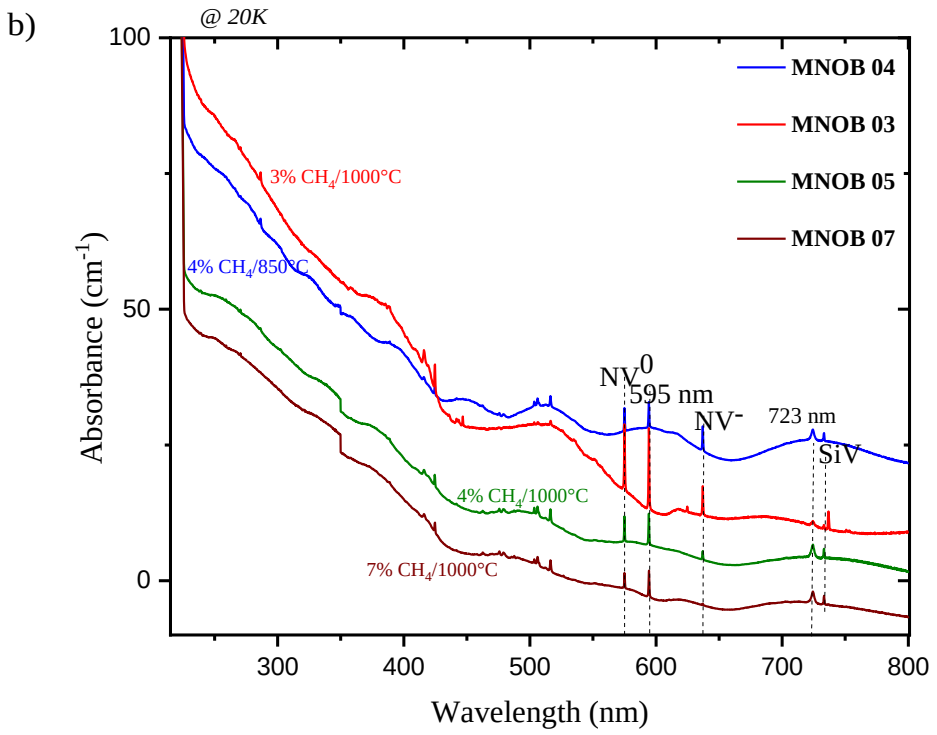


Figure 3.10 : *Spectres d'absorption optique UV-visible de films de diamant CVD autosupportées synthétisés avec addition de 100ppm de N_2O et différentes conditions de croissance, après irradiation électronique et recuit thermique. a)77 K pour l'échantillon irradié à chaud et à b) 20 K pour ceux irradiés à froid. Les spectres sont décalés verticalement pour plus de clarté.*

3.4.2 Recuit thermique additionnel

Sur l'un des échantillons (Echantillon MNOB 05), des recuits supplémentaires à 1000 et 1200°C pendant 1 h ont été réalisés et ce de manière successive.

Le but de ces recuits est de voir si d'autres défauts peuvent être davantage éliminés. Ces deux étapes ont été suivies d'un traitement de nettoyage à l'acide pendant 30 min à 200°C et d'un nettoyage par plasma O_2 afin d'éliminer la couche graphitique formée à la surface du film de diamant CVD. Comme l'illustre la *Figure 3.11*, le pic à 595 nm diminue après le premier recuit à 1000°C puis disparaît totalement à 1200°C. Le spectre d'absorption devient complètement dominé par celui des centres NV avec presque aucun autre pic restant. On peut donc conclure qu'un recuit à 1200°C optimiserait la concentration des centres NV et pourrait potentiellement améliorer leurs propriétés de spin, cette étude faisant l'objet du paragraphe suivant.

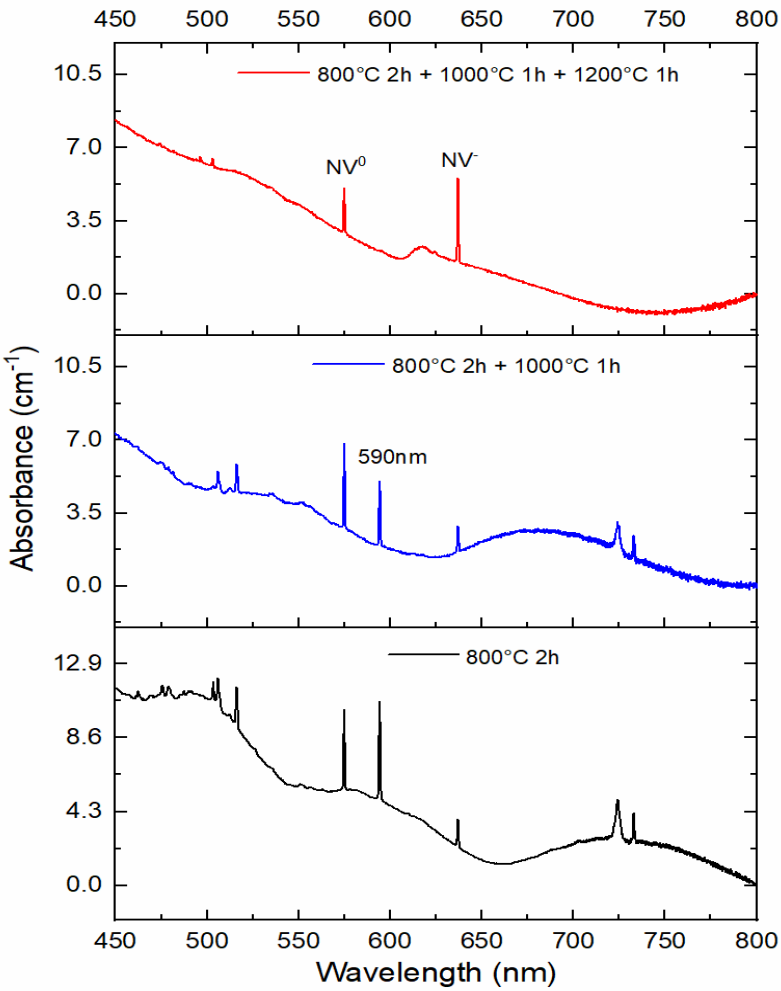


Figure 3.11 *: Spectres d'absorption optique UV-Vis à 20 K de l'échantillon de diamant CVD C fait avec une addition de 100 ppm N_2O après une irradiation électronique et des recuits successifs de 800 à 1200°C.*

3.4.3 Propriétés de spin

Afin d'estimer la population relative de chaque orientation de défaut NV, des spectres ESR ont été enregistrés pour un ensemble de plus de 200 centres NV dispersés à l'intérieur de la couche. En supposant une orientation aléatoire, la probabilité d'obtenir un centre unique orienté le long de l'axe [111] serait égale à 25 %. Pour évaluer les propriétés de spin des centres NV dans notre série de films de diamant CVD des mesures ESR ont été réalisées au Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure (LPENS) en collaboration avec Gabriel Hétet et Clément Pellet-Mary. Deux échantillons de cette série ont été mesurés. Ils ont été synthétisés à la même température (1000°C) et ont subi des traitements de recuit différents à 800°C (échantillon MNOB 05) et 1200°C (échantillon MNOB 03). La présence de défauts a d'abord été évaluée en mesurant la photoluminescence des NV^-, tout en effectuant des balayages de champ magnétique dans la gamme de 20 à 200 G le long de l'axe cristallin

[100] pour renforcer de manière résonante les interactions dipolaires et observer les relaxations croisées (CR) et autres impuretés possédant un spin [29]. Sur la *Figure 3.12(a)*, deux transitions caractéristiques apparaissent à 50 G et 120 G pour l'échantillon MNOB 07 (recuit à 800°C uniquement). Ils correspondent respectivement au complexe lacune-hydrogène négatif VH^- observé par Glover et al [33,34] et au centre War1 [35]. En revanche, sur le spectre de l'échantillon MNOB 03 (recuit à 1200°C), la contribution de VH^- est absente alors que celle de War1 a diminué. Les spectres ESR des échantillons MNOB 03 et MNOB 07 ont ensuite été enregistrés et sont reportés sur les *Figure 3.12(b)* et *(c)*.

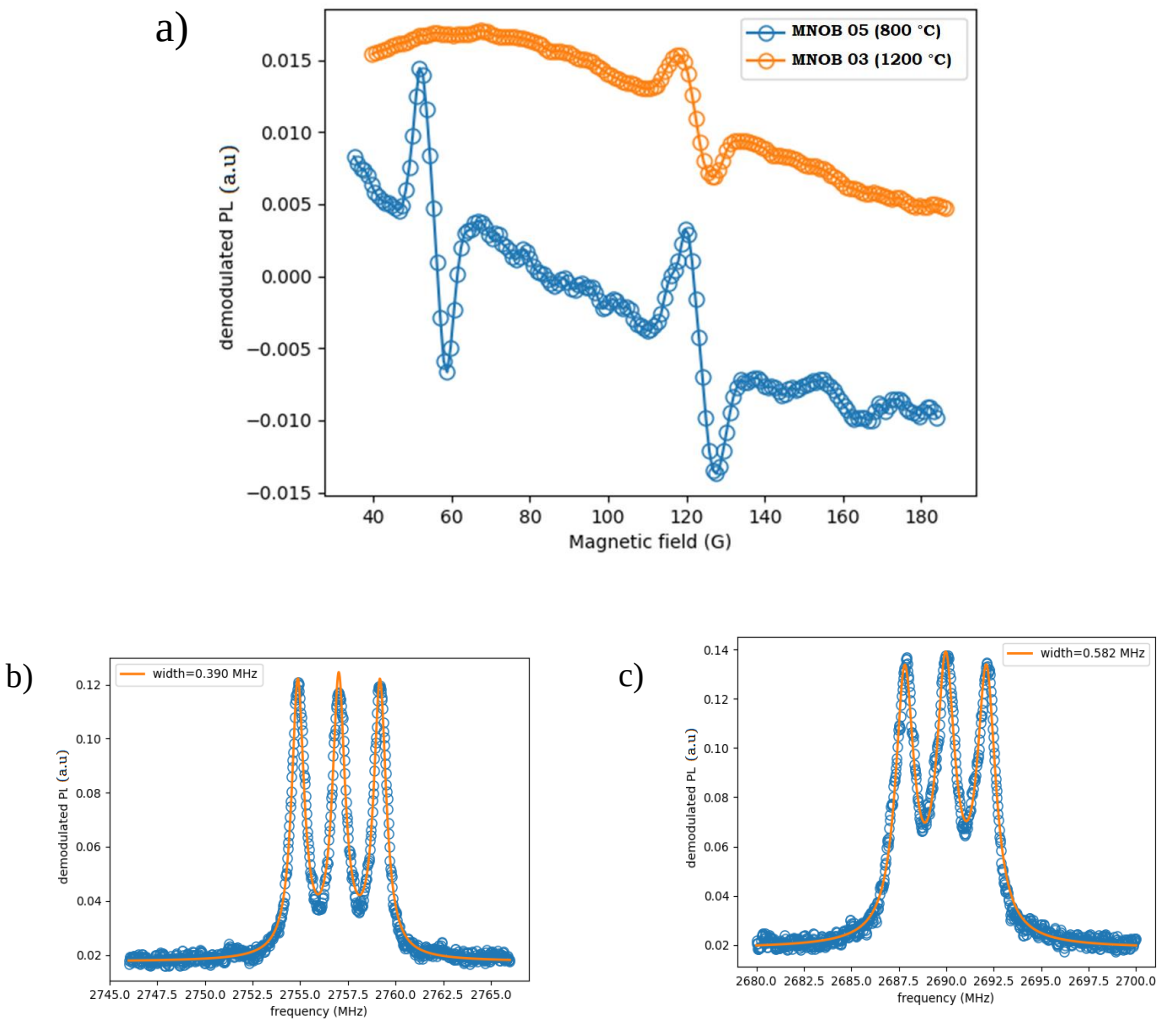


***Figure 3.12** : (a) PL en fonction de l'amplitude du champ magnétique le long de l'axe cristallin [100]. Les spectres ont été décalés verticalement pour plus de clarté. Spectres ESR détectés optiquement et enregistrés en contrôlant l'intensité PL des défauts NV (b) pour l'échantillon MNOB 03 (1200°C recuit) et (c) l'échantillon MNOB 07 (800°C recuit).*

La PL est démodulée à la fréquence d'un champ magnétique alternatif et filtrée pour obtenir un meilleur signal et un ajustement Lorentzien est effectué. On peut observer la

ligne ESR typique qui présente 3 contributions caractéristiques dues à l'interaction hyperfine avec l'isotope ^{14}N qui possède un spin ½.

Il apparaît que pour l'échantillon recuit à une température plus élevée, une largeur de raie ESR plus étroite est observée (0.390 contre 0.582 MHz). Ceci est cohérent avec l'élimination des défauts, tels que VH^-, comme observé précédemment. Puisque les ajustements effectués ici sont Lorentziens, il est possible d'obtenir la largeur à mi-hauteur (FWHM). Nous pouvons donc utiliser la convention donnée dans la référence [36] et trouver les valeurs du temps de cohérence (T_2*), ce qui donne 816 ns pour l'échantillon MNOB 03 et 546 ns pour l'échantillon MNOB 05. Ces valeurs de T_2* sont cohérentes avec une concentration en Ns^0 d'une dizaine de ppm, comme attendu dans ces échantillons et un recuit à 1200°C permet d'améliorer le temps de cohérence.

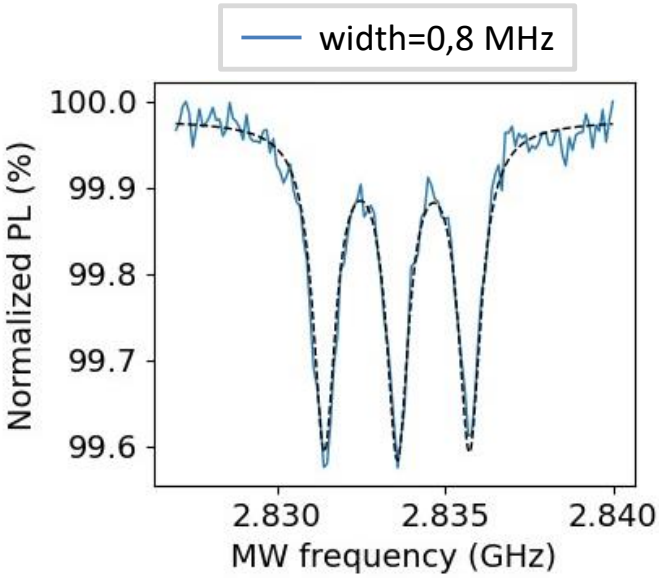


Figure 3.13 : *Spectre ODMR enregistré en contrôlant l'intensité PL du défaut NV pour l'échantillon MNOB 09.*

En complément de cette étude, un intérêt a été porté sur l'échantillon MNOB 09 qui présentait sur les spectres Raman/PL beaucoup plus d'intensité. Cette fois, les mesures ODMR ont été réalisées à l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP) en collaboration avec Philippe Goldner et Pauline Perrin. Les conditions de mesures ont été précisées au chapitre 2. La *Figure 3.13* montre la division de la ligne ESR en trois composantes visibles sur les spectres tout comme dans les mesures précédentes. On obtient pour cet échantillon une largeur à mi-hauteur (FWHM) de 0.4 MHz du même ordre de grandeur que l'échantillon MNOB 03 et ceci même si aucun recuit supplémentaire n'a été réalisé. Cette valeur conduit à un temps de cohérence T_2* de 398 ns. Cette analyse confirme bien que nos conditions de croissance et de post-traitement permettent d'obtenir des plaques de diamant fortement dopées en centres

NV qui présentent d'excellentes propriétés de spin et qui sont donc tout à fait pertinentes pour des applications dans le domaine des technologies quantiques.

3.5 Evaluation de la concentration des centres NV

En s'appuyant sur les spectres UV-visibles obtenus à 77 K (*Figure 3.10* et *Figure 3.11*), il est possible d'évaluer en se servant de constantes de calibration publiées dans la littérature [37], les concentrations des centres NV obtenus.

La relation liant l'absorption et le facteur de calibration est donnée par :

$$A = f[X] \qquad \textbf{(3.3)}$$

Où f représente la constante ou facteur de calibration donné en meV.cm^2 et [X] la concentration en cm^{-3}.

Un certain nombre de constantes de calibration pour les ZPLs dans le diamant ont été présentées par divers auteurs [38], parmi lesquelles celles pour les NV. Les états de charge NV$^-$ et NV^0 correspondent respectivement aux lignes à 1,945 eV et 2,156 eV et constantes de calibration $f_{1,945} = 1{,}7\times10^{-16}$ meV.cm^2 et $f_{2,156} = 9{,}8\times10^{-17}$ meV.cm^2.

Ce calcul conduit à une valeur plus fiable qu'une extrapolation directe à partir de l'intensité PL qui est plus sujette aux artefacts expérimentaux.

Echantillons	**NV$^-$ (ppb)**	**NV^0 (ppb)**	**NV$_{Total}$ (ppb)**	**NV$^-$/NV$_{Total}$ (%)**
MNOB 04	270	1900	2170	12
MNOB 09	1400	700	2100	67
MNOB 03	170	880	1050	16
MNOB 03 (recuit 1000°C)	*130*	*751*	*881*	*15*
MNOB 03 (recuit 1200°C)	*430*	*473*	*903*	*48*
MNOB 05	430	1050	1480	29
MNOB 07	40	520	560	7

Tableau 3.3 : *Concentrations de NV calculées pour les cinq films CVD irradiés et recuits à 800°C, sauf indication contraire.*

Les résultats des calculs de concentration des NV sont reportés dans le *Tableau 3.3.* Les concentrations totales de NV varient entre 0,5 et plus de 2 ppm en fonction des conditions de croissance. Ils montrent que si la quantité totale de NV n'est pas significativement affectée par le recuit à haute température, la forme négative du centre NV semble être favorisée. Ceci est cohérent avec une élimination des défauts de piégeage de charge dans cette gamme de température [39].

Sur la *Figure 3.14(a)* pour les échantillons faits à 1000°C (en bleu), l'utilisation d'une faible concentration en méthane conduit à un dopage NV plus important même

si, comme c'est le cas pour le dopage bore par exemple, on aurait pu penser que les vitesses de croissance plus élevées à forte concentration en méthane auraient conduit à une incorporation plus importante d'impuretés d'azote. Nous confirmons également qu'une température de croissance plus basse favorise fortement la formation de centres NV pour une concentration donnée de CH_4.

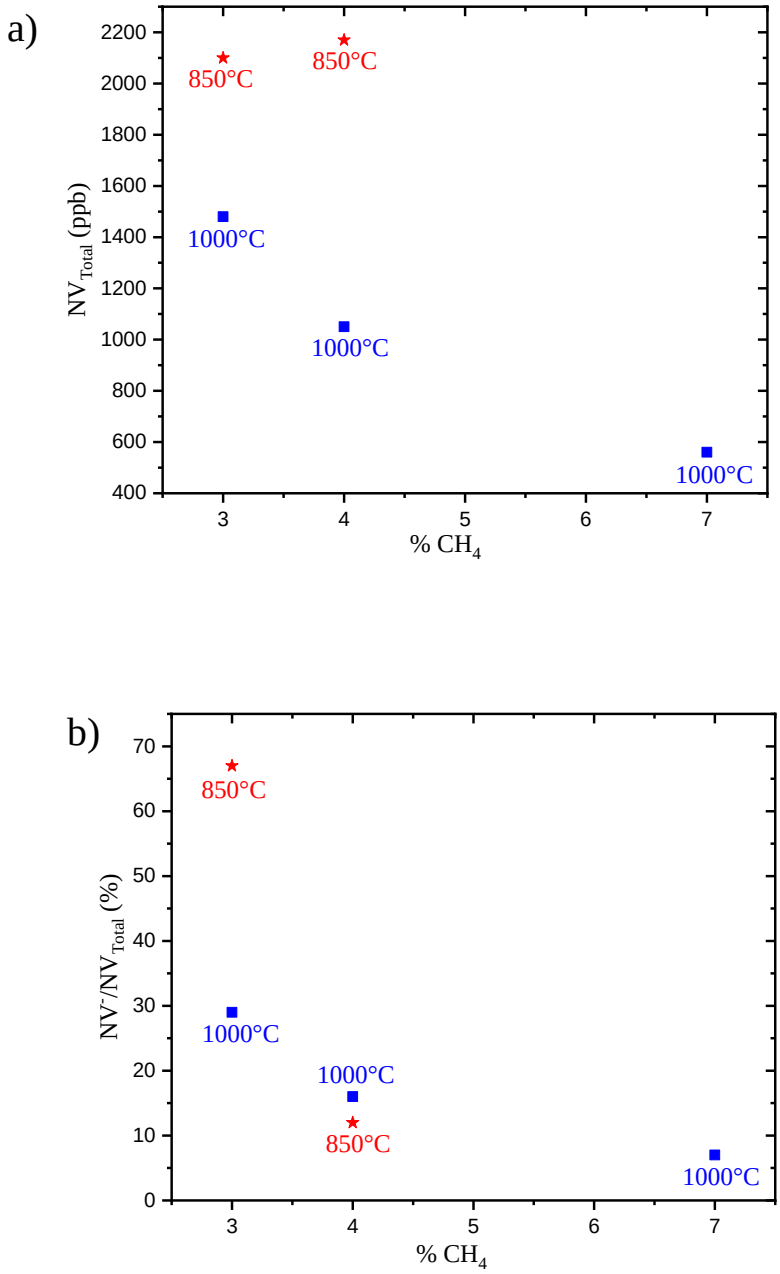


Figure 3.14 : *a) Concentration totale en NV et b) évolution du rapport NV^-/NV_{Total} en fonction du la concentration en CH_4 pendant le dépôt pour différentes températures de croissance (850°C ou 1000°C) comme indiqué.*

L'évolution du rapport NV^-/NV_{Total} (où NV_{Total} est la somme de de la concentration des NV^0 et des NV^-) en fonction de la concentration en méthane est représentée à la *Figure 3.14 (b).* Encore une fois, nous observons qu'une concentration plus faible de méthane favorise les NV chargés négativement par rapport à la quantité totale de NV incorporés. La réduction de ce paramètre est donc également favorable aux applications de détection quantique dans lesquelles des densités de NV^- plus élevées sont souhaitées, même si la croissance à faible concentration de méthane se fait au détriment d'une vitesse de croissance élevée.

3.6 Incorporation de l'hydrogène dans le diamant

L'hydrogène est une impureté omniprésente dans le diamant qui a tendance à s'associer avec d'autres impuretés et/ou défauts. Les informations détaillées sur les défauts dus à l'hydrogène dans le diamant sont rares. Sa présence affecte néanmoins les propriétés physiques et électriques, y compris la passivation des dopants [40]. Diverses configurations de piégeage de l'hydrogène dans la masse du matériau ont été proposées ; celles-ci incluent le piégeage au niveau des lacunes, des dislocations, des configurations internes liées au C-H, ou au niveau de défauts comme les centres A et B [41], les configurations liaison-anti-liaison (H_2) et moléculaire tétraédrique (H_2r) [42]. Teraji et al ont récemment montré que l'incorporation de l'hydrogène dans le diamant était lié à la concentration d'azote inclus dans la phase gazeuse durant la croissance CVD, sans réellement proposer un mécanisme pour expliquer cela [43]. Quant à Vangu et al, ils ont montré pour les diamants naturels que la deuxième impureté la plus abondante incorporée dans leur structure après l'azote et avant le bore était l'hydrogène. De plus, la quantité d'hydrogène et son principal mode d'incorporation changent avec l'habitude de croissance du diamant dans les profondeurs de la terre [44].

Dans cette partie, des tentatives ont été entreprises en vue d'évaluer l'incorporation de l'hydrogène et la formation de défauts. Dans un premier temps, l'effet des conditions de croissance sur l'incorporation de l'hydrogène dans le diamant a été étudié.

3.6.1 Conditions de croissance

Pour étudier cet effet, l'échantillon MNJA 01 a été préparé par croissance CVD (*Figure 3.15*), en réalisant des multicouches épaisses en modifiant les conditions de croissance entre chaque couche.

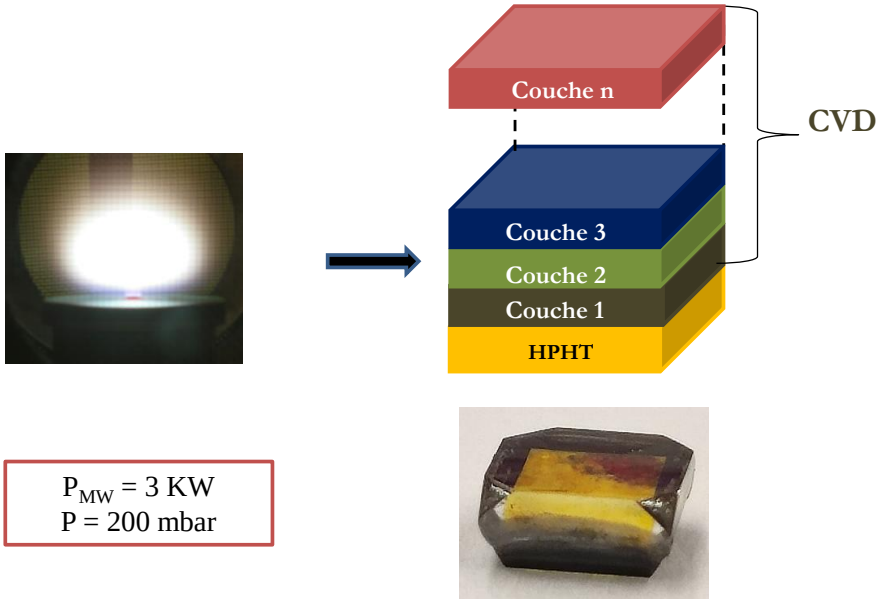


Figure 3.15 *: Croissance des multicouches CVD.*

L'ensemble des conditions de croissance de ces différentes couches est répertorié dans le *Tableau 3.4*. Ces conditions visent à mettre en évidence les effets de température, de concentration de méthane, d'azote et d'oxygène sur l'incorporation de l'hydrogène dans le diamant.

Echantillon	Couche	%CH_4	%O_2	CN_2 (ppm)	Température (°C)	Epaisseur (µm)
MNJA 01	1	4		1	850	213
	2	4		10	850	427
	3	6	0,5	1	850	426

Tableau 3.4 *: Conditions de croissance des différentes couches CVD.*

Par la suite, les échantillons ont été découpés en section transverse et polis sur la tranche afin d'avoir accès aux différentes couches. Ils ont été ensuite caractérisés par photoluminescence et ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis).*

En observant la *Figure 3.16*, on arrive à reconnaître distinctement les différentes couches selon les conditions de croissance. La couche contenant beaucoup d'azote (10 ppm pour MNJA 01) présente une coloration orange montrant clairement la création de centres NV.

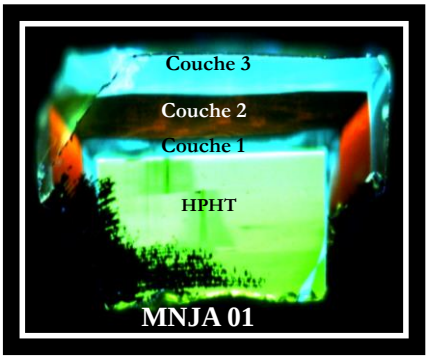


Figure 3.16 : *Image de PL obtenue avec le Diamond view™ pour les films CVD sur substrats HPHT Ib multicouches (MNJA 01) découpé sur la tranche.*

3.6.2 Mesures d'hydrogène par ERDA

Des analyses de détection des reculs élastiques (ERDA, Elastic Recoil Detection Analysis) ont été menées sur cet échantillon en utilisant la microsonde nucléaire du LEEL au CEA Saclay, en France (collaboration Hicham Kodja du LEEL et Hélène Bureau de l'IMPMC) [45].

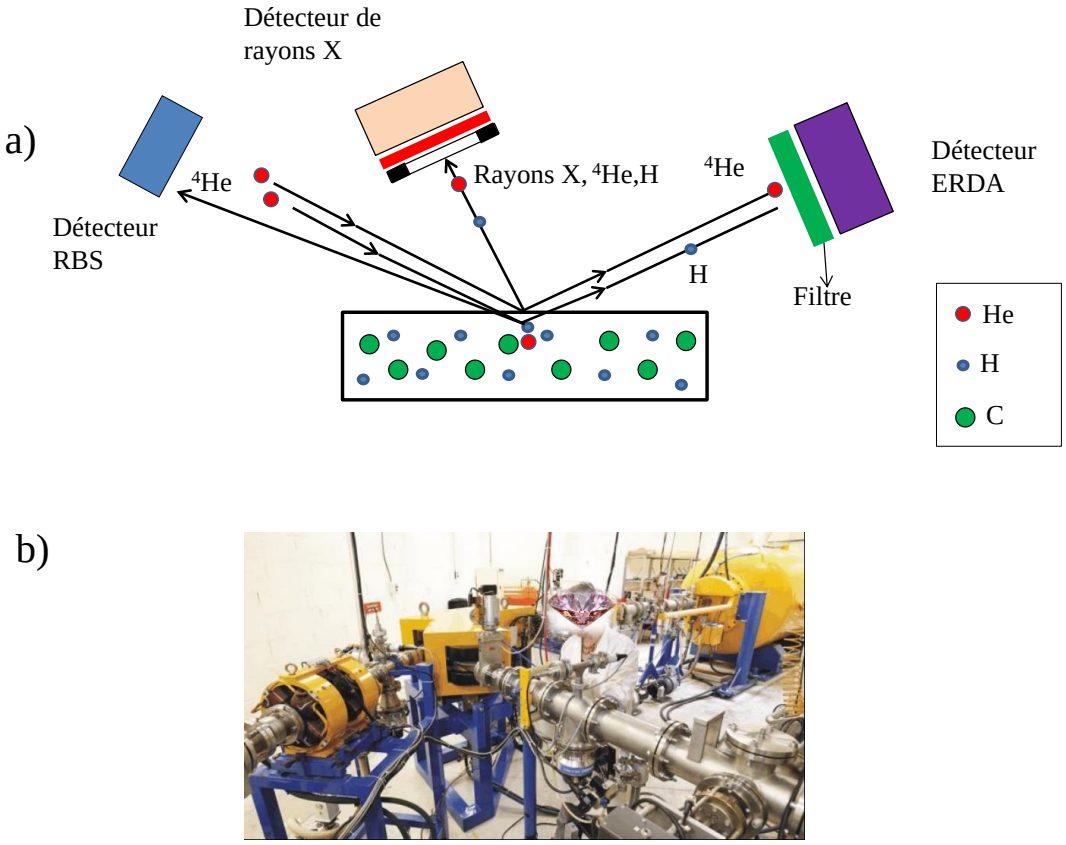


Figure 3.17 *: a)Principe de mesure par ERDA et b)dispositif de mesure (Microsonde nucléaire du NIMBE/LEEL) [48].*

Maintenant reconnue comme une méthode de référence, l'ERDA a été employée pour établir les coefficients de calibration nécessaires aux mesures de spectroscopie infrarouge (FTIR) ainsi qu'aux mesures par sonde ionique (SIMS) [46,47]. Cette technique permet de quantifier la présence d'hydrogène dans des échantillons naturels pour des études en géochimie (minéraux du manteau terrestre, verres volcaniques et inclusions dans ces verres) ainsi que dans des échantillons synthétiques.

La microsonde nucléaire du LEEL est dotée d'un accélérateur Van de Graaff de 3,75 MV, capable de produire des faisceaux d'ions tels que ^{1}H, ^{2}H, ^{3}He ou ^{4}He et de les focaliser sur des cibles avec une résolution atteignant 1×1 µm^2, en fonction de la particule incidente et de son énergie. Dans cette étude, un faisceau d'ions ^{4}He de 2,7 MeV et 500 pA focalisé sur une surface de 3×3 µm^2 est dirigé vers l'échantillon (*Figure 3.17*). Il balaye ainsi une surface de 200×200 µm^2 de l'échantillon et une profondeur d'environ 420 nm est atteinte. Trois méthodes de détection sont simultanément employées, en prenant en compte divers types d'interactions entre le faisceau d'ions ^{4}He et la matrice de l'échantillon. La PIXE (Particle-Induced X-ray Emission) est utilisé pour déterminer les traces d'éléments avec un numéro atomique supérieur à 15, la RBS (Rutherford Beam Scattering) pour analyser la matrice de l'échantillon concernant les éléments majeurs et mineurs, et l'ERDA pour quantifier la présence d'hydrogène. Par conséquent, la chambre d'analyse est équipée de plusieurs détecteurs permettant des détections multiples simultanées (Fig. 1) :

- Un détecteur de rayons X, placé à un angle de 45° par rapport au faisceau incident, est spécifiquement dédié à l'analyse des traces par PIXE et est utilisé pour délimiter la région d'intérêt.
- Un détecteur annulaire, dédié à l'analyse de la matrice de l'échantillon en termes d'éléments majeurs et mineurs par RBS, est positionné à 170° par rapport à la direction du faisceau incident. Il sert également de moniteur de charge.
- La diode ERDA, utilisée pour détecter l'hydrogène, est positionnée à un angle de 30° par rapport à la direction du faisceau incident.

Le porte-échantillon est contrôlé par un goniomètre à l'aide de moteurs micrométriques, garantissant ainsi une parfaite connaissance et stabilité de la géométrie expérimentale, ce qui est essentiel pour réduire l'incertitude quant à la teneur en hydrogène de l'échantillon.

Un filtre est positionné devant le détecteur pour arrêter les ions hélium diffusés vers l'avant, ne laissant passer que les atomes d'hydrogène éjectés de l'échantillon. Cela génère un spectre énergétique qui traduit directement la concentration atomique de l'hydrogène en fonction de la profondeur du matériau analysé.

Les concentrations d'hydrogène mesurées par cette méthode au LEEL sont répertoriées dans le *Tableau 3.5* pour les couches d'intérêt.

Echantillon	Couche	Concentration H (wt.ppm)	Concentration H (at.ppm)
MNJA 01	1	12,6	151,2
	2	11,8	141,6
	3	16	192

Tableau 3.5 *: Concentrations d'hydrogène mesurées par ERDA dans les différentes couches des échantillons MNJA 01.*

Les résultats de cette étude révèlent qu'une différence notable pour ces concentrations d'hydrogène est observée pour la couche contenant 6% de CH_4 et 1 ppm de N_2. Ceci semble montrer que l'augmentation de la concentration de méthane dans la phase gazeuse pendant la croissance augmenterait également l'incorporation de l'hydrogène. Cependant, des questions subsistent quant à l'impact des autres paramètres de croissance spécifiques sur la qualité et la quantité des centres NV. En fin de compte, cette étude souligne l'importance de continuer à explorer et à optimiser les conditions de croissance.

Il reste encore beaucoup de travail à accomplir, en particulier pour tenter d'identifier les paramètres de croissance ayant le plus d'impact sur l'incorporation d'hydrogène dans le diamant. La croissance de plusieurs échantillons multicouches, en variant à chaque fois un paramètre spécifique, devrait nous permettre, en mesurant la concentration d'hydrogène à l'aide de techniques telles que l'ERDA et le SIMS, d'optimiser davantage nos conditions de croissance et d'améliorer encore le rendement de conversion des centres NV ainsi que leurs propriétés associées.

Conclusion

L'obtention de concentrations élevées de NV dans les diamants obtenus par CVD est un véritable défi, mais c'est une condition préalable pour le développement de capteurs quantiques sensibles qui explorent la manipulation cohérente des états de spin de ce défaut à l'échelle atomique. Le N_2O comme gaz de dopage est particulièrement adapté pour préserver de bonnes morphologies cristallines et pour améliorer le dopage NV avec de bonnes propriétés optiques et de spin. Dans ce travail, différentes conditions de croissance et de recuit de diamants épais CVD fortement dopés à l'azote permettant d'améliorer le rendement et les propriétés de création des centres NV ont été étudiées. Les échantillons ont été irradiés à température ambiante et à haute température avec des électrons de haute énergie (2,3 et 3,5 MeV respectivement) et recuits pour convertir l'azote de substitution en NV et ainsi, des cristaux épais ayant une teneur en NV de l'ordre de 0,5-2 ppm ont été obtenus avec succès.

Les travaux menés dans ce chapitre nous permettent de conclure que l'utilisation d'une concentration plus faible de méthane (3%) et d'une température plus basse (850°C) favorise l'incorporation de défauts NV. Cependant, une diminution de la température n'était pas aussi efficace pour promouvoir l'état chargé négativement pour une teneur de 4% de méthane, probablement en raison de l'incorporation d'autres types de défauts. Le recuit des cristaux à 1200 °C après l'irradiation a également montré son efficacité pour éliminer une grande partie des défauts introduits par le traitement d'irradiation et a conduit à une plus grande proportion de NV ainsi qu'à une amélioration des propriétés de spin.

En particulier, il a été mis en évidence que l'élimination (ou la conversion) des défauts VH était réussie. L'effet des conditions de croissance et de recuit sur la synthèse de cristaux de diamant épais dopés NV, tel que rapporté dans ce travail, guidera les efforts d'ingénierie d'un matériau diamant adapté aux applications quantiques.

Enfin, la densité et les propriétés de spin des centres NV à l'aide d'un large éventail de techniques expérimentales ont été évaluées. En particulier, le rapport $[NV^-]/[NV_{Total}]$ a fait l'objet d'une attention particulière qui doit être maximisé puisque seul l'état de charge négative de ce défaut possède des propriétés adéquates pour la détection quantique. Ainsi, la croissance sous des concentrations plus faibles de taux de méthane et des températures plus basses augmente le dopage et favorise particulièrement les centres NV chargés négativement.

Bibliographie

[1] H. Koinuma, M. Yoshimoto, Y. Takagi, A.B. Sawaoka, T. HaHashimoto, T. Nagai, T. Shiraishi, Effect of Nitrous Oxide Gas on Cvd Diamond Film Deposition, MRS Proc. 180 (1990) 861. https://doi.org/10.1557/PROC-180-861.

[2] J. Achard, F. Silva, O. Brinza, A. Tallaire, A. Gicquel, Coupled effect of nitrogen addition and surface temperature on the morphology and the kinetics of thick CVD diamond single crystals, Diamond and Related Materials. 16 (2007) 685–689. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.09.012.

[3] Y. Su, H.D. Li, S.H. Cheng, Q. Zhang, Q.L. Wang, X.Y. Lv, G.T. Zou, X.Q. Pei, J.G. Xie, Effect of N2O on high-rate homoepitaxial growth of CVD single crystal diamonds, Journal of Crystal Growth. 351 (2012) 51–55. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.03.041.

[4] A. Tallaire, L. Mayer, O. Brinza, M.A. Pinault-Thaury, T. Debuisschert, J. Achard, Highly photostable NV centre ensembles in CVD diamond produced by using N_2O as the doping gas, Appl. Phys. Lett. 111 (2017) 143101. https://doi.org/10.1063/1.5004106.

[5] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, R.S. Sussmann, A. Gicquel, E. Rzepka, Oxygen plasma pre-treatments for high quality homoepitaxial CVD diamond deposition, Phys. Stat. Sol. (a). 201 (2004) 2419–2424. https://doi.org/10.1002/pssa.200405164.

[6] 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. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.02.005.

[7] Y. Meng, C. Yan, S. Krasnicki, Q. Liang, J. Lai, H. Shu, T. Yu, A. Steele, H. Mao, R.J. Hemley, High optical quality multicarat single crystal diamond produced by chemical vapor deposition, Phys. Status Solidi A. 209 (2012) 101–104. https://doi.org/10.1002/pssa.201127417.

[8] 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. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.08.048.

[9] O.Brinza, Stratégies pour la croissance de cristaux de diamant par CVD assisté par plasma micro-onde, Thèse de l'Université Paris 13 (2009).

[10] A.Tallaire, Croissance de monocristaux de diamant par dépôt chimique en phase vapeur pour des applications en électronique de puissance, Thèse de l'Université Paris 13 (2005).

[11] H. Okushi, High quality homoepitaxial CVD diamond for electronic devices, Diamond and Related Materials. 10 (2001) 281–288. https://doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00399-X.

[12] A.P. Bolshakov, V.G. Ralchenko, V.Y. Yurov, A.F. Popovich, I.A. Antonova, A.A. Khomich, E.E. Ashkinazi, S.G. Ryzhkov, A.V. Vlasov, A.V. Khomich, High-rate growth of single crystal diamond in microwave plasma in CH4/H2 and CH4/H2/Ar gas mixtures in presence of intensive soot formation, Diamond and Related Materials. 62 (2016) 49–57. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.12.001.

[13] N.B. Manson, M. Hedges, M.S.J. Barson, R. Ahlefeldt, M.W. Doherty, H. Abe, T. Ohshima, M.J. Sellars, NV $^{-}$ –N $^{+}$ pair centre in 1b diamond, New J. Phys. 20 (2018) 113037. https://doi.org/10.1088/1367-2630/aaec58.

[14] 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.

[15] A. Tallaire, M. Lesik, V. Jacques, S. Pezzagna, V. Mille, O. Brinza, J. Meijer, B. Abel, J.F. Roch, A. Gicquel, J. Achard, Temperature dependent creation of nitrogen-vacancy centers in single crystal CVD diamond layers, Diamond and Related Materials. 51 (2015) 55–60. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.11.010.

[16] A.M. Edmonds, U.F.S. D'Haenens-Johansson, R.J. Cruddace, M.E. Newton, K.-M.C. Fu, C. Santori, R.G. Beausoleil, D.J. Twitchen, M.L. Markham, Production of oriented nitrogen-vacancy color centers in synthetic diamond, Phys. Rev. B. 86 (2012) 035201. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035201.

[17] M.W.N. Ngambou, C. Pellet-Mary, O. Brinza, A. Antonino, G. Hetet, A. Tallaire, F. Bénédic, J. Achard, Improving NV centre density during diamond growth by CVD process using N2O gas, Diamond and Related Materials. 123 (2022) 108884. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.108884.

[18] B. Campbell, A. Mainwood, Radiation Damage of Diamond by Electron and Gamma Irradiation, Phys. Stat. Sol. (a). 181 (2000) 99–107. https://doi.org/10.1002/1521-396X(200009)181:1<99::AID-PSSA99>3.0.CO;2-5.

[19] B. Campbell, W. Choudhury, A. Mainwood, M. Newton, G. Davies, Lattice damage caused by the irradiation of diamond, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 476 (2002) 680–685. https://doi.org/10.1016/S0168-9002(01)01664-3.

[20] R. Kalish, C. Uzan-Saguy, B. Philosoph, V. Richter, J.P. Lagrange, E. Gheeraert, A. Deneuville, A.T. Collins, Nitrogen doping of diamond by ion implantation, Diamond and Related Materials. 6 (1997) 516–520. https://doi.org/10.1016/S0925-9635(96)00657-7.

[21] A.T. Collins, Migration of nitrogen in electron-irradiated type Ib diamond, J. Phys. C: Solid State Phys. 11 (1978) L417–L422. https://doi.org/10.1088/0022-3719/11/10/002.

[22] I.M. Buckley-Golder, R. Bullough, M.R. Hayns, J.R. Willis, R.C. Piller, N.G. Blamires, G. Gard, J. Stephen, Post-processing of diamond and diamond films: a review of some Harwell work, Diamond and Related Materials. 1 (1991) 43–50. https://doi.org/10.1016/0925-9635(91)90010-8.

[23] 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. https://doi.org/10.1016/j.physb.2003.09.005.

[24] A. Mainwood, Point Defects in Natural and Synthetic Diamond: What They Can Tell Us about CVD Diamond, Phys. Stat. Sol. (a). 172 (1999) 25–35. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(199903)172:1<25::AID-PSSA25>3.0.CO;2-9.

[25] S.J. Breuer, P.R. Briddon, *Ab initio* investigation of the native defects in diamond and self-diffusion, Phys. Rev. B. 51 (1995) 6984–6994. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.6984.

[26] G. Davies, S.C. Lawson, A.T. Collins, A. Mainwood, S.J. Sharp, Vacancy-related centers in diamond, Phys. Rev. B. 46 (1992) 13157–13170. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.13157.

[27] S. Onoda, K. Tatsumi, M. Haruyama, T. Teraji, J. Isoya, W. Kada, T. Ohshima, O. Hanaizumi, Diffusion of Vacancies Created by High-Energy Heavy Ion Strike Into Diamond, Phys. Status Solidi A. 214 (2017) 1700160. https://doi.org/10.1002/pssa.201700160.

[28] X.J. Hu, Y.B. Dai, R.B. Li, H.S. Shen, X.C. He, The diffusion of vacancies near a diamond (001) surface, Solid State Communications. (2002).

[29] J.O. Orwa, K. Ganesan, J. Newnham, C. Santori, P. Barclay, K.M.C. Fu, R.G. Beausoleil, I. Aharonovich, B.A. Fairchild, P. Olivero, A.D. Greentree, S. Prawer, An upper limit on the lateral vacancy diffusion length in diamond, Diamond and Related Materials. 24 (2012) 6–10. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2012.02.009.

[30] P. Räcke, L. Pietzonka, J. Meijer, D. Spemann, R. Wunderlich, Vacancy diffusion and nitrogen-vacancy center formation near the diamond surface, Applied Physics Letters. 118 (2021) 204003. https://doi.org/10.1063/5.0046031.

[31] J.H.N. Loubser, J.A. van Wyk, Electron spin resonance in the study of diamond, Rep. Prog. Phys. 41 (1978) 1201–1248. https://doi.org/10.1088/0034-4885/41/8/002.

[32] A.M. Zaitsev, Optical Properties of Diamond, Springer. (2001) 519. https://doi.org/10.1007/978-3-662-04548-0.

[33] C. Glover, M.E. Newton, P. Martineau, D.J. Twitchen, J.M. Baker, Hydrogen Incorporation in Diamond: The Nitrogen-Vacancy-Hydrogen Complex, Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 185507. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.185507.

[34] C. Glover, M.E. Newton, P.M. Martineau, S. Quinn, D.J. Twitchen, Hydrogen Incorporation in Diamond: The Vacancy-Hydrogen Complex, Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 135502. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.135502.

[35] R. Cruddace, Magnetic resonance and optical studies of point defects in single crystal CVD diamond, University of Warwick. (n.d.) 230. http://wrap.warwick.ac.uk/2964/.

[36] A.Dreau, Spins individuels dans le diamant pour l'information quantique, (2013).

[37] H. Hewitt, Colour centres on demand in diamond, University of Warwick. (2015) 250. http://webcat.warwick.ac.uk/record=b2870881~S1.

[38] G. Davies, Current problems in diamond: towards a quantitative understanding, Physica B: Condensed Matter. 273–274 (1999) 15–23. https://doi.org/10.1016/S0921-4526(99)00398-1.

[39] B. Naydenov, V. Richter, J. Beck, M. Steiner, P. Neumann, G. Balasubramanian, J. Achard, F. Jelezko, J. Wrachtrup, R. Kalish, Enhanced generation of single optically active spins in diamond by ion implantation, Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 163108. https://doi.org/10.1063/1.3409221.

[40] K.M. McNamara, B.E. Williams, K.K. Gleason, B.E. Scruggs, Identification of defects and impurities in chemical-vapor-deposited diamond through infrared spectroscopy, Journal of Applied Physics. 76 (1994) 2466–2472. https://doi.org/10.1063/1.357598.

[41] D.D. Koleske, S.M. Gates, B.D. Thoms, J.N. Russell, J.E. Butler, Hydrogen on polycrystalline diamond films: Studies of isothermal desorption and atomic deuterium abstraction, The Journal of Chemical Physics. 102 (1995) 992–1002. https://doi.org/10.1063/1.469167.

[42] S.P. Mehandru, A.B. Anderson, J.C. Angus, Hydrogen binding and diffusion in diamond, J. Mater. Res. 7 (1992) 689–695. https://doi.org/10.1557/JMR.1992.0689.

[43] T. Teraji, C. Shinei, Nitrogen-related point defects in homoepitaxial diamond (001) freestanding single crystals, Journal of Applied Physics. 133 (2023) 165101. https://doi.org/10.1063/5.0143652.

[44] D. Vangu, H. Bureau, H. Khodja, M. Charrondiere, I. Esteve, K. Béneut, L. Remusat, E. Gaillou, P. Cartigny, J.-C. Bouillard, Combination of ERDA, FTIR spectroscopy and NanoSIMS for the characterization of hydrogen incorporation in natural diamonds, Diamond and Related Materials. 136 (2023) 110007. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110007.

[45] H. Khodja, E. Berthoumieux, L. Daudin, J.-P. Gallien, The Pierre Süe Laboratory nuclear microprobe as a multi-disciplinary analysis tool, Nuclear Instruments and

Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 181 (2001) 83–86. https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00564-X.

[46] S. Grini, H. Aboulfadl, N. Ross, C. Persson, C. Platzer-Björkman, M. Thuvander, L. Vines, Dynamic Impurity Redistributions in Kesterite Absorbers, Phys. Status Solidi B. 257 (2020) 2000062. https://doi.org/10.1002/pssb.202000062.

[47] A.C. Withers, H. Bureau, C. Raepsaet, M.M. Hirschmann, Calibration of infrared spectroscopy by elastic recoil detection analysis of H in synthetic olivine, Chemical Geology. 334 (2012) 92–98. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.10.002.

[48] Analyse par faisceaux d'ions : la microsonde nucléaire. https://iramis.cea.fr/nimbe/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_technique.php?id_ast=315.

4 Centres NV peu profonds dans le diamant par implantation ionique

Sommaire

Introduction **109**

4.1 Développement de l'implanteur et définition des paramètres d'implantation **109**

4.1.1 Simulations SRIM (H, He, N) 110

4.1.2 Paramètres de contrôle de l'implantation ionique 111

4.1.2.1 Contrôle et détermination du diamètre du faisceau 112

4.1.2.2 Estimation de la dose d'implantation 113

4.1.2.3 Système de chauffage 114

4.1.3 Préparation des échantillons 114

4.2 Implantation à température ambiante **115**

4.2.1 Implantation de l'azote 116

4.2.1.1 Etude de l'influence de la terminaison de surface avant l'implantation 116

4.2.1.2 Influence de la dose d'implantation 118

4.2.2 Etude d'une étape de post-implantation avec des ions H_e^+ 119

4.2.3 Propriétés de spin des centres NV obtenus par implantation 121

4.2.4 Etude de l'influence du polissage 124

4.3 Etude d'une implantation à haute température **125**

4.3.1 Influence de la température 127

4.3.2 Influence de la dose d'implantation 131

4.3.3 Propriétés de spin 133

4.3.4 Influence de la température d'implantation sur la graphitisation 134

4.4 Etude des terminaisons de surface pour la stabilisation des centres NV^- **135**

4.4.1 Echantillon de référence 137

4.4.2 Terminaison oxygène par ozonation sous lampe UV 138

4.4.3 Terminaison fluorée par dépôt CHF_3 140

4.4.4 Terminaison oxygène par recuit 141

4.4.5 Terminaison azote par plasma H_2/N_2 143

Conclusion **146**

Bibliographie **147**

Introduction

Une autre manière de former des ensembles de centres NV est l'implantation ionique avec un faisceau d'azote focalisé. C'est une méthode précise de positionnement des atomes dans le diamant comme décrit dans le paragraphe 1.3.1.2. du chapitre 1. Cette technique consiste à bombarder le film de diamant CVD avec des ions énergétiques (quelques keV à quelques MeV) générés à partir d'une source gazeuse ou solide. Ces ions pénètrent la surface du diamant et permettent de doper le matériau. Mais ils interagissent aussi avec les atomes, provoquant potentiellement leur déplacement et donc la création de défauts ponctuels [1][2]. Ainsi ce traitement est-il souvent suivi d'un recuit à haute température permettant entre autres d'annihiler ces défauts. Ces modifications au niveau atomique peuvent avoir des conséquences significatives sur les propriétés du diamant. Cette technique a ainsi permis de conduire à la création de défauts luminescents comme les centres NV , SnV, GeV, PbV etc [3] et même permettre de concevoir des dispositifs quantiques [4–7].

Un bon nombre de ces applications nécessite en effet le positionnement d'un ensemble de centres NV de forte densité très proche de la surface tout en préservant de bonnes propriétés de spin. L'utilisation d'énergies d'implantation faibles est généralement préférable pour limiter la formation de défauts dans le diamant.

Dans ce chapitre, il sera présenté le travail effectué pour développer un procédé efficace permettant de créer des centres NV peu profonds dans le diamant (quelques dizaines de nanomètres) en combinant l'implantation d'ions azote et hélium. Nous détaillerons en particulier les différents paramètres d'implantation utilisés tels que l'énergie des ions, la taille du faisceau, la dose d'implantation et la façon dont ils ont été choisis. Nous présenterons ensuite les résultats expérimentaux obtenus et les études menées sur l'effet de la fluence des ions et de la température de l'échantillon pendant l'implantation.

Pour compléter ce travail, une étude sur l'influence des terminaisons de surface a également été menée, l'objectif étant d'améliorer les propriétés de spin des centres NV proches de la surface en stabilisant notamment leurs charges négatives.

Enfin une étude préliminaire sur l'incorporation de l'hydrogène dans le diamant et sur son effet sur les centres NV créés pendant la croissance sera également présentée.

4.1 Développement de l'implanteur et définition des paramètres d'implantation

L'implanteur utilisé au cours de cette thèse et décrit dans le chapitre 2 n'a été mis au point que très récemment par le LSPM. La première partie de cette étude a nécessité un travail initial de développement et en particulier une étude des différents paramètres permettant de contrôler la profondeur d'implantation, le nombre d'ions implanté, la taille de la surface implantée et le développement d'un porte substrat

spécifique qui permet, comme on le verra à travers ce chapitre, d'effectuer des implantations à haute température.

4.1.1 Simulations SRIM (H, He, N)

De manière à pouvoir définir les énergies nécessaires pour implanter les ions d'intérêt pour notre travail, en particulier l'azote et l'hélium, je me suis appuyée sur le logiciel de simulation SRIM, pour Stopping and Range of Ions in Matter [8], associé à son programme de calcul TRIM, pour Transport of Ions in Matter, qui sont couramment utilisés pour simuler les dommages causés par l'implantation ionique. Le programme TRIM est une simulation de type Monte-Carlo qui nécessite des paramètres d'entrée dont les plus importants sont le type d'ion, l'énergie de l'ion, la cible, sa composition et sa densité. Il ne tient pas compte des effets de canalisation, de la transformation de phase du matériau ou de la possibilité d'annihilation des défauts au cours du processus et surestime donc toujours les dommages. Malgré ces limitations, il reste un excellent outil pour estimer l'endommagement lors d'une implantation ionique mais surtout il permet d'obtenir des informations sur la profondeur de pénétration des ions, leur distribution et le nombre de lacunes produit par ion implanté comme on peut le voir dans l'exemple présenté sur la *Figure 4.1*.

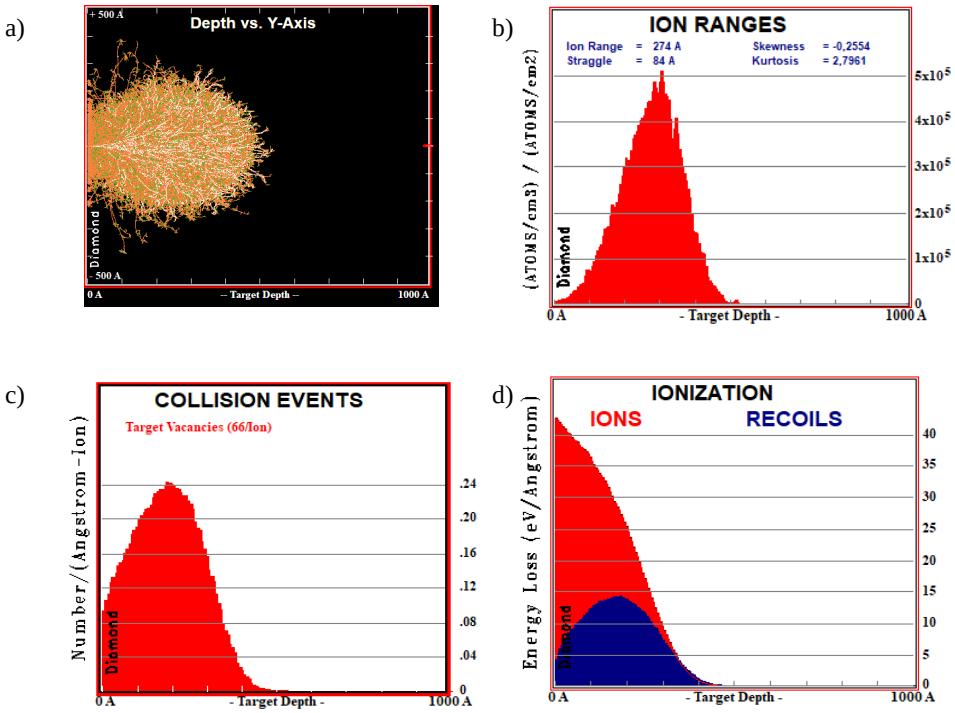


Figure 4.1 *: Données obtenues par SRIM pour les ions azotes (N^+) implantés à une énergie de 20 keV dans le diamant. a) Distribution de 1000 ions incidents de N^+ dans le diamant. b) Distribution des ions donnant la profondeur. c) Distribution des lacunes créées lors de l'implantation des ions N^+. d) Perte d'énergie par ionisation dues aux ions incidents N^+ et également aux atomes de la cible en recul.*

Lors de ce travail, les ions que nous souhaitons implanter dans les échantillons de diamant sont des ions azote et hélium à partir de l'introduction de 3 gaz : l'azote moléculaire N_2, l'hélium He. En se basant sur des simulations SRIM, les profondeurs de pénétration de ces différents ions ainsi que le nombre de lacunes créées pour chaque ion ont été tracées dans la *Figure 4.2* en fonction de la tension d'accélération.

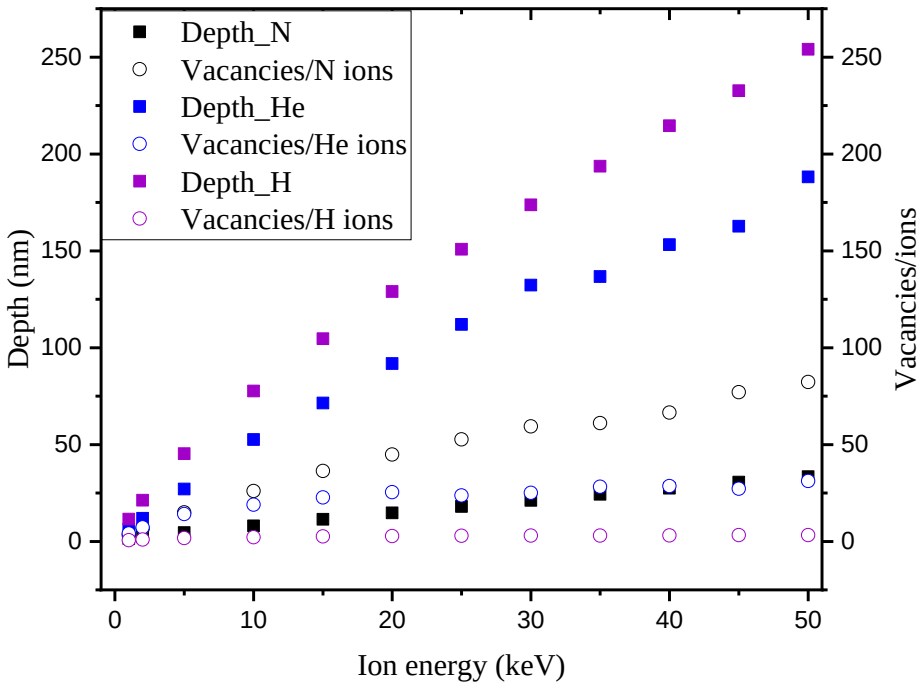


***Figure 4.2** : Nombre de lacunes créées par ions N^+, H^+ et He^+ implantés et profondeur moyenne des ions N^+, H^+ et He^+ implantés en fonction de l'énergie de l'ion.*

Il est important de noter que le logiciel SRIM ne permet de simuler que l'implantation d'éléments uniques (N^+, H^+, He^+). Or, la faible puissance de la source micro-onde ECR de notre implanteur ne permet pas une dissociation complète des molécules de N_2 qui sont très stables, et ce sont principalement des ions N_2^+ qui sont produits dans le plasma et accélérés. Dans ce cas, les ions possédant une masse double nécessitent deux fois plus d'énergie pour atteindre la même profondeur de pénétration que les ions N^+. C'est à partir de ces simulations que nous avons pu avoir accès à la tension d'accélération nécessaire pour atteindre une profondeur d'implantation donnée.

4.1.2 Paramètres de contrôle de l'implantation ionique

Le système d'implantation étant une machine nouvellement développée, quelques études préliminaires ont été réalisées afin de déterminer les paramètres importants. Ils doivent être soigneusement choisis en fonction des objectifs spécifiques du processus

d'implantation, tels que la création de certains types de défauts ou de propriétés spécifiques dans le diamant. Ceci passe par la détermination du diamètre du faisceau au niveau de l'échantillon implanté, du courant d'implantation mais aussi de la dose d'implantation.

4.1.2.1 Contrôle et détermination du diamètre du faisceau

L'expérimentation permettant de déterminer le diamètre du faisceau au cours de cette étude a été réalisée sur des substrats de silicium qui nous ont ainsi permis d'avoir une bonne caractéristique visuelle de l'impact du faisceau (*Figure 4.3*).

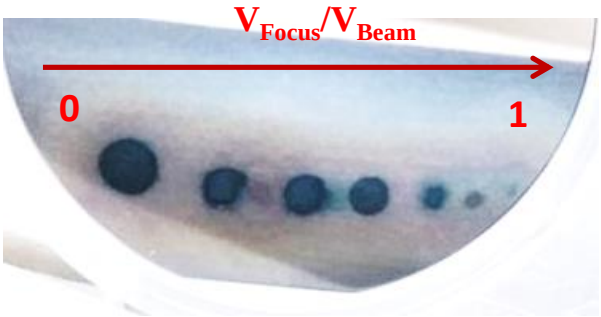


Figure 4.3 *: Tâches du faisceau d'ions N_2^+ sur un substrat de silicium en fonction de la variation du rapport V_{Focus}/V_{Beam}.*

Ainsi, en faisant varier, pour différentes énergies d'implantation (V_{Beam}), la tension de focalisation (V_{Focus}) qui peut être ajustée grâce à une autre électrode à des valeurs < 90 % de la tension d'accélération, nous avons mesuré le diamètre de la zone implantée en fonction du rapport V_{Focus}/V_{Beam}. Ces résultats sont reportés sur la *Figure 4.4*. La cavité plasma, qui est au cœur de la source, est fermée par une électroded'ouverture d'un diamètre de 1 mm.

L'objectif est de trouver le rapport V_{Focus}/V_{Beam} permettant d'obtenir un faisceau stable capable de recouvrir toute la surface de nos échantillons (~3×3mm^2). En observant la *Figure 4.4,* on remarque que dans l'intervalle [0,5-0,7] du rapport V_{Focus}/V_{Beam}, on a un faisceau stable pour des énergies < 20 keV. En effet, les ions se déplacent à travers la cible, et subissent de nombreuses interactions avec les atomes du matériau cible pour de hautes énergies. Ces interactions peuvent provoquer une diffusion multiple des ions, ce qui peut entraîner une perte de focalisation du faisceau. On remarque également que pour ce même intervalle, une variation de diamètre allant d'environ 6 à 10 mm est obtenue ce qui est suffisant pour recouvrir les surfaces des échantillons de diamant utilisés.

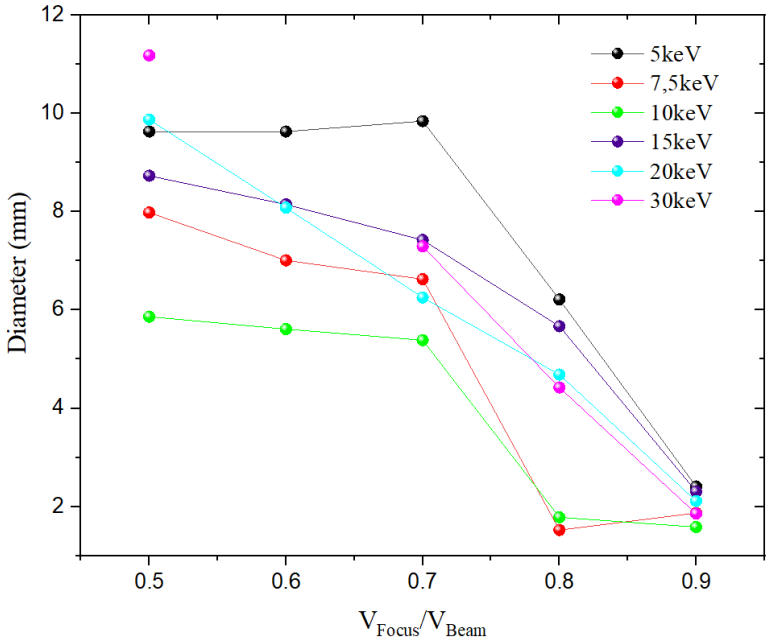


Figure 4.4 : *Diamètre du faisceau d'ions N_2^+ sur un substrat de silicium en fonction de la variation du rapport V_{Focus}/V_{Beam}.*

En se basant donc sur ces résultats, nous avons opté pour une valeur 0,5 du rapport V_{Focus}/V_{Beam} pour toute la suite de l'étude. Celle-ci permet en effet d'implanter entièrement la surface de l'échantillon.

4.1.2.2 Estimation de la dose d'implantation

La dose est un paramètre crucial dans le processus d'implantation, car elle détermine la concentration et la distribution spatiale des ions implantés dans le matériau. Elle fait donc référence à la quantité d'ions introduits dans un matériau cible durant l'implantation et est donnée par la formule ci-après :

$$\varphi = \frac{N_b . t}{S} \qquad (4.1)$$

Où N_b représente le nombre d'ions par seconde (I(A)/q avec q=1,602×10^{-19}) et S l'aire du faisceau en cm^2.

La dose d'implantation est contrôlée en ajustant la durée de l'implantation (temps pendant lequel les ions sont dirigés vers la cible) et le courant d'ions (le nombre d'ions qui sont injectés par unité de temps) qui est mesuré dans notre dispositif grâce à une cage de Faraday située sous le porte échantillon amovible. Ce système de mesure de courant a été mis au point au cours de ma thèse.

Une dose plus élevée permet d'augmenter la concentration en centres NV incorporés mais une dose excessive peut également conduire à une saturation de la luminescence ou à une graphitisation/amorphisation de la surface [9–11].

4.1.2.3 Système de chauffage

L'influence de la température d'implantation ayant été reportée comme étant un paramètre pouvant améliorer les propriétés des centres colorés produits lors d'une implantation, j'ai développé au cours de ma thèse un porte échantillon chauffant. Ce système de chauffage repose sur un élément en graphite de la société *Thermic Edge* présenté à la *Figure 4.5* qui est associé à un système de régulation. Des températures pouvant aller jusqu'à 1000°C peuvent ainsi être atteintes sous vide ou dans des environnements hydrogénés ou constitués de gaz inertes (He, Ar...) grâce à une alimentation stabilisée de type B&K 1900B. En effet, elles offrent une grande intensité de courant tout en restant légères et compactes. Les modes de courant constant et de tension constante permettent un ajustement rapide et précis de température. Une fois le substrat chauffé, la température est mesurée directement sur le porte substrat à l'aide d'un thermocouple.

Figure 4.5 *: Assemblage d'éléments en graphite de 1 pouce utilisé pour le chauffage dans l'enceinte d'implantation. Image du système en cours de chauffe.*

4.1.3 Préparation des échantillons

Avant de procéder à l'étude de l'implantation d'azote pour créer des centres NV, il est important de produire des échantillons de diamant adaptés. En effet, si l'on veut être en mesure de déterminer l'efficacité de notre procédé il faut partir de films de diamant dont la densité de défauts ponctuels, et en particulier l'azote, soit négligeable. Pour cela, j'ai réalisé des de films CVD avec les réacteurs de croissance MWPACVD [12–14] du LSPM à partir de substrats de diamant HPHT de type Ib orientés (100). Ces croissances ont été faites dans les conditions optimisées permettant d'obtenir des

films ultrapurs et de haute qualité cristalline [13]. Ainsi, une température de substrat de 850°C a été maintenue pour une puissance micro-onde de 3kW, une pression gazeuse de 200 mbar et un pourcentage de méthane de 5% du débit gazeux total. Une épaisseur de quelques dizaines de micromètres a systématiquement été réalisée de manière à limiter la luminescence de fond provenant du substrat. La conséquence de cette épaisseur importante est la rugosité de surface des échantillons comme le montre la topographie de surface réalisée à l'aide d'un microscope à force atomique (*Figure 4.6(a)*). On mesure pour ces échantillons une rugosité moyenne R_a d'environ 11 nm et une moyenne quadratique de rugosité R_q d'environ 15 nm en utilisant le logiciel de traitement de données AFM Gwiddion le long de la ligne bleue matérialisée sur la *Figure 4.6(a)*. On obtient ainsi les profils de la *Figure 4.6(b)*.

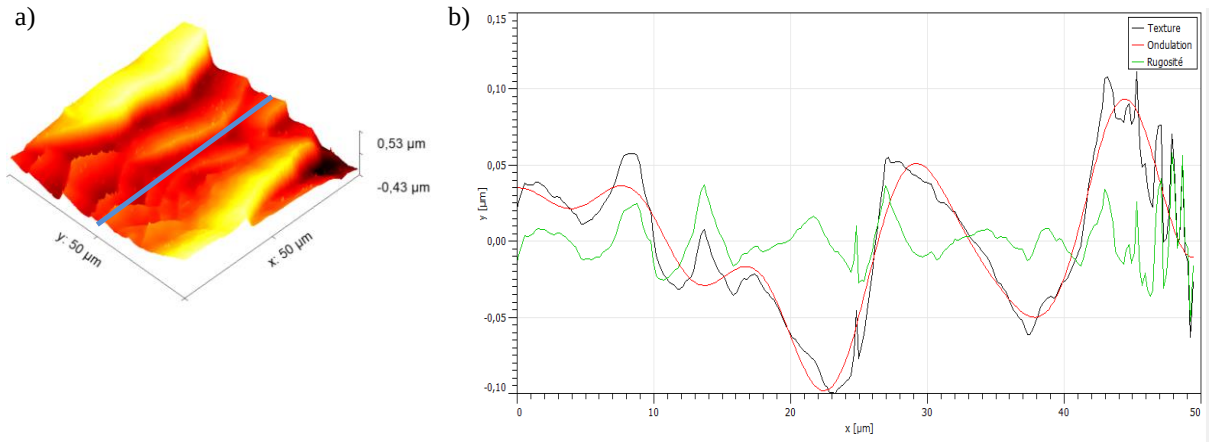


Figure 4.6 *: (a) Image obtenue par microscope à force atomique (AFM) d'une surface de film diamant CVD et (b) Profil de rugosité d'un chemin de cette surface.*

Pour certaines applications dans lesquelles il serait nécessaire d'avoir une profondeur d'implantation parfaitement maitrisée et identique sur toute la surface de l'échantillon, cette rugosité résiduelle peut être problématique. Il peut donc être nécessaire de la réduire en procédant à une étape de polissage mécanique [15] avec un système de polissage *Scaife* suivie d'un nettoyage triacide à base de H_2SO_4:$HClO_4$:HNO_3 (2:3:3) pour éliminer les résidus et le graphite à la surface de l'échantillon. Le polissage mécanique étant connu pour créer une zone écrouie sous la surface pouvant s'étendre sur quelques centaines de nanomètres, il est préférable qu'il soit suivi d'une étape de gravure RIE-ICP (décrit au chapitre 2) permettant d'éliminer cette zone endommagée sans idéalement augmenter la rugosité obtenue après le polissage.

4.2 Implantation à température ambiante

Les premières études réalisées avec le système d'implantation ont été faites à température ambiante pour comprendre au mieux le fonctionnement de celui-ci.

L'objectif principal de toute cette étude est de trouver les meilleures conditions favorisant le maximum de centres NV et particulièrement ceux chargés négativement. Par ailleurs, de manière à limiter le nombre de paramètres pouvant influencer les résultats de l'étude, nous avons travaillé dans un premier temps sur des échantillons CVD non polis de manière à ce que la présence éventuelle d'une zone endommagée ne soit pas pris en considération et n'influe pas sur nos résultats.

4.2.1 Implantation de l'azote

4.2.1.1 Etude de l'influence de la terminaison de surface avant l'implantation

Lors de la croissance CVD, l'atmosphère gazeuse étant majoritairement constituée d'hydrogène, les liaisons pendantes en surface sont généralement saturées en hydrogène et on parle d'une surface hydrogénée [16,17]. Néanmoins, lors de l'arrêt de la croissance, le plasma résiduel présent dans le réacteur n'étant pas un plasma d'hydrogène pur puisque du méthane est également utilisé, la densité de sites saturés en hydrogène peut fluctuer d'un échantillon à l'autre. Aussi, si l'on souhaite obtenir une surface totalement hydrogénée, il faut soumettre l'échantillon de diamant à un plasma d'hydrogène pur dans des conditions bien contrôlées. La caractéristique d'une surface hydrogénée est qu'elle confère au diamant une surface qui est électronégative et peut émettre spontanément un électron conduisant alors à un transfert de charge vers des espèces adsorbées à la surface lors de la remise à la pression atmosphérique du réacteur. Ce phénomène dit de « surface-transfer-doping » créé alors un canal conducteur de type p proche de la surface [18]. Il est également possible de modifier les terminaisons de surface du diamant en les saturant avec des atomes d'oxygène, soit en plongeant le diamant dans des bains acides [19,20], soit en l'exposant à un plasma d'oxygène [21], soit par un traitement d'ozonation sous UV [22]. La surface de diamant devient alors électropositive et ne conduit pas à un transfert de charge, ce qui la rend parfaitement non conductrice électriquement. Cette différence de comportement étant très importante entre ces deux types de terminaison, nous avons voulu nous assurer qu'elle n'avait pas d'influence sur les caractéristiques d'implantation.

Pour cela, deux échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions de croissance précisées dans la partie *4.1.3*. A l'issue de la croissance, le premier a été terminé hydrogène en utilisant un plasma d'H_2 dans la chambre CVD avec une puissance micro-onde de 2 kW, une pression de 120 mbar et une température moyenne de 750 °C pendant 45 min. Le deuxième, quant à lui, a été oxygéné à partir d'un traitement à l'ozone créé en utilisant une lampe excimère émettant dans l'UV profond (175 nm) dans une atmosphère d'oxygène obtenue dans une enceinte fermée balayée par un flux d'O_2 avec un débit de 62,5 sccm à une pression de 0,8 mbar pendant 30 min.

Par la suite, une implantation d'azote a été réalisée pour les deux échantillons avec une énergie de 40 keV dans une chambre dont le vide était de 10^{-7} mbar. Cette énergie correspond à une profondeur de pénétration d'environ 28 nm, valeur déterminée avec SRIM en ne prenant en compte que les ions N_2^+. Une intensité de courant de faisceau de 50 nA a été mesurée avec la cage de Faraday correspondant à une fluence de 2×10^{13} ions.cm^{-2}. A l'issue de ces implantations, un recuit sous vide secondaire à 800°C pendant 2h a été effectué.

L'analyse Raman/PL sous une excitation de 473 nm a été effectuée et la *Figure 4.7* montre l'émission des centres NV^0 et NV^- à 575 nm et 637 nm respectivement. Ces spectres ont été normalisés par rapport au pic Raman du diamant de manière à pouvoir être comparés entre eux. Le premier résultat qui peut être mis en avant est que les centres NV ont été créés avec succès indépendamment de la terminaison de la surface avant l'implantation. Néanmoins, pour l'échantillon terminé hydrogène, l'intensité de luminescence est plus importante montrant que la création des centres NV est plus efficace. Ce meilleur comportement peut s'expliquer par la présence de charges positives très proches de la surface liée à la terminaison hydrogène.

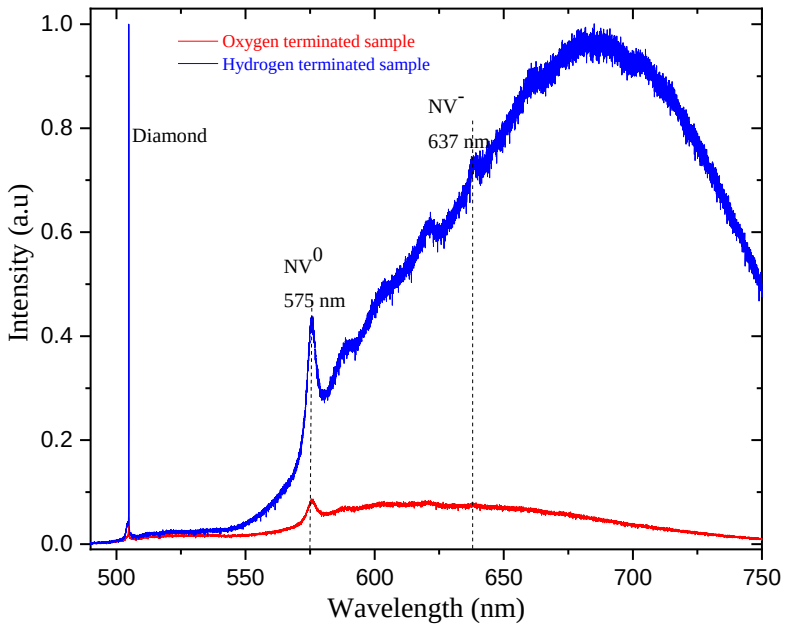


Figure 4.7 : *Spectres de photoluminescence normalisés par rapport au pic Raman du diamant pour l'échantillon à terminaison oxygène et l'échantillon à terminaison hydrogène après implantation d'azote et recuit thermique à 800 °C.*

La présence de ces charges pourrait permettre de charger positivement les lacunes formées lors de l'implantation et de limiter ainsi la formation de bi-lacunes (V_2). Par ailleurs, la présence de lacunes chargées positivement présenterait également l'avantage

de faciliter le déplacement des atomes d'azote qui sont neutres vers des sites substitutionnels au voisinage immédiat de la lacune [23].
Ainsi, pour l'ensemble du travail qui sera présenté par la suite, toutes les surfaces de diamant devant être implantées seront hydrogénées.

4.2.1.2 Influence de la dose d'implantation

Pour mettre en évidence cet effet, il a été réalisé sur 3 échantillons des implantations d'azote en modifiant les temps d'implantation et donc les doses reçues par les échantillons. Ces dernières se situent dans la gamme [2.10^{13}-$2,4.10^{14}$] ions.cm^{-2} pour des durées d'implantation allant de 10 s à 120 s. Pour visualiser au mieux l'influence de la dose utilisée et limiter le nombre d'échantillons à réaliser, les implantations ont été faites par moitié en utilisant un masque physique de molybdène.

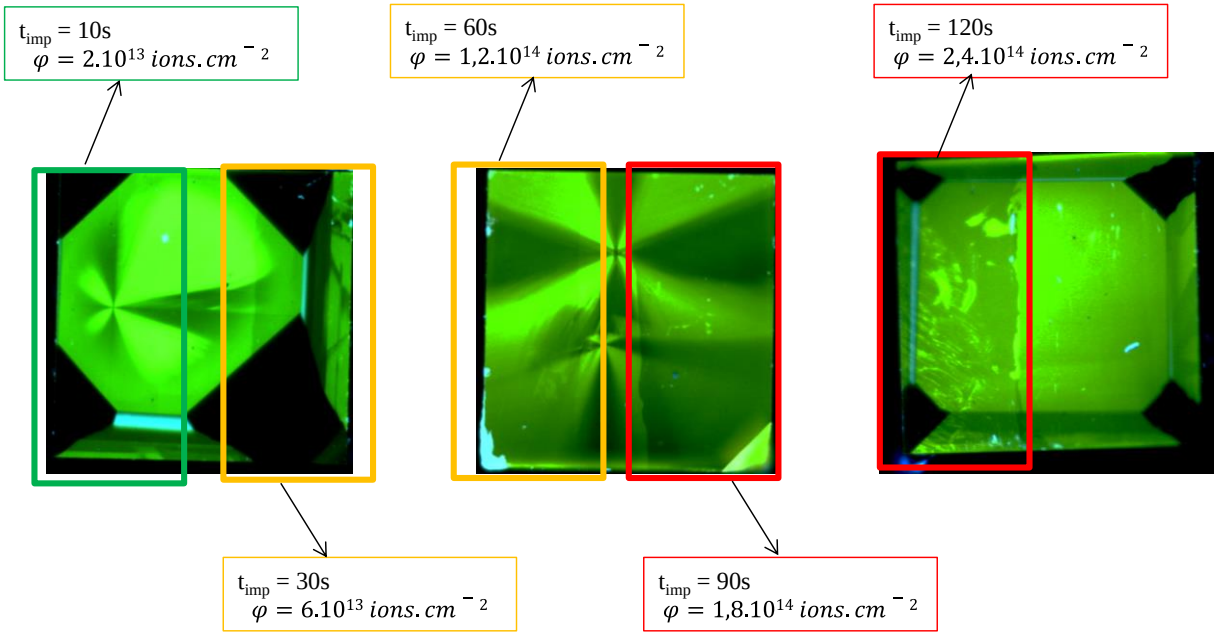


Figure 4.8 : *Images de PL obtenues avec le Diamond view^{TM} pour les films CVD déposés sur substrats HPHT Ib présentant les surfaces implantées avec différentes doses.*

A l'issue de ces implantations, des images de photoluminescence ont été réalisées par Diamond View^{TM}. Elles sont présentées dans la *Figure 4.8* et montrent qu'à partir de 30 s d'implantation, soit 6.10^{13} ions.cm^{-2} de dose, on commence à observer un assombrissement des zones d'implantation correspondant à un début de graphitisation. Il est donc préférable de rester à des doses implantées inférieures à cette valeur et pour la suite de nos études, une dose de 2.10^{13} ions.cm^{-2} a été choisie.

4.2.2 Etude d'une étape de post-implantation avec des ions He^+

Comme il a été spécifié au chapitre 1, une des manières d'augmenter la formation des centres NV dans le diamant en optimisant la conversion de l'azote substitutionnel (N_S) est de créer des lacunes. Pour ce faire, une seconde étape d'implantation avec des ions He^+ peut être réalisée. L'objectif ici était de déterminer si une dose optimale d'implantation d'ions He^+ peut être déterminée.

D'après la *Figure 4.2* obtenue en réalisant des simulations SRIM, une énergie d'implantation de seulement 5 keV permet de positionner les ions hélium (He^+) à la même profondeur que les ions d'azote (N_2^+) soit à environ 28 nm de la surface du film de diamant CVD. La puissance de la source microonde du système ECR a, quant à elle, été modifiée de manière à obtenir une intensité du courant du faisceau d'environ 50 nA équivalent à celui utilisé lors de l'implantation d'ions azote.

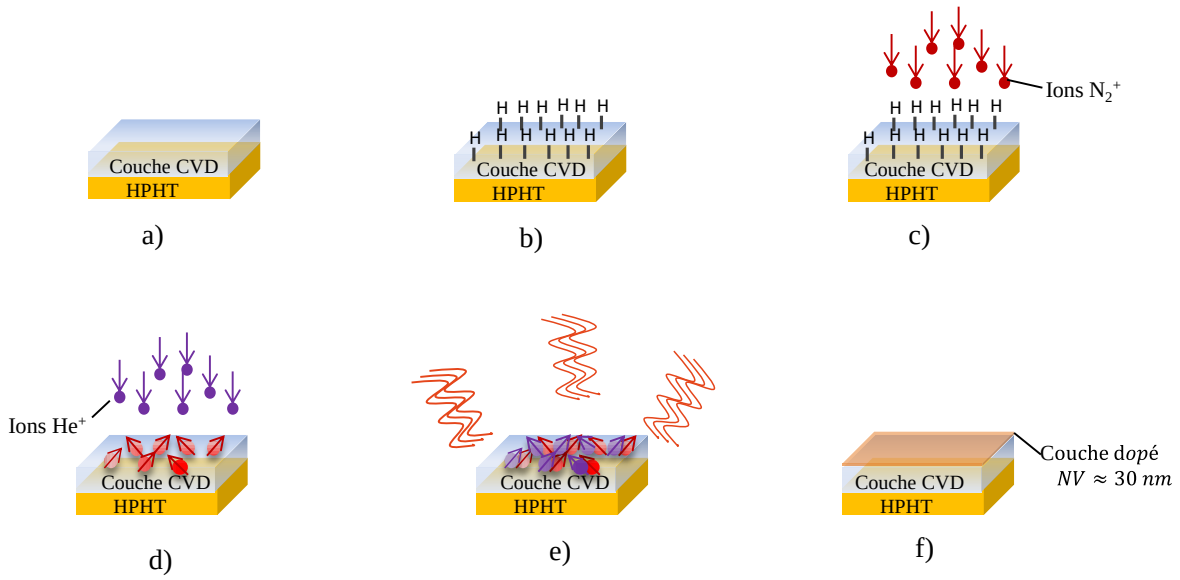


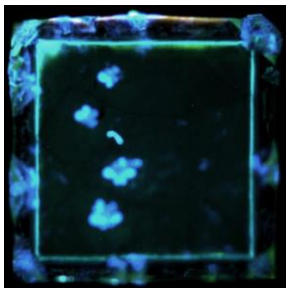
Figure 4.9 : *Schéma du processus de fabrication des centres NV dans le diamant. (a) Couche de diamant CVD polie et gravée. (b) Terminaison de surface par hydrogène. (c) Implantation d'ions d'azote et (d) d'hélium. (e) Recuit sous vide poussé à 800°C pendant 2 heures. (f) Couche de diamant CVD obtenue, contenant les centres NV peu profonds.*

Pour cette étude, un échantillon spécifique a été préparé (KYM 01) en suivant le processus présenté à la *Figure 4.9* qui comprend une implantation d'azote à 40 keV pendant 10 s sur l'ensemble de la surface. Cet échantillon a ensuite été co-implanté avec différentes doses d'He^+ suivant les conditions répertoriées dans le *Tableau 4.1*.

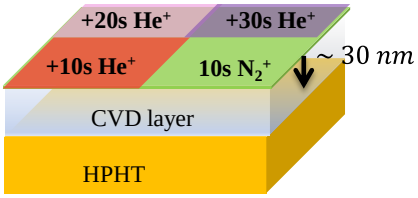
Ions	Energie (keV)	Temps (s)	Fluence (ions.cm^{-2})
N_2^+	40	10	2×10^{13}
H_e^+	5	10	4.1×10^{12}
		20	8.2×10^{12}
		30	1.2×10^{13}

Tableau 4.1 : *Conditions d'implantation de KYM 01.*

L'implantation a été réalisée en utilisant un masque physique selon quatre cadrans comme on le présente sur la *Figure 4.10(b)*. Des images de PL à l'aide du Diamond View^{TM} ont été réalisées avant et après l'implantation séquentielle azote-hélium suivie d'un recuit thermique et sont présentées dans les *Figure 4.10(a)* et *4.11(a)* respectivement. La *Figure 4.10(a)* montre clairement que la post-implantation He$^+$ a été efficace pour augmenter la densité de centres NV puisque les différentes zones présentent une coloration orange plus ou moins prononcée suivant la dose d'He$^+$ implantée.



a)



b)

Figure 4.10 : *a) Image Photoluminescente de KYM 01 obtenue avec le Diamond View^{TM} avant la co-implantation azote-hélium. On note que les tâches bleues luminescentes sont liées à des défauts de croissance sur l'échantillon. b) Schéma de la co-implantation azote-hélium pour la formation des centres NV.*

Notamment, la différence de luminosité entre les diverses régions indique déjà une plus grande efficacité de création dans les zones implantées He$^+$ avec des durées de traitement de 10 et 20 s. Une création non uniforme de centres NV est également observée au sein des régions individuelles qui pourrait être imputée à une distribution non homogène des ions dans le faisceau mais aussi à un positionnement imprécis du masque physique lors de l'irradiation.

Pour qualifier de façon plus précise cette tendance, les spectres de photoluminescence obtenus avec une excitation laser à 532 nm ont été réalisés et sont présentés dans la *Figure 4.11(b)*. La présence de centres NV est clairement détectée sur les trois parties de la surface du diamant qui ont été co-implantées He$^+$. Il est également confirmé qu'un optimum est atteint pour une durée d'implantation de 20 s. Pour une dose d'implantation trop élevée (30 s), la fluorescence NV diminue à

nouveau, probablement en raison d'un début de graphitisation du film de diamant ou de la formation de défauts qui réduisent l'émission des centres NV.

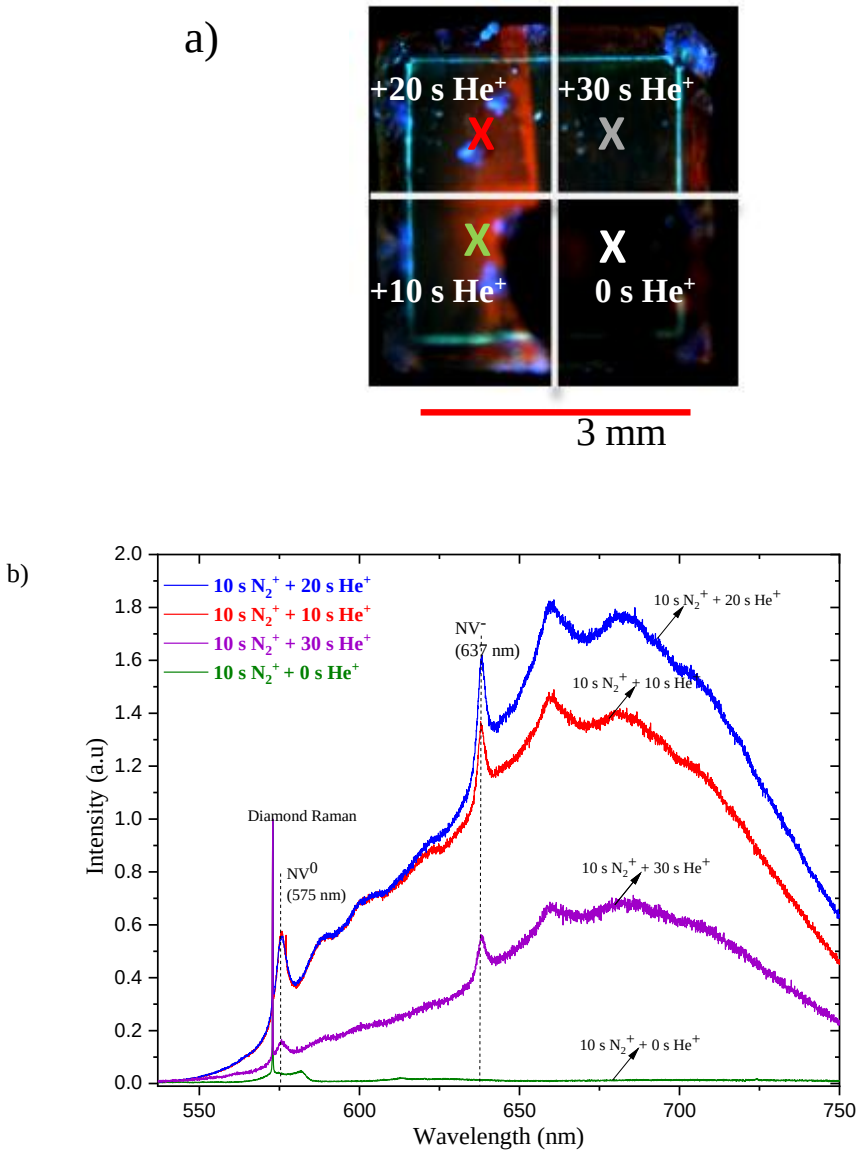


Figure 4.11 : *(a) Image de photoluminescence réalisée sur l'échantillon KYM 01 après qu'il a été soumis à différentes doses d'irradiation He⁺. (b) Spectres PL normalisés par rapport au pic Raman du diamant pour différentes zones implantées.*

4.2.3 Propriétés de spin des centres NV obtenus par implantation

Pour évaluer les propriétés de spin des centres NV de l'échantillon précédent (KYM 01), des mesures ODMR ont été effectuées en utilisant le dispositif expérimental développé à l'IRCP et présenté dans le chapitre 2 (collaboration P. Perrin).

La *Figure 4.12(a)* présente quatre spectres ODMR typiques obtenus chacun dans une des différentes zones de l'échantillon. Pour la zone qui n'a pas été post-implantée avec de l'hélium, aucun contraste de résonance électronique de spin (ESR) n'a pu être mesuré en raison d'un signal trop faible. Pour les autres régions, l'interaction hyperfine avec l'azote 14 (^{14}N) qui a un spin 1/2, entraîne la division de la ligne ESR en trois composantes visibles sur les spectres. Ces mesures ont été effectuées à plusieurs reprises sur plusieurs positions dans chacune des quatre régions différentes de la surface du diamant et donnent des résultats similaires. La largeur à mi-hauteur (FWHM) des lignes peut être mesurée dans le régime de faible puissance MW appliquée (0 dBm ici) pour limiter l'élargissement induit par la puissance.

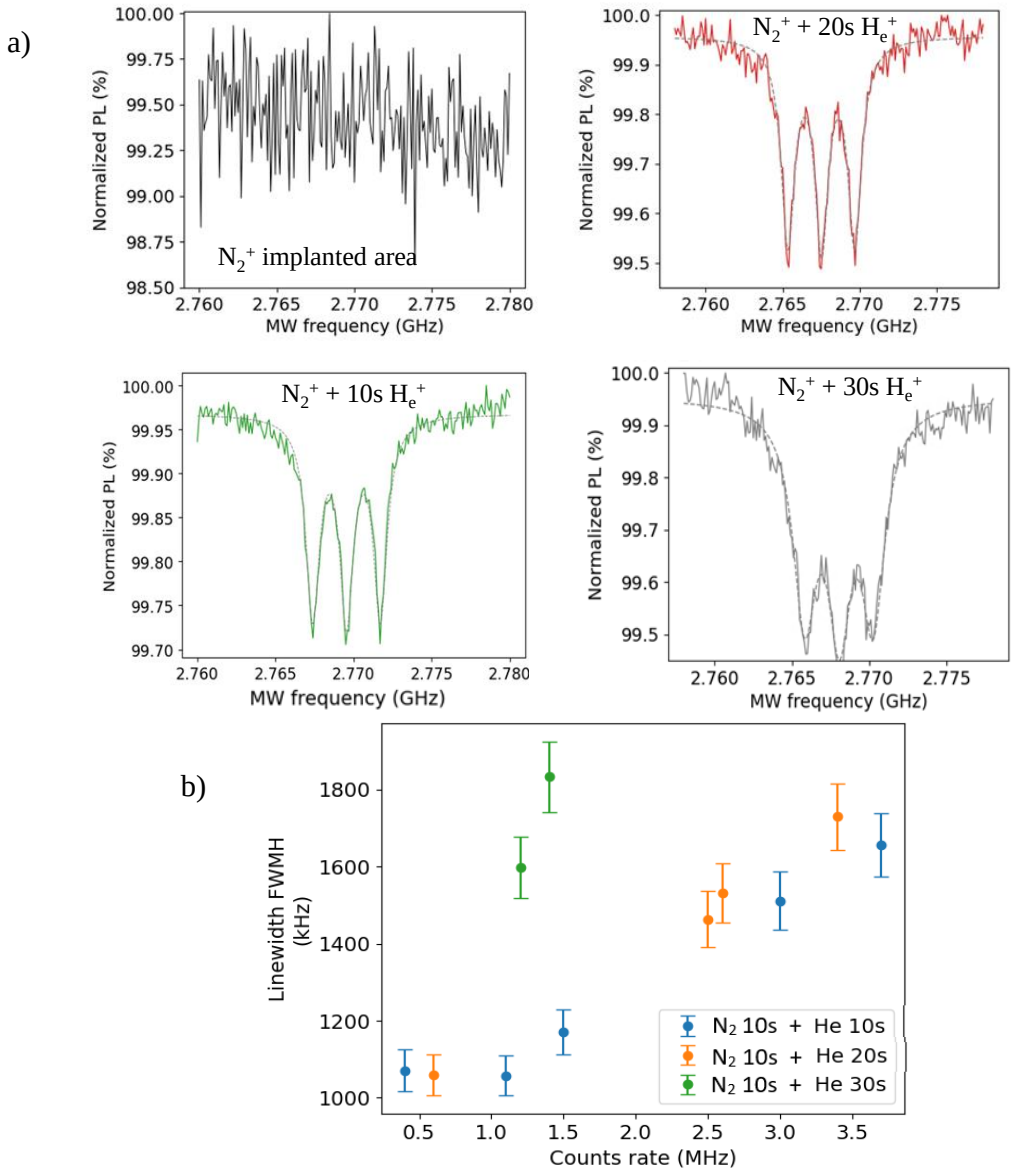


Figure 4.12 : *(a) Spectres ODMR enregistrés pour l'échantillon KYM01 en fonction de la durée d'implantation He⁺ et (b) largeurs de raies ODMR en fonction du taux de comptage pour différentes zones de l'échantillon implanté.*

Les lignes ESR ont été ajustées avec une lorentzienne et la largeur de raie extraite en fonction du taux de comptage est reportée dans la *Figure 4.12(b)*. Les largeurs de raie extraites sont dans une gamme de fréquence allant de 1 à 2 MHz et sont donc égales ou meilleures que les valeurs déjà rapportées dans la littérature pour des échantillons implantés [24–26]. Une relation presque linéaire entre l'intensité de PL et la largeur de raie est observée pour des taux de comptage supérieurs à 1,1 MHz, avec une tendance similaire pour les régions post-implantées 10 s et 20 s. En effet, la création de centres NV n'est pas totalement uniforme sur la zone implantée et la luminescence de ceux-ci peut varier jusqu'à un facteur 7 en fonction de l'endroit de la surface considéré. En revanche, les zones implantées pendant une durée plus longue (30 s) ont toujours montré des intensités de PL beaucoup plus faibles avec une largeur de raie large de l'ordre de 1,7 MHz. On pourrait ainsi penser que la présence d'autres défauts limite la largeur de raie ESR dans ce cas. Des doses plus élevées d'implantation d'hélium ne conviennent donc pas pour obtenir une forte photoluminescence avec des largeurs de raie ESR étroites.

Les temps de cohérence associés ont été évalués grâce à la formule suivante [27]:

$$\Delta\nu = \frac{2\sqrt{ln(2)}}{\pi T_2^*} \qquad \textbf{(4.2)}$$

Où $\Delta\nu$ représente la largeur à mi-hauteur des raies inhomogènes ESR.

Les valeurs ainsi calculées sont reportées dans le tableau 4.2

Zone implantée	**FMWH (MHz)**	**T_2^* (ns)**
N_2^+	Pas assez de signal	Pas assez de signal
N_2^+/10s H_e^+ (3 mesures)	1,25 ± 0,11	434 ± 62,8
N_2^+/20s H_e^+ (3 mesures)	1,35 ± 0,2	402 ± 69,3
N_{2+}/30s H_e^+ (2 mesures)	1,75 ± 0,15	310 ± 21,5

Tableau 4.2 : *Largeur à mi-hauteur (FWHM) et temps de cohérence (T_2^*) pour les différentes zones implantées de l'échantillon KYM 01.*

Elles s'échelonnent de 290 à 500 ns et montrent que ce sont dans les zones implantées avec 10 et 20 s d'hélium que les valeurs de T_2^* les plus élevées sont obtenues,

confirmant la tendance précédemment observée, à savoir qu'une post-implantation trop longue nuit à la qualité des films obtenus.

4.2.4 Etude de l'influence du polissage

Jusqu'à présent, l'ensemble des échantillons implantés l'ont été sans procéder à une étape de polissage qui peut malgré tout s'avérer indispensable pour certaines applications. Pour estimer l'impact du polissage sur la formation des centres NV par implantation, une étude spécifique a été réalisée.

Ainsi, une implantation de centres NV réalisée dans les conditions optimisées et décrites dans le paragraphe 4.4.2 (Implantation d'azote d'une durée de 10s réalisée sur une surface hydrogénée et suivie d'une post-implantation d'He^+ de 20s) a été faite sur trois échantillons. Le premier échantillon a été implanté sur une surface non polie (dite « as-grown »), le second sur une surface polie avec un système de polissage de type « scaife » et le troisième sur une surface polie par scaife et gravée par RIE-ICP de manière à éliminer la zone endommagée par le polissage. Le temps de gravure de 7 min utilisé a permis de retirer une épaisseur d'environ 1 µm, nous permettant de nous assurer du retrait total de l'épaisseur endommagée par le polissage [28]. La *Figure 4.13(a)* présente une comparaison de la morphologie de surface de ces trois échantillons montrant d'une part l'efficacité du polissage pour réduire la rugosité de surface et d'autre part la pertinence de l'utilisation d'un plasma de gravure RIE-ICP pour maintenir une rugosité de surface similaire à celle obtenue après le polissage. Des spectres de PL ont également été réalisés avec une excitation laser à 473 nm sur les 3 échantillons et sont présentés dans la Figure 4.13(b).

Comme on pouvait s'y attendre, la présence de la zone endommagée par le polissage limite très fortement la formation des centres NV si l'on compare avec le spectre obtenu sur l'échantillon « as-grown » [28]. Par contre, le fait de polir l'échantillon et d'éliminer la zone endommagée par gravure ICP est bénéfique puisque la densité de centres NV est similaire voire légèrement supérieure à celle obtenue sur l'échantillon « as-grown ». Ce meilleur comportement est probablement lié au fait que l'implantation a été faite sur une surface dont la rugosité est inférieure à quelques nanomètres.

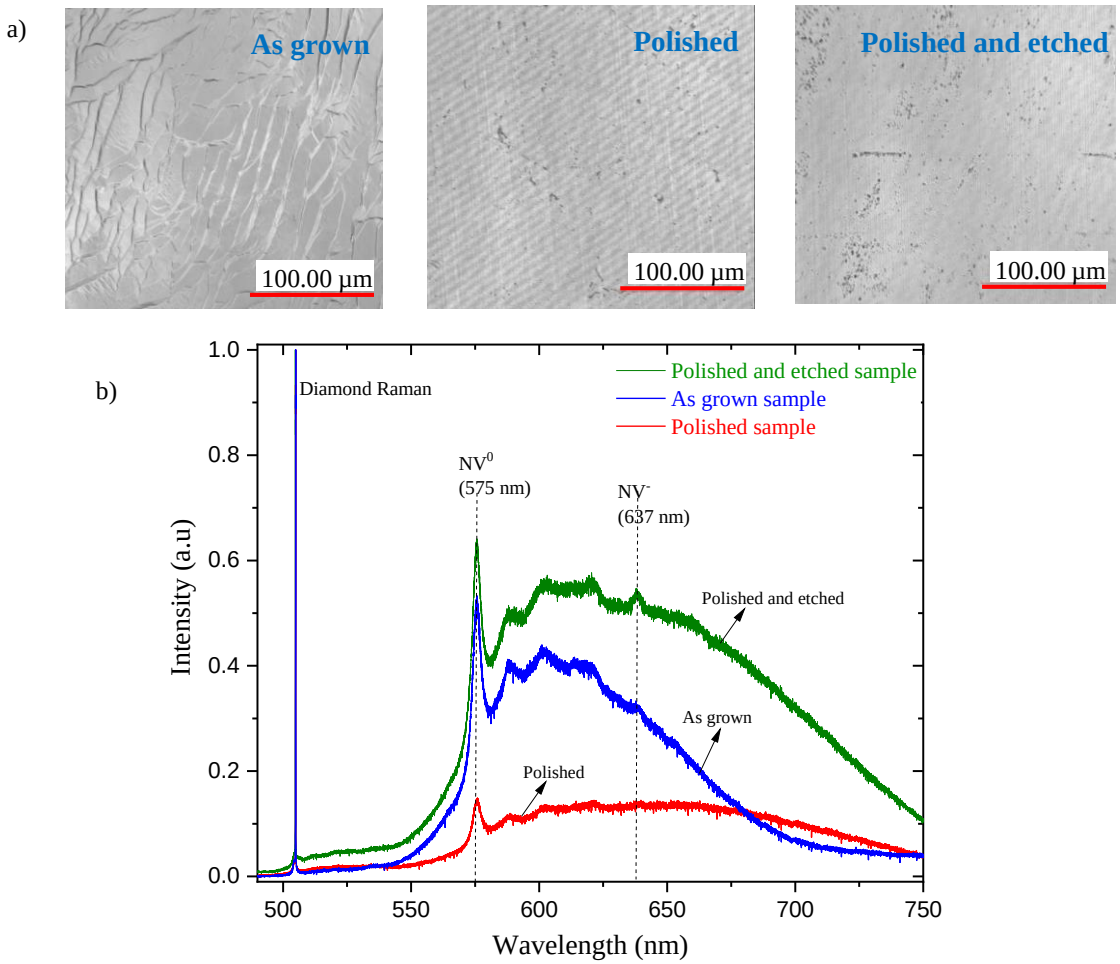


Figure 4.13 : *(a) Images de microscopie confocale à balayage laser et (b) spectres de PL réalisés avec un laser à 473 nm et normalisés au pic Raman du diamant après l'implantation ionique des échantillons après croissance, polissage, polissage et gravure (en bleu, rouge et vert respectivement)*

4.3 Etude d'une implantation à haute température

La création d'ensembles denses de NV près de la surface du diamant avec de bonnes propriétés par implantation ionique à température ambiante a été démontrée dans la première partie de ce chapitre. Néanmoins, des travaux présentés dans la littérature montrent que la production de lacunes par des irradiations électroniques effectuées à haute température sont bénéfiques sur la densité de centres NV produits [29]. Dans cette partie, nous nous sommes donc intéressés plus spécifiquement à l'implantation d'azote à haute température.

Pour mener à bien cette étude, nous avons réalisé 9 films de diamant CVD ultrapurs avec des épaisseurs comprises dans l'intervalle 50 – 100 µm en partant de substrats de diamant HPHT de type Ib orientés (100). A l'issue de l'ensemble de ces croissances, des spectres de PL ont été réalisés sur chacun des films pour s'assurer qu'ils ne présentent

aucune émission NV détectable. Après la croissance, leur surface a été terminée hydrogène avec un plasma H_2 comme décrit précédemment.

L'implantation d'azote a ensuite été réalisée dans deux dispositifs expérimentaux. Le premier est le système d'implantation développé au LSPM et déjà largement décrit dans ce chapitre. Le deuxième, localisé à l'IRCP, est une colonne FIB développée par Orsay Physics qui permet d'atteindre des doses implantées et une localisation spatiale bien mieux contrôlées. L'énergie d'implantation utilisée est de 30 keV et les ions implantés peuvent être choisis précisément en utilisant un filtre de masse. Le faisceau a une taille de 100 nm et dans cet équipement, le courant et les temps d'irradiation peuvent être contrôlés beaucoup plus précisément pour atteindre la fluence souhaitée. Nous avons utilisé des courants de 19 pA pour des durées de l'ordre de 3 s, un spot irradié de 30 µm de diamètre et les ions choisis pour l'implantation ont été les ions N_2^+. Les deux dispositifs expérimentaux sont équipés d'un système chauffant permettant d'atteindre des températures pouvant aller jusqu'à 900 °C pendant ou après l'irradiation. Après l'implantation, les échantillons ont été recuits sous vide à 800 °C pendant 2h pour permettre la diffusion des lacunes et des atomes d'azote implantés.

Les conditions d'implantation ionique utilisées dans cette étude sont résumées dans le *Tableau 4.3* et le processus expérimental utilisé est décrit dans la *Figure 4.14*. Il est important de noter que dans toute cette étude, aucune post-implantation avec de l'He^+ n'a été effectuée.

Echantillon	**Système d'implantation**	**Energie (keV)**	**Dose (ions.cm^{-2})**	**Température (800°C)**	**Post-traitement (recuit)**
MNJA 08	**Faisceau large**	40	2.10^{13}	RT	800°C pendant 2 heures
MNJA 10				600	
MNJA 07				800	
MNJA 11				900	
MDM 06			6.10^{13}	800	
MNJA 09			$1,2.10^{14}$	800	
AT-2206M	**FIB**	30	1.10^{14}	RT	
				800	
R1	**Faisceau large avec masque**	40	$3,1.10^{14}$	RT	
MNJA12			$2,2.10^{14}$	800	

Tableau 4.3 : *Conditions d'implantation d'ions d'azote (N_2^+) utilisées dans cette étude.*

4.3.1 Influence de la température

Les échantillons MNJA 08, MNJA 10, MNJA 07 et MNJA 11 ont été utilisés pour étudier l'effet de la température d'implantation avec le dispositif expérimental ayant un faisceau large et présent au LSPM.

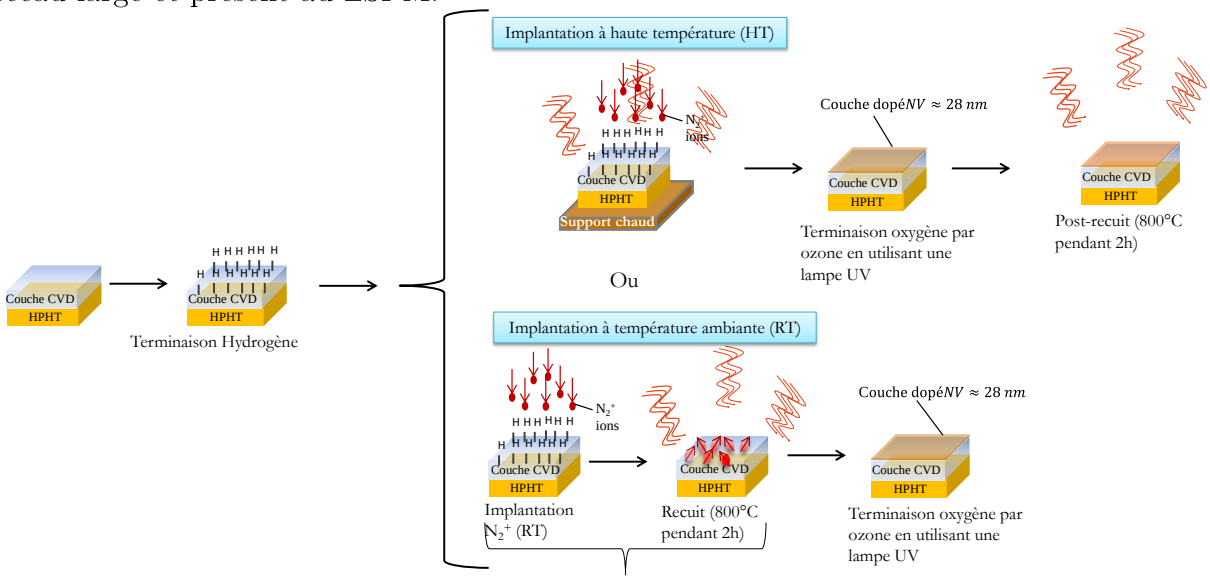


Figure 4.14 : *Schéma du processus de fabrication des centres NV dans le diamant selon l'implantation à haute température (HT) ou à température ambiante (RT).*

La *Figure 4.15* présente les spectres de PL des échantillons MNJA 08, MNJA 10, MNJA 07 et MNJA 11 obtenus avec une excitation à 532 nm.

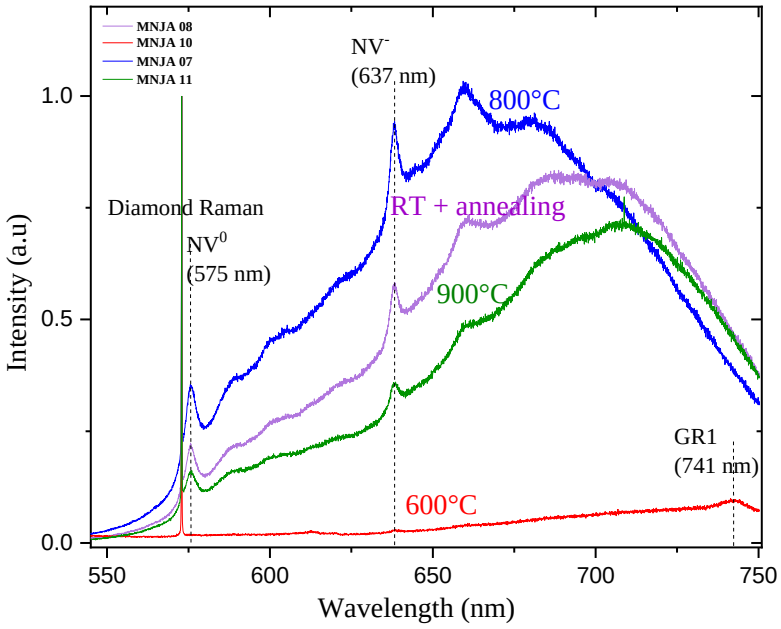


Figure 4.15 : *Spectres de PL réalisés avec un laser à 532 nm et normalisés au pic Raman du diamant après l'implantation ionique pour différentes températures d'implantation.*

On remarque que les centres NV ne sont pas créés dans l'échantillon implanté à 600°C. La cause est probablement due au fait que les lacunes ne deviennent mobiles qu'à partir de 700°C. Cependant, la présence d'un pic GR1 à 741 nm lié aux lacunes indique clairement qu'une implantation a été réalisée créant des dommages. A 800°C, l'implantation avec de l'azote semble avoir été plus efficace car l'émission des centres NV^0 et NV^- à 575 et 637 nm respectivement est plus importante (échantillon MNJA 07) que pour tous les autres échantillons. On peut même noter que la luminescence obtenue est plus importante que pour l'échantillon implanté à température ambiante et recuit 2 h à 800°C.

Afin d'améliorer encore les densités de centres NV contenus dans ces échantillons, un post traitement consistant en un recuit sous vide à 800°C durant 2h a été réalisé pour les échantillons MNJA 10, MNJA 07 et MNJA 11.

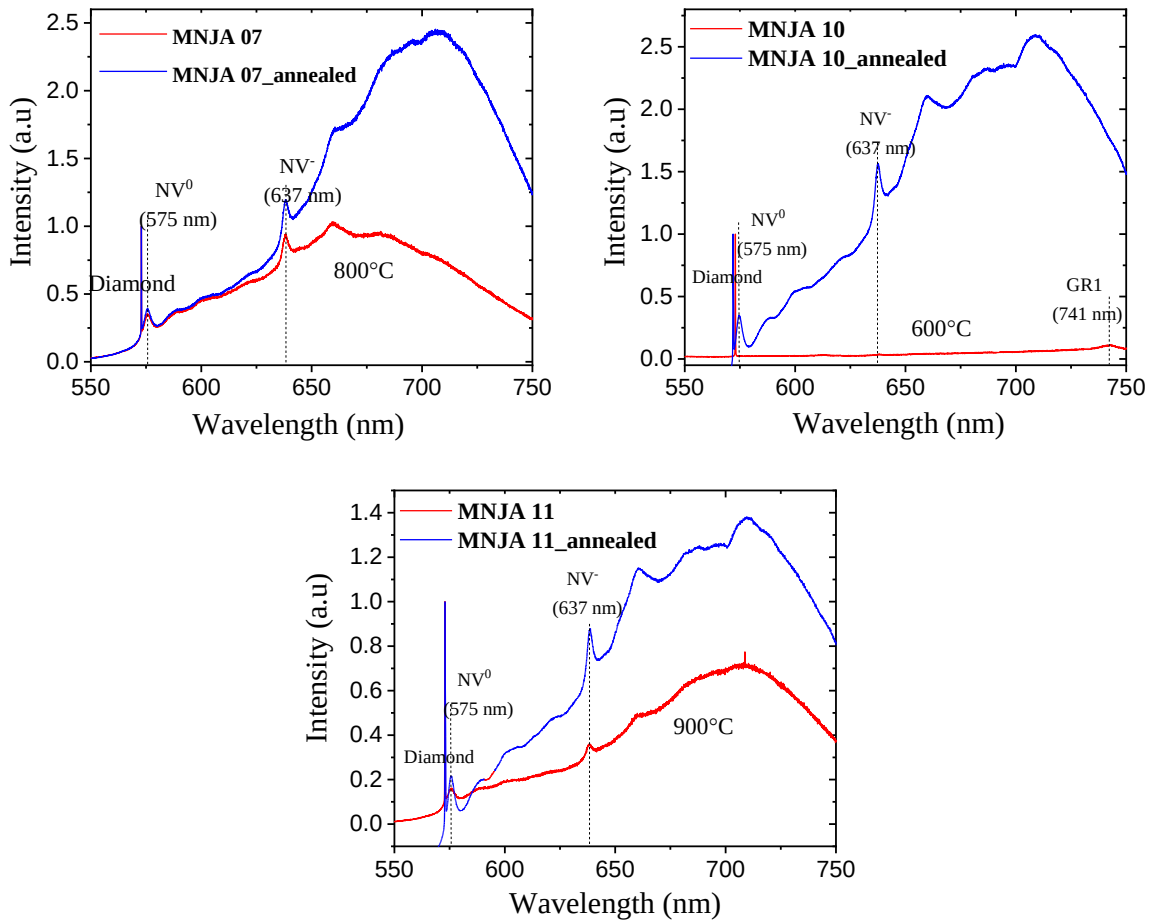


Figure 4.16 : *Spectres de PL réalisés avec un laser à 532 nm et normalisés au pic Raman du diamant après l'implantation ionique pour les échantillons MNJA 07 (800°C), MNJA 10 (600°C) et MNJA 11 (900°C) avant (rouge) et après (bleu) le recuit post-implanttaion.*

En observant la *Figure 4.16* qui présente l'ensemble des spectres de PL avant et après le post traitement de recuit, on remarque que l'émission des centres NV^- augmente jusqu'à un facteur d'environ 2,5 quelle que soit la température d'implantation initialement utilisée. En comparant ces spectres à celui de MNJA 08 obtenu à la *Figure 4.15*, on peut conclure qu'on a tout intérêt à implanter à haute température avec un recuit supplémentaire plutôt qu'à température ambiante.

Ces mêmes échantillons ont été ensuite caractérisés à basse température en les montant dans un support refroidi avec une circulation d'azote liquide (platine Linkam LTS420) pour atteindre une température d'environ 80 K. Les spectres de photoluminescence obtenus sont présentés à la *Figure 4.17*.

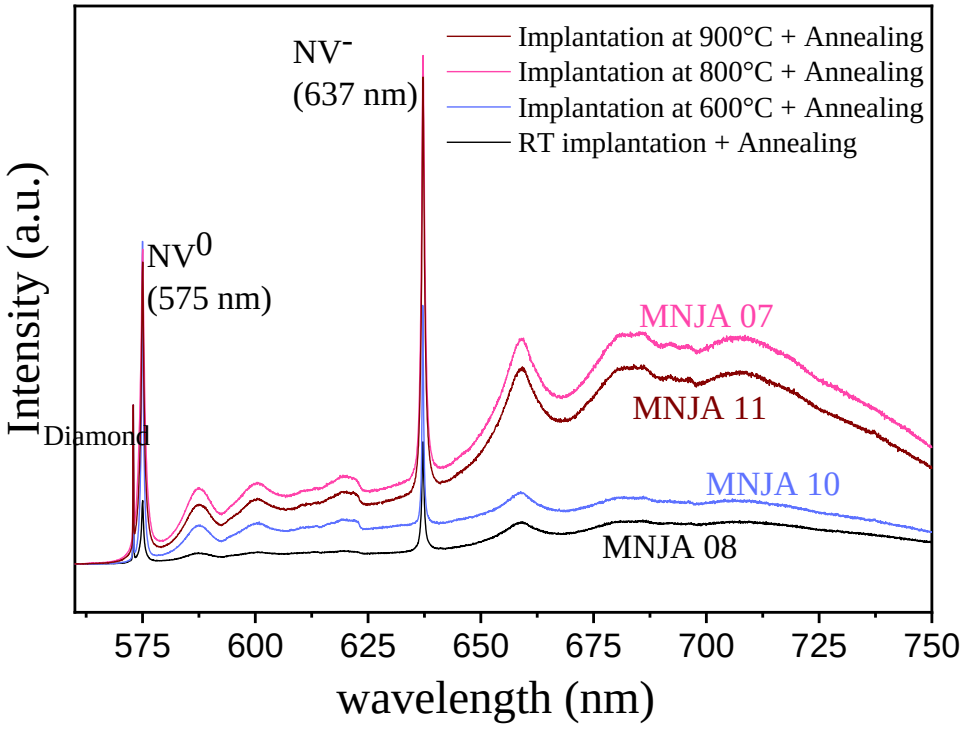


Figure 4.17 *: Spectres de PL acquis à 80 K en fonction de la température d'implantation après l'implantation ionique d'azote et le recuit à 800°C pendant 2h. Tous les spectres ont été normalisés par rapport à l'intensité du pic Raman du diamant.*

L'émission provenant des centres NV^0 et NV^- avec les lignes sans phonons (ZPL) à 575 et 637 nm respectivement, ainsi que leurs bandes latérales de phonons, est clairement observée. Leurs intensités sont largement plus fortes que le pic Raman du diamant, ce qui indique des ensembles de relativement haute densité et confirme la tendance observée à la *Figure 4.15*.

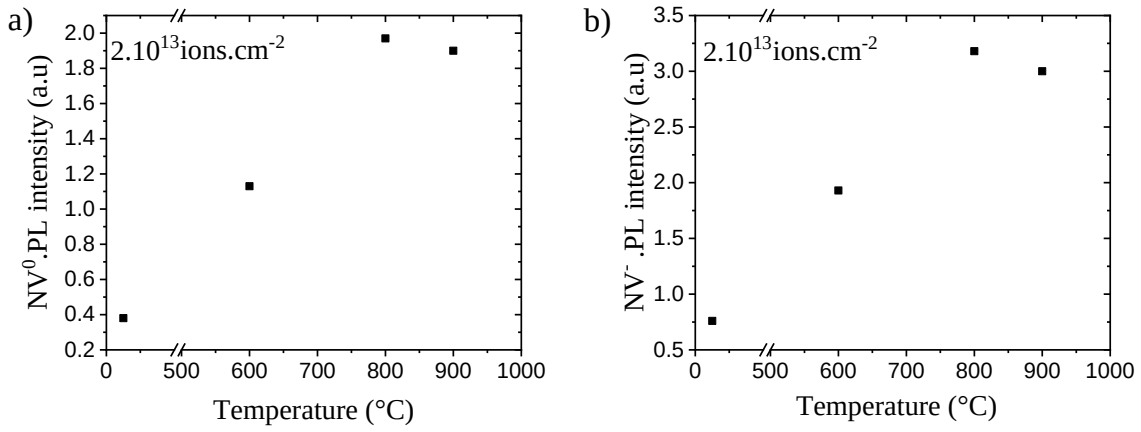


Figure 4.18 *: L'intensité des émissions NV^0 et NV^- est reportée dans les graphiques a) et b) respectivement.*

A partir de ces spectres de PL obtenus à basse température, nous avons reporté les intensités des luminescences des ZPL du centre NV^0 et NV^- en fonction de la température d'implantation dans la *Figure 4.18*.

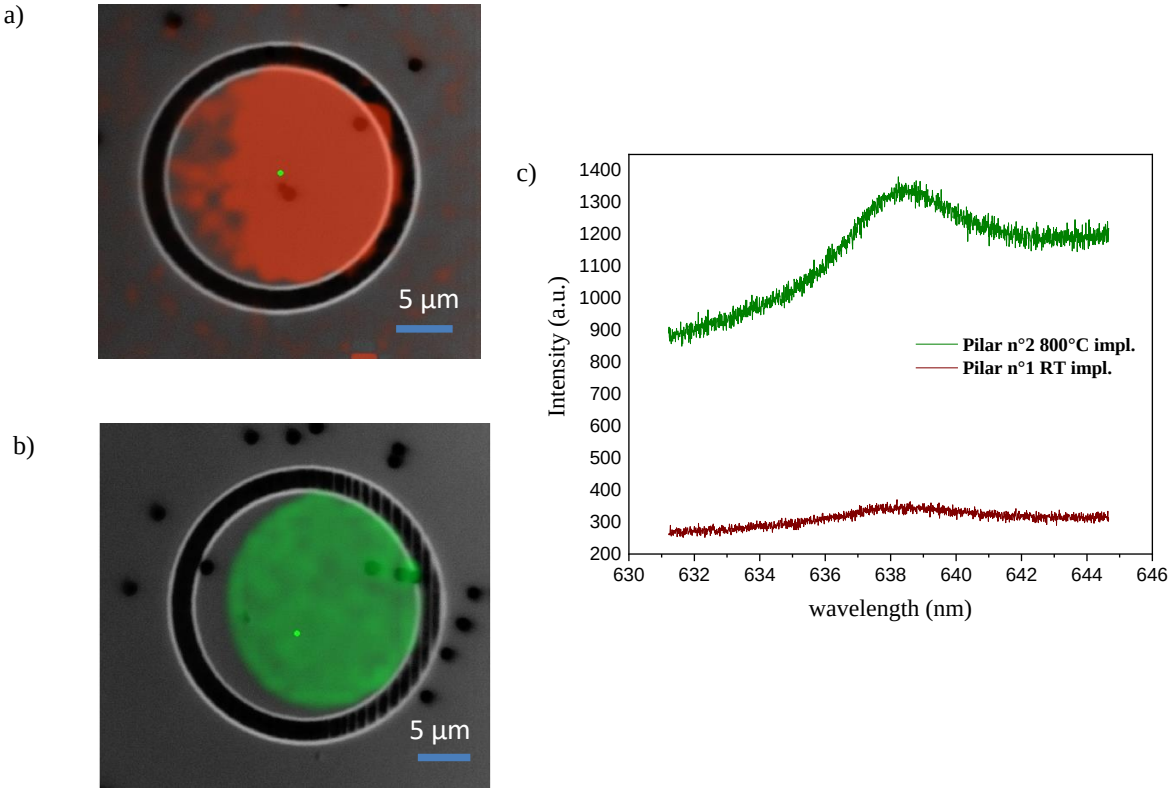


Figure 4.19 : *Cartographies de PL acquises pour AT-2206M à une longueur d'onde de 638 nm sur les zones implantées à a) température ambiante (rouge) ou à b) 800 °C (vert). L'intensité de la luminescence (en couleur) est superposée à l'image optique de la surface. c) Les spectres de PL dans cette région spectrale sont tracés pour comparer leur intensité.*

On observe une augmentation claire de l'émission à la fois des centres NV^- et NV^0 avec l'augmentation de la température d'implantation in-situ, atteignant un plateau autour de 800 °C et un facteur d'amélioration de 3.

L'échantillon AT-2206M a été réalisé pour confirmer l'avantage de l'implantation à haute température dans la formation d'ensembles de centres NV dans le diamant. Nous avons ainsi répété l'expérience en utilisant le dispositif FIB qui offre un contrôle précis sur la fluence et la localisation spatiale du faisceau d'ions. Pour faciliter l'observation au microscope, la colonne FIB a été mise à profit pour usiner des piliers à l'aide d'ions Ar^+ à 30 keV et pouvoir localiser plus facilement la zone implantée. Immédiatement après, une implantation ionique a été effectuée soit à température ambiante soit à 800 °C au sommet de chaque pilier, en utilisant des ions N_2^+ à 30 keV et une fluence de 1.10^{14} ions.cm^{-2}. L'échantillon a ensuite été recuit in-situ pendant 1 heure à 800 °C.

Les cartes de PL à 638 nm (*Figure 4.19(a) et (b)*) montrent que dans les deux régions, des centres NV ont été créés avec succès au sommet des piliers. Une comparaison de l'intensité de la PL, acquise dans des conditions strictement identiques (*Figure 4.19(c)*), confirme une nette amélioration pour l'échantillon implanté à chaud, cette fois-ci avec un facteur d'augmentation d'environ 4.

4.3.2 Influence de la dose d'implantation

Avec les échantillons MDM 06, MNJA 07 et MNJA 09, l'effet de la dose d'implantation sur l'émission de PL a été étudié.

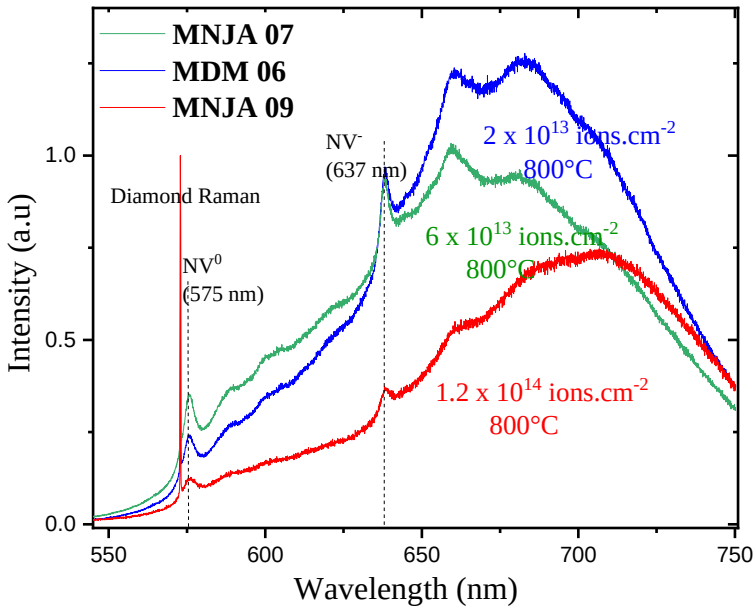


Figure 4.20 : *Spectres de PL réalisés avec un laser à 532 nm et normalisés au pic Raman du diamant après l'implantation ionique pour différentes doses d'implantation.*

La *Figure 4.20* présente les spectres de PL de ces échantillons. On observe clairement une chute de l'émission des centres NV^0 et NV^- pour la dose la plus élevée. Comme pour les autres échantillons, nous avons également effectué une caractérisation à une température de 80 K qui est présentée dans la *Figure 4.22*.

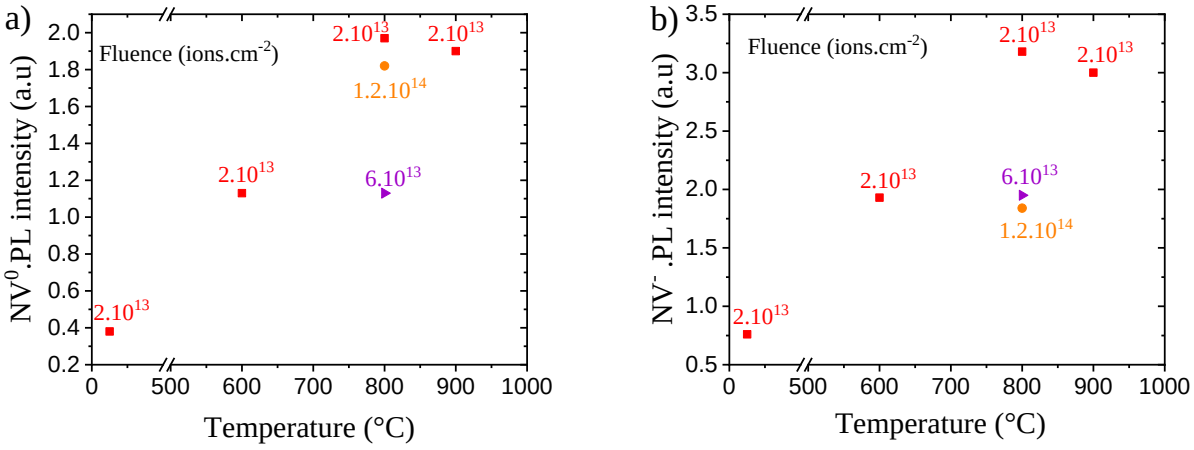


Figure 4.21: *L'intensité des émissions NV^0 et NV^- est reportée dans les graphiques a) et b) respectivement mettant en évidence les températures et doses d'implantation.*

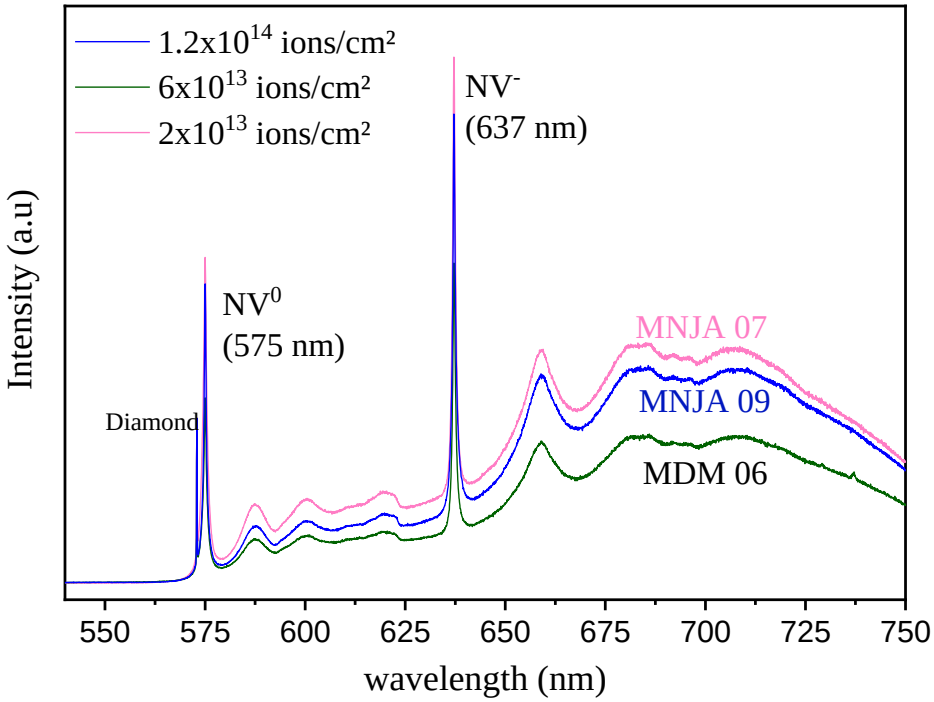


Figure 4.22 : *Spectres de PL à 80 K en fonction de la dose d'implantation après l'implantation à haute température d'azote et de post recuit à 800°C pendant 2h. Tous les spectres ont été normalisés par rapport à l'intensité du pic Raman du diamant*

Elle confirme la tendance observée sur la caractérisation à température ambiante à savoir que l'utilisation de fluences plus élevées ne se traduit pas directement par une émission NV plus importante. C'est probablement dû à une saturation de la création de NV ou à la création d'autres défauts qui limite la luminescence. Nous soulignons également que le contrôle précis du courant du faisceau est relativement difficile avec l'implanteur développé au LSPM, ce qui peut entraîner des imprécisions dans la mesure de la fluence que nous estimons à environ 10-20 %. Néanmoins, l'émission maximale est obtenue pour une fluence de 2.10^{13} ions.cm^{-2} implantés à 800 °C et suivi d'un recuit de 2 heures.

4.3.3 Propriétés de spin

Les propriétés de spin des centres NV implantés à température ambiante et à 800°C, avant et après le recuit post-traitement (échantillons MNJA 08 et MNJA 07), ont été évaluées par ODMR dans les mêmes conditions que dans la partie *4.6*.

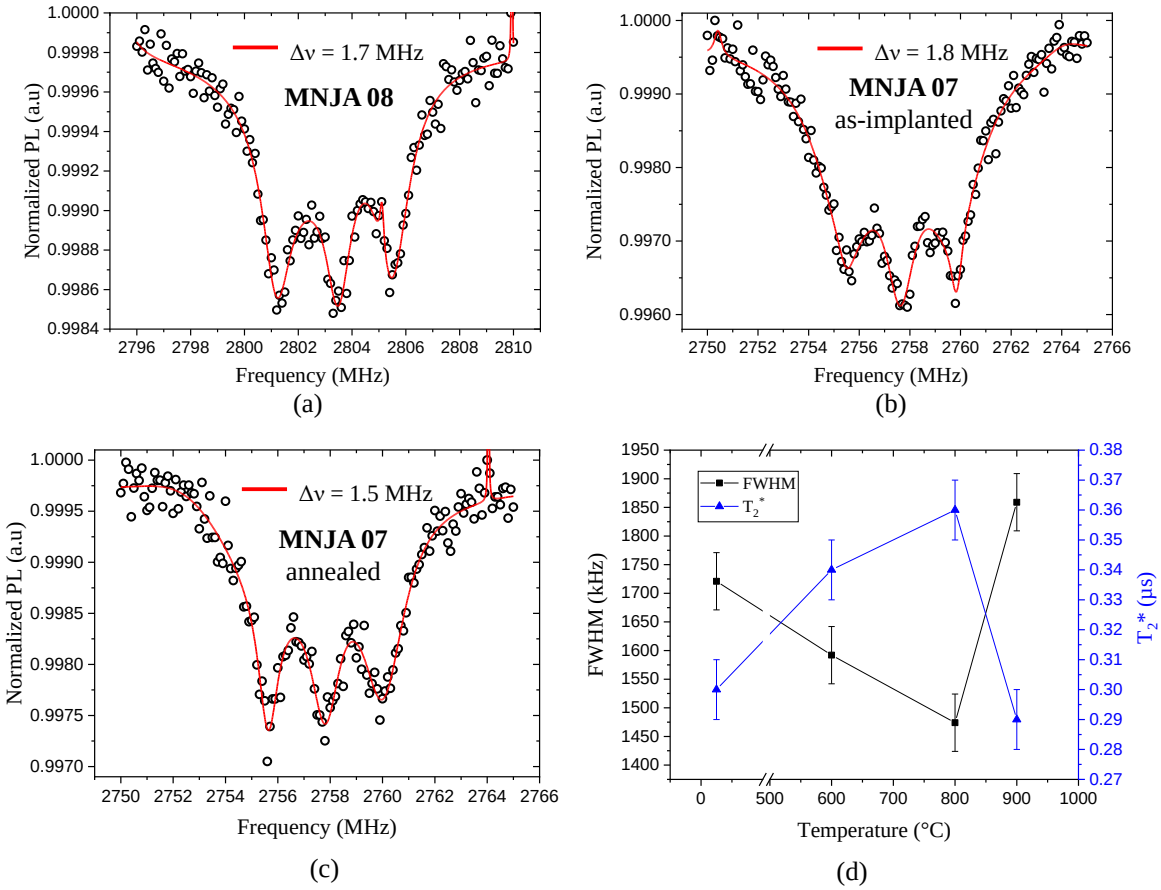


***Figure 4.23** : Les spectres ODMR de l'échantillon MNJA 08, implanté à température ambiante (a) et de l'échantillon MNJA 07 implanté à 800 °C, à la fois avant (b) et après le recuit post-traitement (c), sont présentés. La largeur de raie mesurée pour l'une des raies hyperfines est indiquée pour chaque spectre et les résultats sont également tracés dans (d) pour toutes les températures étudiées. T_2^* est également estimé à partir de cette largeur de raie.*

Dans la condition de résonance, une réduction de la PL est observée avec un contraste modéré de 0,4 %. Le couplage hyperfin avec le spin nucléaire ^{14}N (spin 1) du centre NV est également observé comme dans les échantillons précédents.

Les résultats sont présentés dans la *Figure 4.23*. Des largeurs de raie dans la plage de 1,5 à 1,7 MHz ont été mesurées (c'est-à-dire un T_2^* d'environ 300 à 400 ns). Cela représente une valeur raisonnablement bonne pour une couche implantée à une dose de 2.10^{13} ions.cm^{-2} qui équivaudrait, localement, à environ 50 ppm d'azote introduit dans le cristal. Nous notons également une légère amélioration de la largeur de raie ODMR pour l'échantillon implanté à haute température après recuit par rapport à celui implanté à température ambiante. Étant donné que la quantité totale d'azote reste la même, nous ne pouvions pas nous attendre à une amélioration radicale des largeurs de raie car les propriétés de spin sont principalement limitées par la présence de cette impureté dans ce régime de dopage.

Néanmoins, ce résultat indique que l'implantation à chaud, en plus d'améliorer la conversion N-NV, permet également de préserver des raies ODMR étroites, un avantage important pour le développement de capteurs quantiques avec une sensibilité améliorée.

4.3.4 Influence de la température d'implantation sur la graphitisation

Les échantillons R1 et MNJA 12 ont été implantés avec des doses plus élevées (> 2.10^{14} ions.cm^{-2}) à température ambiante (RT) et à haute température (800°C), l'objectif étant de voir si le fait d'implanter à chaud permet d'augmenter la dose maximale acceptable. Le processus d'implantation suivi reste le même que précédemment. L'implantation a été effectuée à travers un masque physique en molybdène (Mo) perforé d'une ouverture d'environ 1 mm de diamètre placé entre le diamant et le faisceau de manière à pouvoir visualiser facilement les différences entre la zone implantée et la zone protégée.

Les images PL obtenues par DiamondView™ ont été acquises (*Figure 4.24(a)* et *(b)*) aux différentes étapes de traitement. Une luminescence verte vive provenant du substrat HPHT de type Ib est observée tandis que la couche pure en CVD en surface est principalement transparente. De manière frappante, le diamant implanté à température ambiante présente une tache sombre après l'implantation qui ne se convertit que partiellement en centres NV après le recuit. En revanche, le diamant implanté à 800 °C ne montre aucune graphitisation mais une légère luminescence orange provenant des centres NV qui devient plus lumineuse après le recuit post-traitement. Ceci est confirmé par l'analyse Raman présentée sur la *Figure 4.24(c)* effectuée après le recuit. Alors que la bande G liée au graphite est observée pour l'échantillon R1, seul le pic du diamant apparaît pour l'échantillon MNJA 12.

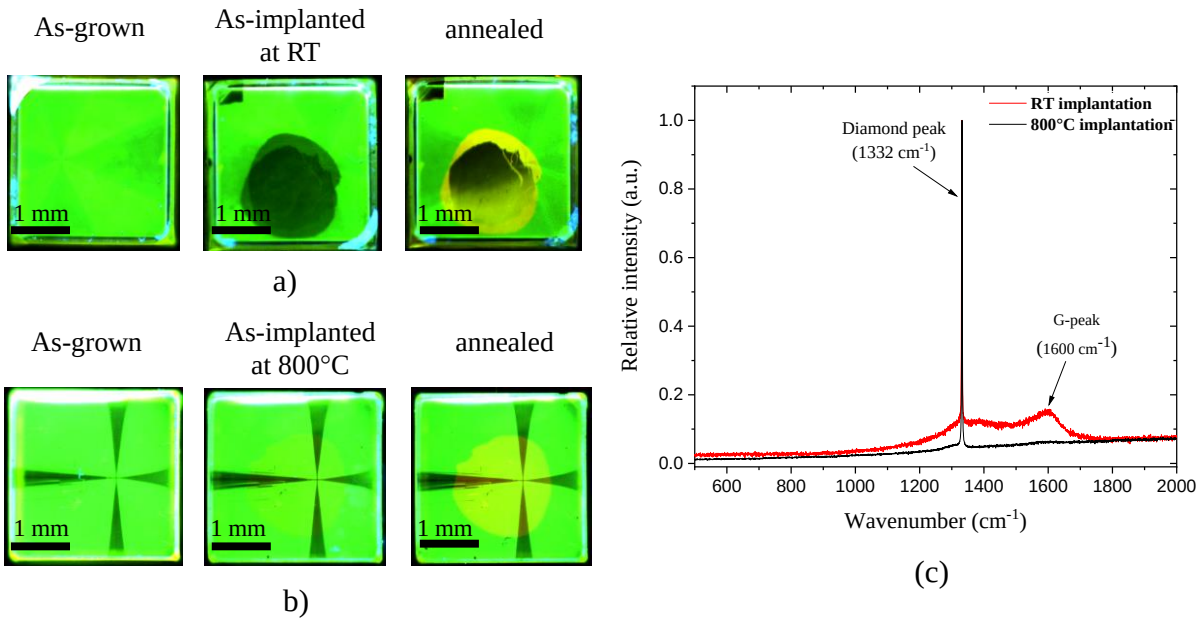


Figure 4.24 : *Images de PL obtenues par DiamondView™ pour l'échantillon R1, implanté à température ambiante (a) et échantillon MNJA 12, implanté à 800 °C (b). Les images ont été prises avec les mêmes conditions d'acquisition après chaque étape de traitement. (c) Spectres Raman acquis dans la région implantée de chaque échantillon après le recuit.*

De cette expérience, nous pouvons conclure que l'implantation à chaud permet d'utiliser des fluences beaucoup plus élevées avant d'atteindre le seuil de graphitisation du diamant. L'implantation à une température où les lacunes sont déjà mobiles limite probablement la formation de défauts et les dommages d'implantation. La formation de clusters de lacunes (comme V_2) qui peut conduire à une dégradation dramatique du réseau du diamant ou à la graphitisation, est alors moins susceptible de se former. De plus, les atomes d'azote peuvent rapidement se combiner avec les lacunes adjacentes produites par le faisceau, limitant ainsi la concurrence qui se produit entre la formation de NV et d'autres défauts pendant le recuit post-traitement.

4.4 Etude des terminaisons de surface pour la stabilisation des centres NV^-

Les études précédentes ont montré que les centres NV très proches de la surface présentent des temps de cohérence considérablement courts (<1 µs) pour une profondeur de 28 nm. Optimiser les propriétés de cohérence des centres NV peu profonds est souhaitable afin de tirer pleinement parti du potentiel de la magnétométrie basée sur les centres NV^-.

Lorsque les centres NV sont créés proches de la surface ce qui est l'objectif lorsque l'on utilise le système d'implantation décrit précédemment, les caractéristiques de surface du diamant jouent un rôle crucial sur les propriétés optiques et de spin de ces centres [30]. Pour minimiser les effets de surface, des méthodes de préparation de surface ont été développées, telles que des recuits dans un environnement d'oxygène sec

[31,32] ou encore des traitements au plasma d'oxygène doux (basse pression) [21]. Ces préparations de surface ont permis une amélioration des propriétés de cohérence en améliorant la stabilité des états de charge des centres NV^-. Ainsi, une surface à affinité électronique positive (PEA) semble bénéfique pour maintenir un état de charge négatif dans les centres NV^- et elle est donc préférée à une surface avec une affinité électronique négative (NEA) comme c'est le cas lorsque le diamant est terminé hydrogène [33,34].

Nous nous sommes donc intéressés dans cette partie, à l'influence de différents traitements de surface réalisés à l'issue de l'implantation. Pour cela, 5 échantillons ont été préparés en réalisant des implantations d'azote à trois profondeurs différentes (*Figure 4.25*) en faisant varier la tension d'accélération des ions N_2^+. Ceci a été rendu possible grâce à l'utilisation d'un masque physique de molybdène (Mo) perforé de 3 ouvertures de 0,8 mm de diamètre chacune. Ces implantions ont été réalisées à température ambiante selon le processus présenté précédemment à la *Figure 4.14*.

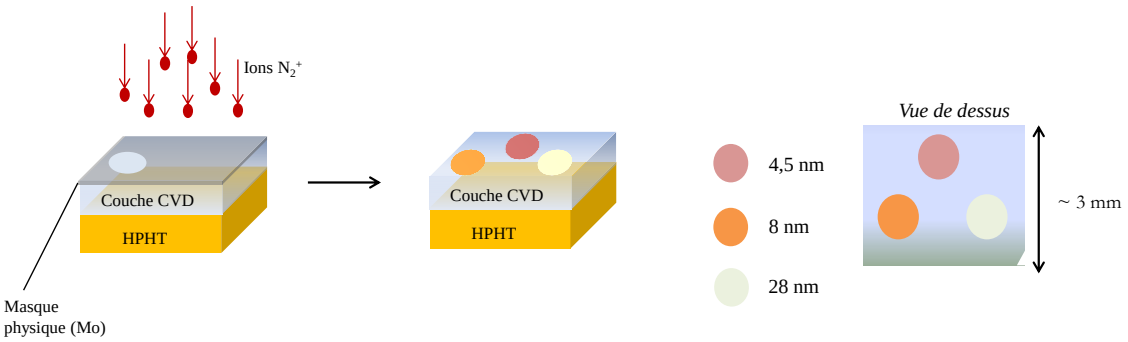


Figure 4.25 *: Schéma du processus d'implantation d'ions N_2^+ à différentes énergies au travers d'un masque de molybdène (Mo).*

A l'issue des 3 implantations, différentes terminaisons ont été réalisées sur l'ensemble de la surface de chaque échantillon sauf sur un qui servira de référence. Les différentes terminaisons de surface réalisées sont résumées dans le *Tableau 4.4*. A l'issue de ces traitements, des caractérisations de spectroscopie photoélectronique XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) permettant une analyse chimique de la surface, ont été réalisées en collaboration avec Christian Perruchot du laboratoire ITODYS, de manière à étudier l'impact des traitements de surface réalisés. De manière à limiter au mieux les contaminations de surface, les échantillons ont été gardés sous vide jusqu'à leur introduction dans le système de caractérisation XPS. Des spectres de PL réalisés avec une excitation laser à 532 nm ont également été effectués sur les 3 zones implantées de chaque échantillon.

Echantillons	Terminaison de surface
MNAT 02	Ozonation (exposition UV)
MNAT 03	Dépôt de CHF_3
MNAT 04	Plasma d'azote et d'hydrogène (N_2/H_2)
MNAT 05	Recuit sous oxygène (O_2)
MNAT 08	Aucun traitement (as-grown)

Tableau 4.4 *: Terminaisons de surface.*

4.4.1 Echantillon de référence

Les spectres de PL de chaque zone implantée ainsi que les spectres XPS réalisé sur l'échantillon n'ayant subi aucun traitement de surface sont présentés dans la *Figure 4.26*.

En examinant les spectres de PL, nous pouvons observer que le signal issu de la zone implantée à 4 nm est moins important que celui obtenu dans les zones implantées à 8 nm et 28 nm.

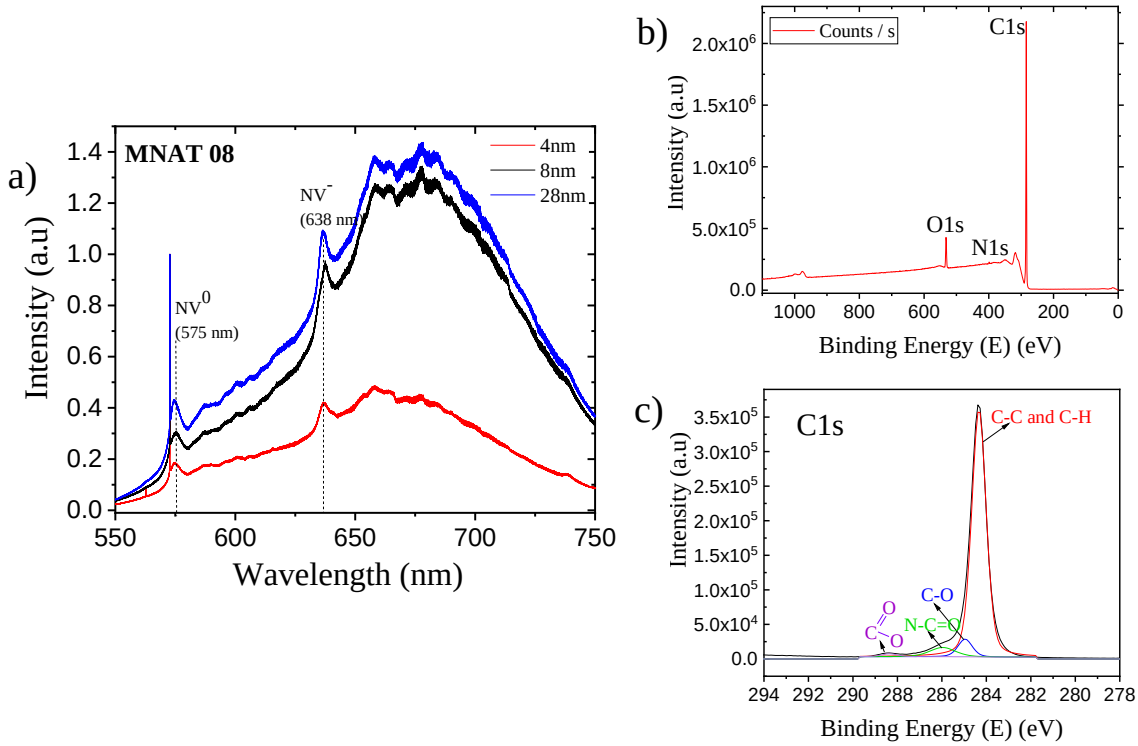


Figure 4.26 *: MNAT 08, échantillon de référence : a) Spectres de PL réalisés avec un laser à 532 nm et normalisés au pic Raman du diamant après l'implantation ionique et le recuit pour les régions implantées à 4 nm (rouge), 8 nm (noir) et 28 nm (bleu). Analyse de surface du diamant sans terminaison par XPS montrant b) une zone large et c) un agrandissement dans la région C1s pour laquelle on peut décomposer les différentes contributions du carbone.*

Les lacunes produites lors de l'implantation près de la surface, nécessaires pour former les centres NV lors du processus de recuit, ont probablement tendance à diffuser

vers la surface limitant le rendement de création des centres [35,36]. On ne peut pas exclure que cette baisse notable de luminescence du centre NV^- soit également liée à une perte de la charge négative lorsque le centre NV est en grande proximité de la surface. Néanmoins, comme on va le voir par la suite, ces différences de photoluminescence avec la profondeur d'implantation ne sont pas systématiquement identiques selon l'échantillon. A ce jour, nous n'avons pas d'explications claires sur ces différences mais nous pensons qu'elles pourraient être liées à la différence de rugosité existant entre chaque échantillon qui pourrait influer l'implantation.

On peut également noter une faible contribution du SiV présent à 737 nm et qui est une contamination liée au réacteur de croissance.

Les mesures XPS réalisées permettent d'observer, sur le balayage large de la surface du diamant (*Figure 4.26(b)*), les signaux de niveaux atomiques de cœur C1s (288 eV), O1s (532 eV) et N1s (396 eV). A partir de ces spectres, il est possible de déterminer la composition atomique de cette surface en calculant l'aire de chaque pic qui est proportionnelle au nombre d'atomes de l'élément étudié. En calculant ainsi respectivement la part de chacune de ces aires, on obtient la composition atomique de l'échantillon qui est donnée dans le *Tableau 4.5* :

Pic	FWHM (eV)	Pourcentage atomique (%)
C1s	0,8	93,13
N1s	1,23	0,38
O1s	2,25	6,12

***Tableau 4.5** : Composition atomique de la surface de l'échantillon MNAT 08 sans terminaison intentionnelle de surface (c'est-à-dire une terminaison hydrogène obtenue à l'issue de la croissance).*

Des informations supplémentaires sur la terminaison de surface et l'hybridation du carbone sont fournies par le spectre XPS haute résolution réalisé autour du niveau de cœur C1s (*Figure 4.26(c)*). Le pic dominant à l'énergie de liaison centrée à 285 ± 0,1 eV (fonctionnalités C–C et C–H) est caractéristique de la phase diamant dans une configuration hybridée sp^3 [37–39]. L'asymétrie observée dans le pic permet de distinguer des groupes amines (C-N), carboxyliques (O-C=C) et hydroxyles (C-O) (voir *Chapitre 2*).

Cette composition chimique de la surface servira de référence dans l'analyse de la modification de surface liée aux différents traitements de surface réalisés.

4.4.2 Terminaison oxygène par ozonation sous lampe UV

L'échantillon MNAT 02 a été exposé à la lumière UV dans un environnement O_2/Ar (62,5 sccm/42 sccm) pendant 40 min à température ambiante sous une pression de 870 mbar, l'objectif de ce procédé étant de générer de l'ozone (O_3) pendant l'exposition UV.

Les spectres de PL réalisés avant et après le traitement d'ozonation et normalisés par rapport au pic diamant sont présentés dans la *Figure 4.27(a) et (b)*. Contrairement

à l'échantillon de référence, la photoluminescence est plus forte dans la zone implantée à une profondeur de 4 nm. Aussi, dans le reste de l'étude, seule une comparaison sera faite entre les intensités avant et après le traitement de surface.

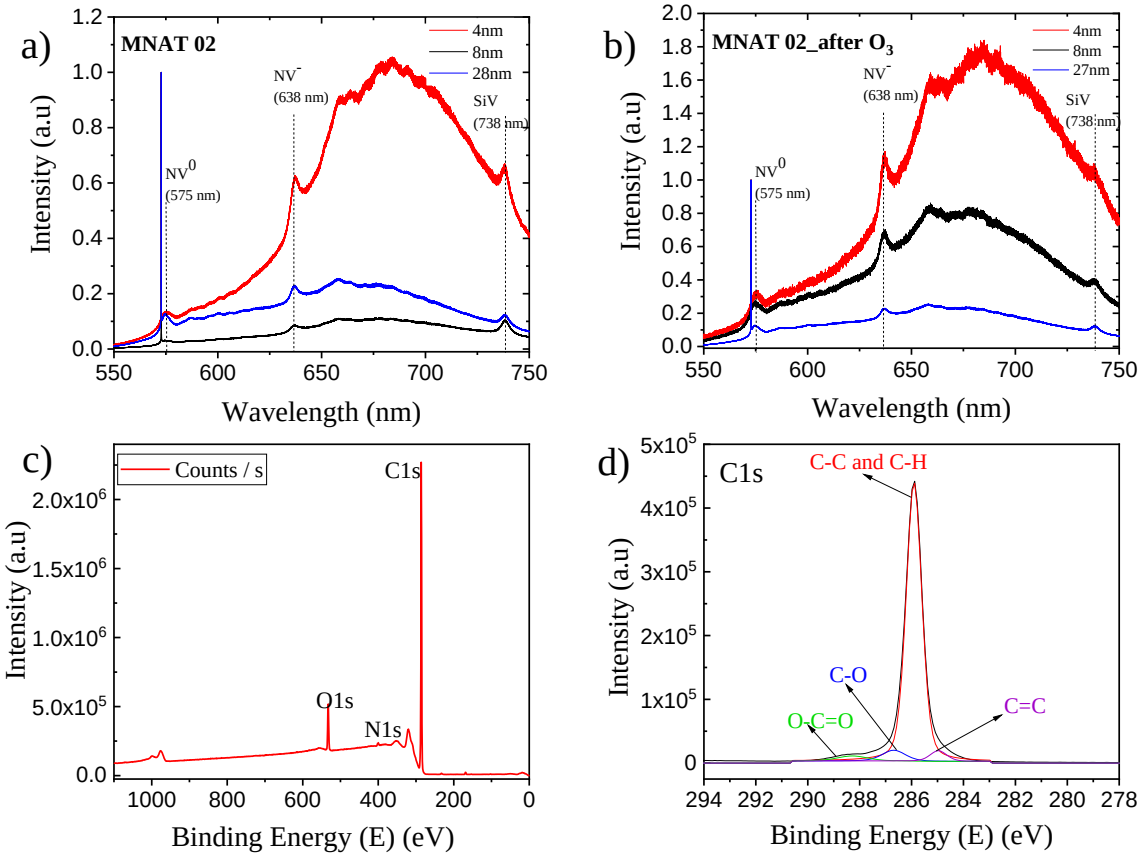


Figure 4.27 : *MNAT 02, ozonation : Spectres de PL réalisés avec un laser à 532 nm et normalisés au pic Raman du diamant après l'implantation ionique et le recuit pour les régions implantées à 4 nm (rouge), 8 nm (noir) et 28 nm (bleu) a) avant et b) après l'ozonation. Analyse de surface du diamant après l'ozonation par XPS montrant b) une zone large et c) un agrandissement dans la région C1s pour laquelle on peut décomposer les différentes contributions du carbone.*

Dans le cas d'un traitement par ozonation, une amélioration de près d'un facteur 2 de l'émission des centres NV^- est clairement démontrée Par ailleurs, cette amélioration est particulièrement sensible pour les centres NV les plus proches de la surface.

A partir du spectre XPS présenté dans la *Figure 4.27(c),* on a pu déterminer la composition atomique de la surface de l'échantillon MNAT 02 qui est reportée dans le *Tableau 4.6* :

Pic	FMWH	Pourcentage atomique (%)
C1s	0,74	92,22
N1s	1,71	0,43
O1s	2,10	7,35

Tableau 4.6 : *Composition atomique de la surface de l'échantillon MNAT 02 après terminaison par ozonation (O_3) de la surface.*

On remarque une augmentation du pourcentage d'oxygène comparé à l'échantillon de référence qui pourrait expliquer l'amélioration de la photoluminescence comme cela a déjà été montré lorsque les surfaces de diamant sont terminés avec des composantes oxygénées [40]. Cette augmentation s'accompagne d'une diminution de la contribution de l'azote en surface. La *Figure 4.27(d)* montre la présence des fonctionnalités carboxyliques (O-C=C), hydroxyles (C-O) mais aussi du carbone hybridé sp^2 (C=C). Cette dernière indique également la présence d'une couche graphitique qui a pu se former pendant le traitement, mais qui ne semble pas avoir d'influence sur la photoluminescence.

4.4.3 Terminaison fluorée par dépôt CHF_3

Ce traitement de surface a consisté en un dépôt d'une fine couche de trifluorométhane (CHF_3) d'environ 2 nm d'épaisseur sur la surface de diamant. Ce dépôt a été effectué par Vianney Mille dans le réacteur RIE-ICP de la salle blanche $C(PN)^2$ localisée sur le campus de l'Université Sorbonne Paris Nord.

Les spectres de PL présentés dans la *Figure 4.28(a)* et *(b)* montrent que le traitement de trifluorométhane a conduit à une diminution de la luminescence des NV.

Il est tout d'abord notable que le traitement de fluoration a été très efficace puisqu'un pic F1s est clairement visible en XPS. Le spectre XPS autour du pic C1s est également présenté dans la *Figure 4.28(c) et montre* la présence des groupements C-C ou C-H, C-F (291 eV) et C-F_2 (292,4 eV) [41–43].

A partir du spectre XPS présenté dans la *Figure 4.27(c),* on a pu déterminer la composition atomique de la surface de l'échantillon MNAT 03 qui est reportée dans le *Tableau 4.7.*

La couverture de la surface avec du fluor est d'environ 61% [24] mais ne suffit pas pour ce cas précis, à améliorer les propriétés des centres NV alors que ce type de terminaison a déjà été démontré comme étant efficace [44]. Dans notre cas, une réduction de l'épaisseur de la couche de dépôt permettrait peut-être d'améliorer ces résultats et des travaux en ce sens sont actuellement en cours.

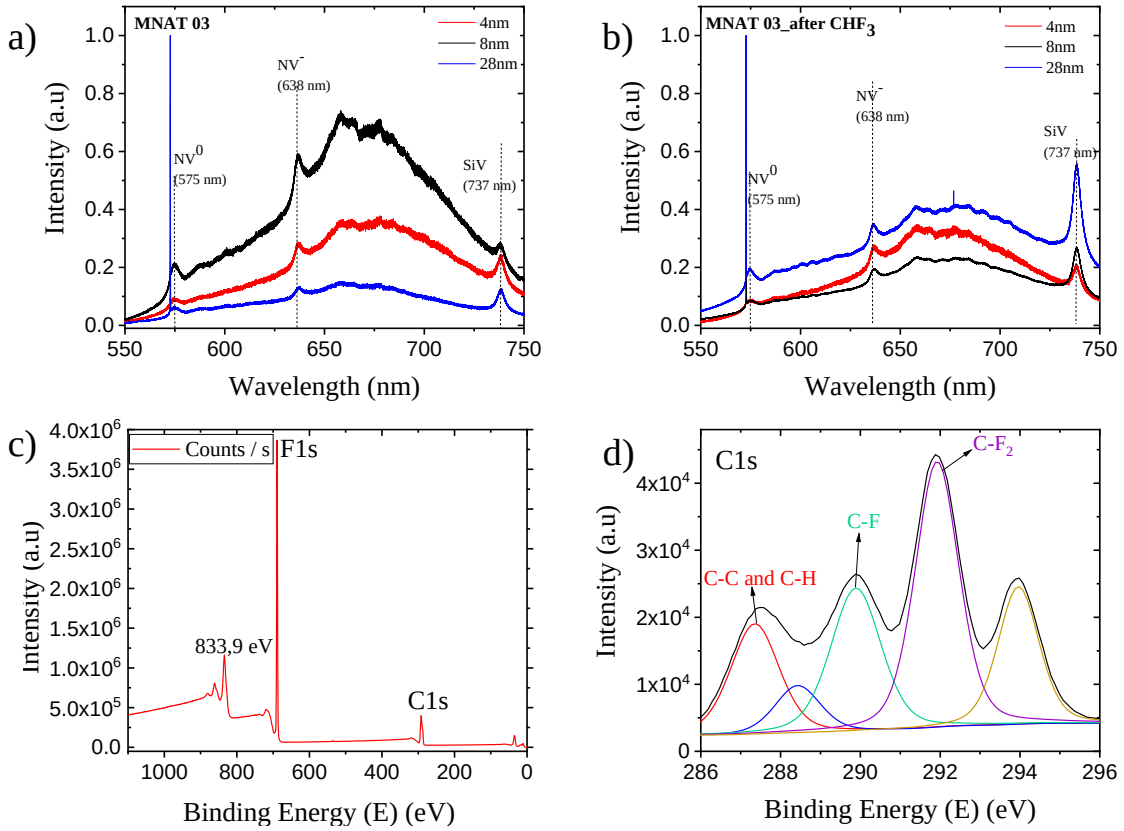


Figure 4.28 : *MNAT 03, fluorination : Spectres de PL réalisés avec un laser à 532 nm et normalisés au pic Raman du diamant après l'implantation ionique et le recuit pour les régions implantées à 4 nm (rouge), 8 nm (noir) et 28 nm (bleu) a) avant et b)après l'ozonation. Analyse de surface du diamant après le dépôt de trifluorométhane par XPS montrant b) une zone large et c) un agrandissement dans la région C1s pour laquelle on peut décomposer les différentes contributions du carbone.*

Pic	FMWH	Pourcentage atomique (%)
C1s	1,44	37,89
F1s	1,90	61,89
O1s	2,47	0,22

Tableau 4.7 : *Composition atomique de la surface de l'échantillon MNAT 03 après terminaison par dépôt de trifluorométhane (CHF_3) de la surface.*

4.4.4 Terminaison oxygène par recuit

Un recuit sous oxygène pur a été réalisé dans un four de recuit rapide RTA (de l'acronyme anglais Rapid Thermal Annealing) à pression atmosphérique avec un débit d'oxygène de 600 sccm pendant 2 h à 465°C.

En observant les spectres de PL obtenus à la *Figure 4.29(a)* et *(b)* avant et après le recuit sous oxygène, on ne remarque aucun changement sur l'émission des centres NV. Ce résultat est inattendu car une terminaison oxygène est censée favoriser la luminescence des centres NV proches de la surface comme on l'a montré avec l'ozonation. Pour cet échantillon, la couverture atomique n'est constituée que de carbone et d'oxygène (*Figure 4.29(c)*). Ceci est confirmé en réalisant un balayage étroit du pic C1s qui est présenté à la *Figure 4.29(d)* et dont la déconvolution ne montre que des fonctionnalités oxygénés (hydroxyle et carboxylique) mais également une forte contribution des carbones sp^2 relatifs à la graphitisation de la surface qui pourrait expliquer l'inaction de cette terminaison sur les centres NV crées.

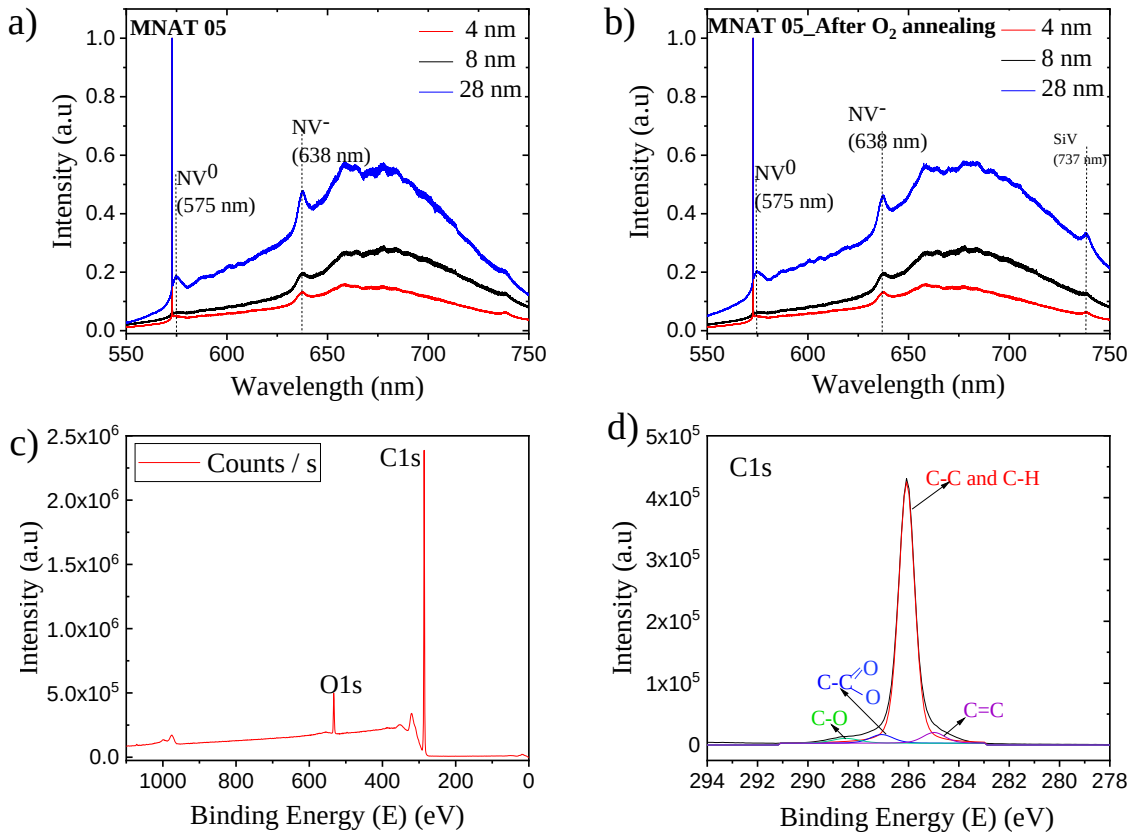


Figure 4.29 : *MNAT 05, oxydation : Spectres de PL réalisés avec un laser à 532 nm et normalisés au pic Raman du diamant après l'implantation ionique et le recuit pour les régions implantées à 4 nm (rouge), 8 nm (noir) et 28 nm (bleu) a) avant et b)après l'ozonation. Analyse de surface du diamant après le recuit sous oxygène par XPS montrant b) une zone large et c) un agrandissement dans la région C1s pour laquelle on peut décomposer les différentes contributions du carbone.*

La contribution de l'azote est en revanche complètement absente à l'issue de ce traitement. En comparant les pourcentages atomiques de carbone et d'oxygène donnés au *Tableau 4.8* à l'échantillon de référence, il apparait que les contributions en oxygène sont assez similaires justifiant encore l'absence de changement avant et après le

traitement de surface. Il serait peut-être judicieux de recommencer ce traitement mais en diminuant le temps de recuit ou en baissant légèrement la température de manière à limiter les phénomènes de graphitisation.

Pic	FMWH	Pourcentage atomique (%)
C1s	0,75	93,43
O1s	2,54	6,57

Tableau 4.8 : *Composition atomique de la surface de l'échantillon MNAT 05 après le recuit sous oxygène.*

4.4.5 Terminaison azote par plasma H_2/N_2

Des études de simulation ont montré que le diamant terminé par de l'azote pourrait être une meilleure alternative au diamant terminé par l'oxygène, car dans ces conditions, la surface est relativement exempte de spins indésirables [45,46].

D'un point de vue expérimental, des terminaisons azote à la surface du diamant ont déjà été réalisées en utilisant diverses méthodes telles que la polarisation anodique dans de l'ammoniac liquide [47], le traitement par plasma d'azote moléculaire (N_2) [38,48,49], d'ammoniac (NH_3) [50], ou encore l'exposition à des faisceaux radicaux (N_2+, NH_3^+…) [51] ou l'exposition du diamant aux ultraviolets dans un gaz NH_3 [52]. Dans ce type de traitement, les liaisons pendantes à la surface du diamant sont comblées par des paires électroniques non-appariées lorsqu'elles sont terminées par de l'azote, réduisant ainsi les spins libres en surface [53].

Sur l'échantillon MNAT 04, nous avons réalisé une terminaison azote en l'exposant à un plasma constitué d'un mélange N_2 et H_2 dans les proportions 75 % pour N_2 et 25 % pour H_2 et réalisé dans notre réacteur de croissance de diamant. Une pression de 10 mbar associée à une puissance de 0,59 kW a été utilisée et l'échantillon a été soumis au plasma pendant 30 min. Compte tenu des faibles valeurs de pression et de puissance microonde, la température de l'échantillon n'a pu être mesurée puisque le pyromètre associé au réacteur ne mesure que des températures supérieures à 475°C.

Les spectres de PL présentés dans la *Figure 4.30(a)* et *(b)* montrent les résultats avant et après le traitement par plasma de N_2/H_2. On remarque une amélioration d'un facteur de presque 1,5 pour les émissions en NV, cette amélioration étant plus forte pour les centres NV les plus proches de la surface.

Les atomes d'azote résultants sont adsorbés sous forme de groupes nitrile C-N (*Figure 4.30(d)*). On retrouve également à la surface des groupes hydroxyles C-O mais également une petite proportion de carbone sp2 à travers le groupe C=C.

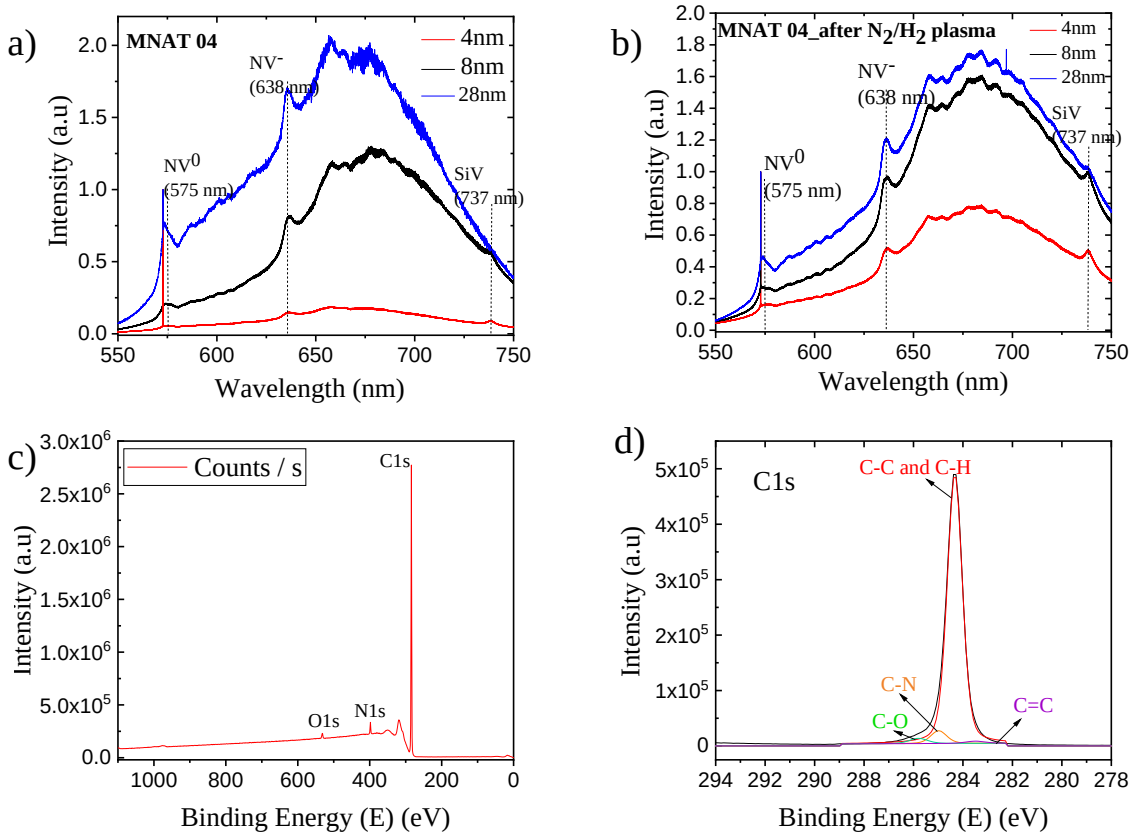


Figure 4.30 : *MNAT 04 : Spectres de PL réalisés avec un laser à 532 nm et normalisés au pic Raman du diamant après l'implantation ionique et le recuit pour les régions implantées à 4 nm (rouge), 8 nm (noir) et 28 nm (bleu) a) avant et b) après l'ozonation. Analyse de surface du diamant après le plasma N_2/H_2 par XPS montrant b) une zone large et c) un agrandissement dans la région C1s pour laquelle on peut décomposer les différentes contributions du carbone*

A partir de la *Figure 4.30(c)*, on peut déterminer la composition atomique de la surface de l'échantillon MNAT 02 qui est reportée dans le *Tableau 4.9*:

Pic	FMWH	Pourcentage atomique (%)
C1s	0,75	96,13
N1s	1,20	2,79
O1s	2,54	1,08

Tableau 4.9 : *Composition atomique de la surface de l'échantillon MNAT 04 après la terminaison par plasma N_2/H_2 de la surface.*

Le pourcentage d'azote est 7 fois plus importante comparé à l'échantillon de référence confirmant la couverture de la surface du diamant par l'azote.

On a pu voir ainsi à travers cette étude en réalisant les mesures XPS qu'il était possible de contrôler la terminaison avec ces différentes expositions de surface. En observant les spectres de PL, il a été possible de voir l'effet de ces terminaisons sur la

luminescence des centres NV. Cependant ceci n'est pas suffisant pour évaluer la stabilité et le temps de cohérence de ceux-ci. Ainsi, cette étude reste préliminaire et nécessite des améliorations et des caractérisations supplémentaires pour observer l'impact de ces terminaisons sur les T_2 et T_2*.

Le récapitulatif de toute cette étude a été reporté dans le *Tableau 4.10* mettant en avant les avantages et inconvénients de chacune des terminaisons. Il a été montré que la mixture N_2/H_2 semblait favoriser les NV^- notamment ceux situés très proches de la surface (4 nm) :

Terminaison de surface	**Composition**				**SP² (C=C) (%)**	**Facteur d'amélioration de la luminescence des NV**		
	C	**O**	**N**	**F**		**4 nm**	**8 nm**	**28 nm**
sans traitement	93,13	6,12	0,38					
Ozonation par UV	92,22	7,35	0,43		3,64	1,87	3	1
Traitement avec CHF_3	37,99	0,22		61,89		0,9	0,3	2
Plasma d'azote et d'hydrogène (N_2/H_2)	96,13	1,08	2,79		0,96	5	1,25	0,8
Recuit sous oxygène	93,43	6,57			5,10	1	1	1

Tableau 4.10 *: Récapitulatif de l'étude des terminaisons de surface sur les centres NV.*

Conclusion

Au cours de ce chapitre, la création d'ensembles de centres NV proches de la surface a été mise en œuvre au moyen de différents systèmes d'implantation notamment le système d'implantation du LSPM et le FIB de l'IRCP dont les descriptions détaillées ont été présentées dans le chapitre 2.

Dans l'optique d'augmenter la sensibilité mais aussi la concentration de ces centres, l'implantation d'ions hélium pour la création de plus de lacunes, l'implantation à haute température dans nos films de diamant CVD et la terminaison de surface de ceux-ci y ont été reportées.

Nos observations révèlent une amélioration notable de la formation des centres NV lorsque l'implantation d'ions hélium (He^+) suit celle des ions azote (N_2^+), du moins jusqu'à une certaine dose. Cependant, il est essentiel de noter que cette amélioration semble atteindre un seuil ($8{,}2\times10^{12}$ ions.cm^{-2}) au-delà duquel les bénéfices de l'implantation d'ions hélium peuvent devenir limités ou même diminuer. Cette observation met en lumière la nécessité d'approfondir nos recherches pour déterminer précisément les limites de cette amélioration potentielle.

L'implantation de doses élevées d'ions azote s'accompagne elle aussi de limitations significatives. Cependant, l'étude réalisée dans ce chapitre indique que l'implantation à haute température offre la possibilité d'augmenter la dose d'implantation de manière considérable, atteignant près de 100 fois la valeur à température ambiante, sans toutefois entraîner la graphitisation du matériau. Ces résultats restent toutefois préliminaires et doivent être confortés dans des études ultérieures.

Notre étude a également révélé une amélioration significative de la luminescence des centres NV allant jusqu'à un facteur de 5 grâce à l'utilisation de terminaisons de surface notamment composées d'un plasma contenant un mélange de N_2/H_2 et d'une terminaison à base d'oxygène. Cependant, il est important de souligner que l'optimisation de ces terminaisons et de leur impact sur les propriétés des centres NV restent un domaine de recherche à part entière. Des investigations supplémentaires en ce qui concerne la chimie de surface, notamment la détermination des temps de cohérence, seront nécessaires pour mieux comprendre non seulement les mécanismes sous-jacents mais aussi d'exploiter pleinement leur potentiel.

Bibliographie

[1] J.M. Smith, S.A. Meynell, A.C. Bleszynski Jayich, J. Meijer, Colour centre generation in diamond for quantum technologies, Nanophotonics. 8 (2019) 1889–1906. https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0196.

[2] D. Das, M.S.R. Rao, N^+ -ion implantation induced enhanced conductivity in polycrystalline and single crystal diamond, RSC Adv. 11 (2021) 23686–23699. https://doi.org/10.1039/D1RA03846J.

[3] S. Pezzagna, D. Rogalla, D. Wildanger, J. Meijer, A. Zaitsev, Creation and nature of optical centres in diamond for single-photon emission—overview and critical remarks, New J. Phys. 13 (2011) 035024. https://doi.org/10.1088/1367-2630/13/3/035024.

[4] V.M. Acosta, E. Bauch, M.P. Ledbetter, C. Santori, K.-M. Fu, P.E. Barclay, R.G. Beausoleil, H. Linget, J.F. Roch, F. Treussart, Diamonds with a high density of nitrogen-vacancy centers for magnetometry applications, Physical Review B. 80 (2009) 115202.

[5] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J.-P. Poizat, P. Grangier, Single Photon Quantum Cryptography, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 187901. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.187901.

[6] D.M. Chudakov, M.V. Matz, S. Lukyanov, K.A. Lukyanov, Fluorescent Proteins and Their Applications in Imaging Living Cells and Tissues, Physiological Reviews. 90 (2010) 1103–1163. https://doi.org/10.1152/physrev.00038.2009.

[7] C.L. Degen, Scanning magnetic field microscope with a diamond single-spin sensor, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 243111. https://doi.org/10.1063/1.2943282.

[8] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010), Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 268 (2010) 1818–1823. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091.

[9] A.A. Gippius, R.A. Khmelnitsky, V.A. Dravin, A.V. Khomich, Defect-induced graphitisation in diamond implanted with light ions, Physica B: Condensed Matter. 308–310 (2001) 573–576. https://doi.org/10.1016/S0921-4526(01)00738-4.

[10] A.A. Gippius, R.A. Khmelnitsky, V.A. Dravin, A.V. Khomich, Diamond–graphite transformation induced by light ions implantation, Diamond and Related Materials. 12 (2003) 538–541. https://doi.org/10.1016/S0925-9635(02)00291-1.

[11] A.A. Gippius, R.A. Khmelnitskiy, V.A. Dravin, S.D. Tkachenko, Formation and characterization of graphitized layers in ion-implanted diamond, Diamond and Related Materials. 8 (1999) 1631–1634. https://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00047-3.

[12] J. Achard, V. Jacques, A. Tallaire, Chemical vapour deposition diamond single crystals with nitrogen-vacancy centres: a review of material synthesis and

technology for quantum sensing applications, J. Phys. D: Appl. Phys. 53 (2020) 313001. https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab81d1.

[13] 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) 6175–6188. https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/20/S04.

[14] J. Achard, A. Tallaire, R. Sussmann, F. Silva, A. Gicquel, The control of growth parameters in the synthesis of high-quality single crystalline diamond by CVD, Journal of Crystal Growth. 284 (2005) 396–405. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.07.046.

[15] 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 H_2/O_2 plasma etching and chemo-mechanical or ICP treatment of HPHT substrates: Improvement of dislocation density in thick CVD single crystal diamond films, Phys. Status Solidi A. 211 (2014) 2264–2267. https://doi.org/10.1002/pssa.201431181.

[16] J.C. Angus, Diamond synthesis by chemical vapor deposition: The early years, Diamond and Related Materials. 49 (2014) 77–86. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.08.004.

[17] H. Kawarada, Hydrogen-terminated diamond surfaces and interfaces, Surface Science Reports. 26 (1996) 205–206. https://doi.org/10.1016/S0167-5729(97)80002-7.

[18] F. Maier, M. Riedel, B. Mantel, J. Ristein, L. Ley, Origin of Surface Conductivity in Diamond, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 3472–3475. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.3472.

[19] H. Yamano, S. Kawai, K. Kato, T. Kageura, M. Inaba, T. Okada, I. Higashimata, M. Haruyama, T. Tanii, K. Yamada, S. Onoda, W. Kada, O. Hanaizumi, T. Teraji, J. Isoya, H. Kawarada, Charge state stabilization of shallow nitrogen vacancy centers in diamond by oxygen surface modification, Jpn. J. Appl. Phys. 56 (2017) 04CK08. https://doi.org/10.7567/JJAP.56.04CK08.

[20] V. Petráková, M. Nesládek, A. Taylor, F. Fendrych, P. Cígler, M. Ledvina, J. Vacík, J. Štursa, J. Kučka, Luminescence properties of engineered nitrogen vacancy centers in a close surface proximity: Luminescence properties of engineered nitrogen vacancy centers, Phys. Status Solidi A. 208 (2011) 2051–2056. https://doi.org/10.1002/pssa.201100035.

[21] M. Kim, H.J. Mamin, M.H. Sherwood, C.T. Rettner, J. Frommer, D. Rugar, Effect of oxygen plasma and thermal oxidation on shallow nitrogen-vacancy centers in diamond, Applied Physics Letters. 105 (2014) 042406. https://doi.org/10.1063/1.4891839.

[22] T. Teraji, Y. Garino, Y. Koide, T. Ito, Low-leakage p-type diamond Schottky diodes prepared using vacuum ultraviolet light/ozone treatment, Journal of Applied Physics. 105 (2009) 126109. https://doi.org/10.1063/1.3153986.

[23] F. Fávaro de Oliveira, D. Antonov, Y. Wang, P. Neumann, S.A. Momenzadeh, T. Häußermann, A. Pasquarelli, A. Denisenko, J. Wrachtrup, Tailoring spin defects in diamond by lattice charging, Nat Commun. 8 (2017) 15409. https://doi.org/10.1038/ncomms15409.

[24] C. Osterkamp, J. Scharpf, S. Pezzagna, J. Meijer, T. Diemant, R. Jürgen Behm, B. Naydenov, F. Jelezko, Increasing the creation yield of shallow single defects in diamond by surface plasma treatment, Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 193118. https://doi.org/10.1063/1.4829875.

[25] J.-P. Tetienne, R.W. de Gille, D.A. Broadway, T. Teraji, S.E. Lillie, J.M. McCoey, N. Dontschuk, L.T. Hall, A. Stacey, D.A. Simpson, L.C.L. Hollenberg, Spin properties of dense near-surface ensembles of nitrogen-vacancy centers in diamond, Phys. Rev. B. 97 (2018) 085402. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.085402.

[26] 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. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.161203.

[27] A. Dreau, Spins individuels dans le diamant pour l'information quantique, Physique Quantique [quant-ph]. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan (2013).

[28] Y. Chen, L. Zhang, Polishing of Diamond Materials, Springer London, London, 2013. https://doi.org/10.1007/978-1-84996-408-1.

[29] Y. Mindarava, R. Blinder, C. Laube, W. Knolle, B. Abel, C. Jentgens, J. Isoya, J. Scheuer, J. Lang, I. Schwartz, B. Naydenov, F. Jelezko, Efficient Conversion of Nitrogen to Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond Particles with High-Temperature Electron Irradiation, Carbon. 170 (2020) 182–190. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.07.077.

[30] S. Sangtawesin, B.L. Dwyer, S. Srinivasan, J.J. Allred, L.V.H. Rodgers, K. De Greve, A. Stacey, N. Dontschuk, K.M. O'Donnell, D. Hu, D.A. Evans, C. Jaye, D.A. Fischer, M.L. Markham, D.J. Twitchen, H. Park, M.D. Lukin, N.P. De Leon, Origins of Diamond Surface Noise Probed by Correlating Single-Spin Measurements with Surface Spectroscopy, Phys. Rev. X. 9 (2019) 031052. https://doi.org/10.1103/PhysRevX.9.031052.

[31] I. Lovchinsky, A.O. Sushkov, E. Urbach, N.P. De Leon, S. Choi, K. De Greve, R. Evans, R. Gertner, E. Bersin, C. Müller, L. McGuinness, F. Jelezko, R.L. Walsworth, H. Park, M.D. Lukin, Nuclear magnetic resonance detection and spectroscopy of single proteins using quantum logic, Science. 351 (2016) 836–841. https://doi.org/10.1126/science.aad8022.

[32] 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. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04511.

[33] 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. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.081304.

[34] K.J. Rietwyk, S.L. Wong, L. Cao, K.M. O'Donnell, L. Ley, A.T.S. Wee, C.I. Pakes, Work function and electron affinity of the fluorine-terminated (100) diamond surface, Applied Physics Letters. 102 (2013) 091604. https://doi.org/10.1063/1.4793999.

[35] S. Pezzagna, B. Naydenov, F. Jelezko, J. Wrachtrup, J. Meijer, Creation efficiency of nitrogen-vacancy centres in diamond, New J. Phys. 12 (2010) 065017. https://doi.org/10.1088/1367-2630/12/6/065017.

[36] P. Räcke, L. Pietzonka, J. Meijer, D. Spemann, R. Wunderlich, Vacancy diffusion and nitrogen-vacancy center formation near the diamond surface, Applied Physics Letters. 118 (2021) 204003. https://doi.org/10.1063/5.0046031.

[37] A. Denisenko, A. Romanyuk, C. Pietzka, J. Scharpf, E. Kohn, Electronic surface barrier properties of fluorine-terminated boron-doped diamond in electrolytes, Surface Science. 605 (2011) 632–637. https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.01.001.

[38] M. Chandran, M. Shasha, S. Michaelson, R. Akhvlediani, A. Hoffman, Incorporation of nitrogen into polycrystalline diamond surfaces by RF plasma nitridation process at different temperatures: Bonding configuration and thermal stabilty studies by *in situ* XPS and HREELS: Incorporation of nitrogen into polycrystalline diamond surfaces, Phys. Status Solidi A. 212 (2015) 2487–2495. https://doi.org/10.1002/pssa.201532182.

[39] O. Pop-Georgievski, D. Kubies, J. Zemek, N. Neykova, R. Demianchuk, E.M. Chánová, M. Šlouf, M. Houska, F. Rypáček, Self-assembled anchor layers/polysaccharide coatings on titanium surfaces: a study of functionalization and stability, Beilstein J. Nanotechnol. 6 (2015) 617–631. https://doi.org/10.3762/bjnano.6.63.

[40] M. Kaviani, P. Deák, B. Aradi, T. Frauenheim, J.-P. Chou, A. Gali, Proper Surface Termination for Luminescent Near-Surface NV Centers in Diamond, Nano Lett. 14 (2014) 4772–4777. https://doi.org/10.1021/nl501927y.

[41] V. Mazánek, O. Jankovský, J. Luxa, D. Sedmidubský, Z. Janoušek, F. Šembera, M. Mikulics, Z. Sofer, Tuning of fluorine content in graphene: towards large-scale production of stoichiometric fluorographene, Nanoscale. 7 (2015) 13646–13655. https://doi.org/10.1039/C5NR03243A.

[42] N.A. Nebogatikova, I.V. Antonova, A.I. Ivanov, V.A. Demin, D.G. Kvashnin, A. Olejniczak, A.K. Gutakovskii, K.A. Kornieieva, P.L.J. Renault, V.A. Skuratov, L.A. Chernozatonskii, Fluorinated graphene nanoparticles with 1–3 nm electrically active graphene quantum dots, Nanotechnology. 31 (2020) 295602. https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab83b8.

[43] S. Peng, S. Yan, N. Wang, W. Nan, J. Wang, X. Chen, C. Wang, X. Qi, S. Dai, Fluorinated graphene/sulfur hybrid cathode for high energy and high power density lithium primary batteries, RSC Adv. 8 (2018) 12701–12707. https://doi.org/10.1039/C8RA00226F.

[44] S. Cui, E.L. Hu, Increased negatively charged nitrogen-vacancy centers in fluorinated diamond, Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 051603. https://doi.org/10.1063/1.4817651.

[45] T. Kageura, K. Kato, H. Yamano, E. Suaebah, M. Kajiya, S. Kawai, M. Inaba, T. Tanii, M. Haruyama, K. Yamada, S. Onoda, W. Kada, O. Hanaizumi, T. Teraji, J. Isoya, S. Kono, H. Kawarada, Effect of a radical exposure nitridation surface on the charge stability of shallow nitrogen-vacancy centers in diamond, Appl. Phys. Express. 10 (2017) 055503. https://doi.org/10.7567/APEX.10.055503.

[46] Y. Zheng, A. Hoffman, K. Huang, Atomistic Insight into Nitrogen-Terminated Diamond(001) Surfaces by the Adsorption of N, NH, and NH_2: A Density Functional Theory Study, Langmuir. 37 (2021) 6248–6256. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00577.

[47] J.B. Miller, D.W. Brown, Photochemical Modification of Diamond Surfaces, Langmuir. 12 (1996) 5809–5817. https://doi.org/10.1021/la9407166.

[48] M. Attrash, M.K. Kuntumalla, S. Michaelson, A. Hoffman, Nitrogen-Terminated Polycrystalline Diamond Surfaces by Microwave Chemical Vapor Deposition: Thermal Stability, Chemical States, and Electronic Structure, J. Phys. Chem. C. 124 (2020) 5657–5664. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10829.

[49] M. Chandran, M. Shasha, S. Michaelson, A. Hoffman, Nitrogen termination of single crystal (100) diamond surface by radio frequency N2 plasma process: An *in-situ* x-ray photoemission spectroscopy and secondary electron emission studies, Applied Physics Letters. 107 (2015) 111602. https://doi.org/10.1063/1.4930945.

[50] S. Szunerits, C. Jama, Y. Coffinier, B. Marcus, D. Delabouglise, R. Boukherroub, Direct amination of hydrogen-terminated boron doped diamond surfaces, Electrochemistry Communications. 8 (2006) 1185–1190. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.05.023.

[51] S. Kawai, H. Yamano, T. Sonoda, K. Kato, J.J. Buendia, T. Kageura, R. Fukuda, T. Okada, T. Tanii, T. Higuchi, M. Haruyama, K. Yamada, S. Onoda, T. Ohshima, W. Kada, O. Hanaizumi, A. Stacey, T. Teraji, S. Kono, J. Isoya, H. Kawarada, Nitrogen-Terminated Diamond Surface for Nanoscale NMR by Shallow Nitrogen-

Vacancy Centers, J. Phys. Chem. C. 123 (2019) 3594–3604. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11274.

[52] D. Zhu, J.A. Bandy, S. Li, R.J. Hamers, Amino-terminated diamond surfaces: Photoelectron emission and photocatalytic properties, Surface Science. 650 (2016) 295–301. https://doi.org/10.1016/j.susc.2016.01.003.

[53] A. Stacey, K.M. O'Donnell, J.-P. Chou, A. Schenk, A. Tadich, N. Dontschuk, J. Cervenka, C. Pakes, A. Gali, A. Hoffman, S. Prawer, Nitrogen Terminated Diamond, Adv. Mater. Interfaces. 2 (2015) 1500079. https://doi.org/10.1002/admi.201500079.

CONCLUSION GENERALE

Les centres NV chargés négativement dans le diamant ont connu ces dernières décennies de très forts développements qui en font aujourd'hui une plateforme quasi incontournable dans la fabrication de capteurs quantiques. Le développement de cette technologie repose néanmoins largement sur le contrôle et l'optimisation des procédés de production de ce matériau spécifique. C'était l'objectif principal de ce travail de thèse qui a consisté, dans un premier temps à optimiser le procédé de fabrication d'un film de diamant pour obtenir des ensembles denses de centres NV dans le volume du matériau en utilisant le dopage in situ lors de la croissance. L'étude des conditions de croissance et de post-traitements ont permis de maximiser la concentration de centres NV chargés négativement. Dans un deuxième temps nous nous sommes intéressés plus spécifiquement au développement d'un procédé d'implantation récemment mis au point au LSPM pour créer des centres NVs très proches de la surface.

Tout au long de ce travail d'optimisation, les propriétés de ces centres ont été évaluées par une large gamme de techniques de caractérisation soit au LSPM, soit en collaboration avec l'IRCP ou avec d'autres laboratoires français.

Le premier chapitre de cette thèse présentait l'état de l'art relatif au diamant, plus spécifiquement dans le cadre de son application dans le domaine des technologies quantiques reposant sur l'utilisation des centres NV. Dans la première partie de ce chapitre, la synthèse de diamant par différentes techniques et notamment par CVD a été présentée ainsi que ses propriétés. Dans la deuxième partie, le centre NV et ses propriétés ont été résumés de manière explicite et concise. Par la suite les différentes méthodes de création de ces centres dans le diamant ont été abordées. Dans ce même contexte, il a été mis en évidence que la création de lacunes supplémentaires dans le diamant suivi d'un post recuit à des conditions optimales pouvait conduire à une importante conversion des azotes substitutionnels en NV.

Dans le deuxième chapitre, le réacteur de dépôt assisté par plasma micro-onde (MWPACVD), les périphériques de contrôle et le processus de synthèse des films de diamant monocristallin ont été présentés en détail. Par la suite, je me suis attachée à expliquer les principes théoriques de chacune des techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail, plus précisément dans le cadre de l'évaluation de la qualité des films diamant et des propriétés des centres NV contenus dans ces films.

Le troisième chapitre quant à lui a permis d'étudier l'influence de certains paramètres expérimentaux de croissance tels que la concentration de méthane et la température dans l'optique d'optimiser la densité de centres NV dans tout le volume du matériau, et ceci pour un ajout constant de précurseur azoté.

Il a ainsi été montré que :

- Le N_2O en tant que gaz dopant est particulièrement adapté pour préserver de bonnes morphologies cristallines même lorsque l'on fait croitre des films épais ce qui permet ainsi d'augmenter le dopage en azote ;

- Les rendements de création des centres NV restent faibles à l'issue de la croissance car seule une fraction inférieure à 1% de l'azote total incorporé est converti sous forme de centres NV, le reste étant substitué (Ns) au carbone ou sous forme d'autres complexes tels que les NVH par exemple ;
- L'irradiation électronique réalisée avec des énergies supérieures à 2 MeV et suivie d'un recuit thermique de 2 h à 800°C permet de convertir jusqu'à 20% de ces azotes substitutionnels en centre NV ;
- La réalisation d'un recuit thermique supplémentaire à 1200 °C a un effet positif sur la densité de NV, notamment ceux chargés négativement qui augmentent d'un facteur 3,5 environ mais également sur les spectres ESR détectés optiquement montrant une amélioration des propriétés quantiques de ces centres ;
- Pour obtenir des films de diamant CVD contenant une importante quantité de centres chargés négativement NV^-, il est préférable de réaliser une croissance à basse température (≤ 850°C) et avec une faible concentration de méthane (≤ 3%). L'utilisation d'un post-traitement par irradiation électronique et recuit a permis d'obtenir ainsi une concentration de NV^- allant jusqu'à 1,4 ppm avec un rapport NV^-/NV_{Total} d'environ 67% ce qui représente un des meilleurs résultats de l'état de l'art en termes de conversion de Ns en NV ;
- Des mesures ERDA ont permis de quantifier l'incorporation d'hydrogène dans le diamant CVD à des valeurs autour de 150 ppm, celle-ci augmente avec le pourcentage de méthane présent dans la phase gazeuse lors de la croissance.

Enfin, dans le quatrième chapitre, la possibilité de créer des centres NV proches de la surface en utilisant un système d'implantation ionique a été étudié, l'objectif étant de déterminer les paramètres les plus influents pour obtenir une grande densité de centres NV. Ce travail a permis de conclure que :

- Le système d'implantation ionique mettant en œuvre une source ECR permet de créer des centres NV à des profondeurs bien précises allant de quelques nm à quelques dizaines de nm pour des énergies d'implantation allant de 5keV à 40 keV et sur l'ensemble de la surface du diamant ;
- Les diamants dont la surface est terminée par hydrogène avant l'implantation ionique ainsi que les surfaces sans endommagement lié au polissage conduisent à un meilleur rendement de création de NV.
- La co-implantation avec des ions He^+ et avec des doses modérées (4 à 8 × 10^{12} ions.cm^{-2}) permet d'introduire des lacunes et d'améliorer ainsi la conversion de l'azote substitutionnel en centre NV à travers une amélioration d'un facteur 16 environ la PL des centres NV-;
- L'implantation à haute température (800 °C) permet d'augmenter l'émission photoluminescente des NV^- d'un facteur 4 environ et d'introduire des

quantités plus importantes d'azote (> 1.10^{14} ions/cm^2)avant d'atteindre le seuil de graphitisation du film de diamant ;

- Pour les centres implantés dans ces conditions de température, des largeurs de raie ODMR fines d'environ 1,5 MHz correspondant à des temps de cohérence allant jusqu'à 500 ns ont été mesurées ;
- Les terminaisons de surfaces de diamants à l'issue de l'implantation et du recuit ont une forte influence sur la PL des centres NV et l'utilisation d'un plasma avec un mélange gazeux N_2/H_2 dans les proportions 25%/75% améliore la stabilité des centres.

Ce travail de thèse a permis d'obtenir des films CVD autosupportés de haute qualité avec des ensembles de centres NV allant jusqu'à 2 ppm pour un rapport NV^-/NV_{Total} de 67%. De la même manière, en utilisant un système d'implantation ionique des films CVD avec des ensembles de centres NV localisés à 30 nm sous la surface ont pu être réalisées et ceci de manière reproductible.
De ce travail découle un certain nombre de perspectives :

- **Hydrogène dans le diamant**

L'effet de l'hydrogène sur les centres NV que nous créons n'a été que très peu étudié par manque de temps. Il constitue pourtant un enjeu majeur puisque cette impureté est en concentration non négligeable dans les films CVD et peut conduire à la formation de complexes d'azote tels que le NVH, le N_S : H-C^0 … limitant ainsi la concentration de centres NV et potentiellement leur temps de cohérence. Comprendre et limiter l'incorporation de ce défaut dans le diamant constitueront un grand pas vers la fabrication de capteurs quantiques plus performants.

Un large travail reste encore à mener pour cette partie et notamment essayer d'identifier les paramètres de croissance les plus pénalisants sur l'incorporation d'hydrogène dans le diamant. La croissance de plusieurs échantillons multicouches en faisant varier à chaque fois un paramètre spécifique devrait permettre, en mesurant la concentration d'hydrogène grâce à des techniques telles que l'ERDA ou le SIMS, d'optimiser encore plus nos conditions de croissance et améliorer le rendement de conversion des centres NV et leurs propriétés associées.

- **Implantation à haute température**

Il est certainement possible d'augmenter encore plus la densité des centres NV dans les films de diamants CVD en combinant implantation à haute température avec implantation d'ions hélium pour créer plus de lacunes ce qui n'a pas encore été réalisé au cours de ce travail.

- **Terminaison de surface**

Les études réalisées dans ces travaux de thèse ne sont que préliminaires et nécessitent des développements supplémentaires. Il serait par exemple possible d'envisager d'associer plusieurs types de terminaisons de surface permettant un rendement optimal non seulement la stabilisation des centres NV chargés négativement mais aussi la conversion des NV^0 en NV^-.

- **Evaluation des concentrations des NV proches de la surface de diamant**

Enfin dans ce travail de thèse, la mesure de la photoluminescence avec le dispositif Raman des centres NV dans les films de diamants CVD n'étant que semi-quantitatif, il serait nécessaire d'accéder à des valeurs beaucoup plus quantitatives des concentrations de ces centres. De plus, pour cette caractérisation, la focalisation est dépendante de beaucoup de facteurs extérieurs. Ce qui rend parfois très difficiles les mesures dans les mêmes conditions.

Résumé

Pour saisir les phénomènes physiques qui étaient jusque-là inaccessibles à l'échelle nanométrique il est nécessaire d'avoir des instruments de mesure adaptés à cette échelle. Au cours des dernières années, une nouvelle génération de capteurs quantiques exploitant les spins électroniques associés aux centres azote-lacune hébergés dans le diamant a suscité un vif intérêt, en particulier grâce à la manipulation de leurs propriétés optiques et de spin à température ambiante. Au cours de ces travaux de thèse, l'optimisation du procédé de fabrication des films de diamant contenant de l'azote a été menée afin de créer des ensembles de centres NV répartis dans tout le volume du matériau. De manière spécifique, les conditions de croissance et de post-traitement permettant de maximiser la concentration de centres NV à charge négative ont été étudiées. Le développement d'un processus d'implantation récemment acquis au sein du LSPM, dans le but de créer des centres NV très près de la surface du diamant. En particulier l'impact de l'implantation à haute température est présenté.

Mots clés : Diamant, centre NV, Centres colorés, Implantation ionique, Terminaison de surface, Dopage, Azote, Hydrogène.

CVD Synthesis of Diamond Films Containing NV Colour Centres for Quantum Technology Applications

Abstract

To capture physical phenomena that were previously inaccessible at the nanoscale, it is necessary to have measurement instruments tailored to this scale. Over the past few years, a new generation of quantum sensors using the electronic spins associated with nitrogen-vacancy (NV) centres hosted in diamond has garnered significant interest, particularly due to their manipulation of optical and spin properties at room temperature. In the course of this doctoral research, the optimization of the chemical vapour deposition diamond film fabrication process containing nitrogen was carried out to create ensembles of NV centres distributed throughout the material volume. Specifically, the growth and post-treatment conditions aimed at maximizing the concentration of negatively charged NV centres were investigated. The development of a recently acquired implantation process at the LSPM, with the goal of creating NV centres very close to the surface of the diamond, is also discussed. In particular, the impact of high-temperature implantation is presented.

Keywords : Diamond, NV centre, Colour centres, Ion implantation, Surface termination, Doping, Nitrogen, Hydrogen.