

UNIVERSITÉ PARIS XIII – SORBONNE PARIS NORD

École doctorale Sciences, Technologies, Santé Galilée

Stratégies de croissance et de caractérisation de diamants monocristallins orientés (113) pour des applications en électronique de puissance

THÈSE DE DOCTORAT

présentée par

Rémi Dino MESPLES CARRERE

Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM)

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN SCIENCE DES MATÉRIAUX

soutenue le 3 juin 2025 devant le jury d'examen constitué de

Fatih ZIGHEM
Gabriel FERRO
David EON

Marie-Amandine PINAULT-THAURY
Marie-Laure GALLIN-MARTEL
Jocelyn ACHARD
Riadh ISSAOUI

Professeur des Universités, LSPM
Directeur de recherches, LMI
Maître de conférences HDR, Institut Néel
Chargée de recherches HDR, GEMaC
Directrice de recherches, IN2P3
Professeur des Universités, LSPM
Maître de conférences, LSPM

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examinatrice
Directeur de thèse
Co-encadrant de thèse

*A ma mère, pour le goût des mots
A mon grand-père, pour celui de la science
Je vous dois cette thèse*

Remerciements

Cette section est paradoxalement, l'une des plus complexes à écrire tant le nombre de personnes impliqués dans l'accomplissement de ces travaux est important. Il n'est pas chose aisée de remercier exhaustivement chacune de ces personnes en évitant de trop appesantir le discours mais tel est l'exercice auquel est dédiée cette partie.

Mes premiers remerciements sont adressés aux différents membres de mon jury de thèse : Messieurs David Eon et Gabriel Ferro, qui ont rapporté ce manuscrit dans un temps relativement restreint ; Mesdames Marie-Amandine Pinault-Thaury et Marie-Laure Gallin-Martel, qui ont accepté d'examiner ces travaux ; et Monsieur Fatih Zighem qui a présidé ce jury après avoir été, quelques années plus tôt, mon responsable de Master, devenant de fait, la personne m'ayant octroyé le plus de diplômes de toute ma scolarité. Merci d'avoir tous les cinq porté un œil critique et avisé sur ces travaux de thèse, qu'il s'agisse du manuscrit ou de la soutenance.

Je tiens ensuite à mettre en lumière les membres des différents services techniques du LSPM, qui m'ont tous aidé et qui sont souvent, bien injustement, trop peu mis en valeur comparativement au travail qu'ils et elles abattent au quotidien pour que puisse fonctionner correctement le laboratoire. Je pense au service administratif de Kenza, Sandrine et Nathalie ; au service CISE (atelier et bureau d'études) composé de Noël, Nico, Ludo, Nassime, Quantin et Pascal ; au service informatique de Greg ; et pour finir, au service microscopie de Mapía. Merci à toutes et à tous de m'être venu·e·s en aide à chaque fois que j'en avais besoin, de m'avoir parfois fait passer en priorité lorsque le temps me manquait et cela, bien que vos journées fussent déjà très chargées.

Mes remerciements vont ensuite aux doctorant·e·s qui ont partagé mon quotidien au laboratoire, qu'il s'agisse de celles et ceux qui m'ont précédé ou de celles et ceux qui me succéderont. Un immense merci aux premier·e·s, au côté desquel·le·s j'ai beaucoup appris et partagé : Gauthier, Benjamin, Miguel, Ken, Marie-Charlotte, Lounis, Dame Assane, Adrien, Stéphane, Midrel, Chaïmaa, Juliette, Francesco et, mon binôme Wafa. Bon courage aux second·e·s qui, j'en suis certain, réussiront brillamment leurs thèses : Thiziri, Alexandra,

Divine, Nourzat, Yanis, Laura, Mathieu et Sarah. Partager un fragment de vie aussi intense qu'une thèse avec vous toutes et tous dans, et surtout hors du laboratoire, a été une joie à tous les niveaux, et je vous souhaite une grande réussite dans ce que vous entreprenez personnellement et professionnellement.

Je tiens ensuite à remercier, pour leur temps, leurs conseils et/ou leur aide précieuse, toutes et tous les permanent·e·s avec lequel·le·s j'ai eu le plaisir d'échanger tout au long de ces années, que ce soit, une nouvelle fois, à l'intérieur ou l'extérieur du laboratoire : Corinne, Mamadou, Michael, Sarah, Wisline, Martin, Virgil, Alex et celles et ceux dont le nom m'échappe lors de la rédaction de ces lignes. Avec évidemment une mention spéciale pour l'équipe DMC/HiQuTe : Fabien, Azadeh, Samir, Alexandre, Basile, Rita, Lahcene, Paul, Vianney, Audrey et Loïc. Ces moments passés avec vous, riches d'enseignements et de partages, feront naître des souvenirs inoubliables.

Mes prochains remerciements vont naturellement à Ovidiu qui a agi toutes ces années en tant qu'encadrant « officieux ». Je te remercie pour toutes les connaissances que tu m'as transmises et pour toutes nos conversations, qu'elles aient eu lieu devant un réacteur de croissance ou derrière un comptoir de bar. Merci pour ton aide, ta confiance, tes encouragements et ton honnêteté infaillibles tout au long de cette thèse. Même si tu ne figures pas en tant qu'encadrant, de manière officielle, je te considère à titre personnel comme tel.

Un immense merci à Riadh, co-encadrants de ces travaux. Merci de m'avoir ouvert la porte du laboratoire, de m'avoir fait intégrer l'équipe et de t'être battu pour ouvrir une thèse sur mon sujet de stage, qui n'était absolument pas incluse dans le financement ANR. Je te remercie de m'avoir patiemment appris à utiliser les réacteurs alors que je n'avais pas la moindre expérience dans ce domaine d'étude. Et enfin, et surtout, merci d'avoir tenu cette thèse à bout de bras, seul, les moments durant lesquels mon niveau de motivation faiblissait.

Un grand merci également à mon directeur de thèse, Jocelyn, qui a acquis une notoriété considérable dans notre domaine de recherche. Certains m'ont expliqué que travailler avec toi est une chance immense d'être mis en lumière en tant que doctorant. Ils ont en revanche oublié de me prévenir que cette notoriété est la contrepartie d'une quasi-injonction à la réussite qui, parfois, peut s'avérer être pesante. Ils ont surtout oublié de me dire que travailler avec toi est un privilège pour la personne que tu es. Je te remercie pour la considération que tu m'as octroyée, la capacité d'écoute dont tu as fait preuve à mon égard, ton humilité et ta bienveillance permanentes. Je te remercie enfin d'avoir eu l'élégance de ne pas

me transmettre le stress ou les craintes que tu as éprouvés à quelques reprises au cours de ces trois années.

Merci à tous les trois pour votre aide, vos conseils, votre disponibilité, pour m'avoir poussé à mettre en avant ces travaux au travers d'articles et de conférences. A l'exception de sa rédaction, cette thèse nous appartient à tous les quatre.

Je remercie ensuite mes ami·e·s, celles et ceux venu·e·s en nombre lors de ma soutenance comme, celles et ceux n'ayant pu faire le déplacement. Merci pour votre soutien quotidien et nécessaire pour échapper aux griffes de l'obsession que peut devenir un sujet de recherche. Vous nommer toutes et tous nous emmènerait trois pages plus loin donc je suis sûr que vous me permettrez de m'affranchir de cette tâche. C'est pourquoi je n'adresserai un immense merci qu'à votre digne représentant : Indien (oui, c'est un vrai prénom !), mon frère, présent depuis le début et tout au long de mes exils, parisien et vietnamien. Merci pour tout ce que tu as fait avec et pour moi toutes ces années. Je saurai vous remercier toutes et tous comme il se doit, en-dehors de ces lignes.

Je finirai par remercier inifinitement ma famille : mes grand-parents, mon oncle, mes cousins, mes frères et ma mère, toutes et tous venu·e·s assister à ma soutenance, pour leur soutien indéfectible, depuis toujours et à jamais. Vous avoir à mes côtés au quotidien, même si c'est à distance, est une chance inouïe. Un merci particulier est adressé à ma mère et mon grand-père, à qui je dédie humblement ce manuscrit.

Table des matières

Chapitre I – Etat de l’Art

I.1. Le diamant, un matériau d’exception	21
I.2. Procédés de synthèse du diamant	24
I.2.1. Méthode Haute Pression – Haute Température	25
I.2.2. Méthode du Dépôt Chimique en phase Vapeur (CVD).....	26
I.3. Croissance de diamants par MWPACVD	28
I.3.1. Les différentes structures du diamant CVD	28
I.3.1.1. Le diamant polycristallin.....	28
I.3.1.2. Le diamant nanocristallin	29
I.3.1.3. Le diamant monocristallin.....	30
I.3.2. Processus de croissance d’une couche de diamant homo-épitaxiée	31
I.3.2.1. Introduction à la théorie BCF.....	31
I.3.2.2. Influence de l’orientation cristalline.....	32
I.3.2.3. Le paramètre alpha	34
I.3.2.4. Les paramètres bêta et gamma	35
I.3.3. Influence des conditions de dépôt sur la croissance d’un monocristal	36
I.3.3.1. Concentration de méthane	37
I.3.3.2. Température du substrat	37
I.3.3.3. Orientation cristalline du substrat.....	38
I.4. Le diamant monocristallin pour l’électronique de puissance.....	40
I.4.1. Le principe de dopage d’un monocristal de diamant	40
I.4.2. Les différents types de dopage.....	41
I.4.2.1. Le dopage de type n	41
I.4.2.2. Le dopage de type p	43
I.4.3. Influence des conditions sur la croissance de diamants dopés p	44
I.4.3.1. Influence de la température de surface du substrat	45
I.4.3.2. Influence du couple pression – puissance micro-onde.....	46
I.4.3.3. Influence de l’ajout d’oxygène dans le plasma	47
I.4.3.4. Influence de l’orientation cristalline du substrat	47
I.4.4. Le diamant monocristallin en tant que composant électronique	49
I.4.5. Les limites actuelles de l’utilisation du diamant dans l’électronique	52
I.4.5.1. Les limites liées à l’orientation cristallographique.....	52
I.4.5.2. Les limites liées à la géométrie des couches de diamant.....	53
I.4.5.3. Les limites liées aux défauts cristallins	54

Chapitre II - Techniques expérimentales et moyens de caractérisation

II.1. Protocoles expérimentaux	65
II.3.1. Prétraitement chimique des substrats.....	66
II.3.2. Prétraitement chimique des substrats avant croissance.....	67
II.3.3. Gravure	67
II.2. Réacteur de croissance CVD : BJS150 bore	67
II.2.1. Description générale	68
II.2.2. Le générateur micro-onde.....	70
II.2.3. Contrôle des impuretés dans l'enceinte de réaction	70
II.2.4. Contrôle de la température du substrat.....	71
II.3. Techniques d'observation des couches de diamant.....	71
II.3.1. Microscopie optique confocale à balayage laser (CLSM)	72
II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	73
II.3.3. Observations au microscope électronique en transmission.....	74
II.3.3.1. Faisceau ionique focalisé (FIB)	75
II.3.3.2. Microscopie électronique en transmission (MET).....	76
II.4. Techniques de caractérisations des échantillons de diamant.....	77
II.4.1. DiamondView™	77
II.4.2. Spectroscopie Raman.....	79
II.4.2.1. Principe de fonctionnement.....	79
II.4.2.2. Le pic diamant.....	81
II.4.2.3. Spectre Raman et dopage.....	81
II.4.2.4. Spectre Raman et luminescence.....	82
II.4.3. Mesure de résistivité électrique quatre pointes.....	84
II.5. Modèle géométrique.....	86
II.5.1. Le système (α, β).....	88
II.5.2. Le système (α, γ)	89
II.5.3. Le système complet (α, β, γ)	90

Chapitre III - Stratégies pour élargir des monocristaux de diamant orientés (113) fortement dopés au bore

III.1. Utilisation du modèle géométrique	98
III.1.1. Modifications apportées au modèle géométrique d'origine.....	98
III.1.2. Prédications du modèle géométrique.....	100
III.1.2.1. Conditions de simplification du calcul numérique	100
III.1.2.2. Influence des paramètres de croissance sur la surface supérieure	101
III.2. Phase expérimentale	103
III.2.1. Identification des conditions de croissance	104
III.2.2. Détermination des paramètres de croissance expérimentaux	106
III.2.3. Dépôts longs de couches orientées (113)	108
III.2.3.1. Echantillon A	109
III.2.3.2. Echantillon B	110
III.2.3.3. Echantillons C et D	112
III.3. Confrontation théorie – expérience.....	113
III.3.1. Etude de la surface supérieure	114
III.3.1.1. Etude de la désorientation de la surface supérieure	114
III.3.1.2. Etude de l'évolution de l'aire de la surface supérieure.....	115
III.3.2. Etude de la morphologie des cristaux	117
III.3.2.1. Modélisation de la morphologie d'un cristal	117
III.3.2.2. Identifications des faces présentes sur l'échantillon B2	118
III.3.2.3. Discussion	119
III.4. Caractérisation des couches de diamant déposées.....	121
III.4.1. Spectroscopie Raman	121
III.4.2. Mesure quatre pointes.....	123
III.4.3. Caractérisation de composants verticaux PIN orientés (113)	125

Chapitre IV - Etude des dislocations dans les couches de diamant orientées (113)

IV.1. Etude des boucles de dislocations dans le diamant (113)	134
IV.1.1. Dépôt des échantillons analysés	134
IV.1.1.1. Choix des couches constituant les empilements	134
IV.1.1.2. Choix des conditions de dépôt	135
IV.1.2. Stratégie de découpe FIB	137
IV.1.2.1. L'empilement orienté (113)	137
IV.1.2.2. L'empilement orienté (100)	138
IV.1.3. Observations et analyse des lamelles au MET	139
IV.1.3.1. Analyse de l'empilement orienté (113)	139
IV.1.3.2. Analyse de l'empilement orienté (100)	144
IV.2. Etude des dislocations traversantes dans le diamant (113)	146
IV.2.1. Préparation des échantillons orientés (113)	147
IV.2.2. Etude de la densité de dislocations des couches (113)	148
IV.2.2.1. La couche NID	148
IV.2.2.2. La couche fortement dopée au bore	149
IV.2.2.3. Le substrat HPHT	152
IV.2.3. Etude de la morphologie des motifs de gravure	152
IV.2.3.1. Le substrat HPHT	152
IV.2.3.2. La couche fortement dopée au bore	155
IV.2.3.3. La couche NID	156

INTRODUCTION

GENERALE

Le diamant est un cristal composé de carbone pur, métastable dans les conditions de pression et température atmosphériques. Dans son état naturel, tel qu'extrait de la croûte terrestre, il trouve aussi bien son origine dans les méandres du cosmos que dans les profondeurs de notre planète. Le diamant d'origine extraterrestre provient de débris de corps célestes possédant une haute teneur en carbone qui ont erré dans le vide, parfois durant plusieurs millions d'années [1], avant de se muer en météorites, achevant ainsi leurs voyages sur Terre. Les cristaux qu'ils renferment peuvent se former suite à un impact de très haute énergie entre deux astres, transformant le graphite contenu dans au moins l'un de ces deux astres, en diamant, ou à l'intérieur d'un objet céleste soumis à des conditions extrêmes. Lorsqu'un tel objet est ensuite fragmenté par des collisions, ces conditions permettent également la transformation du graphite en diamant (comme dans le cas de la météorite Almahata Sitta qui a percuté le désert de Nubie, au Soudan [1]). Ces cristaux demeurent d'une taille relativement réduite, allant de l'ordre de l'échelle nanométrique à quelques millimètres au mieux, ce qui est insuffisant pour susciter un grand intérêt de la part du monde de la haute joaillerie. Le diamant issu du manteau terrestre se forme quant à lui généralement à plusieurs centaines de kilomètres de profondeur, et ce, dans des conditions de température et de pression très élevées. Pour parachever son processus de croissance, la Terre peut prendre jusqu'à trois milliards d'années, soit schématiquement les deux tiers de son âge actuel. Ces cristaux sont ensuite progressivement acheminés vers la surface par une succession de mouvements du magma en sous-sol, aboutissant à la surface de la Terre après s'être fait expulser du cratère de volcans lors d'éruptions. Ces cristaux, à la différence des premiers évoqués, sont de tailles très diverses, allant d'éclats inférieurs au millimètre jusqu'au *Cullinan*, le plus imposant diamant jamais découvert, atteignant la masse de 3106 carats, soit 621,2 grammes, et dont les deux fragments les plus massifs ornent le sceptre et la couronne britanniques depuis le début du XX^{ème} siècle.

L'infime probabilité que l'un des événements décrits ne se réalise fait du diamant une gemme relativement rare, ce qui justifie sa valeur. Sa rareté, sa brillance, sa transparence et ses irisations lui confèrent quant à elles ses qualités esthétiques, exacerbées par la symbolique qui l'entoure dans l'inconscient collectif. Mais par-delà les considérations d'ordre purement esthétique, il possède un large éventail de propriétés physico-chimiques exceptionnelles permettant son utilisation dans de nombreux champs applicatifs. La conjugaison de sa dureté et de sa conductivité thermique hors du commun est mise à profit dans le domaine de la mécanique, en tant qu'outil de coupe et de polissage ou matériau de revêtement par exemple. Sa transparence, dans une gamme de longueurs d'ondes allant de l'infrarouge lointain aux ultra-

violet profond, convient parfaitement à la fabrication de certains composants comme les fenêtres optiques. Sa grande stabilité chimique lui permet, d'une part, de ne pas subir d'altération dans des milieux particulièrement agressifs comme les acides ou la majorité des bases, et d'autre part, d'être parfaitement biocompatible. Finalement, le diamant possède également une combinaison de propriétés remarquables dans le domaine de l'électronique. C'est un semi-conducteur à large bande (5,45eV) doté d'une tension de claquage et d'une mobilité des porteurs de charges significativement plus élevées que les matériaux traditionnellement employés dans le champ de l'électronique de puissance, à savoir typiquement le silicium (Si), le carbure de silicium (SiC) ou le nitrure de gallium (GaN). Cela, additionné à sa conductivité thermique fait théoriquement de lui, non seulement le matériau le plus performant, mais aussi celui qui est capable de fonctionner dans les conditions de puissance et de température les plus extrêmes.

Cependant, ces propriétés varient considérablement d'une pierre naturelle à une autre, ce qui limite son utilisation dans le secteur de l'industrie. C'est ainsi que plusieurs méthodes ont été développées pour synthétiser ce cristal. Le premier procédé, mis au point dans les années 1950, est nommé Haute Pression Haute Température (HPHT). Le principe de fonctionnement est relativement simple à saisir dans la mesure où il consiste à reproduire, dans une presse, les conditions de formation du diamant au sein du manteau terrestre. Ce procédé, bien que largement utilisé dans l'industrie mécanique pour certains outils de coupe par exemple, ne fournit que des cristaux de faible pureté en raison des particules étrangères intégrées en son sein lors du processus de croissance, même si récemment des progrès importants ont été réalisés [2]. Or, il se trouve que pour une utilisation dans le champ de l'électronique, l'incorporation d'impuretés doit être parfaitement maîtrisée afin d'assurer une fluctuation de propriétés la plus faible possible d'un diamant à un autre.

C'est la principale raison pour laquelle la croissance de diamants par procédé de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma micro-onde (MWPACVD – MicroWave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) a émergé et s'est vue au fil du temps, s'imposer comme la méthode donnant les résultats les plus satisfaisants. En effet, ce procédé permet un bien meilleur contrôle de la croissance, donnant *de facto* des cristaux d'une pureté pouvant dépasser celle des diamants naturels les plus proches de la perfection. Durant ces vingt dernières années, cette technique a été considérablement améliorée, notamment à travers le contrôle de l'incorporation d'éléments dopants au sein du cristal, jusqu'à permettre la croissance de diamants monocristallins d'une qualité suffisante pour la réalisation de composants

électroniques, qui seront à l'avenir exploitables dans des secteurs aussi variés que le ferroviaire, l'aéronautique ou encore le militaire. Aujourd'hui, de nombreuses entreprises, allant de la start-up récente aux grands groupes implantés dans le tissu industriel global depuis des années, commencent à développer des films de diamant qui constitueront le matériau de fabrication de ces composants. Cependant, différents types de défauts présents dans les couches de diamant aboutissent inmanquablement à une détérioration de leurs propriétés électroniques, qui restent alors relativement éloignées de l'idéal théorique.

Une grande partie de la recherche menée actuellement sur l'application du diamant dans le domaine de l'électronique de puissance réside dans le développement de composants électroniques relativement élémentaires pour l'heure, comme des composants bipolaires verticaux par exemple, qui permettent ainsi de mettre en évidence plus facilement les limitations liées au matériau lui-même. En effet, des verrous technologiques doivent encore être levés, ce qui implique une compréhension profonde des mécanismes de formation des défauts tridimensionnels et étendus, de contrôle de la morphologie du cristal et de contrôle de l'incorporation d'éléments dopants durant la phase de croissance. La complexité de l'élaboration de tels composants repose sur le fait de conjuguer deux types de dopages différents qui soient efficaces et appliqués à des films de diamant épais. Dans cette optique, la littérature a soulevé l'intérêt de se diriger vers l'utilisation d'une orientation cristallographique singulière : l'orientation (113). C'est dans ce contexte que s'inscrivent les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit, qui détailleront quelques-unes des stratégies développées au Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM – CNRS) pour répondre à certaines problématiques évoquées. Ces recherches ont été menées dans le cadre du projet ANR LAPIN113, coordonné par le Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMaC – CNRS), en partenariat avec le Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS – CNRS), le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) et le LSPM.

Le premier chapitre de ce mémoire propose un Etat de l'Art, aussi étoffé que possible bien que non-exhaustif, centré sur la croissance de couches de diamants obtenus par MWPACVD en vue d'une application en électronique de puissance. Les notions abordées dans cette section, intégralement issues des florescences de la littérature scientifique au cours du temps, forment le socle de connaissances préliminaires sur lequel repose cette étude.

Le second chapitre a vocation à décrire les équipements et méthodes utilisés tout au long de ces travaux, regroupant les principaux protocoles de traitement des échantillons, le fonctionnement du réacteur de croissance utilisé, les principes théoriques entourant les nombreuses techniques de caractérisations employées, ainsi que le modèle numérique permettant d'anticiper la morphologie des cristaux synthétisés.

Le troisième chapitre détaille le développement d'une stratégie de croissance dont l'objectif réside dans l'élargissement, l'épaississement et le dopage de diamants monocristallins. Cette étude débute par l'identification des paramètres de croissance adéquats, sélectionnés par simulation numérique, puis se poursuit avec la validation de ces résultats théoriques par une série d'expériences, *i.e.* différentes croissances de films de diamant. Enfin, cette étude s'achève sur la caractérisation des cristaux déposés afin d'évaluer leurs propriétés électriques. Un intérêt tout particulier a été porté sur la reproductibilité du procédé développé, dans le but de s'assurer de sa fiabilité.

Le quatrième et dernier chapitre de ce mémoire est dédié à l'étude des défauts étendus, et plus spécifiquement aux dislocations présentes dans les couches de diamant déposées tout au long de ces travaux. Cette analyse est décomposée en deux sections distinctes, traitant toutes deux de l'analyse de différents types de dislocations. La première section est portée sur l'observation au microscope électronique en transmission d'un empilement de couches de diamant dans lequel ont été constatées des boucles de dislocations. La seconde est quant à elle consacrée à l'étude des dislocations traversantes sur des films de diamant obtenus par différentes méthodes de synthèse et possédant des niveaux de dopage distincts.

CHAPITRE I

ETAT DE L'ART

Ce chapitre a pour vocation première de circonscrire les connaissances acquises au fil du temps sur la synthèse de films de diamant par MWPACVD appliquées à l'électronique de puissance et étant strictement nécessaires à l'initiation de ces travaux de thèse. Par conséquent, les informations détaillées dans cette section ne constituent pas une bibliographie exhaustive qui balaierait tous les sous-domaines d'un sujet aussi vaste que la synthèse de diamant. Ne sont ainsi présentées que les avancées scientifiques qui permettent d'appréhender les enjeux et verrous technologiques qu'il reste à lever afin de contextualiser cette étude.

Dans un premier temps, un rappel est proposé concernant la structure du diamant et les nombreuses propriétés qui font de cette céramique un matériau très singulier. Sont décrites ensuite les différentes méthodes aboutissant à la croissance de diamants synthétiques, avec un éclairage tout particulier apporté sur le procédé CVD. La sous-partie suivante est dédiée à la présentation des différents mécanismes pouvant régir la croissance de diamants, et plus précisément aux facteurs influençant le dépôt de monocristaux. Enfin, la dernière sous-section est centrée sur les applications qui en découlent dans le domaine de l'électronique de puissance, en explorant à la fois le processus d'incorporation d'éléments dopants dans ces couches de diamant et les défauts qui limitent encore aujourd'hui la démocratisation de ce matériau dans l'industrie.

I.1. Le diamant, un matériau d'exception

Le diamant est une céramique intégralement constituée de carbone, élément du tableau périodique possédant un total de six électrons, répartis selon la configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$. Grâce à ses quatre électrons de valence, il existe trois hybridations différentes, chacune possédant une forme d'orbitales particulière, comme l'illustre la *Figure 1*.

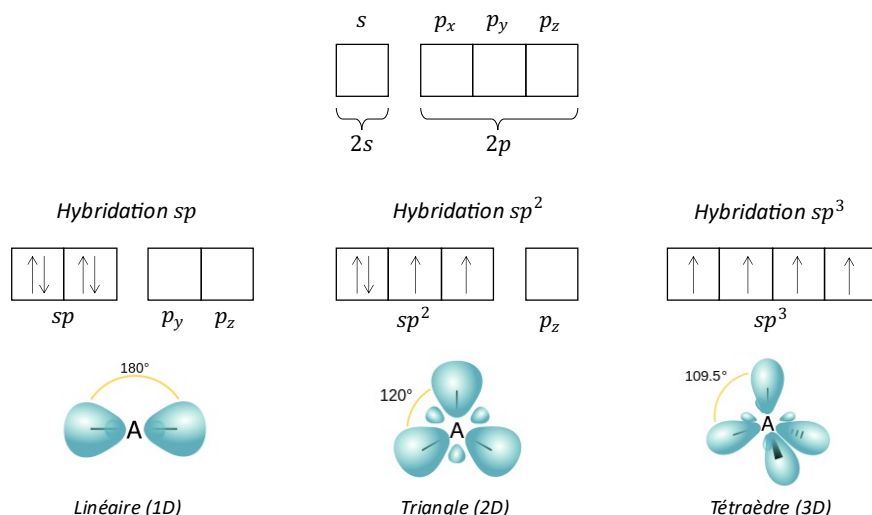


Figure 1 : Hybridations du carbone, noté A, et formes d'orbitales correspondantes

Ces trois formes d'orbitales donnent lieu à différentes organisations des liaisons covalentes (σ ou π) entre atomes de carbone, permettant ainsi l'existence d'une multitude de composés, appelés formes allotropiques, comme le graphite (3D), le diamant (3D), le graphène (2D), les nanotubes (1D) ou encore les fullerènes (0D). Il est à noter qu'à pression et température ambiantes, la forme la plus stable du carbone, que l'on trouve majoritairement sur Terre à l'état naturel, est le graphite.

Cependant, pour les mêmes conditions thermodynamiques, la vitesse de transformation du diamant est considérée comme négligeable : on dit alors qu'il est métastable. Les atomes de carbone sont agencés en tétraèdres (hybridation sp^3), dans lesquels la coordinence de chaque atome est égale à 4 et chaque liaison est covalente de type σ . Le réseau cristallin formé est alors de nature cubique diamant, comme représenté sur la Figure 2.

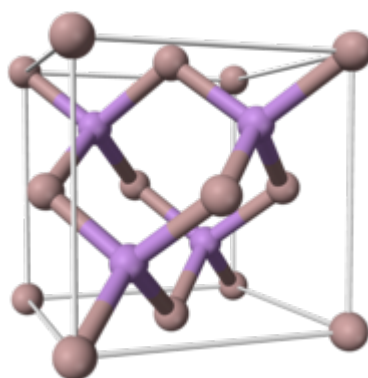


Figure 2 : Structure cubique diamant
Les atomes inclus dans la maille sont représentés en violet
Les atomes communs à plusieurs mailles sont représentés en beige

Cette structure cristalline si singulière offre au diamant un nombre non négligeable de propriétés exceptionnelles. Comme évoqué dans l'introduction générale, il possède une très grande dureté, associée à une excellente résistance mécanique, une masse volumique relativement faible et a la plus élevée des conductivités thermiques, tous matériaux confondus. Ce matériau est également performant dans le domaine de l'optique grâce à sa transparence de l'UV profond à l'infra-rouge lointain, ainsi que dans le domaine de l'électronique avec le concours d'une excellente mobilité des porteurs de charges (électrons et trous), d'une grande résistivité électrique, d'un fort champ de claquage, etc...

Les valeurs des caractéristiques détaillées ci-dessus sont récapitulées dans le *Tableau 1*.

Propriété	Valeur	Unité
Masse volumique	3,52	$g.cm^{-3}$
Module d'Young	1 000	GPa
Dureté (Knoop)	10 000	$kg.mm^{-2}$
Vitesse de propagation du son	$1,8.10^4$	$m.s^{-1}$
Résistance mécanique en tension	1,2	GPa
Coefficient d'expansion thermique	$1,5 - 4,8.10^{-6} *$	K^{-1}
Conductivité thermique	$20 - 40 \#$	$W.cm^{-2}.K^{-1}$
Indice de réfraction optique	2,42 **	<i>s. u.</i>
Transparence	225 – 500 à 2 500 #	nm
Largeur de la bande interdite	5,45	eV
Résistivité électrique	$10^{11} - 10^{14} \#$	$\Omega.m$
Mobilité des électrons (300K)	4 500 ##	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$
Mobilité des trous (300K)	3 800 ##	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des principales propriétés mécaniques, thermiques, optiques et électroniques du diamant [3]

* : entre 400 et 1 200 K

: selon la pureté du cristal

** : à 546 nm

: Valeurs reportées par la société Element6 [4]

Il reste essentiel de préciser que ces valeurs dépendent très fortement d'un grand nombre de facteurs tels que la pureté ou l'origine du cristal caractérisé, ce qui est d'autant plus vrai en ce qui concerne les diamants naturels. Ces derniers ne présentent donc qu'un intérêt extrêmement limité quant à leur utilisation dans le secteur de l'électronique, qui exige une fiabilité et reproductibilité exemplaires.

I.2. Procédés de synthèse du diamant

Pour bénéficier de ces caractéristiques exceptionnelles tout en restreignant leurs disparités, différentes méthodes de synthèse de diamant ont été mises au point au fil du temps. Les deux familles de techniques d'obtention de diamants artificiels les plus répandues sont les procédés HPHT et CVD, rapidement introduites précédemment. Leur mise en œuvre respective dépend de conditions thermodynamiques très distinctes, dont une illustration est disponible sur la *Figure 3*.

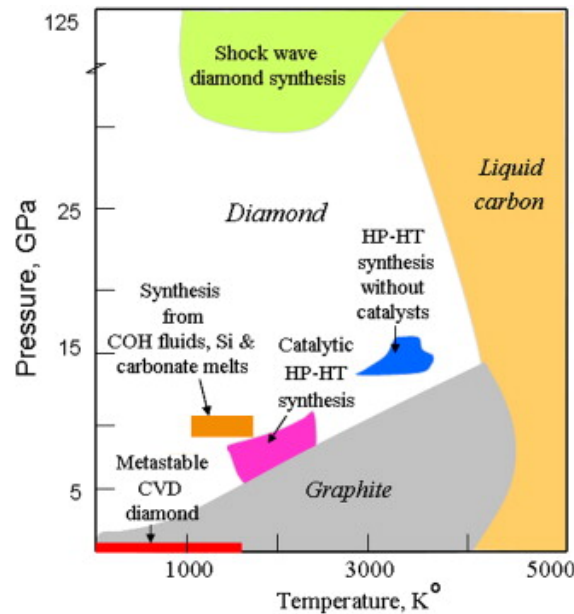


Figure 3 : Diagramme de phase du carbone avec adjonction des différentes fenêtres de conditions thermodynamiques propices à l'utilisation des différentes méthodes synthèse du diamant [5]

I.2.1. Méthode Haute Pression – Haute Température

Les différents procédés HPHT ont commencé à être déployés aux alentours des années 1950, donnant lieu à la publication des travaux de recherche encore précurseurs de F. Bundy [6]. La méthode générale consiste à soumettre du graphite ou un monocristal de diamant aux conditions thermodynamiques existantes dans le manteau terrestre. Pour cela, le précurseur solide carboné est plongé dans un solvant métallique, contenant divers métaux de transition tels que le cobalt, le fer, le cuivre ou le titane par exemple, et l'ensemble est exposé à des températures et pressions extrêmement élevées, respectivement de l'ordre de 1300 à 1500°C et de 4 à 6 GPa [7-8]. La *Figure 4* est une illustration détaillée de cette technique.

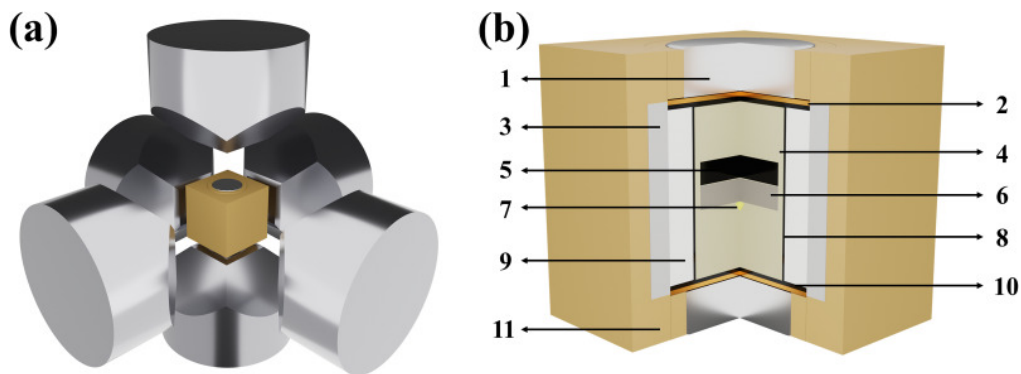


Figure 4 : (a) Enclume cubique haute-pression. (b) Détails schématiques de l'enclume
 1 : chapeau en acier ; 2 : plaque de cuivre ; 3 : $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$; 4 : $\text{NaCl} + \text{ZrO}_2$; 5 : source carbonée ; 6 : catalyseur métallique ; 7 : germe de diamant ; 8 : système de chauffage en graphite ; 9 : support isolant en MgO ; 10 : plaque de graphite ; 11 : pyrophyllite ($\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) [8]

De manière générale, plusieurs natures d'impuretés s'agrègent au réseau cristallin du diamant durant sa synthèse. Ces éléments étrangers sont des particules métalliques, alors directement issues de la composition du catalyseur, et, majoritairement, des atomes d'azote. Ces contaminants, souvent présents en quantité significative, ont tendance à altérer les propriétés du matériau, ce qui le rend habituellement inutilisable en tant que tel dans les domaines de l'électronique ou l'optique par exemple.

Bien que la pureté du diamant HPHT demeure un problème, il possède des qualités très appréciées du monde de la synthèse de diamant. La combinaison de son réseau cristallin au nombre de défauts étendus relativement restreint, et des grandes surfaces fonctionnelles pouvant être obtenues (allant de quelques millimètres carrés au centimètre carré), fait de ces

couches des substrats de choix, entre autres pour le dépôt de diamant CVD. Ces cristaux sont par ailleurs utilisés de manière intensive dans le domaine de la mécanique pour les outils de coupe, ou de forage par exemple.

1.2.2. Méthode du Dépôt Chimique en phase Vapeur (CVD)

Le principe de fonctionnement de la méthode CVD est né dans l'URSS des années 1950 des travaux de Spitsyn et Derjaguin [9-10] à l'Institut de Chimie-Physique de Moscou, mais la technique s'est largement démocratisée autour des années 1980, à la suite du développement de différentes technologies plasma, améliorant significativement le rendement du procédé existant. A l'inverse du procédé de croissance précédemment décrit, celui-ci permet la formation de diamants dans des conditions thermodynamiques de basses pressions.

Cette technique consiste à combiner dans un réacteur, du carbone sous forme de gaz dit *précurseur* (très souvent du méthane CH_4), et une grande quantité de dihydrogène également à l'état gazeux (H_2). Ce mélange, maintenu à basse pression (quelques centaines de millibars au maximum) et à haute température (allant de 700 à 1 000 °C), est ensuite ionisé grâce à l'apport d'une grande quantité d'énergie, visant à transmuter le gaz en plasma. Il existe plusieurs sources d'énergie qui permettent d'activer la phase gazeuse, chacune correspondant à une technologie singulière : un filament incandescent (HFCVD – Hot-Filament CVD) [11-13], une source radio-fréquence (RF-PECVD – Radio-Frequency Plasma Enhanced CVD) [14] ou encore une source micro-ondes (MWPACVD ou MWPECVD) [15-19]. Cette dernière est la technologie utilisée tout au long de ce travail de thèse. Une fois ce mélange activé, de nombreuses espèces sont alors générées dont le radical CH_3 , pierre angulaire du processus, grâce auquel le diamant sera progressivement déposé sur un substrat [20].

En effet, comme illustré sur la *Figure 5*, la formation du diamant CVD résulte d'un enchaînement d'événements précis. Dans un premier temps, la surface supérieure du substrat est saturée en hydrogène. Le milieu réactionnel (*i.e.* le plasma) étant très énergétique, il favorise la dissociation de la molécule de dihydrogène présente dans le plasma, qui se scinde ainsi en deux hydrogènes atomiques. Ensuite, une désorption a lieu lorsqu'un de ces atomes se recombine avec un des atomes présents sur la surface de la couche de diamant pour former une nouvelle molécule de dihydrogène, créant par la même occasion un site vacant. Un autre atome d'hydrogène est ensuite adsorbé sur ce site, faisant ainsi revenir la surface du film à

son état initial, et cette série d'événements se répète un très grand nombre de fois car la probabilité qu'elle ait lieu est immense. Cependant, en quelques rares occurrences, c'est un radical méthyl (CH_3) qui est adsorbé à la surface du substrat [21-22]. L'atome de carbone est finalement totalement intégré dans la maille cristalline du matériau après désorption de l'ensemble des atomes d'hydrogène constituant le radical méthyl. La répétition de ce processus sur toute la surface du substrat, puis sur la surface des couches successivement déposées, mène à l'apparition progressive d'un film de diamant synthétique, s'épaississant à mesure que le temps de synthèse augmente.

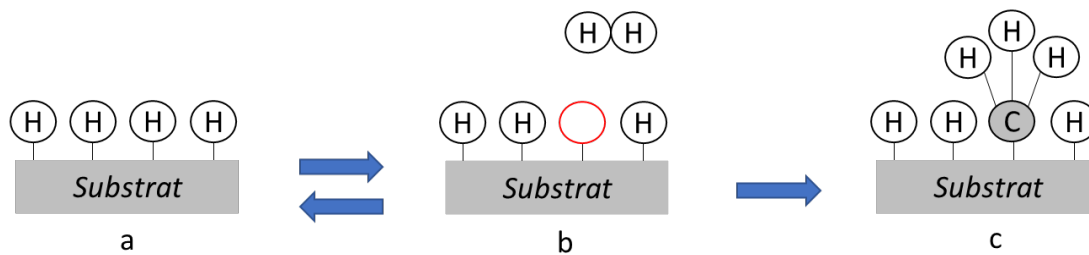


Figure 5 : Illustration de la série d'événements conduisant à la croissance de diamant CVD
a : surface saturée en atomes d'hydrogène adsorbés
b : désorption d'un atome d'hydrogène adsorbé par un atome d'hydrogène atomique
c : chimisorption d'un radical méthyl sur le site vacant

Dans ce processus, l'hydrogène possède un rôle absolument majeur. Tout d'abord, il permet de stabiliser la surface du substrat en la saturant. Ensuite, il génère la désorption d'atomes d'hydrogène présents sur cette surface, créant *de facto* des sites d'adsorption de radicaux. Enfin, les atomes d'hydrogène réagissent davantage avec le graphite qu'avec le diamant, ce qui est très intéressant dans le cas où le carbone composant le radical méthyl formerait une liaison de type sp^2 avec le film [10-11, 23]. La phase graphitique serait alors entièrement gravée durant sa formation, favorisant ainsi largement le dépôt de carbone diamant. La qualité des films de diamant dépend donc directement de la concentration d'hydrogène atomique dans la phase réactive. Sa concentration augmente à mesure que la température du mélange gazeux augmente et égale la concentration de H_2 lorsque cette température avoisine les 2850 K [23]. Il se trouve que de telles températures ne peuvent être atteintes qu'en introduisant une forte puissance pour chauffer le mélange gazeux, qui ne peut être obtenue que par l'utilisation de micro-onde, raison pour laquelle le LSPM s'est doté de réacteurs de croissance par MWPACVD.

I.3. Croissance de diamants par MWPACVD

Après avoir présenté les propriétés du diamant et parcouru les diverses méthodes permettant de le synthétiser, il demeure crucial d'introduire, dans un premier temps, les trois différentes structures de cristaux qu'il est possible d'obtenir par MWPACVD. Une attention toute particulière est portée, dans un second temps, sur le contrôle de la morphologie des monocristaux de diamants durant la phase de croissance, dans la mesure où ces travaux de thèse s'articulent autour de ce type de cristal.

I.3.1. Les différentes structures du diamant CVD

La nature du cristal qui croît dans le réacteur dépend quasi-exclusivement de la nature du substrat sur lequel le carbone, contenu dans le méthane, va être adsorbé, ainsi que des conditions expérimentales choisies par l'opérateur. Il existe ainsi trois types de diamants synthétiques, à savoir le diamant polycristallin, nanocristallin et monocristallin.

I.3.1.1. Le diamant polycristallin

Dans ce premier cas, la nature du substrat est généralement complètement différente de celle du diamant qui va être déposé. Il est souvent composé de silicium, qui présente les avantages de rester stable à haute température et de n'être que peu coûteux. Il est alors nécessaire d'effectuer un traitement sur le substrat, visant à disperser des nanoparticules de diamant sur sa surface, afin que celles-ci deviennent des sites préférentiels d'adsorption de molécules carbonées durant la phase de dépôt [24]. Sans cela, l'apparition d'un film de diamant serait compromise.

La première étape de la réaction est la nucléation, durant laquelle les espèces carbonées sont adsorbées sur les nanoparticules de diamant, formant des îlots disséminés aléatoirement sur la surface du substrat. Chaque nucléus entre ensuite dans une phase de croissance, jusqu'à ce que plusieurs d'entre eux entrent en contact : c'est la coalescence. A partir de l'instant où les grains coalescent, ils croissent aléatoirement en formant des colonnes, comme illustré sur la *Figure 6* [25].

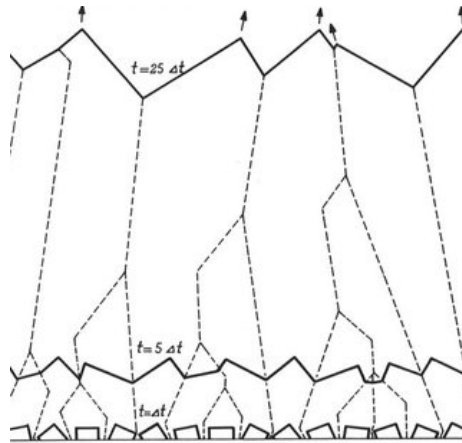


Figure 6 : Vue de coupe de la morphologie d'un film de diamant obtenu à différents instants de la croissance
Les flèches indiquent l'orientation de la croissance des différents monocristaux [25]

Ce type de croissance mène au développement de films de diamant polycristallin composés d'une multitude de grains aléatoirement orientés, possédant ainsi des propriétés hautement anisotropes en plus d'une rugosité de surface élevée [26]. La présence de joints de grain a également un effet indésirable sur la qualité du cristal, et notamment sur ses propriétés électroniques. Cependant, ses caractéristiques peuvent être amplement suffisantes quant à des applications dans le domaine de la mécanique ou de l'optique par exemple. Le diamant polycristallin présente toutefois l'avantage de pouvoir être déposé sur des surfaces relativement importantes, allant au-delà de la dizaine de centimètres carrés.

I.3.1.2. Le diamant nanocristallin

Tout comme pour le diamant polycristallin, le diamant nanocristallin est typiquement déposé sur un substrat fait d'un matériau différent. En revanche, il a la particularité d'être formé sous des conditions spécifiques qui favorisent l'apparition continue de nouveaux grains de diamant, au lieu de favoriser la nucléation et la croissance d'un nombre de cristaux fini. Il s'agit alors de germination continue, qui s'oppose à la croissance colonnaire détaillée précédemment [27]. Les films de diamants déposés sont ainsi constitués d'une adjonction de grains de diamant, tous de taille allant du nanomètre à la dizaine de nanomètres.

I.3.1.3. Le diamant monocristallin

Une couche monocristalline de diamant, à l'inverse des cas précédemment évoqués, n'est constituée que d'un unique grain se développant de manière tridimensionnelle au cours de la phase de croissance. Il possède ainsi, en plus de meilleures caractéristiques électroniques et mécaniques, des propriétés sensiblement plus proches de l'isotropie. Ce type de structure du diamant peut être obtenu de deux façons différentes : par **hétéro-épitaxie**, lorsque le substrat utilisé pour la croissance est d'une nature chimique différente de celle du diamant, et par **homo-épitaxie**, dans le cas où le substrat est composé de diamant. L'épitaxie désigne le processus de croissance, couche après couche, dont l'orientation est déterminée par celle du réseau cristallin du substrat.

La croissance hétéro-épitaxiale

Pour pallier l'effet néfaste des joints de grains, il est possible de développer des couches de diamant hétéro-épitaxiées, c'est-à-dire pour lesquelles il existe une relation d'épitaxie entre le film déposé et le substrat, malgré le fait que ceux-ci ne soient pas de même nature chimique.

Pour mettre en œuvre un tel type de croissance, le substrat qui est sélectionné doit posséder, en plus d'un coefficient de dilatation thermique voisin de celui du diamant, un paramètre de maille relativement proche. Celui-ci peut notamment être composé d'iridium, qui donne les meilleurs résultats connus à ce jour [28-29].

Bien que cette technique de croissance confère au diamant de meilleures propriétés que lors d'une croissance colonnaire, il subsiste encore un grand nombre de défauts. En effet, étant donné que la croissance se fait sur un substrat non diamant, le taux de dislocations est très élevé, ce qui limite notamment les caractéristiques électroniques des films obtenus. De nouveaux résultats, davantage approfondis dans le *Chapitre IV*, ont tendance à montrer que cet écueil commence à être partiellement endigué [30].

La croissance homo-épitaxiale

Lorsque le substrat est un monocristal de la même nature chimique que le cristal déposé, on parle d'homo-épitaxie. C'est ce type de croissance qui permet le développement quasi-systématique de diamant monocristallin.

Cependant, une attention toute particulière doit être portée à l'égard du choix du substrat. En effet, de nombreuses études ont été menées concernant l'influence de ce dernier sur la qualité des films monocristallins obtenus [31-36]. Il a clairement été établi que les cristaux de diamant naturel possèdent une densité de dislocations beaucoup plus importante que les substrats HPHT [35-36]. En conséquence, le choix le plus logique, si l'on souhaite obtenir les meilleures propriétés possibles, est de sélectionner un substrat obtenu par procédé HPHT. Il est toutefois important de relever que la densité de défauts et les propriétés fluctuent en fonction de leur type : les plus couramment employés sont les diamants de type Ib, fortement contaminés par la présence d'atomes d'azote isolés dans le réseau cristallin ; les plus rares et coûteux sont les diamants de type IIa, quasiment exempt de toute impureté. Il a été montré que les diamants HPHT de type IIa constituaient les meilleurs substrats en raison de leur très faible densité de dislocation [31-34].

I.3.2. Processus de croissance d'une couche de diamant homo-épitaxiée

I.3.2.1. Introduction à la théorie BCF

Burton, Cabrera et Franck (BCF) ont proposé un modèle décrivant le phénomène de croissance cristalline du diamant [37]. Celui-ci consiste en l'adsorption d'une espèce carbonée, provenant de la phase gazeuse, à la surface du diamant monocristallin. La mobilité de l'espèce sur cette surface va la conduire jusqu'à un site préférentiel, dans lequel elle va s'incorporer, comme présenté sur la *Figure 7*. En effet, les faces sont composées de zones plates d'aires diverses, appelées terrasses, qui sont bordées de marches et de coins. Ce sont ces marches et coins qui seront très souvent les sites privilégiés pour les espèces de croissance. La croissance d'un film de diamant dépend donc de la superficie des terrasses, de la quantité de sites privilégiés disponibles, de la concentration d'unités de croissance, ainsi que de leur mobilité.

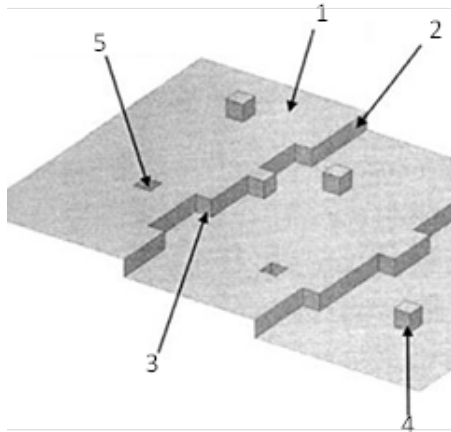


Figure 7 : Schéma du modèle BCF
Une unité de croissance (4) est mobile sur une terrasse (1) jusqu'à être incorporée dans un site préférentiel : marche (2), coin (3) ou vacance (5)

Hartman a établi une théorie qui met en lien la morphologie des cristaux en développement avec la structure des faces cristallines [38]. Cette théorie permet tout d'abord d'appréhender un cristal d'une toute autre manière : au lieu d'être défini comme un réseau de mailles cubiques diamant, il peut être défini comme un ensemble de chaînes de liaisons périodiques interconnectées (PBC – Periodic Bond Chain). De cette manière, trois types de surfaces cristallines peuvent être définies : les faces en « coin » (K – Kinked faces) qui ne possèdent aucune PBC, les faces en « marche » (S – Step faces) qui en possèdent une, et enfin les faces « planes » (F – Flat faces) qui en possèdent au moins deux. Ces différents types de faces cristallines sont représentés sur la *Figure 8*.

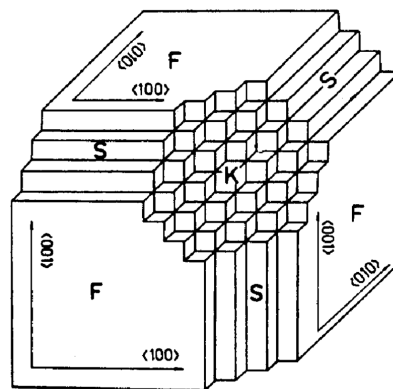


Figure 8 : Schéma des différents types de faces cristallines

Les faces de type F sont lisses à l'échelle atomique, ce qui implique une croissance qui s'effectue monocouche par monocouche. De ce fait, la cinétique de croissance de ces faces est

relativement lente, ce qui explique qu'elles sont théoriquement les seules à subsister à la fin du processus. Les faces de type S croissent quant à elles plus rapidement que les faces F car elles ne sont composées que de marches atomiques, donc de sites propices à l'incorporation d'espèces de croissance. Les faces de type K sont les plus rugueuses à l'échelle atomique car elles sont composées de coins, qui sont des sites préférentiels. Ces faces sont ainsi celles qui possèdent la plus grande vitesse de croissance. Il est possible de récapituler simplement ces éléments de la manière suivante : $V_F < V_S \ll V_K$.

Théoriquement, dans le réseau cristallin propre au diamant, les faces de type F sont les plans appartenant à la famille $\{111\}$, celles de type S sont les plans appartenant à la famille $\{h h k\}_{h \neq 0, k \neq 1}$ (*i.e.* les familles $\{110\}$ et $\{113\}$) et celles de type K sont les plans appartenant à la famille $\{100\}$. L'étude de diamants naturels corrobore cette théorie dans la mesure où les faces $\{111\}$ sont omniprésentes, ce qui implique qu'elles possèdent une cinétique de croissance plus faible, et donc qu'elles sont effectivement de type F. Cependant, il se trouve qu'il en est autrement en ce qui concerne les diamants synthétiques obtenus par CVD, dans lesquels les faces les plus stables sont bien souvent orientées (100) ou, plus rarement, orientées (113) [39].

Les scientifiques Janssen, Gilling et Van Enckevort ont expliqué cette incohérence par le phénomène appelé « reconstruction de surface » [40-42]. La croissance ayant lieu dans des conditions de non-équilibre thermodynamique, les atomes tendent à minimiser leur énergie de surface. Pour cela, les atomes en surface se réarrangent selon une configuration différente de celle du cœur du cristal. Dans notre cas, trois types de reconstruction de surface existent : (2×1) , $(2 \times 1):H$, et $(2 \times 1):2H$, sachant que la seconde forme se trouve être la plus probable. Cette reconstruction, qui s'opère essentiellement sur la face (100), met en jeu un arrangement spécifique dans lequel une liaison pendante de l'atome de carbone est saturée par adsorption d'un atome d'hydrogène, et une seconde liaison unit cet atome à l'atome de carbone le plus proche (*Figure 9*). Le nom de cette reconstruction de surface est alors (100) – $(2 \times 1):H$.

Ce phénomène permet ainsi à la face (100) de se stabiliser en diminuant drastiquement sa cinétique de croissance, et de lui conférer un type F, tandis que sa structure en faisait un type K [43]. De cette manière, la présence de faces (100) à la surface des cristaux de diamant est expliquée par son changement de type de surface, car plus la vitesse de croissance

d'une face est élevée, plus son aire tend à se réduire au profit des faces dont la vitesse de croissance est plus lente.

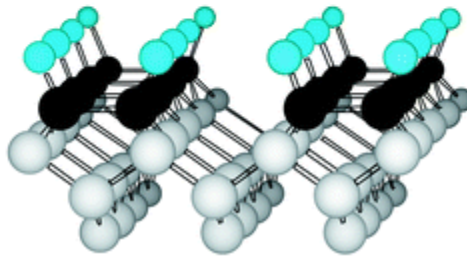


Figure 9 : Reconstruction de surface de type (100)-(2×1):H
En blanc : atomes de carbone du réseau cristallin diamant
En noir : atomes de carbone de surface « reconstruits »
En bleu : atomes d'hydrogène saturant les liaisons pendantes

Les faces {111}, qui sont de type F, subissent quant à elles des reconstructions de surface de type (111) – (1 × 1):H, qui n'altère en rien leur cinétique de croissance : elles conservent leur caractère F. Les faces {110} ne sont pas sujettes à une quelconque reconstruction, et demeurent ainsi des faces de type S. Enfin, il a été montré que les faces {113} étaient également susceptibles de subir une reconstruction de surface dans la mesure où leur énergie de surface peut fortement diminuer, ce qui les rendrait sensiblement plus stables et leur permettrait ainsi d'acquérir un potentiel caractère F [39, 44-45].

Ainsi, ces travaux ont permis d'admettre communément qu'après un temps de croissance conséquent, seules quatre familles de plans peuvent subsister, à savoir les faces {100}, {110}, {111} et {113}. En conséquence, chacune de ces quatre familles peut apparaître de manière transitoire au cours d'une croissance, tandis que toute autre famille de faces est nécessairement transitoire. Ainsi, lors de la croissance d'un monocristal de diamant, ces quatre familles de plans coexistent, puis, seule l'une d'entre elles subsiste au bout d'un temps de croissance infini : celle qui possède la vitesse de croissance la plus faible.

1.3.2.3. Le paramètre alpha

Il existe une relation entre cinétique de croissance et évolution de l'aire d'une face cristalline, impliquant que la morphologie d'un diamant est influencée par les vitesses de développement des différents plans cristallins. Le scientifique soviétique Spitsyn a été le

premier à établir une corrélation entre la vitesse de croissances des faces (100) et (111) [46]. Pour cela, il a défini un paramètre de croissance, nommé α , qui est fonction du rapport de vitesse de ces deux plans. Il s'écrit comme suit :

$$\alpha = \sqrt{3} \cdot \frac{V_{\{100\}}}{V_{\{111\}}}$$

Dans cette expression, $V_{\{100\}}$ représente la vitesse de croissance des plans cristallins {100}, et $V_{\{111\}}$ celle des plans {111}. La constante qui précède ce rapport de vitesses est définie à partir de la racine de la somme des carrés des indices de Miller (hkl) du plan associé au dénominateur, simple normalisation de ce vecteur. A partir de l'expression du paramètre α , il a été démontré que la forme géométrique d'un diamant est cubique pour $\alpha = 1$, cubo-octaédrique pour $\alpha = 1,5$ et octaédrique pour $\alpha = 3$. Le cristal est totalement enveloppé de faces {100} dans le premier cas, et de faces {111} dans le dernier. Cette évolution de morphologie est illustrée sur la *Figure 10*.

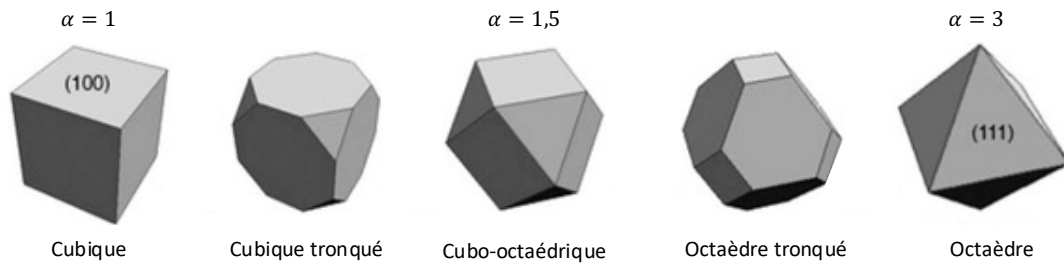


Figure 10 : Morphologie du cristal en fonction du paramètre α

De cette manière, si l'objectif d'une croissance est de maximiser la surface des plans cristallins {100}, alors il est nécessaire de choisir des conditions de dépôt minimisant la valeur du paramètre α .

I.3.2.4. Les paramètres bêta et gamma

Depuis 2006, des études menées par le LSPM ont montré que le procédé CVD pouvait favoriser l'apparition de faces cristallines {110} et {113}, en plus des faces {100} et {111} [47-48]. En conséquence, le rapport des vitesses de croissance précédemment considéré ne suffit plus à décrire complètement l'évolution de la morphologie d'un cristal au cours du

temps. Pour que le nombre de paramètres définissant la croissance soit satisfaisant, il est nécessaire d'introduire deux variables supplémentaires β et γ , représentant respectivement le rapport de la vitesse de développement des faces $\{100\}$ par celles des faces $\{110\}$ et $\{113\}$. Ainsi, le système complet s'écrit comme suit :

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

La constante précédant chaque quotient est déterminée de la même manière que pour le paramètre α .

L'intégration de ces deux nouvelles variables complexifie drastiquement notre appréhension de l'évolution de la morphologie d'un monocristal. C'est dans ce contexte qu'a été développé un modèle géométrique permettant, en fonction de ces trois paramètres de croissance et du temps que dure un dépôt, de déterminer la morphologie d'un cristal en cours de développement [47]. Ce modèle est amplement décrit dans le *Chapitre II*, celui-ci étant utilisé comme un outil à part entière dans ces travaux de thèse.

1.3.3. Influence des conditions de dépôt sur la croissance d'un monocristal

Afin d'obtenir une morphologie souhaitée, il est possible de choisir l'orientation cristalline du substrat utilisé pour la croissance et d'ajuster certaines conditions de dépôt, notamment la concentration de gaz précurseur (le méthane en l'occurrence), la température ou encore la puissance micro-onde. Les conditions de dépôt influencent la vitesse de croissance de chaque famille de plans, impactant ainsi les paramètres de croissance α , β et γ . Certains réglages du réacteur MWPACVD peuvent permettre d'augmenter significativement la vitesse de croissance d'une face donnée, mais peuvent en même temps réduire celle d'autres faces, ce qui peut être préjudiciable puisque certaines sont propices à l'apparition de défauts ou à l'incorporation d'éléments dopants, ce qui peut conduire à une diminution drastique de la qualité du cristal.

I.3.3.1. Concentration de méthane

C'est dans le cadre de la thèse de Brinza que l'influence de la concentration de méthane sur les vitesses de croissance des plans cristallins $\{100\}$, $\{111\}$, $\{110\}$ et $\{113\}$ a été étudiée [49]. L'objectif était de comprendre comment les paramètres de croissance α , β et γ évoluent, afin de quantifier l'impact de la concentration de méthane sur la morphologie du cristal en formation. Les résultats sont présentés sur la *Figure 11*.

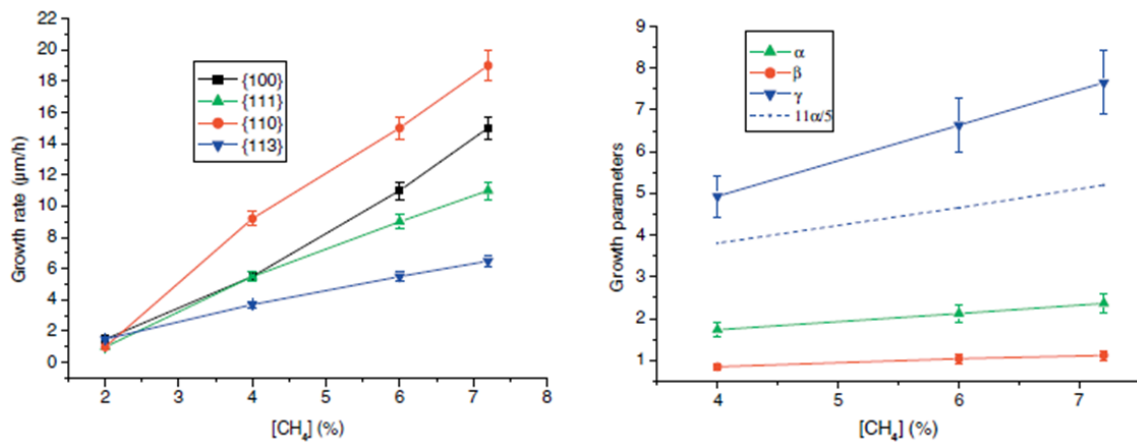


Figure 11 : Évolution (à gauche) des vitesses des différents plans cristallins et (à droite) des paramètres α , β et γ en fonction de la concentration de méthane
Pression : 200mBar ; Puissance micro-onde : 3 000W ; Température du substrat : 850°C [49]

Il est à noter en premier lieu que l'ensemble des paramètres de croissance augmente de manière quasi-linéaire avec le taux de méthane présent dans la phase gazeuse. De plus, sur la plage de concentration de méthane étudiée, la courbe d'évolution du paramètre γ et celle de la frontière topologique la plus proche, représentée en pointillés, ne présentent aucune intersection. Cela signifie que, pour de telles conditions de dépôt, la forme du cristal résultant après un temps de croissance infini, appelée *forme d'état stationnaire*, est intégralement constituée de faces cristallines $\{113\}$, et ce, quelle que soit la concentration de méthane.

I.3.3.2. Température du substrat

La même expérience est répétée afin d'évaluer l'impact d'une variation de température du substrat sur la morphologie du diamant [49]. Les résultats, obtenus dans la même étude, sont illustrés sur la *Figure 12*.

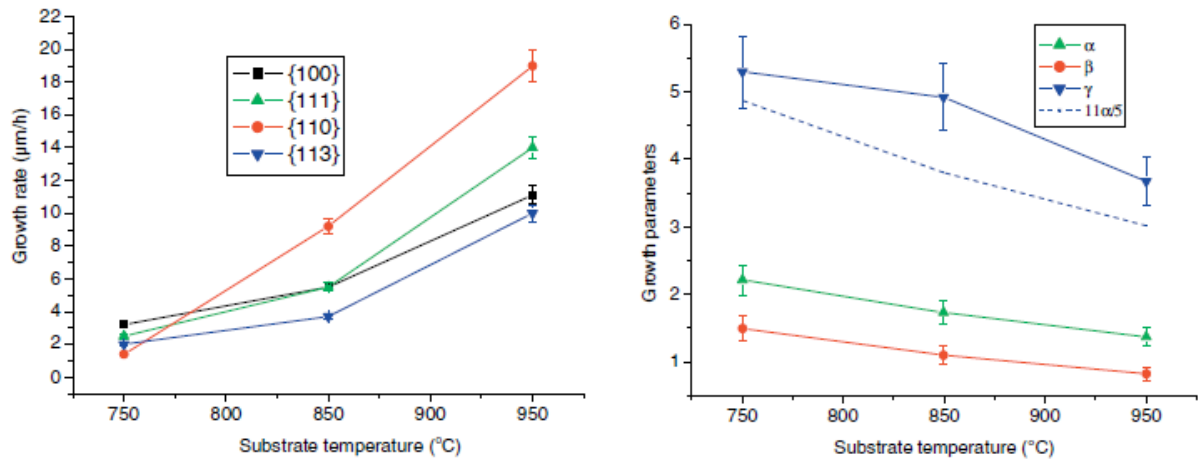


Figure 12 : Évolution (à gauche) des vitesses des différents plans cristallins et (à droite) des paramètres α, β et γ en fonction de la température du substrat
Pression : 200mBar ; Puissance micro-onde : 3 000W ; Concentration de méthane : 4% [49]

La température du substrat influence fortement la vitesse de déplacement des faces {110}, comparativement aux trois autres faces cristallines. Cela suggère qu'une augmentation de la température du substrat favorise la disparition progressive des premières et l'apparition des dernières. La courbe d'évolution du paramètre γ se situe au-dessus de celle de la frontière topologique, ce qui n'engendre aucun changement de forme d'état stationnaire du cristal en croissance.

L'on pourrait penser, probablement en raison du faible nombre de points de mesure, qu'il est difficile de dégager une véritable tendance pour cette courbe. Cependant, cette plage de température correspond aux valeurs nécessaires pour garantir des conditions de dépôt acceptables. Des températures en dehors de cette plage entraînent inévitablement l'apparition de défauts cristallins. Ces résultats restent donc relativement exhaustifs.

I.3.3.3. Orientation cristalline du substrat

La forme finale du diamant en croissance a également été étudiée en fonction de l'orientation cristalline du substrat utilisé pour le dépôt. Pour cela, la croissance de quatre substrats cylindriques a été simulée, chacun ayant une orientation cristalline distincte [45]. Les orientations choisies sont $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 113 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ avec une désorientation $\delta = 10^\circ$ dans la direction $\langle 110 \rangle$, qui s'écrit $\langle 1 \tan(\delta) 0 \rangle$. Les conditions numériques utilisées imposent des paramètres de croissance tels que : $\alpha = 1,8$; $\beta = 1,1$ et $\gamma = 4$. Dans ces conditions les

vitesses de déplacement des faces cristallines sont telles que : $V_{110} > V_{1 \tan(\delta)0} > V_{100} > V_{111} > V_{113}$. La vitesse de croissance de l'échantillon désorienté est volontairement choisie comme étant supérieure à la vitesse des plans $\{100\}$, conformément aux résultats publiés la littérature [50]. La *Figure 13* présente les résultats obtenus pour différentes épaisseurs de dépôt, allant progressivement de 0 à 500 μm .

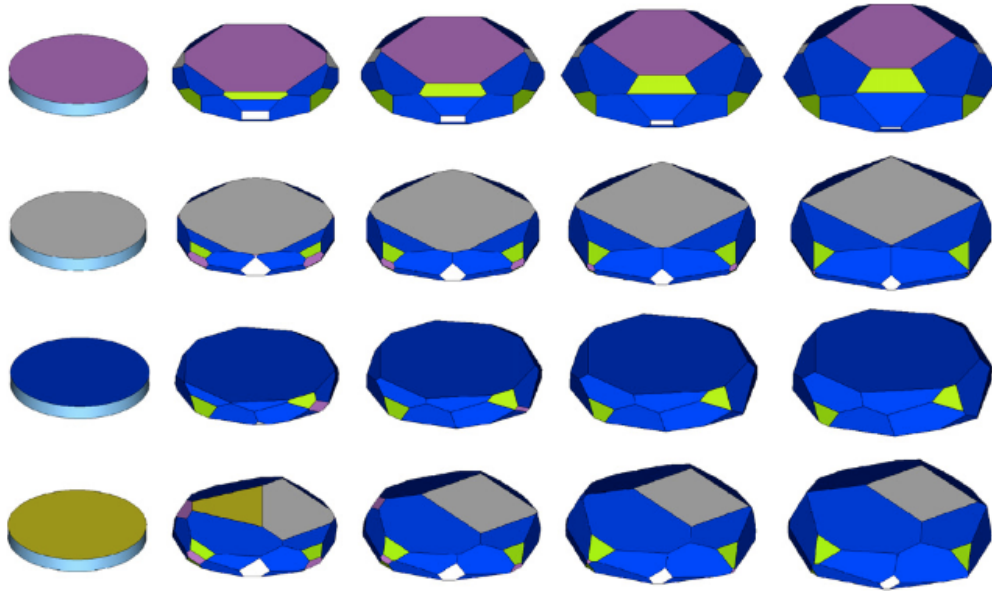


Figure 13 : Simulation de la croissance de diamants sur des substrats cylindriques de différentes orientations (Couleurs) Rose : $\langle 110 \rangle$; Gris et Blanc : $\langle 100 \rangle$; Bleu : $\langle 113 \rangle$; Jaune : $\langle 1 \tan(\delta) 0 \rangle$; Vert clair : $\langle 111 \rangle$ [45]

La face supérieure du cristal déposé sur le substrat orienté $\langle 110 \rangle$ disparaît très rapidement en raison de sa vitesse de déplacement élevée, tandis que les faces $\{113\}$ et $\{111\}$, dans une moindre mesure, se développent progressivement. La vitesse de croissance de ce premier échantillon est nettement supérieure à celle des autres.

Le même phénomène est observé pour l'échantillon initialement orienté $\langle 100 \rangle$, à ceci près que la vitesse de croissance des faces $\{100\}$ est beaucoup plus lente.

Le substrat orienté dans la direction $\langle 113 \rangle$ permet la croissance d'un diamant dont les faces prédominantes restent de la famille $\{113\}$, même après un temps de dépôt prolongé. Cela est évidemment dû à la très faible vitesse de déplacement de ces faces cristallines, ce qui a tendance à réduire drastiquement la vitesse de développement du diamant. Il est également notable que le cristal obtenu présente une face supérieure plus développée que celle du substrat d'origine, ce qui est unique dans cette étude. Par ailleurs, ce cas est particulièrement

intéressant dans la mesure où il s'inscrit parfaitement dans le cadre de ces travaux de thèse qui vise à faire croître des couches épaisses de diamant dopées au bore (cf. I.4.) orientées dans la direction $\langle 113 \rangle$.

Enfin, en ce qui concerne l'échantillon désorienté, une croissance rapide est tout d'abord observée, due à sa vitesse de croissance relativement élevée, avant d'être supplantée par le développement des faces $\{100\}$ et $\{113\}$, avec une vitesse de déplacement des premières supérieure à celle des secondes.

I.4. Le diamant monocristallin pour l'électronique de puissance

Cette section a vocation à détailler la notion de dopage, présenter les différents types de dopage existants pour tendre progressivement vers les applications du diamant dans le domaine de l'électronique de puissance, alors utilisé en tant que semi-conducteur. La fin est consacrée à la description des limites de l'usage actuel de ce matériau dans le domaine applicatif, essentiellement dû aux défauts cristallins qu'il présente et aux verrous technologiques qu'il reste à lever.

I.4.1. Le principe de dopage d'un monocristal de diamant

Comme évoqué précédemment, le diamant est un semi-conducteur à grand gap, ce qui fait de ce matériau un candidat prometteur dans le domaine de l'électronique de puissance, *i.e.* pour les applications impliquant de fortes puissances électriques (forts courants et fortes tensions). Néanmoins, le diamant pur est un isolant électrique. Il est ainsi nécessaire d'incorporer des éléments étrangers dans sa structure afin de lui octroyer des caractéristiques électroniques : c'est le principe du dopage. Ces éléments peuvent être introduits par implantation ionique mais l'efficacité de cette technique reste limitée du fait de la difficulté d'éliminer les défauts induits dans le réseau, par recuit, puisque la phase stable du carbone à pression atmosphérique est le graphite. C'est pour cette raison que la technique utilisée pour doper le diamant est l'ajout à la phase gazeuse (méthane et dihydrogène) d'un troisième gaz contenant l'élément dopant souhaité, qui peut être de deux natures : donneur ou accepteur. On parle res-

pectivement de dopage de type n et de dopage de type p . La Figure 14 illustre ces deux types de dopage.

Dans le premier cas, il s'agit d'incorporer un élément qui possède un électron de plus que le carbone sur sa couche de valence et d'ainsi disposer de ses quatre électrons servant à créer les liaisons chimiques et d'un électron supplémentaire pouvant être « donné ». Dans le second cas, c'est un élément possédant un électron de moins qui est incorporé. De cette manière il ne possède que trois liaisons, et le quatrième atome qui devait y être lié crée alors un trou, pouvant « accepter » un électron.

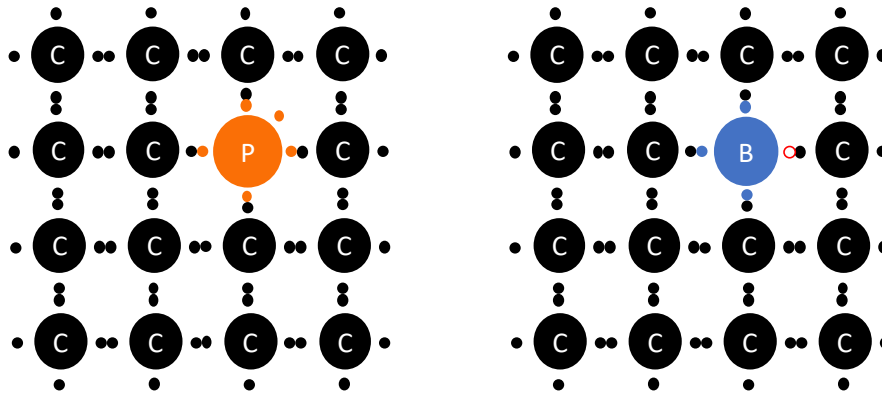


Figure 14 : Illustration du principe de dopage du diamant monocristallin
A gauche : dopage n ; à droite : dopage p

I.4.2. Les différents types de dopage

I.4.2.1. Le dopage de type n

Les éléments chimiques pouvant se substituer aux atomes de carbone dans le réseau cristallin et permettant d'atteindre le dopage de type n du diamant sont ceux de la colonne V du tableau de Mendeleïev : azote (N), phosphore (P), antimoine (Sb), arsenic (As). Si l'azote est une impureté naturelle qu'il est aisé d'incorporer, du fait de son rayon atomique équivalent à celui du carbone et de son énergie de formation négative, son utilisation en l'électronique est limitée par son énergie d'activation trop élevée ($\approx 1,7\text{eV}$) [51-52]. Les autres candidats possibles possèdent de grands rayons atomiques (supérieurs à 100pm) par rapport à celui du carbone (70pm) et une énergie de formation positive, rendant *a priori* impossible leur insertion dans le réseau cristallin du diamant.

Grâce à la MPCVD qui est une technique dite « hors équilibre thermodynamique », l'incorporation du phosphore en tant que donneur dans le diamant a été démontrée en 1997. Bien qu'il possède une énergie d'activation élevée ($0,59\text{eV}$) limitant la proportion de donneurs ionisés à température ambiante, c'est actuellement le seul élément remplissant l'intégralité des conditions permettant un dopage de type n électriquement actif. L'incorporation du phosphore dans le diamant a été réalisée en premier lieu sur les faces cristallines $\{111\}$ qui permettent l'insertion de grosses impuretés dans leur réseau, fournissant les meilleures caractéristiques électroniques pour le dopage de type n [53-54]. On note notamment un taux de compensation, *i.e.* le rapport entre les concentrations d'accepteurs et de donneurs, et une efficacité d'incorporation du phosphore, *i.e.* le rapport entre les concentrations de phosphore dans le gaz et dans le diamant, de l'ordre de quelques dizaines de pourcents. En revanche, les facettes $\{111\}$ souffrent généralement de la formation de macles et d'autres défauts cristallins, empêchant la croissance de films épais de diamant de haute qualité.

L'incorporation sur les faces $\{100\}$, qui sont de meilleure qualité cristalline, a également été démontrée avec quelques faiblesses pouvant s'avérer contraignantes pour des applications en électronique de puissance. La première d'entre elles, est un taux de compensation élevé, atteignant généralement 80% [55]. De plus, l'efficacité d'incorporation du phosphore est de extrêmement faible, *i.e.* inférieure à 0,03% [51]. Parmi les atomes de phosphore incorporés dans le diamant orienté (100), seule une petite partie est présente en sites substitutionnels, ce qui réduit alors le nombre de donneurs d'électrons. Du point de vue du procédé d'élaboration, introduire ces atomes se traduit ainsi par une immense proportion de gaz phosphoré présente dans le plasma, ce qui est très problématique.

Ainsi, le dopage du diamant au phosphore est limité par de nombreux verrous technologiques et reste extrêmement difficile à maîtriser. Seul un nombre restreint de laboratoires travaillent sur ce sujet au niveau international, dont le laboratoire GEMaC, rattaché à l'Université de Versailles – Saint-Quentin-en-Yvelines. Ce dernier a montré qu'il existait des conditions de croissance assurant l'incorporation de tous les atomes de phosphore en sites substitutionnels mais aussi que l'orientation (113), nonobstant un rapport de compensation demeurant élevé, présentait de meilleures propriétés électriques que l'orientation (100) et se révélait, de fait, très prometteuse.

I.4.2.2. Le dopage de type *p*

La littérature est beaucoup plus abondante en ce qui concerne ce type de dopage, et l'élément dopant le plus étudié de cette catégorie est le bore. C'est aujourd'hui un dopage bien maîtrisé dans la plupart des laboratoires spécialisés dans l'élaboration de matériaux carbonés, particulièrement pour le dépôt de couches minces de diamant. Le dépôt de couches épaisses fortement dopées, pour la fabrication de substrats électroniques, (dopage supérieur à $10^{20} \text{ atm.cm}^{-3}$) est quant à lui beaucoup plus exigeant en termes de contrôle du procédé et n'est maîtrisé que par un nombre extrêmement limité d'équipes au niveau international [13, 56-58].

Le bore, possédant un rayon atomique légèrement supérieur à celui du carbone (respectivement 85 contre 70 pm), est plus aisé à incorporer dans la structure du diamant que le phosphore. De cette manière, les faces préférentielles utilisées ont toujours été les faces {100}, car ce sont les facettes les moins sujettes à la formation de défauts cristallins. Le dopage de type *p* a néanmoins été étudié et développé sur l'orientation {111}, notamment pour atteindre des niveaux de dopage très élevés (supérieurs à $10^{21} \text{ atm.cm}^{-3}$) qui ont permis de mettre en évidence des propriétés super-conductrices du diamant [59]. Ce n'est que récemment que des études ont également été menées sur des faces {113} qui ont permis d'augmenter l'efficacité de dopage par rapport aux faces {100} et augmenter la mobilité par rapport aux faces {111} [55, 60].

Comme illustré sur la *Figure 15*, le bore possède une énergie d'activation non négligeable de 0,37 eV, qui décroît lorsque la concentration de bore dans le diamant augmente, jusqu'à devenir nulle lorsque cette concentration atteint environ $3.10^{20} \text{ atm.cm}^{-3}$ [61] : ce seuil est appelé « transition métallique ». En effet, à partir de ce taux de concentration de bore dans le diamant, ce dernier se comporte quasiment comme un métal du point de vue électrique. De la même manière, certaines caractéristiques s'améliorent avec la concentration de bore, comme la résistivité électrique, qui diminue [62-63], quand d'autres s'amenuisent comme la mobilité des porteurs de charge par exemple [62-63]. Ainsi, déposer des films épais de diamant fortement dopés au bore consiste à rechercher le meilleur compromis entre les différentes conditions de croissance, afin d'obtenir le cristal possédant les meilleures caractéristiques possibles, au coût de production le plus restreint possible.

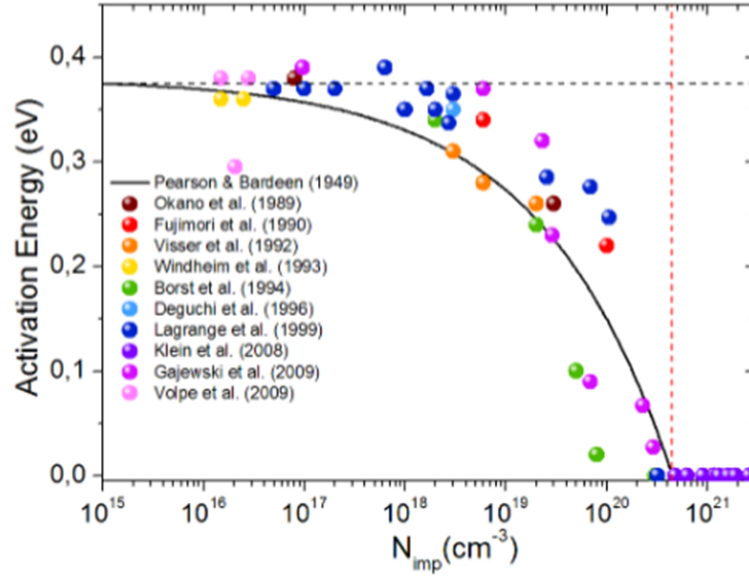


Figure 15 : Evolution de l'énergie d'activation en fonction de la concentration de bore selon la littérature [61]

I.4.3. Influence des conditions de croissance sur l'épitaxie de diamants dopés *p*

Dans un premier temps, il est nécessaire de s'intéresser à l'impact des conditions de dépôt sur le dopage. L'intérêt est alors de discerner quelles combinaisons de paramètres sont propices à l'élaboration des couches de diamants fortement dopées au bore. Dans un second temps, c'est l'effet de l'orientation du substrat sur la croissance du diamant qui est abordée, et notamment sur les caractéristiques que celui-ci acquiert au cours du dépôt. Pour cela, les résultats rapportés par différents groupes de recherche en ce qui concerne le dépôt de diamant dopé au bore sur les orientations {100} et {113} sont comparés.

Préalablement, il est important de comprendre comment est quantifiée l'incorporation du bore dans le diamant. Pour cela, les chercheurs utilisent le rapport entre la proportion de bore et de méthane présents dans la phase gazeuse, exprimé en parti par million (ppm). Ensuite, la teneur en bore du diamant obtenu est évaluée par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) ou par cathodoluminescence (CL) afin de calculer finalement « l'efficacité de dopage » (ED) [56, 62], qui s'exprime comme suit :

$$ED = \frac{\left(\frac{[B]}{[C]}\right)_{\text{diamant}}}{\left(\frac{[B]}{[C]}\right)_{\text{gaz}}} \times 10^6$$

Où $\left(\frac{[B]}{[C]}\right)_{\text{gaz}}$ est le taux de bore dans le plasma et $\left(\frac{[B]}{[C]}\right)_{\text{diamant}}$ est la teneur en bore du cristal.

Ce paramètre est défini par le rapport entre la proportion de bore injectée dans la phase gazeuse et le taux d'incorporation de bore dans le diamant. Les observations montrent que l'efficacité du dopage ne croît pas nécessairement linéairement avec l'augmentation de la concentration de bore dans le plasma [62, 64].

Il est désormais question d'étudier les effets des paramètres d'entrée du réacteur de croissance sur l'incorporation du bore dans le diamant. Dans le cadre de ces travaux, le gaz précurseur qui est utilisé, malgré sa toxicité, est le diborane (B_2H_6), car il est disponible à des niveaux de contamination à l'azote très faibles et ne contient pas de carbone, contrairement au triméthylborane ($B(CH_3)_3$). La concentration de méthane dans la phase gazeuse est relativement élevée dans le but de maximiser la vitesse de croissance, comme expliqué précédemment. Les paramètres qu'il est ainsi possible d'explorer sont donc la température de surface du substrat, la densité de puissance micro-onde, le rapport $([B]/[C])_{gaz}$, la composition du mélange gazeux ainsi que l'orientation du substrat.

I.4.3.1. Influence de la température de surface du substrat

Pour observer les effets de ce paramètre, une étude comparative est menée sur deux valeurs de température : 850 et 950 °C [64]. L'idée est alors d'observer l'évolution de la concentration de bore dans le diamant obtenu, en fonction de la proportion de bore dans le plasma pour ces deux températures de substrat. Les résultats sont décrits sur la *Figure 16*.

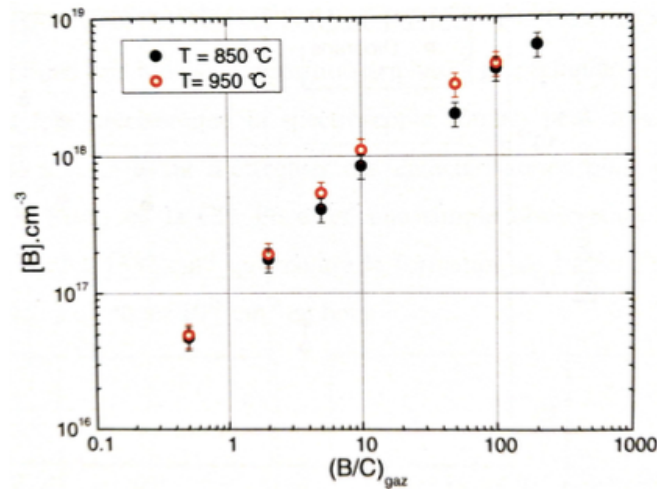


Figure 16 : Évolution de la concentration de bore en fonction de $([B]/[C])_{gaz}$ et de la température du substrat
Orientation : (100) ; Pression : 200mBar ; Puissance micro-onde : 3 000W ; Concentration de méthane : 7% [64]

Il peut être constaté, d'une part que la concentration de bore dans le film de diamant augmente lorsque la concentration de bore dans le plasma croît ; et d'autre part que l'augmentation de la température de surface du substrat n'influe pas significativement sur le dopage. De ce fait, il est même préférable, après analyse de la morphologie de surface du diamant, de ne pas effectuer de dépôt au-delà de 900 °C.

I.4.3.2. Influence du couple pression – puissance micro-onde

L'étude qui suit a pour objectif de décrire les effets du couple pression – puissance micro-onde sur le dopage du diamant, et ce, pour deux concentrations de bore dans le plasma : des taux de 500 et 5 000 ppm [64]. La courbe recensant l'ensemble des données acquises est présentée sur la *Figure 17*.

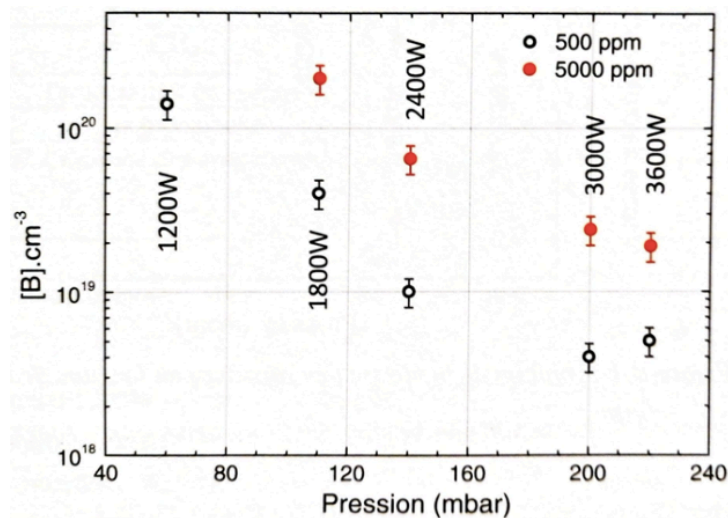


Figure 17 : Évolution de la concentration de bore en fonction de $([B]/[C])_{\text{gaz}}$ et de la densité de puissance micro-onde
Orientation : (100) ; Température du substrat : 850°C ; Concentration de méthane : 5% [64]

Encore une fois, l'augmentation du dopage diamant est relative à celle du taux de bore dans la phase gazeuse. Il est en revanche à noter qu'un accroissement du couple pression – puissance conduit à une abrupte diminution de l'incorporation de bore dans le diamant, et ce quel que soit le pourcentage de bore dans la phase gazeuse. Ce phénomène peut être causé par l'augmentation de la qualité cristalline du diamant, qui limite alors l'incorporation d'éléments

dopants dans sa maille, mais également par l'évolution des espèces présentes dans le plasma, notamment celle responsable du dopage.

I.4.3.3. Influence de l'ajout d'oxygène dans le plasma

L'ajout d'oxygène dans la phase gazeuse est devenu courant dans la synthèse diamants par CVD [65-70]. Ce gaz était d'abord utilisé durant le prétraitement de la surface supérieure du substrat [65, 68-69]. Tout au long de cette phase, l'échantillon est soumis à un plasma composé d'hydrogène et d'un faible pourcentage d'oxygène, afin d'être gravé. L'intérêt de cette gravure est, à la fois la désorption d'espèces non-diamant présentes à la surface de l'échantillon, mais aussi l'augmentation la rugosité de cette surface afin de créer de sites préférentiels d'adsorption d'atomes de carbone et de bore durant le dépôt.

Plus récemment, cette espèce a été ajoutée tout au long de la croissance du diamant. L'idée est alors, comme dans la phase de prétraitement, de graver les couches de cristal déposées, c'est-à-dire de permettre la désorption des atomes de carbone dont la structure diffère de celle du diamant. De cette manière, la qualité du film obtenu s'en trouve significativement améliorée [66-67, 70]. De plus, l'ajout d'oxygène permet de fortement limiter l'apparition de suie dans le plasma qui est générée lorsque, pour un dépôt long, une quantité non négligeable de diborane est présente dans la phase gazeuse [64].

I.4.3.4. Influence de l'orientation cristalline du substrat

L'intérêt de cette dernière partie est double : elle est consacrée à l'étude de l'influence de l'orientation cristalline sur le dopage au bore, mais également à la comparaison des propriétés électroniques des monocristaux de diamant orientés (100) et (113). L'idée est ainsi d'évaluer l'intérêt de l'utilisation de substrats orientés (113).

Il est en premier lieu question de déterminer s'il existe des différences en ce qui concerne l'incorporation de bore dans les couches de diamant. Pour cela, les résultats de deux études permettent de comparer l'évolution du dopage du diamant en prenant en compte à la fois la concentration de bore dans le plasma et leur orientation cristalline [62, 64]. Ces résultats sont présentés sur la *Figure 18*.

Deux éléments sont observables sur ce graphe : la première est l'évolution de l'incorporation du bore dans les films de diamant en fonction du taux de bore dans la phase gazeuse et le second, noté *BIE*, représente la courbe relative à une efficacité de dopage de 1, précédemment notée *ED*. Il est aisément observable que la courbe d'efficacité de dopage possède un ratio proche de 1 pour le film orienté (113) tandis qu'il est nettement inférieur pour le film orienté (100). Par ailleurs, le taux de dopage obtenu sur les couches orientées (113) avoisine $10^{21} [B].cm^{-3}$ tandis qu'il n'atteint que $qq . 10^{19} [B].cm^{-3}$ en ce qui concerne celles qui sont orientées (100), et ce, pour une même concentration de bore dans le mélange gazeux. Ainsi, il est clair que l'orientation $\langle 113 \rangle$ permet une bien meilleure incorporation du bore que l'orientation (100).

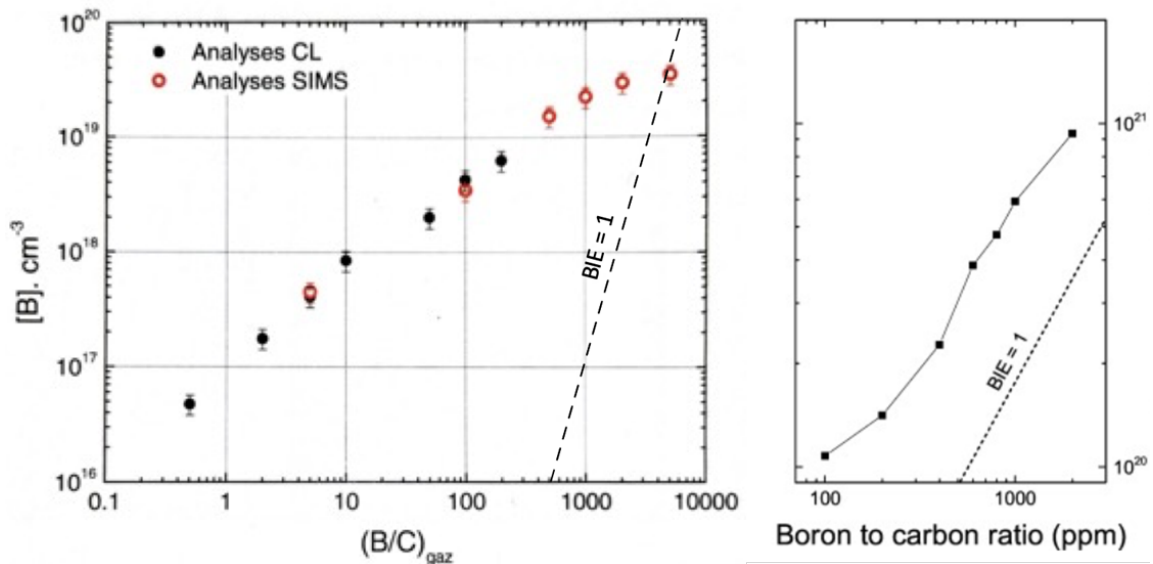


Figure 18 : Évolution de la teneur en bore du diamant en fonction de la concentration de bore dans le plasma
 BIE (Boron Incorporation Efficiency) = 1 : efficacité de dopage de 1
 A gauche : substrat orienté (100) [64] ; A droite : substrat orienté (113) [62]

Par ailleurs, une étude citée précédemment rapporte une augmentation constante de l'efficacité de dopage avec l'augmentation de la concentration de méthane [62]. Tallaire et son équipe ont également démontré que des niveaux de dopage étaient 4 à 5 fois plus importants pour une orientation (113) [60], ce qui a été corroboré par V. Mortet [62]. Par conséquent, l'orientation (113) semble être plus intéressante dans le cadre de l'élaboration de couches *p+* par exemple, dans la mesure où un fort dopage est requis.

Enfin, les mêmes études ont comparé la vitesse de croissance des différentes orientations cristallographiques dans des conditions de dépôt identiques [60, 62]. Les résultats s'accordent sur un coefficient d'environ 2 en faveur des plans {113} par rapport aux plans {100}.

I.4.4. Le diamant monocristallin en tant que composant électronique

Comme détaillé précédemment, les propriétés semi-conductrices du diamant peuvent être utilisées afin de créer différents composants, notamment dans le domaine de l'électronique de puissance. A l'heure actuelle, ce type de composants est, une écrasante majorité du temps réalisé en silicium. Or, ce matériau présente un certain nombre de limitations liées à la nature même de ce matériau. La plus contraignante de ces limites est le faible champ de claquage de ce matériau qui nécessite l'utilisation en série d'un grand nombre de composants pour pouvoir tenir des tensions élevées. Par ailleurs, il possède une température maximale de fonctionnement faible d'environ 125 °C, couplée à une conductivité thermique médiocre, se situant aux alentours de $130 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [71], qui nécessite des systèmes de refroidissement importants.

Pour pallier ces limitations, le milieu de la recherche a d'abord exploré de nouveaux matériaux pour le développement de composants électroniques, que les industriels ont par la suite largement développés et démocratisés. Parmi ces matériaux, les plus notables sont probablement le SiC, le GaN. Le diamant, comme décrit précédemment, possède quant à lui des propriétés largement aussi intéressantes, même si son développement industriel est bien moins avancé. Le *Tableau 2* recense les différentes caractéristiques électroniques de cette gamme de matériaux.

Matériau	<i>Si</i> *	<i>4H – SiC</i> [#]	<i>GaN</i> [#]	<i>Diamant</i>
Gap (eV)	1,12	3,3	3,6	5,5
Donneurs (énergie d'activation en eV)	<i>P</i> (0,045) <i>As</i> (0,054) <i>Sb</i> (0,043)	<i>P</i> (0,135) <i>N</i> (0,085 – 0,125)	<i>Si</i> (0,02 – 0,12)	<i>P</i> (0,6) <i>N</i> (1,7 – 4)

Accepteurs (énergie d'activation en eV)	B (0,045) Al (0,072) Ga (0,074)	B (0,27 – 0,72) Al (0,24) Ga (0,32)	Mg (0,14 – 0,21) Zn (0,21)	B (0,37)
Conductivité thermique ($W.cm^{-1}.K^{-1}$)	1,31	5	2,85	20
Température maximale d'utilisation ($^{\circ}C$)	125	500	650	700
Mobilité des électrons ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	1 450	400	1 000	4 500 ^{##}
Mobilité des trous ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	505	90	400	3 800 ^{##}

Tableau 2 : Comparaison des propriétés électroniques de certains matériaux utilisés en tant que semi-conducteurs

* : données de Sze [71]

: données de Ikeda [72] et Levinshtein [73]

: valeurs reportées par la société Element6 [4]

Il apparaît clairement que le diamant, avec sa conductivité thermique exceptionnelle, sa température maximale d'utilisation élevée ainsi que sa très haute mobilité des porteurs charge, est théoriquement le meilleur candidat pour des applications en électronique de puissance.

Plusieurs laboratoires à travers le monde travaillent activement au développement de composants électroniques de diamant déposé par CVD, comme les interrupteurs photo-commandés, transistors à effet de champs ou encore divers types de diodes. La liste exhaustive de ces composants est trop conséquente pour être entièrement parcourue dans cette section. Aussi, l'intérêt sera porté à titre d'exemple sur la diode Schottky parce que, d'une part, ce composant reste relativement trivial en termes de fabrication et, d'autre part, l'intégralité des couches de diamant nécessaires à sa construction peut être déposée au LSPM.

L'exemple de la diode Schottky

Les diodes Schottky sont des dispositifs semi-conducteurs qui exploitent une jonction métal – semi-conducteur. Lorsqu'elles sont réalisées avec du diamant, elles bénéficient des propriétés uniques de ce matériau, telles qu'une large bande interdite, une conductivité ther-

mique élevée et une excellente résistance mécanique. Ces caractéristiques rendent les diodes Schottky tout-diamant idéales pour les applications impliquant de hautes puissances et de hautes températures de fonctionnement.

Deux types principaux existent : les diodes dopées n , dont les porteurs de charges majoritaires sont les électrons, et celles dopées p , dont les porteurs de charges majoritaires sont les trous. Cependant, les diodes n souffrent de limitations importantes, notamment concernant les difficultés inhérentes à la réalisation d'un dopage efficace à température ambiante et à la réalisation de contacts ohmiques, même lorsque le matériau est fortement dopé. Ces défis rendent les diodes Schottky n peu adaptées pour des utilisations industrielles.

Les diodes Schottky p , en revanche, offrent plusieurs avantages notables, dont un dopage dans une gamme de concentration allant de $qq. 10^{15}$ à $qq. 10^{20} \text{ atm. cm}^{-3}$, une stabilité thermique exceptionnelle et une capacité à résister à de forts champs électriques. Elles sont idéales pour des applications exigeantes comme les convertisseurs de puissance haute fréquence, les systèmes électriques aéronautiques ou les véhicules électriques, et ont fait l'objet de diverses études dans la recherche [28, 74-75]. Il existe deux configurations de cette diode, illustrées sur la *Figure 19*, appelées « pseudo-verticale » et « verticale ». Quelle que soit sa configuration, deux couches de diamant distinctes sont indispensables : une couche dite $p+$, assez fortement dopée au bore pour, sinon franchir, à minima approcher la transition semi-métallique, ce qui permet de réaliser un contact ohmique très peu résistif ; et une couche active dite $p-$, faiblement dopée donc semi-conductrice.

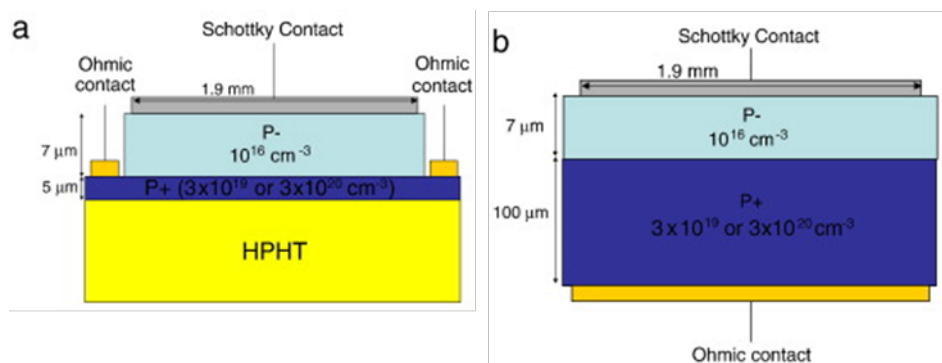


Figure 19 : Configurations (a) pseudo-verticale et (b) verticale de diodes Schottky [56]

La version pseudo-verticale est, à l'heure actuelle, bien mieux maîtrisée que l'autre en raison de la faible épaisseur de la couche p^+ requise [56]. En effet, élaborer une couche monocristalline fortement dopée et très épaisse, pour pouvoir être désolidarisée du substrat HPHT, est extrêmement compliqué. Par ailleurs, la couche p^+ de la configuration pseudo-verticale a pour principale contrainte de limiter la conductivité à l'état passant du fait du confinement des lignes de courant, allant du contact ohmique au contact Schottky, dans sa faible épaisseur [56].

Bien que les résultats présentés dans la littérature scientifique soient tout à fait encourageants, les composants électroniques tout-diamant réalisés demeurent relativement imparfaits dans la mesure où les propriétés obtenues restent éloignées de ce que la théorie prévoit [56, 76-80]. Cette réalité est due à un certain nombre de limitations qui seront décrites dans la suite de ce chapitre.

I.4.5. Les limites actuelles de l'utilisation du diamant dans l'électronique

I.4.5.1. Les limites liées à l'orientation cristallographique

Comme introduit antérieurement, de nombreux écueils se dressent aujourd'hui sur le chemin de la fabrication de composants électroniques tout-diamant. Parmi ces obstacles, le premier concerne les composants bipolaires, pour lesquels il est nécessaire d'associer des couches de diamant dopées de types n et p , comme c'est le cas pour la diode PIN par exemple. Il est donc nécessaire que l'orientation cristalline permette, à la fois de doper des couches n et p , et ce avec un taux élevé, une épaisseur conséquente (au minimum de l'ordre de la centaine de microns dans le cas d'un composant vertical) ainsi que des propriétés électroniques adéquates (taux de compensation et mobilité des porteurs adaptée).

Plusieurs études, menées sur des films de diamant dopés au phosphore, généralement orientés (111), ont indiqué des taux de dopage intéressants pouvant dépasser les $10^{20} \text{atm. cm}^{-3}$ [81]. En revanche, cette orientation ne convient absolument pas au dopage de type p dans la mesure où ces faces favorisent l'apparition de défauts cristallins et ne peuvent être suffisamment épaissies. Une étude a alors été conduite dans le but de déterminer si une orientation (100) pouvait être propice à la réalisation de couches épaisses dopées au phosphore. Cette étude montre que les couches dopées n souffrent à la fois d'un taux de

compensation très élevé, d'une mobilité des porteurs de charge plus faible et sont non compatibles avec la réalisation de composant de puissance [55].

En conséquence, l'orientation préférentielle du dopage au phosphore, la direction $\langle 111 \rangle$, et celle du dopage au bore, la direction $\langle 100 \rangle$, sont à exclure. C'est pour cette raison que des travaux ont été plus récemment développées sur l'orientation alternative $\langle 113 \rangle$ [55, 60]. En ce qui concerne le dopage n , l'étude montre une légère amélioration du taux de compensation et une augmentation significative de la mobilité des porteurs de charges [55]. Quant au dopage p , la seconde étude prouve que de longs dépôts n'excluaient en aucun cas une stabilisation des faces (113), et permettaient même au contraire, un épaissement conséquent des couches déposées [60]. Il semble donc que cette dernière orientation soit toute désignée pour faire office de compromis entre les orientations $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$, pour le développement de composants verticaux bipolaires, base sur laquelle se fonde ces travaux de thèse.

I.4.5.2. Les limites liées à la géométrie des couches de diamant

Un second verrou technologique que le monde de la recherche doit parvenir à lever concerne la géométrie des couches de diamants monocristallins. Non seulement, comme énoncé précédemment, les films de diamant doivent être épais, mais leurs surfaces fonctionnelles doivent également être les plus grandes possibles. La surface fonctionnelle d'un échantillon correspond à sa surface supérieure sur laquelle les composants électroniques sont réalisés, comme illustré sur la *Figure 20*. Il est donc intéressant que cette surface soit la plus large possible dans la mesure où un nombre plus avantageux de composants peut être obtenu à partir d'un même échantillon. Par ailleurs, les étapes de micro-fabrication de composants en salle blanche en seraient très largement facilitées.

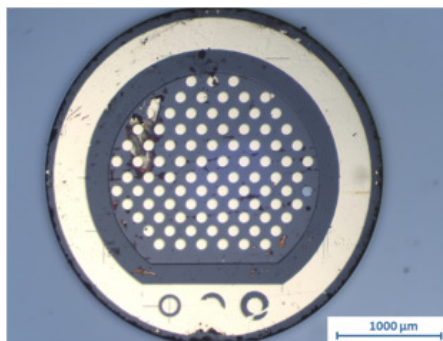


Figure 20 : Plaque de diamant de laquelle sont extraites des diodes Schottky [77]

Les procédés de croissance développés suivant l'orientation $\langle 113 \rangle$ nécessitent l'utilisation de substrats ayant obligatoirement la même orientation. Or, les substrats orientés $\langle 113 \rangle$ ne sont pas commercialement disponibles et il est nécessaire de les fabriquer en partant d'un diamant HPHT orienté $\langle 100 \rangle$ de dimensions $3 \times 3 \times 1,5 \text{ mm}^3$ [82]. Ce procédé, décrit sur la *Figure 21*, consiste d'abord en une double découpe au laser suivant deux plans de normale $\langle 113 \rangle$, puis en la découpe d'un cylindre dans la partie du cristal orienté $\langle 113 \rangle$ obtenue et enfin, en un polissage des deux surfaces planes. Cet ensemble d'opérations d'usinage a longtemps été réalisé par un prestataire extérieur au laboratoire avant de pouvoir être effectué au sein du laboratoire, grâce à l'acquisition d'un laser de découpe, qui permet des économies de temps et de ressources financières non négligeables.

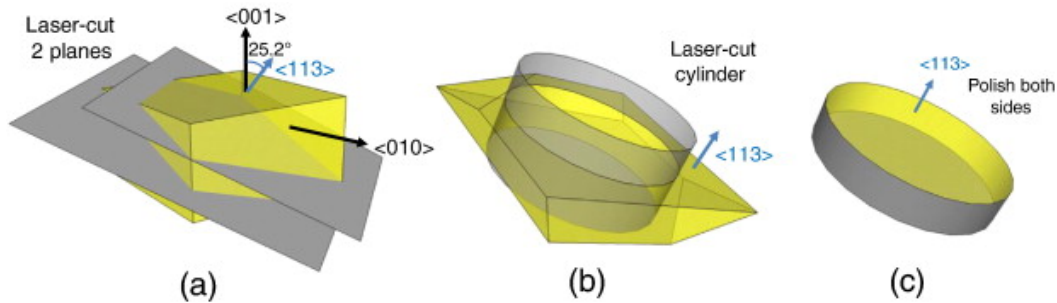


Figure 21 : Processus de préparation d'un substrat orienté $\langle 113 \rangle$ à partir d'un HPHT orienté $\langle 100 \rangle$
 (a) deux plans parallèles sont coupés au laser avec un angle de $25,24^\circ$;
 (b) un cylindre est découpé au laser ; (c) le substrat $\langle 113 \rangle$ est poli sur les deux côtés [82]

Le substrat orienté $\langle 113 \rangle$ obtenu fait en moyenne $500 \mu\text{m}$ d'épaisseur avec un diamètre qui n'excède guère plus de 2 mm compte tenu des dimensions du substrat initial. Ainsi, dans l'optique de maximiser le nombre de composants fabriqués par échantillon, il est nécessaire d'élaborer un procédé de croissance favorisant l'élargissement de la surface fonctionnelle des couches déposées sur ces substrats. Ce défi constitue l'un des objectifs principaux de ces travaux de recherche.

I.4.5.3. Les limites liées aux défauts cristallins

Le dernier des principaux écueils entravant le chemin d'un développement généralisé du diamant en tant que semi-conducteur relève de sa qualité cristalline. De nombreuses imperfections, simples anomalies sporadiques, parsèment son réseau atomique, bridant ainsi ses propriétés électroniques de manière non négligeable. Ces imperfections sont communément

appelées « défauts cristallins », et peuvent être classés en deux catégories : celle des défauts tridimensionnels, et celle des défauts étendus (linéaires).

1.4.5.3.1. Les défauts tridimensionnels

La croissance homo-épitaxiale a toujours été considérée comme le type de croissance donnant les films possédant la plus grande qualité cristalline. Cependant, il favorise la formation de nombreux défauts non-épitaxiés qui ont été observés à la surface d'échantillons de diamant, ayant pour effet d'amenuiser sérieusement la qualité de ces croissances, et surtout dans le cas des couches épaisses. Ces défauts ont pour caractéristiques d'être capables de favoriser l'apparition de phases carbonées non-diamant, de joints de grains ou encore de permettre l'incorporation d'éléments étrangers au sein du film de diamant [36]. La probabilité d'apparition de ces défauts augmente à mesure qu'augmente le temps de dépôt, raison pour laquelle les couches épaisses y sont particulièrement sensibles.

Le phénomène de maclage

Les macles sont les défauts les plus aisément identifiables au premier coup d'œil grâce à leur visuel qui donne l'impression que plusieurs cristaux sont « siamois ». Aussi esthétique que délétère pour les propriétés des couches de diamant, une telle ex-croissance (domaine enfant) se forme quand elle partage une direction $[111]$ avec la face dont elle est issue (domaine parent), avec une rotation autour de cet axe. Deux grands types de macles existent : les « macles de contact » et les « macles de pénétration ». Dans chacun de ces deux cas, les deux domaines ont en commun un plan $\{111\}$. En revanche, dans le premier cas, la rotation autour de la direction $[111]$ est aléatoire tandis qu'elle est égale à 60° dans le second [83]. Ainsi, il existe deux

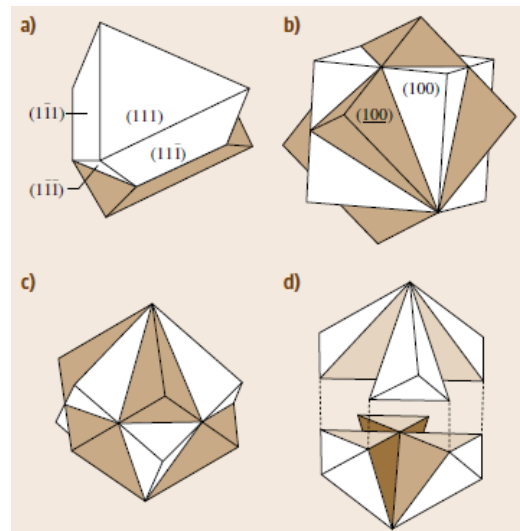


Figure 22 : Maclage de deux domaines partageant le plan (111)
a : macle de contact ; b et c : macle de pénétration sous deux vues différentes, respectivement l'axe $[001]$ vertical et le plan partagé (111) comme plan de référence ; d : vue éclatée de six des douze composants de maclage de la macle de pénétration

« composants de maclage » dans une macle de contact, et douze pour une macle de pénétration, comme illustré sur la *Figure 22* [83]. Un composant de maclage est un élément tridimensionnel d'un domaine (parent ou enfant) qui partage un plan avec l'autre domaine. Les mécanismes de formation de ces défauts restent relativement méconnus mais, pour qu'une macle persiste au fil de la croissance, il faut qu'elle soit favorisée du point de vue énergétique par les conditions de croissance. Bien que ce phénomène soit beaucoup plus récurrent dans les diamants polycristallins, notamment durant la phase de nucléation, il reste néanmoins un problème dans la croissance de diamants monocristallins. Le potentiel de l'apparition de ce type de défaut est plus important lors des croissances de matériaux épais à cause de la probabilité d'apparition transitoire des faces (111) pendant ces croissances.

Les cristallites non-épitaxiées

Ce type de défaut, observé à de multiples reprises dans la croissance de diamants monocristallins et appelé « unepitaxial crystallite » (UC) en anglais, paraît n'entretenir aucune relation d'épitaxie avec les couches sur lesquelles il se développe, ce qui est démontré par l'étude de

Tallaire, dont les images de la *Figure 23* ont été reprises [84]. Les cristallites non-épitaxiées semblent ainsi provenir d'une nucléation ayant lieu autour d'une ou d'un amas de particules étrangères adsorbées sur la couche de diamant monocristallin en croissance. Ce défaut apparaît ainsi de manière aléatoire lorsqu'un élément contaminant est présent parmi les espèces réactives lors du dépôt.

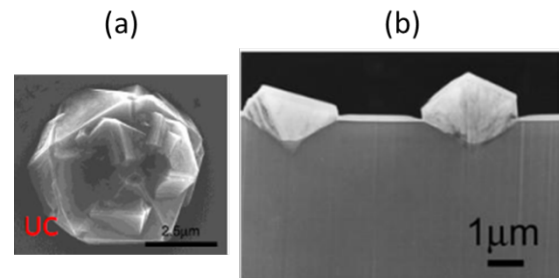


Figure 23 : Images de cristallites non-épitaxiées
(a) MEB en vue de dessus ;
(b) MET en vue transversale

Les hillocks

A l'inverse des cristallites non-épitaxiées, les hillocks possèdent bien une relation d'épitaxie avec le film de diamant sur lequel ils se développent. Il en existe deux types, présentés sur la *Figure 24*, tous deux caractérisés par leur forme pyramidale, mais qui se différencient par la présence, ou non, d'une cristallite non-épitaxiée sur leurs « sommets ». Les hillocks dits pyramidaux, « pyramidal

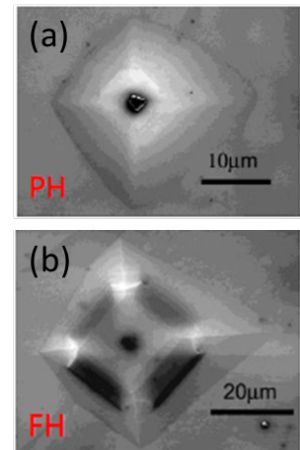


Figure 24 : Photos MEB de
(a) hillocks pyramidal
(b) hillocks plat

hillocks » en anglais (PH), possèdent une cristallite, tandis que les hillocks plats, « flat hillocks » (FH), n'en ont pas.

Des études ont montré que les deux pouvaient naître aux abords d'une dislocation, qui stimulerait très localement la vitesse de croissance du diamant par création de faces de type S [84-85]. De plus, la littérature a indiqué qu'il existe une grande probabilité que le phénomène de maclage prenne place au sommet des hillocks, quel que soit son type [84]. Ce dernier élément pourrait indiquer que les hillocks plats ne seraient qu'une étape dans la formation de hillocks pyramidaux, ce qui expliquerait par la même occasion que le premier soit sensiblement plus rarement observé que le second.

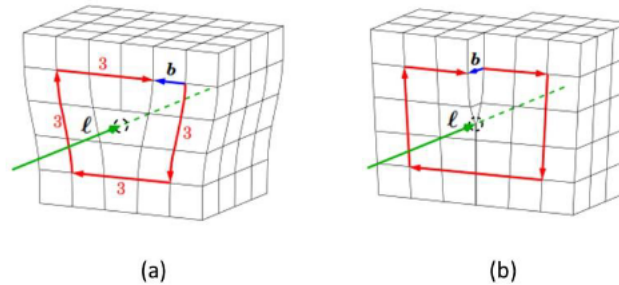
Des recherches ont permis au cours du temps de limiter, voire de s'affranchir complètement des défauts tridimensionnels des couches de diamants monocristallins. Celles-ci reposent essentiellement sur l'utilisation de forts couples pression – puissance micro-onde, qui favorise la création d'hydrogène atomique, décisif en ce qui concerne l'homogénéité des couches de diamant obtenues par MWPACVD [20, 23].

1.4.5.3.2. Les défauts étendus – dislocations

Depuis que les procédés de croissance ont été optimisés et permettent maintenant de limiter l'apparition de défauts tridimensionnels, l'attention du monde de la recherche est de plus en plus focalisée sur l'étude des défauts étendus, *i.e.* les dislocations. Ces dernières années, de nombreuses méthodes ayant fait l'objet de publications scientifiques, ont été testées afin de comprendre et de limiter l'apparition de tels défauts [86-90]. Cependant, il n'existe à ce jour aucun film de diamant complètement exempt de dislocations, indiquant qu'il ne sera peut-être jamais possible d'en venir totalement à bout.

Les dislocations sont des défauts considérés comme ne possédant qu'une seule dimension, donc linéaires, et qui s'inscrivent sur un contour fermé. Ces défauts correspondent en réalité à une simple discontinuité dans le réseau cristallin, qui s'étend sur plusieurs empilements de couches d'atomes. Une dislocation est définie par deux vecteurs : \vec{l} , la ligne de dislocation, et \vec{b} , le vecteur de Burgers. Le premier désigne la direction dans laquelle se propage la dislocation, tandis que le second caractérise le déplacement dû à la distorsion du réseau d'atomes, entre le cristal parfait (sans dislocation) et le cristal réel. Trois types de di-

slocations existent : les dislocations « coin », « vis » et « mixte », le dernier qualifiant n'importe quelle combinaison des deux premières. Une dislocation est dite coin lorsque les deux vecteurs qui la caractérisent sont orthogonaux, et est dite vis lorsqu'ils sont colinéaires, comme illustré sur la *Figure 25*.



**Figure 25 : Illustration de la distortion d'un réseau cristallin induite par
(a) une dislocation coin et (b) une dislocation vis
La ligne de dislocation est représentée en vert et le vecteur de Burgers en bleu**

Typiquement, lors d'un dépôt par MWPACVD, c'est un substrat HPHT de type Ib qui est utilisé comme germe de croissance pour conserver une relation d'épitaxie. Les dislocations qui sont présentes dans le substrat et qui se propagent dans la couche CVD sont appelées « dislocations primaires », tandis que celles qui apparaissent dans la couche CVD au moment de la reprise d'épitaxie sont appelées « dislocations secondaires », comme l'illustre la *Figure 26*. Ces dernières peuvent être initiées par de nombreux facteurs tels que des inclusions (contaminations par des éléments extérieurs incluant les éléments dopants), des défauts à l'interface entre le substrat et le film déposé, des secteurs de croissance du substrat HPHT ou encore des défauts de polissage.

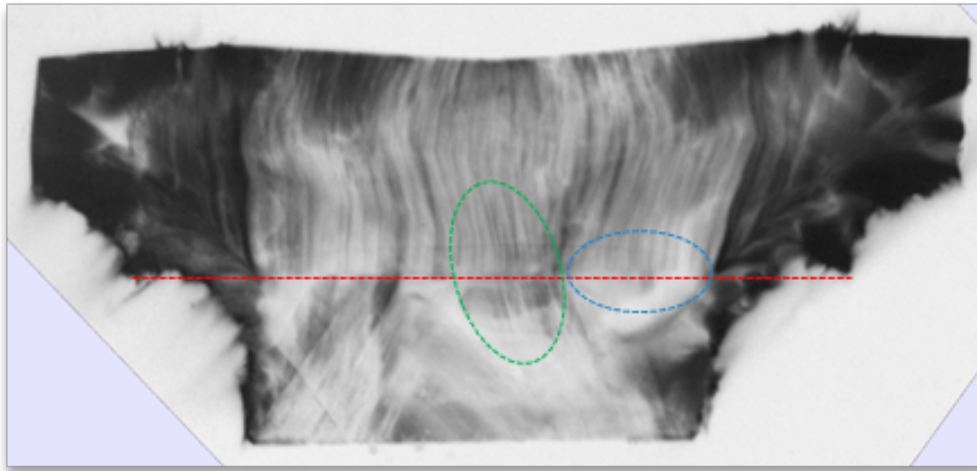


Figure 26 : Image de couches monocristallines CVD obtenue par topographie de rayon X
La ligne d'interface entre le substrat HPHT et la couche CVD apparaît en rouge
Les dislocations primaires sont encerclées de vert et les secondaires sont encerclées de bleu [91]

Il existe plusieurs méthodes pour observer ces dislocations, mais essentiellement deux d'entre elles sont couramment utilisées au LSPM. La première est la microscopie électronique en transmission (MET) qui, par le biais de lamelles préparées par faisceau d'ions focalisé (FIB, pour « Focused Ion beam » en anglais), permet une visualisation en vue de coupe de ces dislocations. Il est alors possible d'observer la manière dont ces dislocations se propagent. La seconde est la microscopie confocale à balayage laser (CLSM) qui permet, après un traitement plasma H_2/O_2 , d'observer sur la surface de dépôt, des motifs de gravure (« etchpits » en anglais) qui se forment aux sommets de dislocations, révélant ainsi leur présence et permettant leur dénombrement. D'autres méthodes existent également, comme la biréfringence [31, 92] ou la topographie de rayons X [34, 91, 93-94] par exemple.

A titre indicatif, les diamants naturels possèdent une densité de dislocations de l'ordre de 10^9 à $10^{10}.cm^{-2}$, les diamants CVD de l'ordre de 10^4 à $10^7.cm^{-2}$, les diamants HPHT de type Ib, avec une forte présence d'azote, de l'ordre de 10^4 à $10^5.cm^{-2}$. Les diamants HPHT de type IIa, qui représentent les diamants HPHT les plus purs, en possèdent beaucoup moins, au point que leur densité de dislocation n'est pas détectable [36, 95]. Néanmoins, ce type de substrat n'est pas commercialement disponible. Les dislocations sont connues pour causer l'altération des propriétés optiques et électroniques du diamant, et ce, bien qu'il n'existe pas d'étude quantifiant parfaitement et systématiquement la densité de dislocations minimale nécessaire aux détériorations de ces caractéristiques [96].

Depuis maintenant une dizaine d'année, la communauté scientifique a développé de nombreuses techniques visant à réduire la densité de dislocations dans les couches de diamant. Pour limiter l'apparition des dislocations secondaires, les leviers d'action sont relativement restreints. La technique la plus couramment utilisée est le prétraitement de substrats HPHT par plasma H_2/O_2 associé à des gravures par ICP-RIE, qui permet notamment de retirer la couche écrouie et endommagée par la phase de polissage, ce qui améliore significativement la qualité de la surface de la croissance, et conduit *de facto* à une réduction de la densité de dislocations [68, 97].

Le moyen le plus évident de diminuer la densité de dislocations primaires reste le choix du substrat dans la mesure où, plus sa qualité est exceptionnelle, moins il présente de dislocations en son sein. Plusieurs méthodes ont également été mises au point dans l'objectif de pouvoir utiliser des substrats de coût moins prohibitif, et donc de qualité moindre, telles que le *masquage de dislocations* [86-87], la *croissance sur surfaces inclinées* [88-89] et la *croissance latérale* [90]. La première consiste brièvement à faire apparaître les dislocations d'un substrat HPHT par un traitement plasma, puis à masquer ces défauts avec des nanoparticules de platine pour empêcher ces dislocations de se propager. Malheureusement, l'amélioration mesurée avec ce procédé est toute relative puisque la densité de dislocations obtenue a seulement été abaissée d'un facteur cinq [87]. Cette technique a été fortement améliorée récemment en introduisant des contaminants métalliques lors de la croissance. Même si les mécanismes ne sont pas complètement appréhendés, ces travaux ont montré qu'il était possible de réduire les densités de dislocations de quasiment deux ordres de grandeur [86]. Une seconde technique consiste à tailler un substrat en forme de pyramide et à faire croître une couche CVD sur ce substrat. Il a été rapporté que les dislocations étaient ainsi déviées vers les parties latérales de la couche déposée, permettant ainsi de d'obtenir une couche quasiment dénuée de dislocations sur sa partie centrale, à l'exception de la partie se situant juste au-dessus du sommet de la pyramide initiale [88-89]. Pour améliorer cette technique qui consiste à dévier les dislocations, la dernière méthode ayant été développée consiste à ajouter un substrat, en ôtant une forme carrée en son centre. De cette manière, pendant la phase de croissance, la couche déposée recouvre progressivement le trou carré, faisant alors dévier les dislocations sur les faces latérales, permettant, une nouvelle fois, l'obtention de films ne possédant plus qu'une densité de dislocations de l'ordre de 10^5 cm^{-2} [90].

Ce chapitre a avant tout pour vocation, à travers les publications de la communauté scientifique qui ont parsemé ces dernières décennies, d'appréhender les raisons pour lesquelles la synthèse de diamant est étudiée. Ce matériau possède des propriétés exceptionnelles qui pourraient être plus qu'utiles dans d'autres domaines que celui de la haute-joaillerie. Or, le diamant accessible à l'état naturel est trop imparfait pour être employé dans des domaines tels que l'électronique ou l'optique par exemple. Ainsi, développer des techniques de synthèse permettant d'améliorer les propriétés du diamant vis-à-vis de l'application visée devient un enjeu pour répondre aux problématiques inhérentes à ces domaines.

Différentes méthodes de synthèse ont alors vu le jour, jusqu'à ce que le dépôt chimique en phase vapeur fournisse les résultats les plus prometteurs. Par conséquent, il devient nécessaire de maîtriser l'élaboration de ce cristal, à travers la compréhension des mécanismes qui régissent sa croissance, le contrôle de sa morphologie ainsi que le contrôle de son dopage. Ces connaissances permettent ensuite d'améliorer la qualité des films déposés, jusqu'à les appliquer à l'électronique de puissance. Aujourd'hui, encore au stade des balbutiements de cette technologie, il a été montré que les composants réalisés présentaient encore des failles, des limites empêchant le diamant d'être aussi performant que ne le prévoit la théorie.

La clé pour surmonter ces derniers écueils repose, sommairement, sur la synthèse de couches de diamant monocristallin épaisses, fortement dopées, possédant les surfaces fonctionnelles les plus grandes possibles et étant, autant que faire se peut, dénuées de défauts. Ces travaux de thèse ont ainsi pour objectif d'avancer modestement dans cette direction, à travers l'étude d'une orientation cristallographique peu commune, mais pour le moins prometteuse, notamment pour le développement de composants bipolaires verticaux : l'orientation $\langle 113 \rangle$. Comme indiqué dans l'introduction de ce manuscrit, ces travaux s'inscrivent dans le cadre de l'ANR LAPIN113, coordonnée par le GEMaC.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET
MOYENS DE CARACTERISATION

Ce chapitre est dédié à la présentation des différents protocoles et dispositifs expérimentaux existants ou mis en place pour la croissance de films de diamants, ainsi qu'aux équipements employés pour caractériser ces couches. Finalement, une attention particulière est portée sur le modèle géométrique, développé au LSPM et utilisé dans ces travaux de thèse.

Dans un premier temps, il est question de décrire l'ensemble des protocoles expérimentaux adoptés avant, pendant et après un dépôt de diamant. Ces techniques comprennent différents traitements chimiques ainsi que la gravure par plasma H_2/O_2 .

Puis, un intérêt tout particulier est porté sur le réacteur MWPACVD utilisé pour l'élaboration de couches de diamant, ainsi que sur les différents périphériques qui lui sont rattachés pour assurer le contrôle des conditions sélectionnées durant la phase de croissance.

Ensuite, le principe de fonctionnement des équipements utilisés pour observer et caractériser les cristaux déposés est détaillé. Ces moyens de caractérisation incluent les différentes techniques de microscopie, de spectroscopie Raman, d'imagerie de photoluminescence ainsi que de mesures de résistivité quatre pointes.

Finalement, le modèle géométrique développé au LSPM fait l'objet d'une section à part entière. Celui-ci s'est avéré particulièrement utile dans le *Chapitre III*, dans la mesure où il sert d'outil prédictif dans le but d'anticiper la morphologie des cristaux de diamant après un temps de dépôt donné.

II.1. Protocoles expérimentaux

Dans l'objectif, à la fois de limiter la présence d'impuretés dans l'enceinte de réaction et de restreindre, autant que faire se peut, la propagation de défauts étendus lors des croissances et des reprises épitaxie, plusieurs protocoles ont été mis en place. L'objectif est d'identifier la meilleure stratégie conduisant à réduire la densité des défauts et donc d'obtenir des couches de diamant possédant la plus haute qualité cristalline possible.

Il ira de soi, dans la suite de la présentation de ces travaux de thèse, que ces protocoles auront été scrupuleusement suivis, sans toutefois que cela soit précisé à chaque fois.

II.3.1. Prétraitement chimique des substrats

A réception des substrats de diamant obtenus par procédé HPHT, un traitement chimique est nécessaire. L'objectif est d'abord de débarrasser leurs surfaces de tous les résidus métalliques pouvant être présents du fait de leur méthode de fabrication, puis de les dégraisser et de les nettoyer. Pour cela, un protocole strict doit être suivi pour chaque substrat, dont le *Tableau 3* récapitule les étapes.

<i>Produit</i>	<i>Objectif</i>	<i>Temps (min)</i>
Eau Régale chauffée ($HCl + HNO_3$)	Dissolution des particules métalliques	30
Eau Distillée	Arrêt de la réaction avec l'eau régale	< 1
Bain à ultrasons d'acétone	Dégraissage du cristal	10
Bain à ultrasons d'éthanol	Nettoyage du cristal	10

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des étapes du protocole de prétraitement des substrats HPHT

L'eau régale est une solution chimique composée d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique, respectivement à hauteur de trois doses pour une en proportion. Elle est hautement réactive et a la particularité de dissoudre tous les éléments métalliques, y compris les métaux nobles, *i.e.* les métaux ne pouvant être dissous par un acide seul. En revanche, ce produit ne s'attaque pas aux composés carbonés non-diamant. Il est ainsi nécessaire d'utiliser le bain à ultrasons avec de l'acétone puis de l'éthanol pour les retirer. Ces substrats sont ensuite entreposés dans des boîtes en attendant leur utilisation prochaine lors de croissance de diamant CVD. Ces substrats subiront de nouveau les étapes de bain à ultrasons avant d'être introduits dans le réacteur de croissance, dans lequel ils seront soumis aux prétraitements décrits dans la section II.3.2.

II.3.2. Prétraitement chimique des substrats avant croissance

Un substrat de diamant HPHT doit être une nouvelle fois traité avant son entrée dans l'enceinte de réaction. En effet, leur stockage ayant lieu à pression et température ambiante, ceux-ci peuvent avoir été contaminés. Pour cela, deux étapes successives sont nécessaires, qui consistent à dégraisser puis nettoyer la surface sur laquelle le dépôt sera effectué. Ces étapes sont d'ores et déjà décrites sur les deux dernières lignes du *Tableau 3*. Une fois ce prétraitement parachevé, le cristal peut être disposé dans l'enceinte de réaction en vue de l'élaboration de couches CVD.

II.3.3. Gravure

Tous les substrats sont soumis, avant le commencement du dépôt, à une phase de gravure durant une vingtaine de minutes. Cette étape a lieu lorsque l'échantillon est à l'intérieur de l'enceinte de réaction. Pour mener à bien cette dernière phase de prétraitement, un plasma doit être amorcé, composé de 2% de dioxygène et de 98% d'hydrogène, et avec une puissance micro-onde de 3 000 W et une pression de 200 mBar. Le substrat doit être amené à une température avoisinant les 850°C.

La gravure consiste en la désorption des atomes de carbone liés à trois autres atomes du réseau cristallin. De cette manière, toutes les phases non-diamant sont retirées de la surface du substrat. De plus, ce processus a pour effet de limiter l'apparition de nouvelles dislocations au sein du film qui sera déposé, dans la mesure où il permet la suppression de la surface écaillée lors de la phase de polissage, pouvant aller jusqu'à quelques microns d'épaisseur. L'objectif se résume ainsi à assainir la surface du substrat sur laquelle a lieu le dépôt pour permettre l'obtention de couches CVD de haute qualité cristalline.

II.2. Réacteur de croissance CVD : BJS150 bore

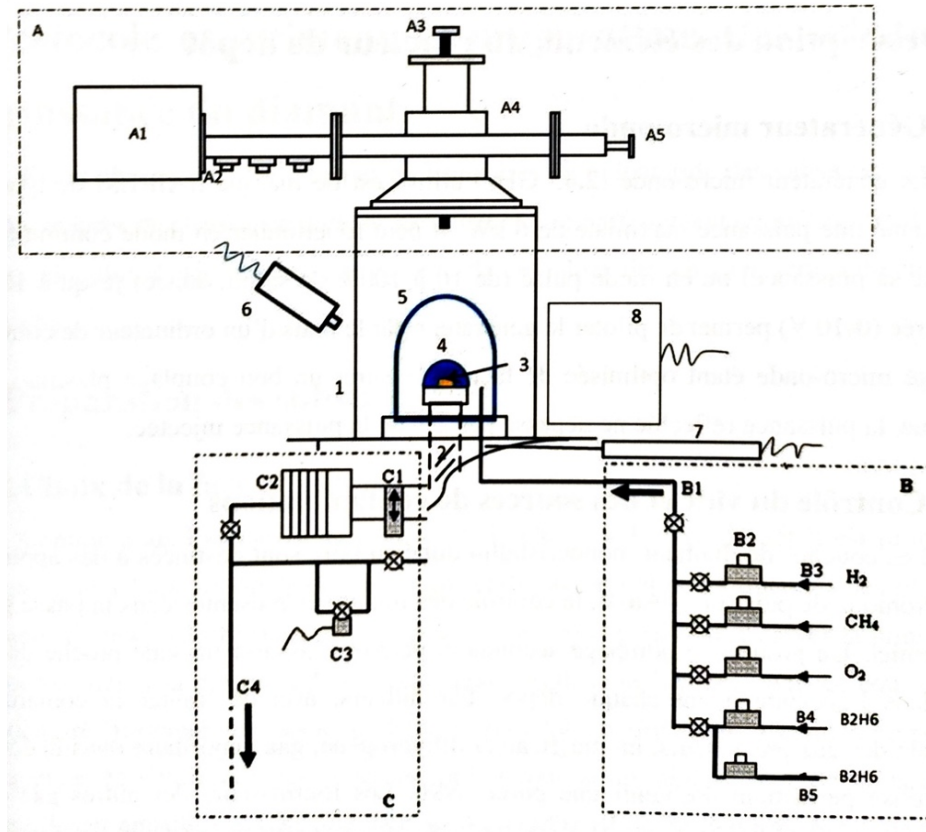
Le réacteur utilisé afin d'élaborer les couches de diamant est le modèle *BJS150*, développé conjointement par la société *PLASSYS* et le LSPM, grâce auquel les précédents modèles

initialement développés au laboratoire ont été significativement optimisés. En effet, de nombreux travaux de recherche menés sur plus d'une dizaine d'années, notamment concernant la cavité résonnante, le couplage micro-onde ou encore la modélisation plasmas ont permis la conception de ce réacteur [23, 98-103]. Celui-ci est de type *bell jar*, ce qui signifie qu'il possède une enceinte de réaction constituée d'une cloche de quartz. Il permet l'élaboration de films épais de diamant de haute qualité cristalline et avec des vitesses de croissance importantes (supérieures à quelques micromètres par heure), grâce à une forte densité de plasma.

II.2.1. Description générale

Le réacteur, présenté sur la *Figure 27*, est constitué d'une cavité résonnante à $2,45\text{GHz}$ en aluminium dans laquelle est disposée l'enceinte réactionnelle, qui est constituée d'une cloche de quartz. La géométrie de cette cavité et l'antenne de couplage micro-onde ont été conçues de telle sorte que le champ électromagnétique soit maximal à l'intérieur de l'enceinte de réaction, *i.e.* à l'endroit exact où le plasma doit être amorcé. De cette manière, après démarrage du générateur micro-onde, le plasma s'allume au-dessus du substrat, disposé sur le porte-substrat, et se situant au milieu de l'enceinte.

Ce réacteur est contrôlé par un ordinateur, par le biais d'un logiciel de contrôle développé par l'entreprise *PLASSYS*. Ce logiciel permet une gestion de toutes les conditions de croissance en temps réel ainsi que l'enregistrement de l'évolution des paramètres en temps réel. En conséquence, il est possible de générer des programmes constitués d'une succession précise d'opérations exécutées automatiquement. Cela permet à l'utilisateur d'assurer des étapes de croissances parfaitement reproductibles. L'ordinateur permet également une coupure automatique du dépôt lorsqu'une condition de croissance dérive et s'éloigne significativement de la valeur saisie en consigne par l'opérateur. Cela permet d'assurer la sécurité de ce procédé, et particulièrement lors de croissances longues, durant lesquelles les risques de dérive sont multipliés.



<p>Cœur du réacteur</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Cavité résonnante en aluminium 2. Porte-échantillon refroidi à l'eau et ajustable en hauteur 3. Substrat de diamant 4. Plasma 5. Cloche de quartz 6. Pyromètre bichromatique 7. Jauges de pression 8. Ventilateur 	<p>B. Panneau de gaz</p> <p>B1. Entrées des gaz (vanne pneumatique) B2. Débitmètres massiques B3. Hydrogène purifié par un diffuseur de palladium B4. Débitmètre massique de diborane pour les diamants faiblement dopés B5. Débitmètre massique de diborane pour les diamants fortement dopés</p>
<p>A. Dispositif de couplage des micro-ondes</p> <p>A1. Tête magnétron de 2,45 GHz alimentée par un générateur de 6 kW A2. Adaptateur d'impédance A3. Antenne de couplage refroidie à l'eau A4. Guide d'onde A5. Piston court-circuit</p>	<p>C. Système de pompage</p> <p>C1. Vanne à tiroir C2. Pompe turbo-moléculaire C3. Contrôleur de pression par électrovanne asservie C4. Pompage primaire par pompe sèche à spirales</p>

Figure 27 : Schéma du réacteur BJS150 et des périphériques qui le composent

II.2.2. Le générateur micro-onde

Le générateur micro-onde installé pour amorcer le plasma est produit par la société *Sairem* et peut délivrer une puissance maximale de 6 000 W. L'ordinateur permet, à la fois de le contrôler en temps réel et de mesurer les puissances incidente et réfléchie. Cette dernière représente la puissance micro-onde qui n'est pas absorbée par la phase gazeuse. Elle est généralement assez faible, de l'ordre de qq%, et il est primordial de la conserver aussi basse que possible tout au long du dépôt. Une dérive trop importante de ce paramètre conduit à une coupure de la croissance commandée par l'ordinateur de contrôle. Pour conserver un volume de plasma constant et homogène, il est nécessaire d'ajuster la pression de l'enceinte réactionnelle sur la puissance incidente délivrée. De cette manière, lorsque la puissance micro-onde augmente, la pression doit également être augmentée.

II.2.3. Contrôle des impuretés dans l'enceinte de réaction

Les cristaux de diamant déposés ont vocation à être utilisés en tant que semi-conducteurs dans le domaine de l'électronique de puissance, ce qui implique nécessairement un contrôle précis de la présence d'impuretés dans l'enceinte de réaction. Pour cela, différentes technologies ont été implémentées sur le réacteur de dépôt.

L'association d'une pompe primaire et d'une pompe turbo-moléculaire assure un vide de l'ordre de 10^{-7} mbar dans l'enceinte de réaction, avant l'entrée des gaz composant le plasma. Cela permet de limiter de manière significative la présence de nombreuses impuretés, notamment l'azote. En effet, ces contaminants, présents en grande quantité dans l'air, s'infiltreront dans l'espace réactionnel lorsque celui-ci est amené à pression et température atmosphériques, dans le cadre de maintenances ou de préparations pour initier un dépôt par exemple.

Une contamination peut également provenir des gaz précurseurs injectés tout au long de phase de croissance. Pour pallier cette éventualité, un purificateur est installé entre la bouteille d'hydrogène et les contrôleurs de débit de gaz. Cet appareil permet l'obtention d'hydrogène de pureté 7.0 (*i.e.* pur à 99,99999%), ce qui limite considérablement l'introduction d'éléments contaminants dans l'enceinte réactionnelle. Les autres précurseurs, à

savoir le méthane et le diborane, proviennent quant à eux de fournisseurs sélectionnés pour leur qualité de conditionnement des gaz, de sorte qu'ils assurent une pureté 6.0.

II.2.4. Contrôle de la température du substrat

Comme évoqué brièvement dans le *Chapitre I*, la température peut favoriser la création de défauts cristallins, ce qui rend absolument crucial le suivi de l'évolution de ce facteur dans l'enceinte de dépôt. Pour assurer cette fonction, le choix s'est porté sur un pyromètre bichromatique de la société *Williamson*, dont la plage de mesure s'étend de 475 à 1 400°C. Cependant, même en utilisant un tel équipement, la mesure de la température demeure particulièrement complexe. En effet, un plasma amorcé par une décharge micro-onde à haute puissance génère beaucoup de rayonnements, ce qui affecte fortement le pyromètre et détériore inéluctablement l'évaluation de la température du substrat. De manière à s'affranchir, autant que faire se peut, de ces rayonnements, les longueurs d'onde du pyromètre utilisées se situent autour de $2\mu m$. Malgré les précautions prises pour limiter l'erreur de mesure, il demeure difficile d'assurer une précision supérieure à quelques dizaines de degrés Celsius.

II.3. Techniques d'observation des couches de diamant

Dans cette partie sont présentées toutes les techniques servant à observer les couches de diamant déposées, à savoir les différents types de microscopies telles que la microscopie optique confocale à balayage laser (CLSM), la microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que la combinaison des techniques d'enlèvement de matière par faisceau d'ions focalisés (FIB) et de microscopie électronique en transmission (MET). L'idée est de présenter le principe de fonctionnement de chacun de ces équipements afin de mettre en lumière la façon dont les matériaux analysés peuvent être observés.

II.3.1. Microscopie optique confocale à balayage laser (CLSM)

Cette technique de microscopie permet d'analyser la morphologie de surface des couches de diamant synthétisées. Les techniques de microscopie optique traditionnelle ne permettent pas l'observation de faibles irrégularités de surface, tandis que la microscopie optique confocale à balayage laser, ou *Confocal Laser Scanning Microscopy* (CLSM) en anglais, en est capable. En effet, les microscopes optiques classiques sont fortement impactés par les effets de diffraction de la lumière, ce qui limite ainsi leur résolution. Le CLSM est quant à lui capable d'interpréter les discontinuités de surfaces, qui sont surtout de légers reliefs, comme de faibles variations d'intensité lumineuses, permettant ainsi de décrire avec précision la topologie de surface de l'échantillon analysé. Le principe de fonctionnement de l'instrument de mesure est illustré sur la *Figure 28*.

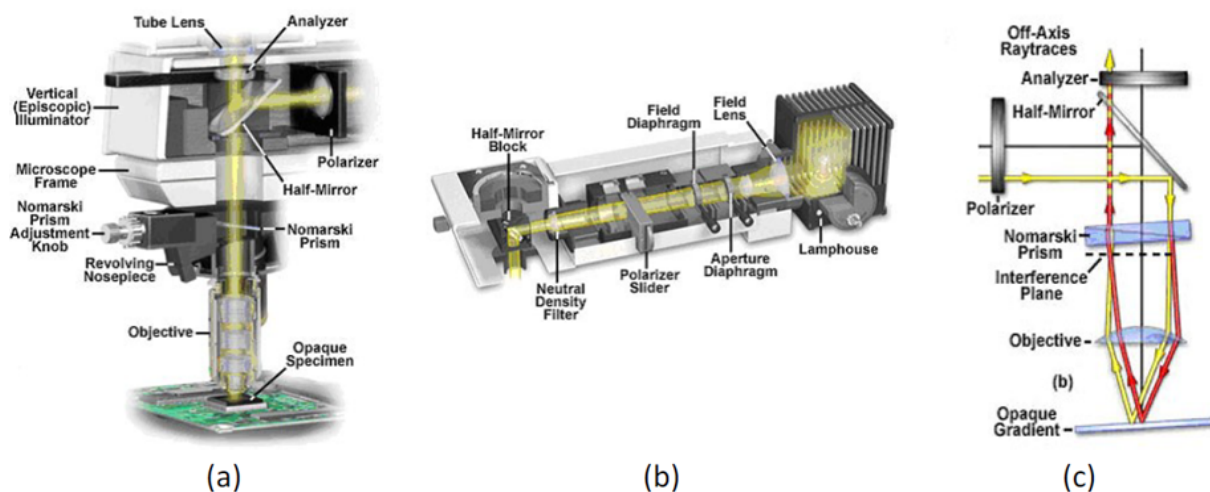


Figure 28 : (a) Vue d'ensemble du LSM ; (b) vue d'ensemble de la source lumineuse associée au LSM ; (c) schéma du chemin optique parcouru par le faisceau lumineux du LSM

Le principe consiste à faire passer un faisceau de lumière à travers un polariseur, puis à travers un prisme de Normarsky. Ce dernier scinde le faisceau lumineux incident en deux fronts d'onde légèrement déphasés, qui sont ensuite focalisés sur l'échantillon par un objectif (lentille convergente). Ce déphasage est compensé par le prisme qui les avait préalablement dissociés, après réflexion des faisceaux lumineux sur la surface de l'échantillon. Enfin, ils passent par un second polariseur, qui limite sa traversée aux seuls faisceaux parallèles à son vecteur de transmission. Cette dernière étape est finalement génératrice d'interférences, ce qui

forme l'image CLSM. Avec cette méthode, l'image de la topographie de la surface de l'échantillon analysé apparaît nettement plus contrastée qu'avec une technique de microscopie traditionnelle. A titre informatif, le LSPM dispose d'un modèle VK-9700 de la marque Keyence pour caractériser les couches de diamant déposées.

II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique de microscopie, aussi connue sous l'acronyme *SEM* (*Scanning Electron Microscopy*), se distingue de la microscopie optique par l'utilisation d'un faisceau d'électrons, alors dits « primaires », à la place d'un faisceau lumineux, *i.e.* de photons. Les microscopes optiques sont limités par la longueur d'onde, dans le spectre visible, de la source qui éclaire l'échantillon observé. Pour obtenir une meilleure résolution, il est nécessaire de diminuer la longueur d'onde de cette source, ce qui est une propriété que possède un faisceau d'électrons primaires.

Sommairement, un MEB est constitué d'un canon à électrons produisant un faisceau électronique primaire, qui passe ensuite dans une colonne électronique. Cette dernière est composée d'un ensemble de lentilles magnétiques qui ont pour objectif de focaliser le faisceau sur l'échantillon analysé. Plusieurs dispositifs de détection collectent différents types de particules, résultant du choc entre les électrons du faisceau primaire et ceux du matériau étudié. Dans le cadre de ces travaux de thèse, deux particules suscitent un intérêt particulier : les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés.

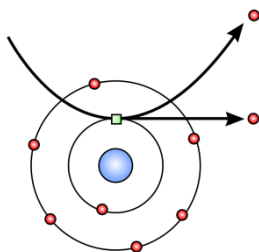


Figure 29 : schéma de la création d'un électron secondaire

Lors d'une observation, un électron du faisceau primaire peut transférer une portion de son énergie à un électron de la bande de conduction d'un atome de l'échantillon étudié. Si l'énergie transférée est suffisante, l'électron qui la reçoit est éjecté de l'atome, qui se trouve alors ionisé, comme l'illustre la *Figure 29* ci-contre. Cet atome éjecté est ainsi appelé « électron secondaire ». Ces électrons, de faible énergie, sont collectés puis envoyés vers le détecteur, qui interprète le flux d'électrons comme de faibles variations d'intensités lumineuses, créant ainsi un contraste. Avec le balayage, les variations de contraste créent

une image qui retranscrit le relief de la surface de l'échantillon. Tout comme le CLSM, cette technique est utilisée pour visualiser la topographie de la surface des couches étudiées. Le MEB produit en revanche une image sensiblement mieux résolue que le CLSM, ce qui sera utile par la suite pour déterminer la morphologie de motifs de gravure par exemple.

Au lieu de transférer de l'énergie à l'électron d'un atome de l'échantillon, l'électron incident peut également interagir de manière quasi-élastique avec cet atome, comme cela est illustré ci-contre sur la *Figure 30*. Dans ce cas, l'électron incident est réémis avec une énergie quasiment aussi importante qu'au départ, qui est alors appelé « électron rétrodiffusé ». Plus un atome est lourd, *i.e.* plus il possède de protons, plus il réémettra d'électrons. Cela peut permettre de mesurer l'homogénéité ou la composition chimique d'un échantillon par exemple. Dans le cas de cette étude, c'est la technique de diffraction de ces électrons rétrodiffusés, connue sous l'acronyme anglais *EBSD* (*Electron BackScatter Diffraction*), qui est intéressante.

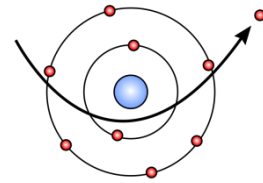


Figure 30 : schéma de la création d'un électron rétrodiffusé

Pour une analyse EBSD, l'échantillon est incliné par rapport au faisceau d'électrons primaires en direction d'un écran phosphorescent. Si le matériau étudié est cristallin, alors les électrons rétrodiffusés sont diffractés par les différents plans cristallographiques présents dans ce matériau. Dans le cas du diamant, cela servira à déterminer avec précision l'orientation cristallographique de la surface supérieure d'un film déposé.

L'ensemble de ces observations est possible dans le MEB qui possède le service microscopie du LSPM, au moyen du modèle *Gemini S360*, développé par l'entreprise *Zeiss*.

II.3.3. Observations au microscope électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET), aussi connue sous le nom de *TEM* (de l'anglais *Transmission Electron Microscopy*) est une technique de microscopie électronique, tout comme le MEB. La principale différence concerne le faisceau d'électrons primaires qui, dans ce cas-ci, traverse totalement l'échantillon. Ce dernier, appelé « lamelle » en raison de sa très faible épaisseur (une centaine de nanomètres tout au plus), doit être prépa-

ré de manière spécifique. Cette préparation, très complexe au demeurant et d'autant plus quand il s'agit de diamant, est dans la majorité des cas réalisée à l'aide d'un faisceau d'ions focalisés, appelée FIB (de l'anglais *Focused Ion Beam*).

Ces deux équipements ne sont pas disponibles au laboratoire, raison pour laquelle ces observations ont été menées en partenariat avec le Département des Sciences des Matériaux de l'Université de Cadíz (UCA, Espagne).

II.3.3.1. Faisceau ionique focalisé (FIB)

Un FIB utilise un faisceau primaire d'ions provenant d'une source liquide de métal, comme le gallium par exemple, qui est chauffée par un champ électrique. Ce faisceau est ensuite focalisé par des lentilles magnétiques sur la surface de l'échantillon massif. Dans le cas d'une préparation de lamelle MET, les étapes à suivre sont les suivantes :

- **Dépôt d'une couche protectrice** : une couche de platine est déposée sur l'échantillon aux abords de la zone qui va être usinée dans le but de pallier de potentiels dommages causés par le faisceau d'ions de gallium
- **Usinage des sillons latéraux** : le faisceau primaire est amené à très haute énergie, jusqu'à 50eV, pour arracher des atomes au matériau de manière à procéder à l'usinage des parois de la lamelle (alors encore épaisse de quelques microns)
- **Découpe et transfert de la lamelle** : l'aiguille d'un nano-manipulateur est fixée à la face supérieure de la lamelle par un dépôt de platine. Une découpe est alors effectuée pour libérer la lamelle du matériau massif. La lamelle, encore « grossièrement » usinée, est fixée à une grille de support MET
- **Amincissement de la lamelle** : sur la grille de support MET, la lamelle est alors amincie par le faisceau primaire jusqu'à obtenir une épaisseur autour de 100nm au maximum

II.3.3.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

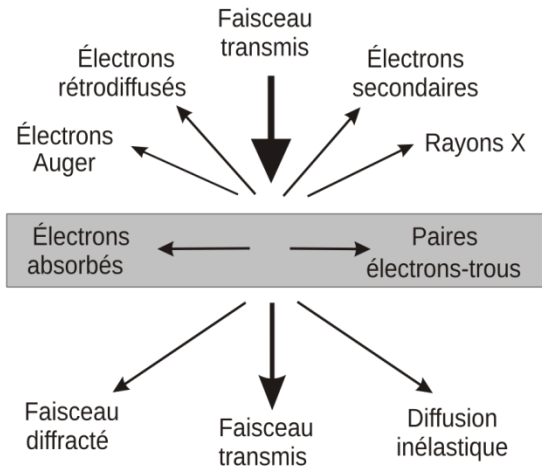


Figure 31 : Schéma des différentes interactions entre le faisceau incident et l'échantillon

Le MET est globalement constitué des mêmes sous-ensembles que le MEB, à savoir d'un canon à électron, de lentilles magnétiques ainsi que de détecteurs dont le fonctionnement a été décrit dans la section II.3.2. Le faisceau primaire passant totalement à travers l'échantillon, il devient possible, en plus de ce que propose le MEB, d'analyser les faisceaux transmis et diffractés, illustrés sur la *Figure 31*, ce qui permet l'utilisation de nouveaux modes d'imageries.

La précision d'un tel microscope atteint généralement une résolution de l'ordre du dixième de nanomètre. Les principaux modes d'imageries utilisés dans ces travaux de thèse pour observer les défauts ponctuels et étendus présents dans les lamelles de diamant sont décrits ci-après :

- **Mode « Champ Clair » (Bright Field – BF)** : l'image est formée à partir du faisceau transmis non dévié. Le nom de ce mode est dû au fait que les zones cristallines du diamant créent un contraste clair tandis que les défauts en créent un sombre.
- **Mode « Champ Sombre » (Dark Field – DF)** : l'image est cette fois formée à partir du faisceau diffracté. A l'inverse du premier mode, les zones cristallines, diffractant très peu, sont sombres tandis que les défauts, diffractant beaucoup, apparaissent très lumineux.
- **Mode « Balayage MET » (Scanning TEM – STEM)** : l'image est acquise après un balayage point par point de l'échantillon par le faisceau primaire, contrairement aux deux modes précédents, ce qui permet une plus haute résolution. Chaque point interagit avec la lamelle et génère, par conséquent, plusieurs signaux interprétés par différents détecteurs :

- **Mode « Bright Field STEM » (BF – STEM)** : l'image est acquise à partir des électrons transmis non déviés. Ce mode permet de visualiser avec une grande résolution les différences d'orientations cristallines.
- **Mode « Annular Dark Field STEM » (ADF – STEM)** : l'image est formée à partir des électrons transmis diffusés avec un angle faible. Ce mode fournit un contraste de masse, qui met en lumière les potentielles variations de densité du matériau étudié.
- **Mode « High-Angle Annular Dark Field STEM » (HAAD – STEM)** : l'image est cette fois formée par les électrons transmis avec un angle élevé. Ce dernier mode fournit un contraste en Z, donc dépendant du numéro atomique, ce qui permet de mettre en évidence les variations de compositions chimiques de l'échantillon.

II.4. Techniques de caractérisations des échantillons de diamant

Dans cette section, l'intérêt est porté sur les différents équipements disponibles dans le laboratoire pour caractériser, qualitativement ou quantitativement, les couches de diamant déposées au cours de ces travaux de thèse. Ces instruments sont le DiamondView™, la spectroscopie Raman, la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) ainsi que la mesure de résistivité électrique quatre pointes. L'idée est à nouveau de présenter le principe de fonctionnement de chacun de ces appareils dans le but d'identifier et d'évaluer les propriétés physiques qui peuvent être caractérisées.

II.4.1. DiamondView™

Cet instrument est un système d'imagerie de photoluminescence développé par l'entreprise *Diamond Trading Company* (DTC) qui permet de caractériser des monocristaux de diamant. Un échantillon est inséré dans le dispositif, dont une photographie est présentée sur la *Figure 32*, et est maintenu en position grâce à un système d'aspiration. Il est ensuite

soumis à un rayonnement ultraviolet d'une longueur d'onde inférieure à 230nm , et ce pendant une période de temps déterminée par l'opérateur.



Figure 32 : Photographies (a) de l'extérieur et (b) de l'intérieur du dispositif DiamondView™

Les photons incidents possèdent ainsi une énergie supérieure à celle de la bande interdite du diamant ce qui permet d'exciter l'ensemble des centres luminescents présents dans le diamant. Une caméra haute-définition collecte ainsi l'ensemble des photons émis par le film de diamant analysé, permettant alors d'obtenir une image de cette luminescence.

Ces données sont très importantes dans la mesure où elles permettent par exemple de localiser des zones préférentielles d'incorporation de l'azote qui peuvent être mises à profit pour déterminer le choix de la face sur laquelle effectuer la croissance dans le cas de substrats HPHT orientés (100). En effet, le procédé HPHT entraîne la formation de secteurs de croissance, comme cela est illustré sur la *Figure 33*, dans lesquelles l'azote n'est pas incorporé de la même façon. Il est ainsi possible de déterminer la face possédant le secteur de croissance le plus grand, qui est le plus propice à la croissance.

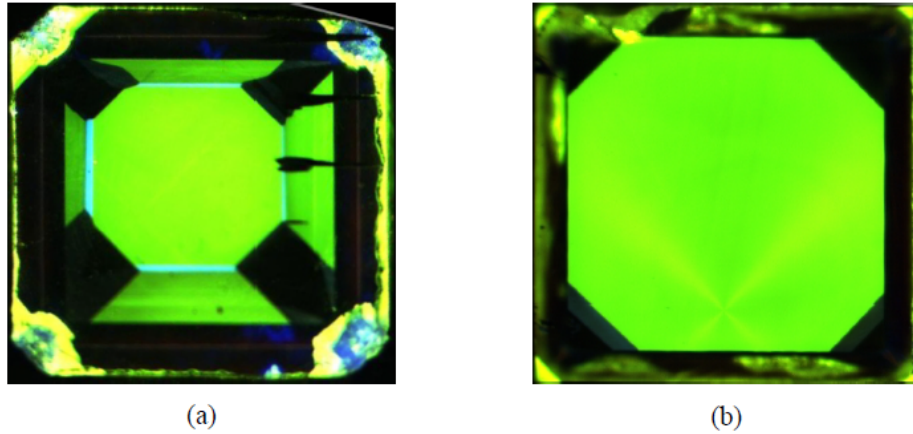


Figure 33 : Images obtenues par DiamondView™ de deux substrats HPHT différents (3x3x1,5mm³)
(a) un substrat HPHT dont l'une des faces possède plusieurs secteurs de croissance
(b) un substrat HPHT dont l'une des faces possède majoritairement un seul secteur de croissance

La seconde raison concerne la présence de défauts dans les couches de diamant analysées. En effet, les photons réémis possèdent une longueur d'onde spécifique relative à la présence d'un défaut précis. Par exemple, une coloration orange d'un échantillon de diamant est synonyme d'une présence d'azote, conduisant à la formation de centres NV émettant de la lumière à 575 et 637nm.

II.4.2. Spectroscopie Raman

II.4.2.1. Principe de fonctionnement

La spectroscopie Raman est basée sur l'interaction entre la lumière et la matière. En effet, un laser interagit avec un matériau, ce qui engendre soit une absorption, soit une diffusion de photons. Dans le cas d'une diffusion Raman, un échange d'énergie entre la molécule et le photon incident fait entrer cette dernière dans un état d'excitation vibrationnelle virtuel. Trois formes de diffusions peuvent être distinguées :

- **Diffusion Stokes** : l'échange d'énergie est non nul et l'énergie du photon diffusé est plus faible que celle du photon incident, ce qui implique un décalage de la longueur d'onde de la source lumineuse vers le rouge

- **Diffusion Anti-Stokes** : l'échange d'énergie est non nul et l'énergie du photon diffusé est plus grande que celle du photon incident, ce qui implique un décalage de la longueur d'onde de la source lumineuse vers le bleu
- **Diffusion Rayleigh** : l'échange d'énergie est nul, ce qui n'engendre aucun décalage

La diffusion Raman est dite inélastique, ce qui est le cas des deux premiers exemples cités ci-dessus, tandis que la diffusion Rayleigh est dite élastique. Un schéma, proposé sur la Figure 34, illustre ces différents échanges d'énergie.

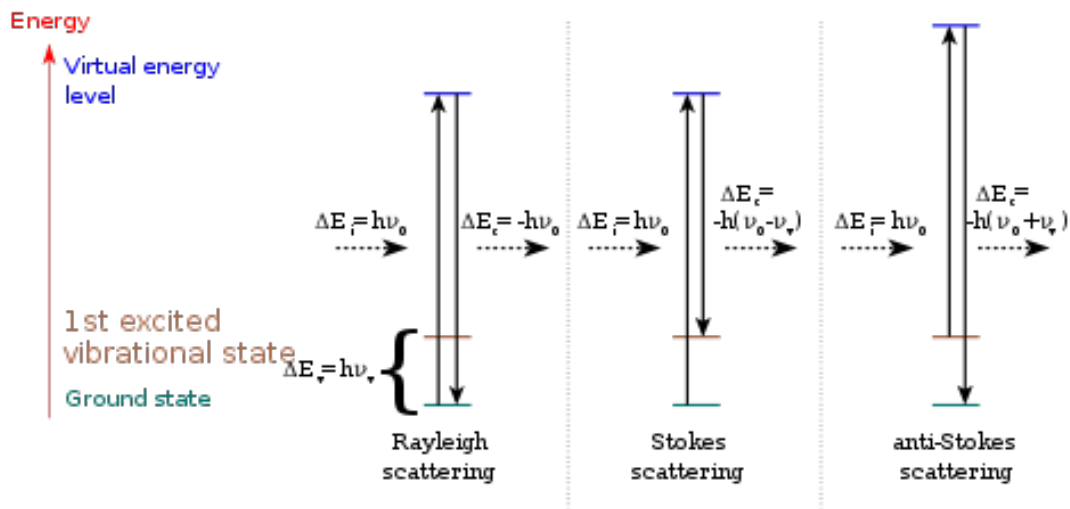


Figure 34 : Schéma décrivant les transitions vibrationnelles de chaque type de diffusion

Deux instruments sont disponibles au laboratoire, à savoir un modèle *Jobin-Yvon HR800* qui a déjà plusieurs années ainsi qu'un *LabRAM HRRevo* quant à lui beaucoup plus récent et plus performant. Ceux-ci sont tous deux équipés d'une platine motorisée asservie selon les directions \vec{x} et \vec{y} , et d'un système de fentes confocales dont l'ouverture est réglable. Un ensemble de quatre objectifs permet diverses précisions de focalisation sur l'échantillon. Les logiciels d'acquisition permettent à la fois un aperçu de la focalisation via une caméra et un affichage du spectre Raman correspondant au matériau analysé. Un filtre est appliqué afin d'annihiler l'émission Rayleigh, qui est l'émission la plus intense, dont la longueur d'onde est celle du laser, à savoir 473nm dans le cas de l'instrument le plus ancien et $355, 473, 532, 633$ ou 785nm pour le second.

II.4.2.2. Le pic diamant

Le spectre Raman d'un diamant est reconnaissable par plusieurs aspects. Tout d'abord, un pic très intense apparaît à $1332,5 \text{ cm}^{-1}$, qui est caractéristique d'une structure carbonée hybridée sp^3 . Un film d'excellente qualité, *i.e.* très pur et exempt de défauts cristallins, peut laisser apparaître le second, voire le troisième ordre de ce pic. De plus, la largeur à mi-hauteur de ce pic est d'autant plus faible que la qualité du cristal est grande [104]. Les cristaux de diamant ultra-purs synthétisés au LSPM présentent typiquement valeurs de largeur à mi-hauteur inférieures à $1,8 \text{ cm}^{-1}$ [105]. Enfin, un décalage de ce pic indique que le matériau est contraint. En effet, des mesures reportées par Bergman *et al.* montrent qu'un décalage de $1,9 \text{ cm}^{-1}$ équivaldrait à une contrainte interne de 1 GPa [106].

II.4.2.3. Spectre Raman et dopage

En dehors du pic diamant caractéristique, de nombreux autres pics ou bandes peuvent apparaître sur un spectre Raman, impliquant alors la présence de divers défauts au sein du cristal caractérisé. Les pics et bandes les plus fréquemment observées dans les spectres Raman du diamant sont répertoriés dans le *Tableau 4*.

<i>Position (cm^{-1})</i>	<i>Largeur à mi-hauteur (cm^{-1})</i>	<i>Origine</i>
1150	30 – 100	Trans-polyacétylène
1225 ; 1280	100 – 200 ; 30 – 50	Vibration B – C films fortement dopés au bore
1332,5	1,5 – 40	Premier ordre du pic diamant
1350	80 – 400	Bande D : graphite
1480	20 – 150	Trans-polyacétylène

1500	350 – 500	Bande I : carbone amorphe
1570	40 – 200	Bande G : graphite
2459	500	Deuxième ordre du pic diamant

Tableau 4 : Principaux pics et bandes observés sur le spectre Raman du diamant [107]

Un spectre Raman peut également indiquer un dopage des couches de diamant étudiées. Une bande située à 1225 cm^{-1} et un pic situé à 1280 cm^{-1} peuvent être présents dans le cas d'un fort dopage au bore [107]. Par ailleurs, lors d'une excitation laser, quand deux électrons, l'un situé dans la bande de Valence et l'autre dans la bande de conduction, possèdent un niveau d'énergie proche, ils créent une interférence, dite « résonance de Fano » ou « effet Fano », du nom de son théoricien Ugo Fano, qui se caractérise par une dissymétrie des lignes de bases situées de part et d'autre du pic diamant, accompagnée d'une distorsion de celui-ci [108-109].

II.4.2.4. Spectre Raman et luminescence

L'existence de certains pics, correspondants à des luminescences spécifiques, peut donner des informations sur le type d'impureté présent dans le diamant et l'intensité de ce pic varie en fonction de sa concentration. Les défauts les plus couramment rencontrés, correspondant à une fluorescence particulière, sont recensées dans le *Tableau 5*, ci-après.

<i>Position (nm)</i>	<i>Energie (eV)</i>	<i>Origine</i>
744,4 ; 740,9	1,673 ; 1,665	Centre GR1 : défaut ponctuel tout type de diamants irradiés par des particules de haute énergie
737,5	1,681	Centre Si – V fréquemment dans les diamants CVD
638	1,945	Centre N – V⁻ : azote – lacune tout type de diamants contenant de l'azote
575,5	2,156	Centre N – V⁰ tout type de diamants même faiblement azotés
503,4	2,462	Centre 3H diamants ayant subi une irradiation implique probablement de l'azote
503,2	2,463	Centre H3 diamants naturels ; peu probable pour HPHT et CVD implique des agrégats d'azote et des lacunes
484	2,56	Défaut impliquant le nickel diamants HPHT
435	2,88	Bande A diamants naturels ; CVD contenant des dislocations

Tableau 5 : Principaux centres luminescents observés dans les films de diamant entre 400 et 800nm

II.4.3. Mesure de résistivité électrique quatre pointes

La mesure de résistivité quatre pointes est une technique de caractérisation ayant pour objectif de déterminer la résistivité électrique des échantillons analysés. Comme cela est schématisé sur la *Figure 36*, quatre pointes métalliques, dont l'espacement, s , est très précis, sont mises en contact avec le matériau étudié. Un courant, I , est transmis entre les deux pointes situées sur les extrémités du système, générant ainsi une différence de potentiel, V , mesurée par les deux pointes situées à l'intérieur.

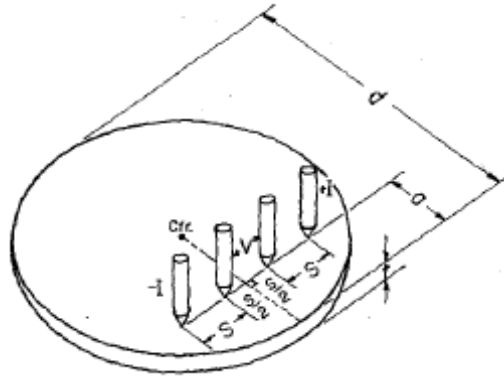


Figure 35 : Système de mesure quatre pointes positionné sur un échantillon semi-conducteur [110]

La résistivité, ρ , se calcule alors comme suit :

$$\rho = 2\pi \cdot s \cdot F \cdot \frac{V}{I}$$

Un coefficient, F , est ajouté aux grandeurs physiques mentionnées ci-dessus. Celui-ci représente le facteur de correction de la mesure de résistivité électrique, dans un système possédant quatre pointes colinéaires, et s'exprime tel que :

$$F = F_1 \cdot F_2 \cdot F_3$$

Chaque coefficient corrige un paramètre précis : F_1 tient compte de l'épaisseur de l'échantillon et de la conductivité, ou non, de sa face inférieure ; F_2 corrige la mesure en fonction des dimensions latérales de l'échantillon ; et F_3 prend en considération la position des pointes par rapport aux bords de l'échantillon [111].

- Si l'échantillon analysé est fin, *i.e.* de l'ordre de $qq. 10^2 \mu m$, alors F_1 est tel que [111] :

$$F_1 = \frac{t/s}{2 \cdot \ln(2)}$$

Où t représente l'épaisseur de l'échantillon.

Si, en revanche, celui-ci est épais, *i.e.* de l'ordre de $qq. 10^3 \mu m$ ou d'un ordre de grandeur supérieur, alors il existe deux cas de figure, chacun dépendant de la conductivité électrique de la face inférieure de l'échantillon.

Si celle-ci est conductrice, F_1 s'exprime comme suit [111] :

$$F_1 = \frac{t/s}{2 \cdot \ln\left(\frac{\cosh(t/s)}{\cosh(t/2s)}\right)}$$

Si elle ne l'est pas, F_1 est tel que [111] :

$$F_1 = \frac{t/s}{2 \cdot \ln\left(\frac{\sinh(t/s)}{\sinh(t/2s)}\right)}$$

- Pour un échantillon dont la surface supérieure est circulaire, F_2 est tel que [111] :

$$F_2 = \frac{\ln(2)}{\ln(2) + \ln\left(\frac{(d/s)^2 + 3}{(d/s)^2 - 3}\right)}$$

Où d représente le diamètre de la surface supérieure de l'échantillon.

- Lorsque l'on tient compte de la manière dont sont positionnées les pointes par rapport au bord d'un échantillon circulaire, on prend F_3 tel que [110] :

$$F_3 = \frac{1}{1 + \frac{\ln\left(\frac{(A+B-2)^2 + (C+D)^2}{(A+B-2)^2 + (C-D)^2}\right)}{2 \cdot \ln(2)}}$$

Où :

$$A = \frac{1 - \frac{a}{d}}{\left(1 - \frac{a}{d}\right)^2 + \left(\frac{s}{2d}\right)^2} ; B = \frac{1 - \frac{a}{d}}{\left(1 - \frac{a}{d}\right)^2 + \left(\frac{3s}{2d}\right)^2} ;$$

$$C = \frac{\frac{3s}{2d}}{\left(1 - \frac{a}{d}\right)^2 + \left(\frac{3s}{2d}\right)^2} ; D = \frac{\frac{s}{2d}}{\left(1 - \frac{a}{d}\right)^2 + \left(\frac{s}{2d}\right)^2}$$

Où a représente la distance séparant la droite passant par les quatre pointes du bord de l'échantillon. L'exemple d'un cas quelconque est illustré sur la *Figure 36*.

Les mesures de résistivité des diamants dopés au bore sont effectuées au laboratoire au moyen d'un système 4200-SCS de la marque *Keithley*. Celui-ci est équipé de pointes dans une configuration colinéaire, chacune étant espacée de 1mm. Ces pointes sont placées directement sur la surface de l'échantillon étudié. A partir de la résistivité évaluée, la concentration de bore peut être empiriquement estimée, en prenant pour bases les résultats ayant fait l'objet de communications scientifiques [63], comme présenté sur la *Figure 37*.

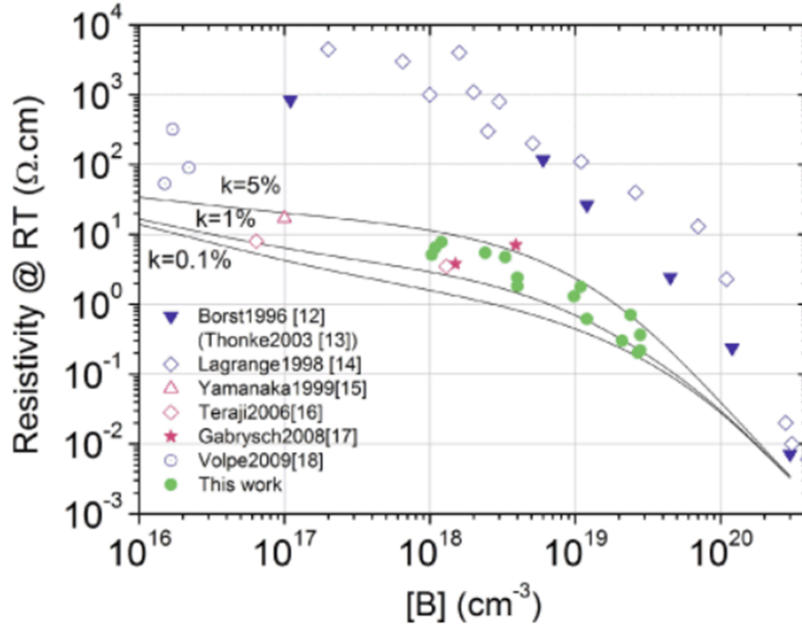


Figure 36 : Evolution de la résistivité électrique des films de diamant en fonction de leur concentration en bore
Les travaux de plusieurs équipes ont été répertoriés pour générer ce graphique [63]

II.5. Modèle géométrique

Pour rappel, comme cela a été abordé dans le *Chapitre I*, les paramètres de croissance définissant la morphologie d'un cristal au cours du temps sont exprimés comme suit :

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

Les chercheurs du LSPM, dans l'objectif de prédire la forme du monocristal après un temps de dépôt, fini ou infini, pour une combinaison de paramètres de croissance α, β et γ et une orientation de substrat donnés, ont mis au point un modèle géométrique 3D. Si le temps de croissance tend vers l'infini, cette forme est appelée « forme d'état stationnaire », et est uniquement constituée des faces cristallines possédant la vitesse de croissance la plus faible. Si, en revanche, le temps de croissance est fini, quatre familles de plans cristallins peuvent être présentes, chacune possédant une aire d'autant plus grande que sa vitesse de croissance est faible. Pour quantifier ces paramètres de croissance, la référence est toujours la vitesse des plans $\{100\}$, grandeur physique faisant office de numérateur commun dans le calcul de chaque paramètre de croissance.

Pour que cette étude soit plus aisément visualisable, il est intéressant de la présenter en trois étapes. La première et la seconde décriront l'évolution de la morphologie d'un diamant, respectivement en fonction des combinaisons de faces cristallines $\{100\}\{111\}\{110\}$ et $\{100\}\{111\}\{113\}$; et la dernière en fonction du système complet $\{100\}\{111\}\{110\}\{113\}$. Ce découpage permettra donc d'observer respectivement l'évolution du cristal en fonction des systèmes de paramètres de croissance (α, β) , (α, γ) et (α, β, γ) .

Avant de présenter le diagramme décrivant les domaines d'existences des différentes faces cristalline en fonction des paramètres α, β et γ , il est nécessaire d'introduire les quinze combinaisons de facettes qu'il est théoriquement possible de voir coexister lorsque le temps de dépôt choisi est fini. Un code couleur précis, détaillé sur la *Figure 38*, permet de visualiser toutes les familles de plans cristallins.

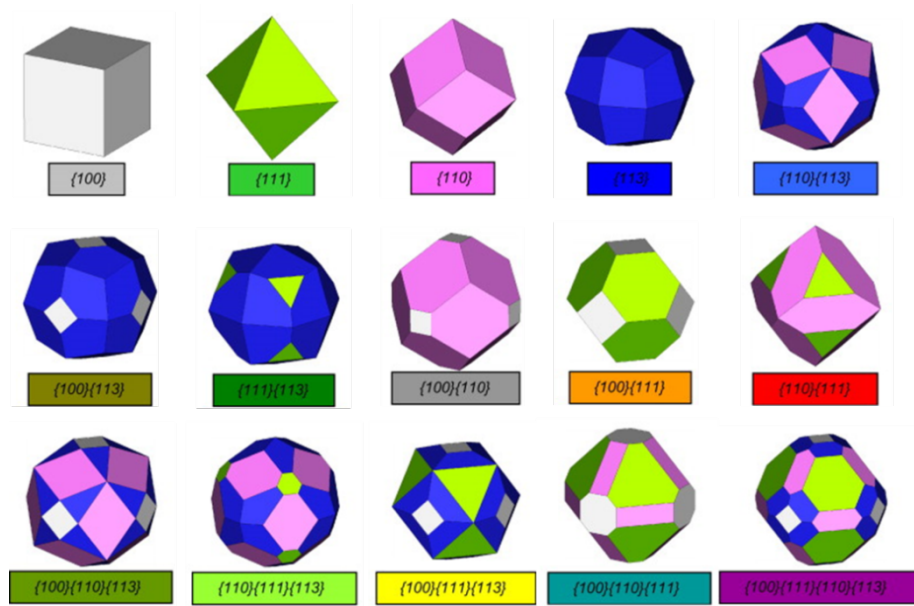


Figure 37 : Quinze combinaisons possibles de morphologies, issues de la coexistence des différentes familles de plans cristallins [48]

II.5.1. Le système (α, β)

Dans un premier temps, le paramètre γ est considéré constant afin de mettre en avant l'évolution de la morphologie des cristaux en fonction du système de paramètres α et β , comme cela est illustré sur la *Figure 39*. Cela revient à balayer l'ensemble des sept combinaisons possibles, composées à partir des faces cristallines $\{100\}\{111\}\{110\}$.

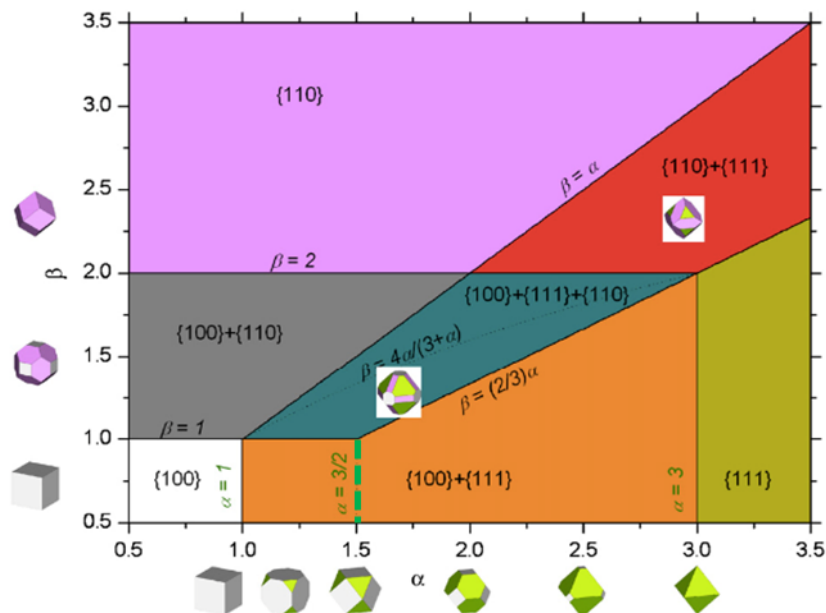


Figure 38 : Diagramme de la morphologie des cristaux formés à partir des faces cristallines $\{100\}\{111\}\{110\}$

Lorsque le paramètre α croît, c'est-à-dire lorsque la vitesse de déplacement des plans $\{111\}$ diminue, il altère la forme du cristal en la faisant progressivement passer d'un cube à un octaèdre. C'est ici très clairement le cas lorsque le paramètre β est faible, ce qui ne vient pas contredire, mais bien compléter la théorie émise par Spitsyn [46]. En revanche, lorsque le paramètre α est faible, l'augmentation du paramètre β (c'est-à-dire la diminution de la vitesse des faces $\{110\}$) transpose la forme du cristal cubique en un dodécaèdre. Différentes zones de coexistence de faces cristallographiques sont délimitées par des frontières topologiques dont les fonctions sont indiquées sur le diagramme. La ligne tracée en pointillés verts dans le domaine de coexistence des faces $\{111\}$ et $\{110\}$ indique la valeur du paramètre α pour laquelle celles-ci sont parfaitement réparties sur le cristal. Si cette relation devient une inégalité, une famille sera alors prédominante.

II.5.2. Le système (α, γ)

Ensuite, c'est au tour du paramètre β d'être considéré comme étant constant afin de mettre en avant l'évolution de la morphologie des cristaux en fonction des paramètres α et γ (Figure 40). Cette fois, seront représentées les sept combinaisons qu'il est possible de rencontrer avec les faces cristallines $\{100\}\{111\}\{113\}$.

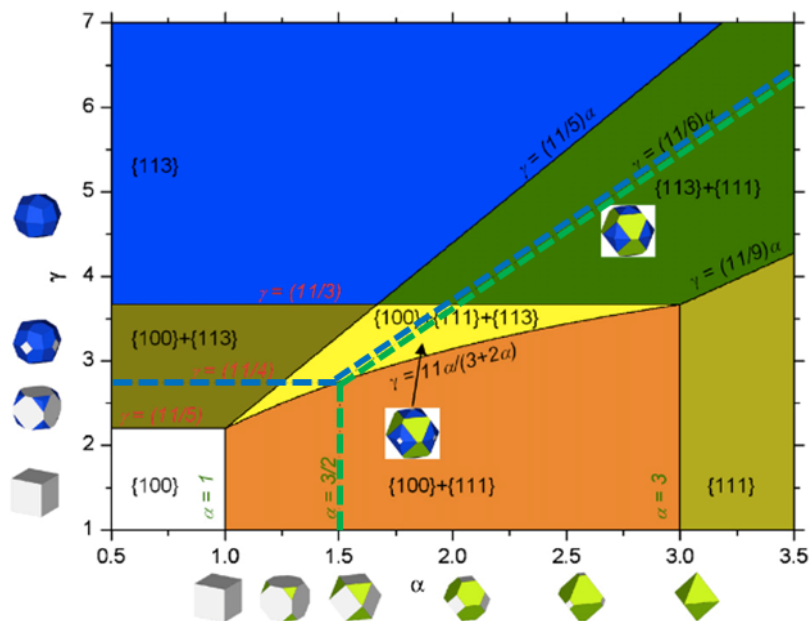


Figure 39 : Diagramme de la morphologie des cristaux formés à partir des faces cristallines $\{100\}\{111\}\{113\}$ [48]

De la même manière que pour le système précédent, le modèle de Spitsyn [46] est respecté pour une faible valeur du paramètre γ . Lorsque le paramètre α est petit, et que le paramètre γ augmente (la vitesse de déplacement des faces $\{113\}$ décroît), la morphologie prédite passe du cube au trapézoèdre dodécagonal (polyèdre à 24 faces). Les fonctions des paramètres α et γ représentées sur le diagramme définissent de nouveau les domaines d'existence simultanée de plusieurs faces cristallines. Les lignes tracées en pointillés sont les nouvelles fonction-seuils définissant la prédominance des facettes $\{111\}$ et $\{113\}$.

II.5.3. Le système complet (α, β, γ)

Il est maintenant temps de lier l'ensemble des deux modèles précédents, auquel s'ajoute naturellement le dernier système (β, γ). Ici sont représentées la totalité des quinze combinaisons illustrées sur la Figure 38. Cependant, il est impossible de tracer le diagramme complet, qui possède trois dimensions, donc seule une vue de coupe dans le plan (β, γ) apparaît. De cette manière, la visualisation proposée gagne en clarté. La coupe qui est illustrée sur la Figure 41 est effectuée pour une valeur classiquement obtenue dans la croissance de diamants orientés (100), à savoir $\alpha = 2,2$; α étant ainsi la troisième dimension.

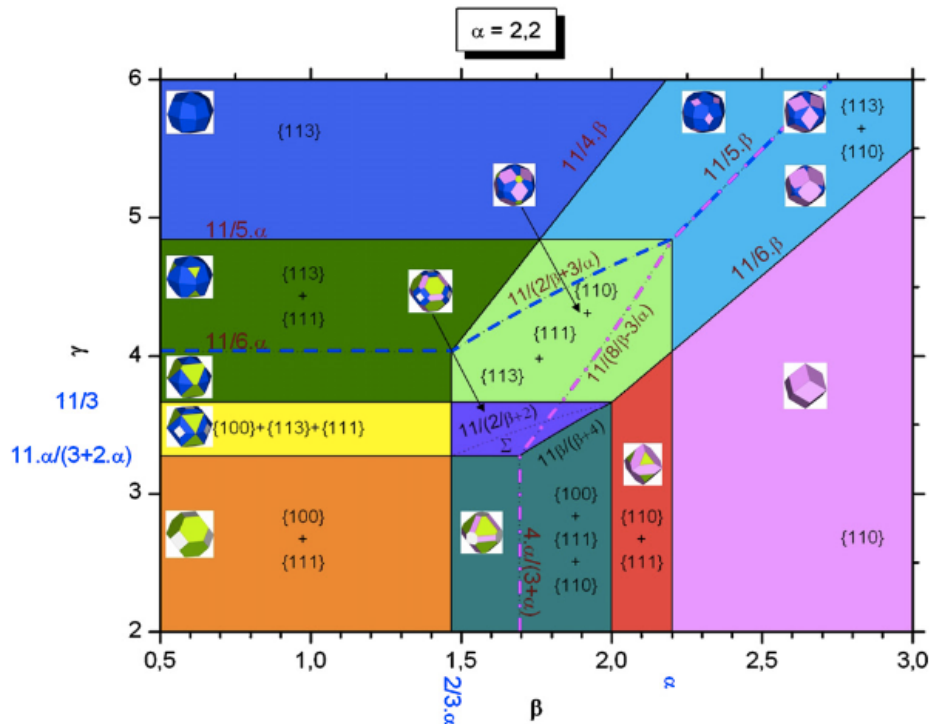
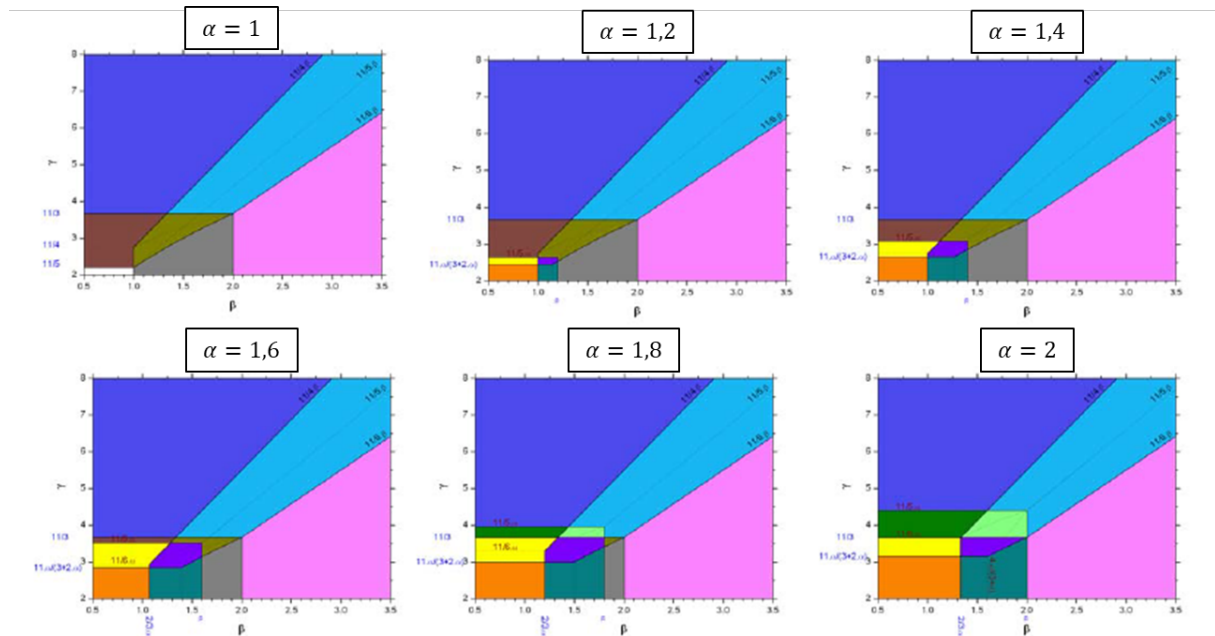


Figure 40 : Diagramme complet de la morphologie des cristaux en fonction des paramètres α , β et γ

L'immense majorité des expériences de croissance du diamant par procédé CVD conduisent à de faibles valeurs de β et γ , impliquant alors essentiellement la présence simultanée des faces $\{100\}$ et $\{111\}$ (zone de couleur orange sur la *Figure 41*).

Deux lignes discontinues sont alors observables, définissant les frontières topologiques du cristal en croissance. La première est la ligne en pointillés bleus qui délimite la partie inférieure de la zone de prédominance des faces $\{113\}$. La rose définit quant à elle, la partie supérieure du domaine de prédominance des faces cristallines $\{110\}$. Enfin, toute la zone située entre ces deux lignes représente le domaine de dominance des faces $\{111\}$, ou de celle des faces $\{100\}$. Toutes ces délimitations d'espaces, ainsi que les zones de coexistence simultanée de facettes différentes, évoluent évidemment en fonction de la valeur du paramètre de croissance α .

La *Figure 42* illustre le « mouvement » de ces domaines sous l'impulsion de la variation du paramètre α , sans toutefois avoir pour vocation l'observation de détails, comme cela était le cas sur la figure précédente.



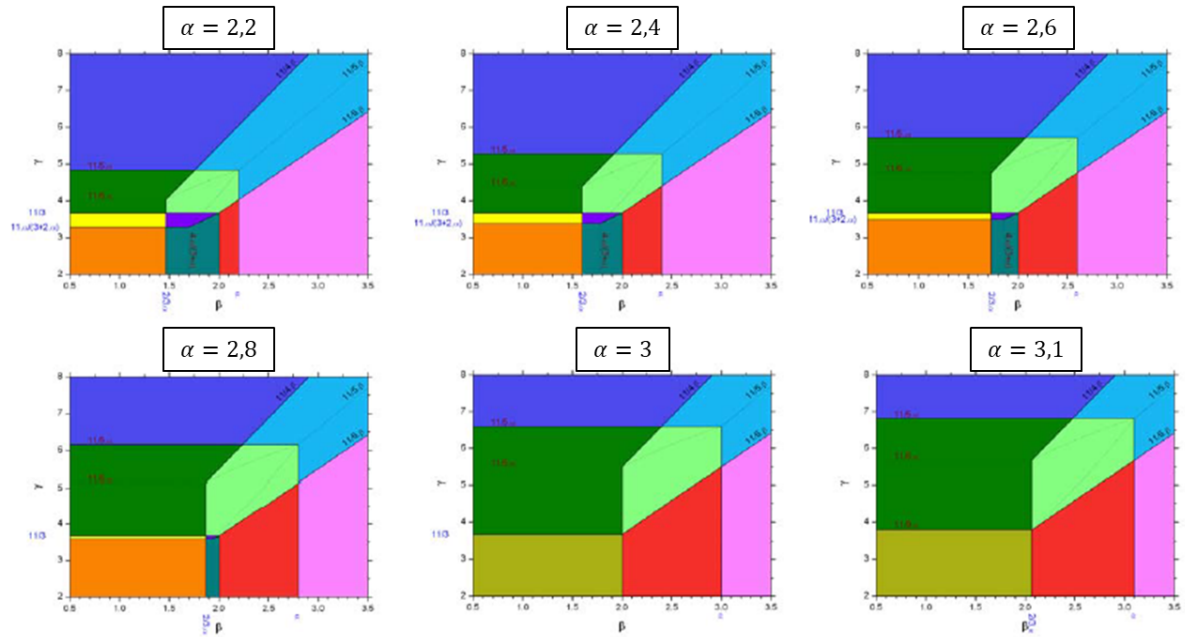


Figure 41 : Évolution des domaines de coexistence des différentes facettes en fonction du paramètre de croissance α

Pour une meilleure représentation de cette évolution, il faut imaginer que l'image se situant à gauche de celle que l'on regarde est en réalité un cran derrière (avec en général un pas $\alpha = 0,2$ d'une icône à l'autre). Si l'image que l'on regarde se situe sur la colonne de gauche, alors l'image se trouvant un cran derrière est celle qui se trouve juste au-dessus dans la colonne de droite.

Au cours de ces travaux de thèse, le dépôt de couches de diamant monocristallin dopé au bore a été effectué sur le réacteur *BJS150* disponible au laboratoire, et présenté précédemment dans ce chapitre.

Ensuite, dans l'objectif d'observer et de caractériser ces films de diamant, de nombreux équipements ont été utilisés et décrits. Les instruments d'observation comprennent les différents types de microscopie, à savoir le CLSM, le MEB, disponibles au laboratoire, et la

combinaison FIB – MET, dont l'utilisation a nécessité une collaboration avec l'Université de Cadíz, en Espagne. Les moyens de caractérisation sont quant à eux le DiamondView™, la spectroscopie Raman, la méthode de mesure quatre pointes, disponibles au laboratoire, ainsi que le SIMS, dont l'utilisation a été rendue possible par le laboratoire GEMaC à l'Université Versailles – Saint-Quentin-en-Yvelines.

Enfin, pour prédire la morphologie des cristaux déposés, il a été nécessaire d'utiliser le modèle géométrique développé par les équipes du laboratoire. Ce modèle est notamment indispensable dans le *Chapitre III*, qui concerne l'étude de l'élargissement de monocristaux de diamant fortement dopés au bore et orientés (113).

CHAPITRE III

STRATEGIES DE CROISSANCE POUR
ELARGIR DES MONOCRISTAUX DE
DIAMANT ORIENTES (113) FORTEMENT
DOPES AU BORE

Le développement de composants électroniques élémentaires tout-diamant, comme évoqué dans le *Chapitre I*, demeure aujourd’hui contraint par plusieurs facteurs, dont notamment la géométrie des substrats disponibles. Ces derniers possèdent effectivement des surfaces fonctionnelles de dimensions trop réduites, ce qui est d’autant plus vrai concernant les échantillons orientés (113), eux-mêmes issus d’échantillons orientés (100). Dans l’objectif, non pas de s’affranchir définitivement de cet obstacle mais, tout du moins, d’en atténuer la hauteur, ce chapitre est dédié à l’étude de l’élargissement de monocristaux de diamants fortement dopés au bore et orientés dans la direction $\langle 113 \rangle$, pouvant servir de substrats conducteurs pour le développement de composants bipolaires verticaux.

Pour accroître la surface supérieure d’un diamant (113) fortement dopée p , deux approches étaient envisageables : élargir une couche de diamant intrinsèque, *i.e.* pure ou non-intentionnellement dopée, puis déposer une couche fortement dopée sur celle-ci ; ou alors directement élargir une couche de diamant fortement dopée. La plus intéressante des deux voies possibles est évidemment la seconde dans la mesure où elle permet l’exemption d’une étape de fabrication, rendant le procédé global à la fois moins chronophage et moins coûteux que dans la première éventualité. C’est par conséquent cette option qui a été privilégiée, malgré le fait qu’elle apparaisse ambitieuse.

Cette étude s’articule en premier lieu autour d’une partie théorique dont l’objectif est de déterminer les combinaisons de paramètres de croissance propices à l’élargissement des films de diamant sur l’orientation spécifique (113), puis, dans un second temps, autour d’une partie expérimentale durant laquelle quatre échantillons ont été réalisés. Elle se prolonge ensuite avec une confrontation entre les prédictions du modèle et les résultats obtenus par l’expérience, et, se clôt enfin sur une série de caractérisations statuant sur la capacité de ces couches à convenir au développement de composants verticaux PIN pour l’électronique de puissance.

III.1. Utilisation du modèle géométrique

Les substrats orientés (113) n'étant pas disponibles dans le commerce, comme expliqué dans le *Chapitre I*, il serait relativement optimiste d'envisager un élargissement des couches de diamant en menant une campagne d'essais couvrant un large éventail de conditions de croissance. Cette réalité impose de définir, en amont de la phase expérimentale, une ou plusieurs combinaisons de conditions de croissance conduisant à un élargissement des films de diamant.

C'est dans cet objectif qu'est utilisé le modèle géométrique développé au LSPM, dont le principe de fonctionnement a déjà été détaillé dans le *Chapitre II*. Cette section est ainsi consacrée à l'emploi de l'algorithme en tant qu'outil prédictif. Seront alors mises en lumière, à la fois, les modifications apportées à ce modèle pour l'adapter à l'objectif de ce travail, et les prédictions recueillies pour circonscrire l'ensemble des systèmes de paramètres de croissance permettant l'accroissement de la surface supérieure des échantillons.

III.1.1. Modifications apportées au modèle géométrique d'origine

Comme détaillé dans le *Chapitre II*, l'algorithme est capable d'élaborer un modèle tridimensionnel décrivant la morphologie d'un cristal à partir de plusieurs données d'entrée, à savoir le temps de dépôt, les paramètres de croissances α , β et γ , ainsi que des éléments concernant l'orientation et la géométrie du substrat. Dans cette configuration, le modèle demeure encore inadapté aux exigences qu'impose cette étude et nécessite donc quelques légers développements.

La première d'entre elles, et non des moindres, porte sur le calcul de l'aire de la surface fonctionnelle des films de diamant. Il est tout à fait trivial de réussir un tel calcul pourvu que la nature du polygone, définie par son nombre de côtés, soit connue. Or, dans ce cas précis les substrats de départ sont circulaires, et cette caractéristique évolue lorsque les différentes faces cristallines se forment, allant du triangle au polygone à plus de trente côtés.

Cette situation impose l'élaboration d'une fonction permettant de généraliser le calcul d'aire à un polygone quelconque.

Du point de vue strictement mathématique, ce problème a, heureusement, déjà été résolu par Braden en 1986 [112] qui a explicité une formule, appelée *The Surveyor's Area Formula*, dont l'équation est présentée ci-dessous :

$$\mathcal{A} = \frac{1}{2} \left\{ \begin{vmatrix} x_0 & x_1 \\ y_0 & y_1 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} x_1 & x_2 \\ y_1 & y_2 \end{vmatrix} + \dots + \begin{vmatrix} x_{n-2} & x_{n-1} \\ y_{n-2} & y_{n-1} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} x_{n-1} & x_0 \\ y_{n-1} & y_0 \end{vmatrix} \right\}$$

Où \mathcal{A} représente l'aire du polygone, et les (x_i, y_i) représentent les coordonnées cartésiennes relatives à chaque sommet, sachant que ces sommets sont numérotés dans le sens antihoraire du périmètre dudit polygone.

Du point de vue algorithmique, la fonction mise au point repose schématiquement sur plusieurs étapes successives présentées ci-dessous :

- La recherche tous les sommets, apparaissant dans un ordre aléatoire ;
- La récupération de leurs coordonnées cartésiennes (x_i, y_i) ;
- Le calcul de leurs coordonnées polaires (ρ, θ) ;
- Le tri, basé sur la valeur de l'angle θ , pour classer les sommets comme il convient ;
- La seconde récupération de leurs coordonnées cartésiennes (x_i, y_i) ;
- L'application de la formule de Braden, pour déterminer l'aire de la surface supérieure.

Ainsi, à partir de ce calcul, il est possible, au lieu de retourner un modèle 3D de la morphologie finale de la couche de diamant, d'obtenir l'évolution de l'aire de la surface fonctionnelle, correspondant à une combinaison de paramètres de croissance, et cela, en fonction du temps de dépôt. Il suffit alors de faire varier les paramètres de croissance en entrée du modèle, en fixant une valeur du temps de dépôt, et d'observer la manière dont évoluent les surfaces supérieures du cristal. De cette manière, il devient possible de comparer directement les résultats obtenus lorsque sont utilisés différents systèmes de paramètres, et ainsi de sélectionner ceux qui sont le plus favorables à l'élargissement des surfaces fonctionnelles des échantillons de diamant.

III.1.2. Prédications du modèle géométrique

L'algorithme étant désormais modifié, il devient possible de déterminer un ensemble de combinaisons de paramètres de croissance répondant à la problématique posée. Néanmoins, de manière à limiter les temps de calcul, il est important de restreindre la plage de paramètres d'entrée pour ne pas s'en remettre uniquement à une logique combinatoire.

III.1.2.1. Conditions de simplification du calcul numérique

La difficulté de cette étape est de réduire le nombre de combinaisons de paramètres possibles, sans pour autant laisser échapper aux calculs un système qui pourrait être solution du problème. Pour cela, plusieurs conditions importantes sont prises en ligne de compte, sachant que celles-ci découlent à la fois de la théorie faisant consensus et d'expérimentations ayant déjà fait l'objet de publications scientifiques [48, 113].

Condition sur le rapport des vitesses de croissance

Tout d'abord, comme expliqué dans la *Chapitre I*, si l'objectif est d'élargir une surface orientée (113), alors la vitesse de croissance des faces {113} doit être plus faible que celle des faces {111} et {110}, étant donné que les faces qui subsistent sont celles qui se développent le moins rapidement [39, 48]. La vitesse de croissance des faces {100} est quant à elle ignorée dans la mesure où elle apparaît en tant que numérateur dans la définition de chaque paramètre de croissance α , β et γ . Conséquemment, sa valeur numérique n'impacte aucunement la relation de proportion qu'il existe entre les paramètres de croissance. La première condition *sine qua non* à remplir est ainsi définie comme suit :

$$V_{\{113\}} < V_{\{111\}} \quad ; \quad V_{\{113\}} < V_{\{110\}}$$

Condition sur l'existence des faces {113}

Une seconde condition peut être ajoutée à la première, relative au domaine d'existence des faces orientées {113} [48]. Comme présenté précédemment sur la *Figure 41* (cf. *Chapitre I*), un domaine d'existence de faces cristallographiques circonscrit l'ensemble de toutes les associations de paramètres de croissance qui favorisent le développement et la stabilisation d'une ou plusieurs familles de plans cristallins. Les limites théoriques de ces espaces sont définies par des relations mathématiques dépendant exclusivement desdits paramètres de croissance.

Dans le cas présent, c'est évidemment le domaine d'existence des faces {113} seules, *i.e.* non combinées à une autre famille de plans, qu'il est important de considérer. La condition minimale empêchant une combinaison de ces faces avec les faces {111} est définie par la relation mathématique suivante : $\gamma = 11/5 \cdot \alpha$. Et enfin celle qui exclut une combinaison de faces {113} et {110} est la suivante : $\gamma = 11/4 \cdot \beta$. Ainsi, pour assurer la seule expansion des faces orientées (113), la seconde condition, double, qu'il est nécessaire de respecter est définie comme suit :

$$\gamma \geq 11/5 \cdot \alpha ; \gamma \geq 11/4 \cdot \beta$$

III.1.2.2. Influence des paramètres de croissance sur la surface supérieure

En ajoutant ces deux conditions aux modifications directement effectuées sur l'algorithme, il devient possible d'obtenir des prédictions du modèle géométrique, et ce, de manière efficace. Dans un souci de clarté, il convient d'analyser l'influence de chaque paramètre de croissance, successivement, sur l'évolution de l'aire de la surface fonctionnelle des couches de diamant. Pour cela, le paramètre étudié est utilisé comme variable tandis que les autres sont fixés à des valeurs proportionnelles à celles d'une étude menée au LSPM au sujet de la croissance de cristaux orientés (113) [45]. Ainsi, les paramètres α , β et γ prendront, lorsqu'ils seront invariables, les valeurs suivantes :

$$\alpha = 1,5 ; \beta = 0,8 ; \gamma = 3$$

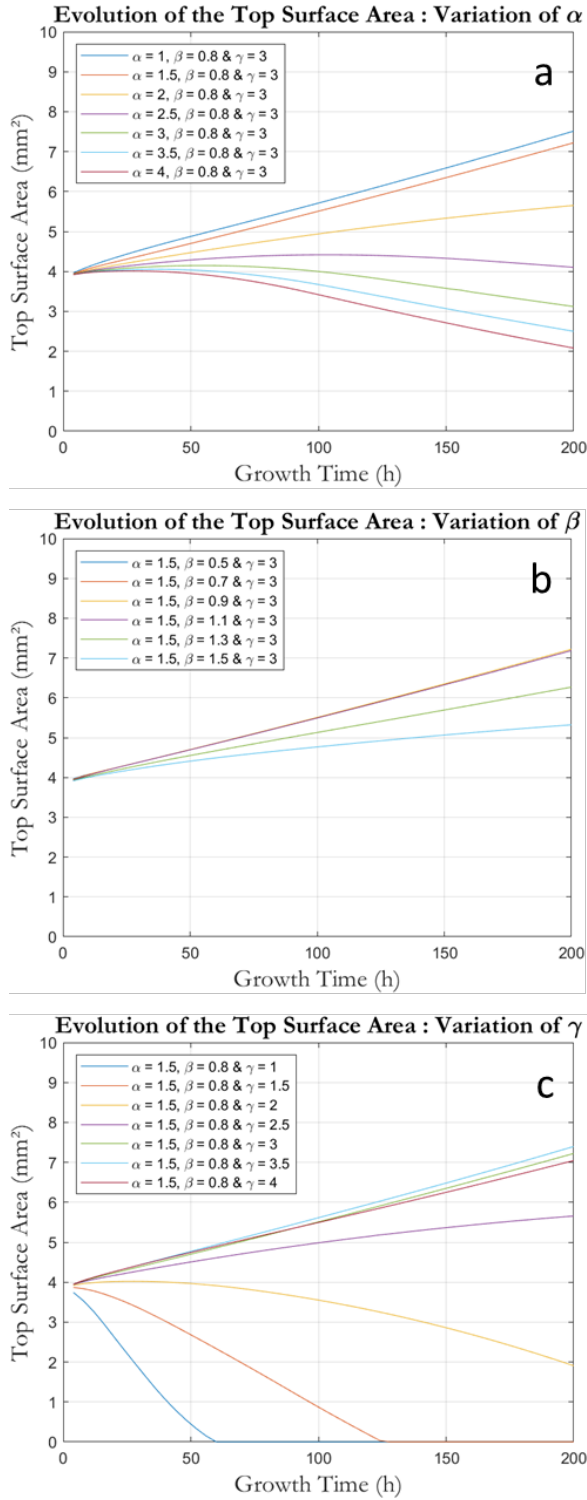


Figure 42 : Courbes décrivant l'évolution de l'aire de la surface supérieure au cours du temps, en fonction des paramètres de croissance (a) α , (b) β , et (c) γ

La Figure 43 représente l'évolution théorique de l'aire de la surface fonctionnelle des films de diamant au cours du temps de dépôt, en fonction de la variation des paramètres α sur la Figure 43a, β sur la Figure 43b et γ sur la Figure 43c. Il est à noter que les pas d'incrémentations des différentes variables ont été choisis dans l'idée de générer un meilleur contraste entre les courbes supérieures et inférieures, améliorant ainsi, de manière significative, l'intelligibilité des résultats obtenus.

Le premier élément qui peut être établi à la faveur des résultats présentés concerne le paramètre β , qui n'a, selon toute vraisemblance, qu'une très légère influence sur la surface supérieure des échantillons de diamant. Quelle que soit sa valeur, pourvue qu'elle demeure en-dessous de 1,5, l'aire de des faces {113} augmente. De plus, tant que celle-ci reste sous le seuil de 1,1, la variable β n'impacte aucunement le développement des facettes {113}, puisque toutes les courbes de la Figure 43b sont confondues.

En revanche, il en est tout autrement pour les paramètres α et γ . Pour une valeur standard et fixée de γ , une augmentation de la valeur du paramètre α mène fatalement à une diminution progressive de la surface des plans {113} tout au long de la phase de dépôt, comme illustré sur la *Figure 43a*. A l'inverse, une augmentation de la valeur du paramètre γ , pour une valeur de α établie, permet un accroissement conséquent de la face supérieure des couches de diamant déposées, comme cela est représenté sur la *Figure 43c*. De manière générale, comme évoqué précédemment, le cas devient favorable à partir de l'instant où le ratio γ/α est, si ce n'est supérieur, à minima proche de 11/5.

Les résultats obtenus démontrent clairement que les systèmes de paramètres de croissance optimaux, *i.e.* pour lesquels les dimensions de la surface supérieure sont les plus avantageuses, doivent remplir la condition suivante :

$$\boxed{\alpha < 1,5 \ ; \ \beta < 1,3 \ ; \ \gamma > 3}$$

III.2. Phase expérimentale

L'étude expérimentale est dorénavant cadrée par l'identification des paramètres de croissance définis dans la partie précédente. La prochaine étape consiste à déterminer les conditions de croissance, données applicables en entrée du réacteur, permettant d'approcher, autant que faire se peut, ces valeurs théoriques. Le choix de ces données d'entrée est conditionné par la méta-analyse de différents travaux menés précédemment au LSPM qui portaient sur l'impact des conditions de croissance réelles sur les paramètres α , β et γ .

Ensuite, ces conditions seront éprouvées sur des substrats possédant les orientations $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ et $\langle 113 \rangle$ afin de d'évaluer les vitesses de croissance de chaque famille de plans cristallins et de remonter ainsi aux paramètres α , β et γ réellement obtenus. Ils seront alors comparés aux valeurs initialement prévues.

Finalement, plusieurs couches de diamant orientées (113) seront synthétisées, avec des temps de dépôt conséquents, dans l'objectif d'obtenir un élargissement significatif de leurs surfaces fonctionnelles et de valider les paramètres de croissance précédemment obtenus.

III.2.1. Identification des conditions de croissance

Le réacteur MWPACVD ne peut recevoir en entrée que des conditions réelles, telles qu'une pression, une puissance micro-onde, une composition de la phase gazeuse, un temps de dépôt ou encore une température du substrat. Il est évidemment impossible de saisir directement la valeur des paramètres α , β et γ , ce qui conduit inéluctablement au compromis. En effet, il est crucial de garder à l'esprit que les conditions de croissance ont, bien souvent, des effets simultanés sur les vitesses de plusieurs faces cristallographiques, semblant parfois aller contre les intérêts de cette étude. La stratégie générale est ainsi de choisir des conditions de croissance dont les effets cumulés semblent conduire au plus proche du système de paramètres défini dans la section précédente.

Concentration de méthane

Des travaux menés au laboratoire [49] ont porté sur l'étude de l'influence de la concentration de méthane (CH_4) sur les paramètres α , β et γ (cf *Figure 11* dans le *Chapitre I*). Ceux-ci ont démontré qu'une augmentation de la teneur en méthane, allant de 4 à environ 7%, avait pour conséquence un léger accroissement des paramètres α et β , accompagné d'une hausse conséquente du paramètre γ . Il est donc avantageux d'utiliser un taux relativement élevé de méthane dans la phase gazeuse, même si cela a pour effet d'accroître faiblement la valeur du paramètre α .

Concentration de bore

La concentration de bore dans la phase gazeuse est mesurée avec le ratio $(B/C)_{gaz}$ qui est défini par le quotient de la concentration de bore par celle de méthane. Des travaux, également menés au LSPM [114], indiquent qu'une hausse de ce ratio, passant de 100 à 5000ppm, engendre une augmentation significative du paramètre γ , mais n'a qu'un impact négligeable sur les deux autres. Il est ainsi très pertinent d'avoir un ratio $(B/C)_{gaz}$ important durant la phase de dépôt, ce qui est particulièrement favorable compte tenu de la volonté de déposer un film de diamant fortement dopé au bore.

Utilisation de dioxygène

Coupler une forte concentration de méthane à une forte concentration de bore dans la phase gazeuse génère des conditions extrêmement délétères pour le plasma, en favorisant la formation de suies [64]. Ainsi, dans l'ambition de limiter l'apparition de ce phénomène et de permettre au réacteur de fonctionner le plus longtemps possible, une quantité très faible de dioxygène a été ajoutée à la phase gazeuse (de l'ordre de 0,25%). L'ajout de ce composé a également été montré comme très bénéfique pour ce qui est de limiter l'apparition transitoire de faces {110} qui peuvent conduire à la rupture du cristal au-delà d'une centaine de micromètres d'épaisseur [114].

Température du substrat

La première des études citées dans cette section fait également état de l'impact de la température du substrat sur les paramètres α , β et γ . La température, en transitant de 750 à 850°C, génère une diminution proportionnelle de tous les paramètres de croissance. En revanche, lorsqu'elle atteint plus de 900°C, elle fait chuter la valeur du paramètre γ plus vite que celle des deux autres paramètres. Il est donc essentiel de maintenir le dépôt à une température comprise entre 800 et 850°C [49].

Couple pression – puissance micro-onde

Il est désormais communément admis qu'un couple pression – puissance micro-onde élevé favorise, d'une part, la qualité du réseau cristallin des couches de diamant obtenues, et d'autre part, la vitesse de croissance [17, 115]. Les échantillons synthétisés ayant pour vocation à être utilisés en tant que substrats conducteurs pour le développement de composants verticaux dans le domaine de l'électronique de puissance, il est primordial de privilégier des conditions dans lesquels ce couple de données d'entrée sera aussi important que possible, de manière à limiter la durée des dépôts.

Ainsi, après analyse des différents résultats déjà obtenus lors de l'étude des paramètres de croissance, les conditions de synthèse sélectionnées sont les suivantes :

- Concentration de méthane : $\%CH_4 = 6\%$
- Concentration de bore : $(B/C)_{gaz} = 5000ppm$
- Concentration de dioxygène : $\%O_2 = 0,25\%$
- Température du substrat : $T = 850^\circ C$
- Couple pression – puissance micro-onde : $p = 200mbar - P_{MW} = 3000W$

Il est toutefois très important de noter que les données présentées dans cette section sont issues d'études scientifiques menées dans des contextes expérimentaux variés. En effet, certains travaux se basent sur des dépôts effectués dans des réacteurs métalliques, d'autres dans des réacteurs de type bell-jar, certains comprenant du bore dans la phase gazeuse, et d'autres non. Ainsi, toutes ces données semblent, intuitivement, ne pas pouvoir être comparées les unes aux autres. Néanmoins, même si la valeur numérique associée aux paramètres α , β et γ peut différer d'une expérimentation à une autre, l'influence d'une condition de croissance sur ces paramètres est susceptible de suivre la même tendance. Ce dernier postulat, qui peut être critiquable, constitue l'hypothèse la plus forte de ce travail.

Ces conditions ont été comparées à celles utilisées dans un des premiers travaux concernant le dépôt de couches de diamant orientées (113) et dopées au bore [60] et, bien qu'adaptées à la problématique de l'élargissement à travers une modification de plusieurs conditions de croissance, les paramètres d'entrée du procédé utilisés dans ces travaux restent pour le moins comparables à ceux qui viennent d'être définis ($\%CH_4 = 5\%$; $(B/C)_{gaz} = 6000ppm$; $\%O_2 = 0,25\%$; $T = 1050^\circ C$; $p = 140 - 180mbar - P_{MW} = 2800W$).

III.2.2. Détermination des paramètres de croissance expérimentaux

De manière à valider les conditions de croissances définies dans le paragraphe précédent, et donc l'hypothèse formulée ci-dessus par la même occasion, une série d'expériences a été réalisée. Plus précisément, quatre croissances de films de diamant ont été réalisées, chacune sur un substrat possédant une orientation spécifique. L'intérêt est alors de déterminer la vitesse de croissance de chaque famille de plans cristallins dans le but de calculer les paramètres de croissance réels. Ceux-ci seront enfin comparés aux prédictions du modèle

géométrique afin de statuer sur leur capacité à être exploités dans la suite de cette étude ou non.

Les quatre substrats utilisés pour ces expériences, sont obtenus par procédé HPHT et possèdent respectivement les orientations $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ et $\langle 113 \rangle$. Sur chacun d'eux est effectué un dépôt d'exactly cinq heures, réalisé dans les strictes conditions de croissance déterminées dans la section précédente. Il est à noter que la forme et les épaisseurs de chacun de ces substrats sont différentes mais l'objectif n'étant que de déterminer la vitesse de croissance de la face supérieure, ces différences ne représentent pas un obstacle.

L'épaisseur de diamant synthétisée sur chaque substrat est mesurée, puis divisée par les cinq heures qu'a duré le dépôt afin d'obtenir les vitesses de croissance relatives à chaque orientation cristallographique. Ces vitesses sont ensuite utilisées pour le calcul des paramètres α , β et γ , conformément aux relations mathématiques présentées dans le *Chapitre I*. Le *Tableau 6* récapitule l'ensemble de ces données.

Orientation du substrat	Vitesse de croissance ($\mu\text{m/h}$)	Paramètre de croissance correspondant
$\langle 100 \rangle$	4,4	/
$\langle 111 \rangle$	9,4	$\alpha = 0,8$
$\langle 110 \rangle$	9,6	$\beta = 0,6$
$\langle 113 \rangle$	4,5	$\gamma = 3,2$

Tableau 6 : Table récapitulative recensant les échantillons utilisés pour déterminer les paramètres α , β and γ

Les conditions de dépôt utilisées correspondent finalement aux paramètres de croissance expérimentaux suivants :

$$\boxed{\alpha = 0,8 \ ; \ \beta = 0,6 \ ; \ \gamma = 3,2}$$

Les résultats obtenus confirment que les faces $\{113\}$ ont une vitesse de croissance bien inférieure à celles des faces $\{110\}$ et $\{111\}$, ce qui satisfait pleinement la condition sur le

rapport des vitesses de croissance, énoncé précédemment. De plus, ces données indiquent que les faces {113} évoluent dans un environnement favorisant leur développement et leur stabilisation, dans la mesure où le ratio γ/α se situe autour de 4, donc bien supérieur aux 11/5 requis et le ratio γ/β est supérieur à 5, ce qui est supérieur aux 11/4 exigés par la condition d'existence formulée dans la partie modèle. Ainsi, ce système de paramètres de croissance remplit tout à fait l'ensemble des conditions préalables à l'élargissement de couches de diamant orientées (113).

De plus, les paramètres obtenus correspondent à ceux qui avaient été identifiés comme étant optimaux à travers le modèle. En effet, ces conditions sont tout à fait propices à l'élargissement des faces {113}, dans la mesure où elles respectent bien les inégalités définies précédemment, à savoir $\alpha < 1,5$; $\beta < 1,3$; $\gamma > 3$.

III.2.3. Dépôts longs de couches orientées (113)

Les conditions de croissance étant validées, des dépôts ont été effectués, chacun long de plus d'une centaine d'heures, afin d'obtenir un élargissement des films de diamant orientés (113). Pour cela, quatre échantillons, numérotés de A, B, C et D, ont été déposés durant la campagne d'expérience. Afin d'analyser l'évolution de la surface supérieure des échantillons au cours du temps, le premier dépôt a été interrompu à deux reprises et le second une fois, les mesures d'élargissement ne pouvant être prises qu'*ex-situ*. Les deux synthèses suivantes ont eu lieu dans un tout autre but, à savoir celui de vérifier qu'après un temps de dépôt significatif, les résultats obtenus étaient similaires, assurant *de facto* que le procédé utilisé est reproductible.

Un coefficient d'élargissement w a été défini dans l'objectif de quantifier, comme son nom l'indique, l'élargissement de la surface fonctionnelle des échantillons à chaque prise de mesure. Il est calculé de la manière suivante :

$$w = \frac{\mathcal{A}_f}{\mathcal{A}_i}$$

Dans laquelle \mathcal{A}_f désigne l'aire de la surface supérieure de la couche de diamant déposée, et \mathcal{A}_i désigne celle du substrat sur lequel a été effectué le dépôt.

A chaque interruption de croissance, les échantillons sont observés au CLSM et, après chaque fin de croissance, au MEB. Les images obtenues pendant ces caractérisations permettent de quantifier de manière précise l'évolution de la surface au cours du temps.

III.2.3.1. Echantillon A

La croissance du premier échantillon synthétisé a été interrompue après 45 et 70 heures de dépôt, puis a finalement été définitivement arrêtée après 260 heures. La *Figure 44* recense les images de ces observations, chacune correspondant à un numéro spécifique allant respectivement d'A1 à A3.

Comme cela est illustré sur la *Figure 44a*, après les 45 premières heures de croissance, l'élargissement de la surface supérieure de l'échantillon atteint un coefficient $w = 1,08$, ce qui demeure encore relativement faible, ou pour le moins, bien loin des perspectives dessinées par le modèle numérique. L'apparition de la première face cristallographique, matérialisée sur l'image par un trait en pointillés bleus, peut également être observée sur la partie supérieure de l'image.

L'échantillon est ensuite remis en croissance avant d'être de nouveau interrompue après 25 heures supplémentaires, soit un total de 70 heures. L'aire mesurée, visible sur la *Figure 44b*, correspond à un coefficient d'élargissement de 1,13. Cette valeur n'étant pas significativement supérieure à la précédente, il a été décidé de procéder à une troisième phase de croissance dont la durée est beaucoup plus conséquente. Du point de vue de la morphologie du cristal, il est à noter que la face observée lors de l'étape précédente s'est développée et qu'une seconde, matérialisée par trait en pointillés verts, est apparue, visible cette fois sur la partie inférieure de l'image.

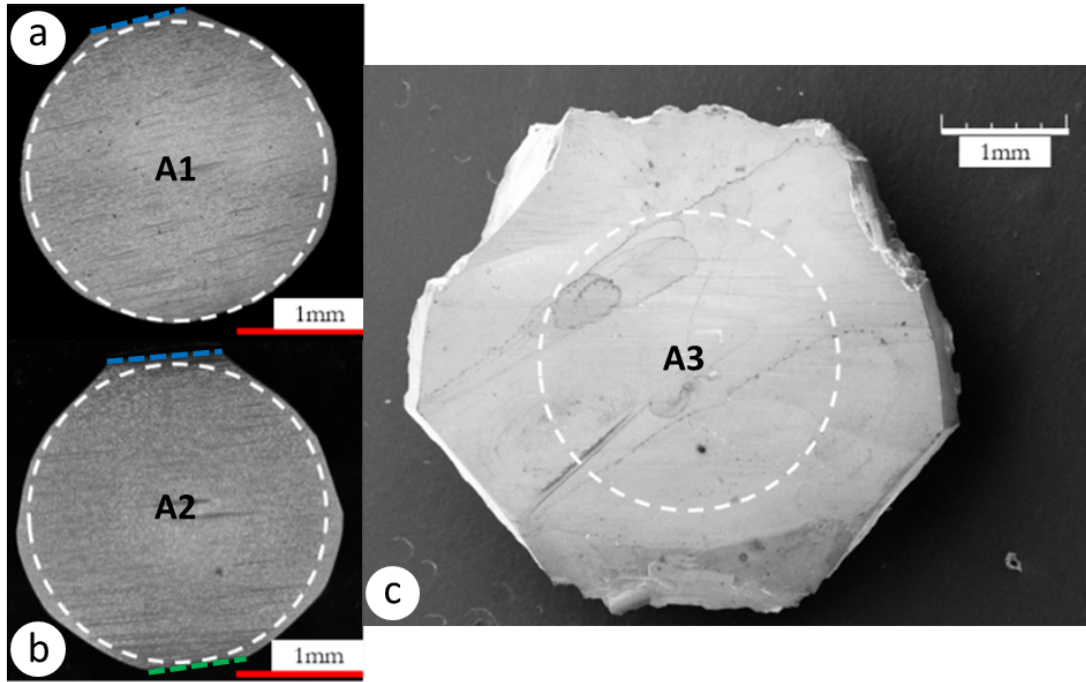


Figure 43 : Images de la surface fonctionnelle de l'échantillon (a) A1 après 45 heures, (b) A2 après 70 heures, et (c) A3 après 260 heures. Les images (a) et (b) sont prises au LSM tandis que l'image (c) est prise au MEB. Les lignes blanches discontinues représentent la surface du substrat HPHT utilisé pour le dépôt. Les traits en pointillés colorés repèrent les premières faces cristallines à apparaître lors de la croissance.

Finalement, c'est après une somme de 260 heures de croissance que l'échantillon a vu sa surface supérieure croître très fortement, comme illustré sur la *Figure 44c*. En effet, le coefficient d'élargissement est passé d'une valeur de 1,13, lors de l'étape précédente, à 2,45. Ainsi, le diamètre équivalent de l'échantillon s'est sensiblement développé, atteignant 3,7mm contre les 2,3mm d'origine, relatifs au substrat HPHT utilisé pour ce dépôt. De nombreuses faces cristallines ont émergé durant la croissance, changeant la forme circulaire de la surface de départ en heptagone quelconque. L'épaisseur totale de dépôt a quant à elle été mesurée à 930 μm , correspondant ainsi à une vitesse de croissance moyenne de 3,6 $\mu\text{m}/\text{h}$ ce qui est relativement conséquent.

III.2.3.2. Echantillon B

Dans l'idée de s'assurer que l'évolution de la surface constatée durant l'étude de l'échantillon A est relative aux conditions de croissance utilisées, il est nécessaire de réitérer

l'expérience. C'est ainsi qu'a été synthétisé un nouveau film de diamant, dont le dépôt a été suspendu après 50 heures avant d'être arrêté au bout de 195 heures. Les morphologies des deux échantillons obtenues, chacune correspondant à une étape de croissance, sont présentées sur la *Figure 45*.

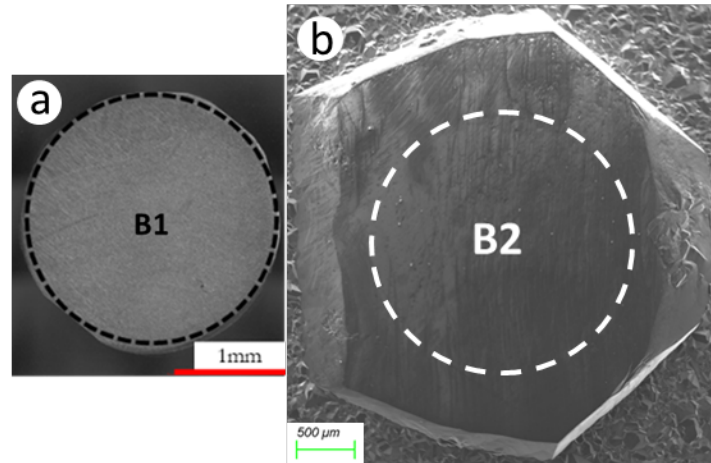


Figure 44 : Images de la surface fonctionnelle de l'échantillon (a) B1 après 50 heures et (b) B2 après 195 heures
L'image (a) est prise au LSM tandis que l'image (b) est prise au MEB
Les lignes discontinues représentent la surface du substrat HPHT utilisé pour le dépôt

Après les 50 premières heures, comme cela est illustré sur la *Figure 45a*, le coefficient d'élargissement atteint une valeur de 1,09. Bien que faible, cette valeur corrobore complètement les résultats obtenus lors de l'étude de l'échantillon A, puisqu'un coefficient de 1,08 correspondant à 45 heures de croissance avait été obtenu.

C'est finalement à l'issue de 195 heures que la surface fonctionnelle s'est développée de manière significative, comme cela peut être observé sur la *Figure 45b*. L'élargissement de la face supérieure du film correspond à un coefficient $w = 1,85$, ce qui, une nouvelle fois, est cohérent compte tenu des résultats obtenus dans l'expérience précédente. De plus, et tout comme pour l'échantillon A, la surface supérieure forme un heptagone irrégulier, ce qui indique bien que la morphologie des cristaux obtenus est similaire. L'épaisseur de dépôt est cette fois-ci de $745\mu\text{m}$, montrant une vitesse de croissance de $3,8\mu\text{m}/\text{h}$, similaire à celle obtenue pour l'échantillon A.

III.2.3.3. Echantillons C et D

Finalement, deux nouveaux cristaux sont synthétisés afin de juger de la reproductibilité du procédé mis en place. Il n'est, dans ce cas, nul besoin de suspendre le dépôt pour recueillir des données intermédiaires dans le développement de couches de diamant. Les résultats obtenus sont présentés sur la *Figure 46*, sachant que la *Figure 46a* et la *Figure 46b* illustrent respectivement les échantillons C et D.

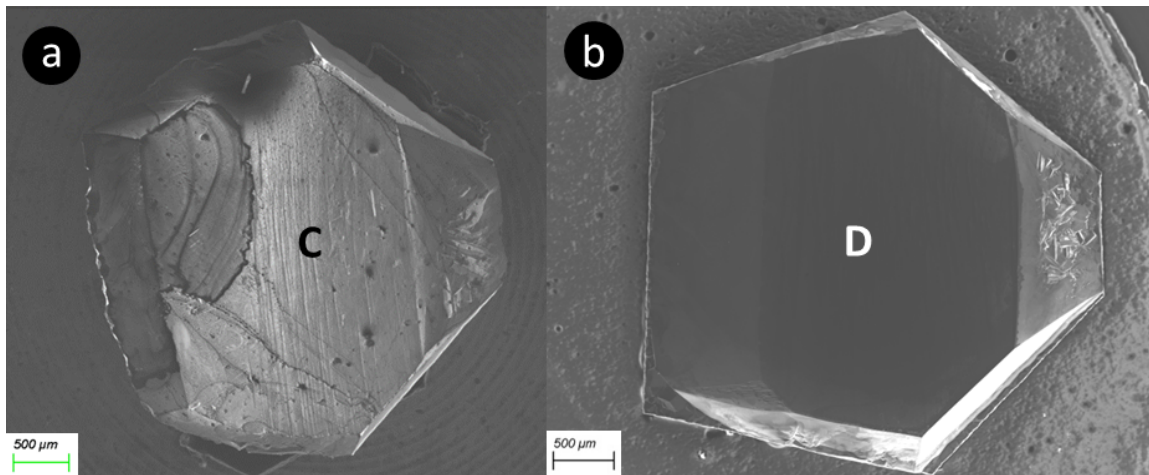


Figure 45 : Images MEB de la surface fonctionnelle de l'échantillon (a) C après 185 heures et (b) D après 155 heures

L'échantillon C possède un coefficient d'élargissement égal à 1,73 après 185 heures de croissance pour une épaisseur finale de $645\mu m$ déposés. L'échantillon D atteint quant à lui, après 155 heures de croissance, un coefficient d'élargissement de 1,97 pour une épaisseur de $647\mu m$. L'échantillon C s'insère parfaitement dans la continuité de ce qui a été observé jusqu'à présent, qu'il soit question d'épaisseur ou d'élargissement. En revanche, il n'en est pas tout fait de même en ce qui concerne le dernier dépôt. Celui-ci possède un coefficient d'élargissement et une épaisseur plus importante que ne le permet normalement un dépôt de 155 heures, et correspond davantage aux résultats attendus après un dépôt avoisinant les 200 heures. Ce phénomène est probablement lié à une dérive de la température du substrat de l'ordre de quelques dizaines de degrés Celsius, renforçant par la même occasion les vitesses de croissance de toutes les faces cristallines. Il n'en demeure pas moins que ces deux échantillons permettent un élargissement important des faces $\{113\}$, tout en présentant une morphologie semblable à celles obtenues lors des croissances précédentes.

Dans le but de visualiser l'intégralité des données chiffrées relatives aux croissances effectuées sur les substrats orientés (113), celles-ci sont résumées dans le *Tableau 7*, présenté ci-dessous.

Echantillon	A1	A2	A3	B1	B2	C	D
Temps de dépôt (h)	45	70	260	50	195	185	155
Surface mesurée (mm ²)	4.69	4.94	10.7	4.75	7.6	7.09	8.08
Coefficient d'élargissement (w)	1.08	1.13	2.45	1.09	1.85	1.73	1.97
Epaisseur (μm)	-	-	930	-	745	645	647

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des données concernant les échantillons étudiés dans cette campagne d'expériences

La lecture de ces données corrobore l'idée selon laquelle le procédé mis en place dans cette étude est parfaitement reproductible vis-à-vis de l'élargissement des faces {113}, même si le coefficient d'élargissement peut varier légèrement d'un échantillon à un autre. Comme cela a été dit précédemment, un des paramètres les plus difficiles à contrôler au cours du temps est la température du substrat, qui peut ainsi modifier l'évolution des différentes faces cristallines. Par ailleurs, il est également à noter que lors de croissances très longues, l'augmentation conséquente de l'épaisseur du film en croissance modifie la distance qui le sépare du plasma, ce qui a probablement pour conséquence de modifier localement les vitesses de croissance des différentes faces cristallines. Néanmoins, les phénomènes mis en jeu sont extrêmement complexes et leur quantification précise demeure très difficile à l'heure actuelle.

III.3. Confrontation théorie – expérience

Après avoir défini des conditions de croissance propices à un élargissement significatif des faces {113} et vérifié la reproductibilité des résultats obtenus, il convient désormais de

confronter les données expérimentales aux prévisions du modèle géométrique. La première étape consiste à comparer les surfaces supérieures théorique et expérimentale, caractérisées par leur désorientation ainsi que leur évolution au cours du temps de dépôt. La seconde étape vise quant à elle à comparer la morphologie d'un cristal modélisé numériquement à celle d'un un cristal réel. L'ensemble de ces comparaisons permettra ainsi d'évaluer la fiabilité des résultats obtenus durant la phase expérimentale.

III.3.1. Etude de la surface supérieure

III.3.1.1. Etude de la désorientation de la surface supérieure

La surface supérieure est théoriquement parfaitement orientée dans la direction $\langle 113 \rangle$, ce qui n'est évidemment pas le cas des cristaux synthétisés dans cette étude. En effet, la face supérieure des substrats HPHT est elle-même désorientée en raison des étapes de découpe laser et de polissage, qui ne peuvent être exécutées selon un angle précis de $25,24^\circ$. Le fournisseur indique un intervalle de tolérance sur cet angle de $\pm 1^\circ$.

Dans le but de quantifier la désorientation de couche CVD, une étude EBSD a été menée sur une zone arbitraire de forme carrée mesurant $450\mu m$ de côté, située sur la surface de l'échantillon le plus élargi, à savoir l'échantillon A3. La Figure 47 présente la cartographie de la figure de pôles inverses (IPF), représentant l'orientation cristalline de l'échantillon selon la direction $[001]$.

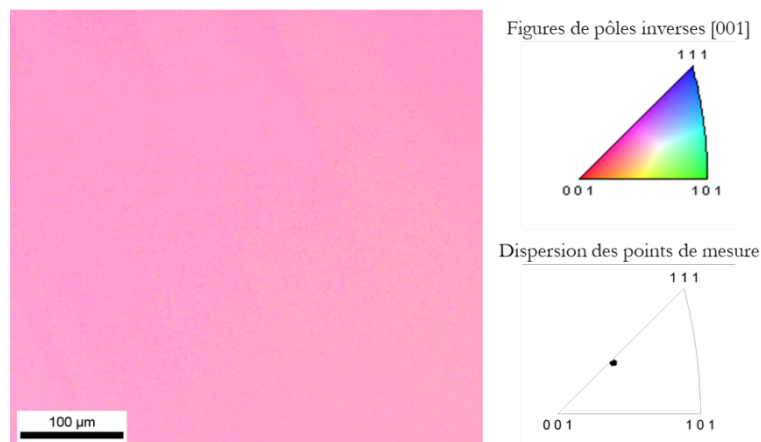


Figure 46 : Cartographie IPF d'une zone arbitraire de l'échantillon A3

Cette figure montre que l'échantillon est monocristallin, ce qui est évident, et orienté selon une direction comprise entre les directions [001] et [111]. Cela est encourageant mais ne suffit pas à déterminer son orientation exacte. Pour compléter cette mesure, il est maintenant demandé au logiciel de faire apparaître en bleu les points de mesure, de la même zone, correspondant à l'orientation (113), avec un intervalle de tolérance de 2°. La Figure 48 présente ces résultats.

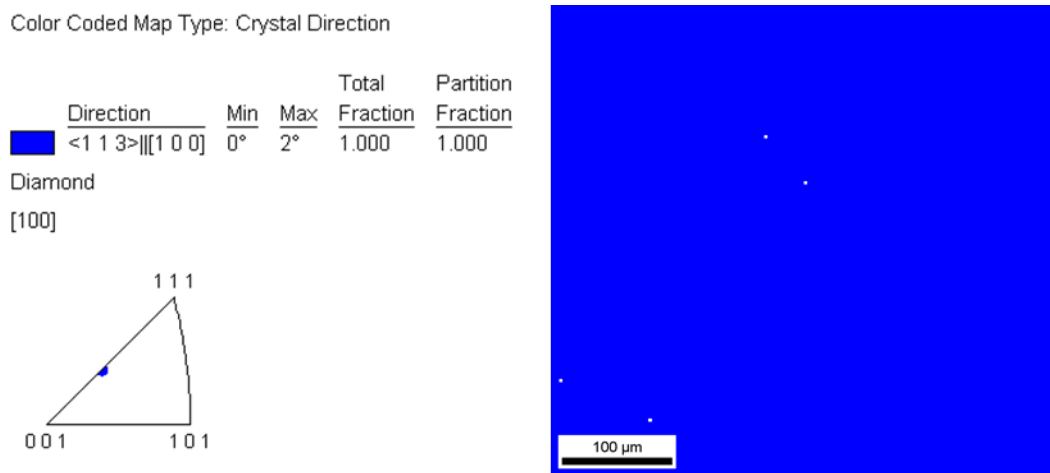


Figure 47 : Cartographie des points de mesure orientés selon la direction [113]

Il apparaît désormais clairement que l'échantillon A3 est orienté selon la direction [113], avec une désorientation inférieure à 2°. En diminuant davantage l'intervalle de tolérance par paliers de 0,1°, il apparaît que la zone disparaît lorsque la valeur est strictement inférieure 1,5°. Ainsi, la désorientation de l'échantillon est mesurée à $1,5 \pm 0,1^\circ$, ce qui est relativement satisfaisant compte tenu du fait que, pour rappel, la désorientation initiale du substrat peut atteindre 1°.

III.3.1.2. Etude de l'évolution de l'aire de la surface supérieure

Pour pouvoir comparer les résultats théoriques et expérimentaux concernant le développement des faces {113} tout au long de la phase de croissance, les données issues de l'expérience sont rassemblées et comparées à la courbe théorique. Le modèle géométrique est ainsi adapté aux paramètres de croissance réels déterminés antérieurement, à savoir $\alpha =$

0,8 ; $\beta = 0,6$; $\gamma = 3,2$, dans l'intérêt de comprendre la manière dont les échantillons évoluent par rapport aux prédictions après un temps de dépôt important, parfois supérieur à plusieurs centaines d'heures. Tous ces éléments sont présentés sur la *Figure 49*.

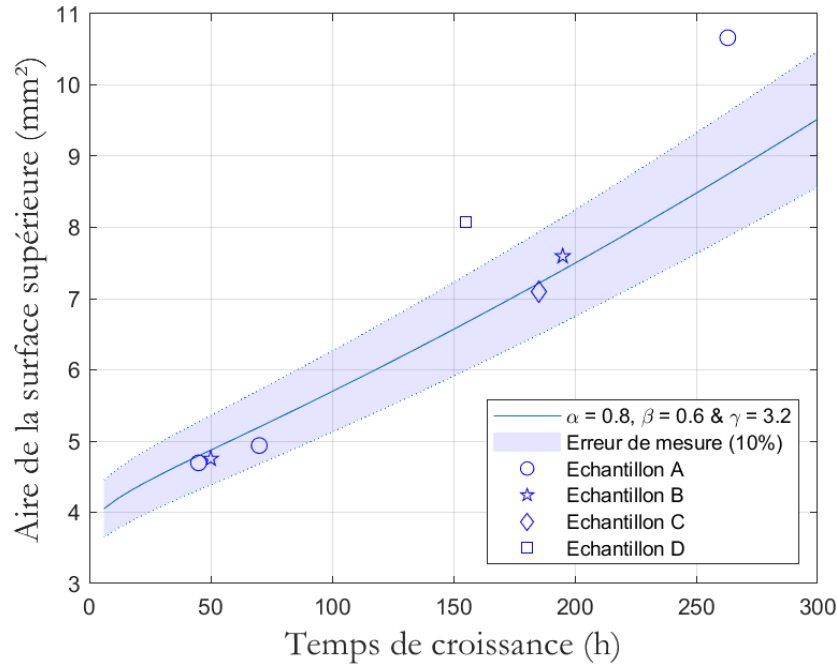


Figure 48 : Evolution théorique de la surface fonctionnelle en fonction du temps de croissance, comparée aux points de données expérimentales

Une erreur de 10% enveloppe la courbe théorique à titre illustratif dans le but de visualiser clairement la précision moyenne des résultats obtenus. Par ailleurs, une telle erreur est probablement sous-évaluée et ne permet pas de pallier l'ensemble des incertitudes inhérentes à la mesure de l'aire de la surface supérieure des échantillons, ainsi qu'à la mesure des paramètres de croissance expérimentaux.

A l'exception des points de mesure associés aux échantillons A3 et D, qui se trouvent être au-dessus de la courbe de référence, les données expérimentales concordent globalement avec les estimations théoriques. Cette mince disharmonie peut s'expliquer, comme évoqué antérieurement, par une légère dérive de la température et de la position de la face supérieure de l'échantillon en croissance vis-à-vis du plasma, dont le contrôle ne peut être parfaitement garanti. Quoi qu'il en soit, les résultats obtenus montrent simultanément, avec une certaine réussite, que les paramètres de croissance sont suffisamment stables tout au long du dépôt, mais aussi et surtout, que le procédé mis en place est reproductible d'une croissance à une autre.

III.3.2. Etude de la morphologie des cristaux

III.3.2.1. Modélisation de la morphologie d'un cristal

Il a été démontré que l'évolution théorique de la surface supérieure des échantillons orientés (113) au cours du temps correspondait aux observations expérimentales. Il est désormais nécessaire de s'intéresser à la morphologie des cristaux synthétisés. Pour cela, le modèle géométrique est utilisé dans sa forme initiale, *i.e.* sans les modifications apportées en préambule de cette étude. De cette manière, il est possible de visualiser le cristal dans sa forme théorique, en se basant sur les paramètres α , β et γ expérimentaux et sur le temps de croissance relatif à l'un des échantillons déposés. Une attention toute particulière est portée sur l'échantillon B2, parce qu'il possède une morphologie représentative de l'ensemble des cristaux obtenus, et que sa surface supérieure s'est développée comme le prédisait le modèle géométrique. En effet, le modèle prévoit une surface de $7,45\text{mm}^2$ quand celle de l'échantillon réel est mesurée à $7,6\text{mm}^2$. Ces valeurs sont assez proches, l'erreur étant inférieure à 2%, pour qu'une comparaison de leurs morphologies respectives soit pertinente. Ainsi, après saisie des données d'entrée, le modèle génère un cristal parfait dont la morphologie est illustrée sur la *Figure 50*.

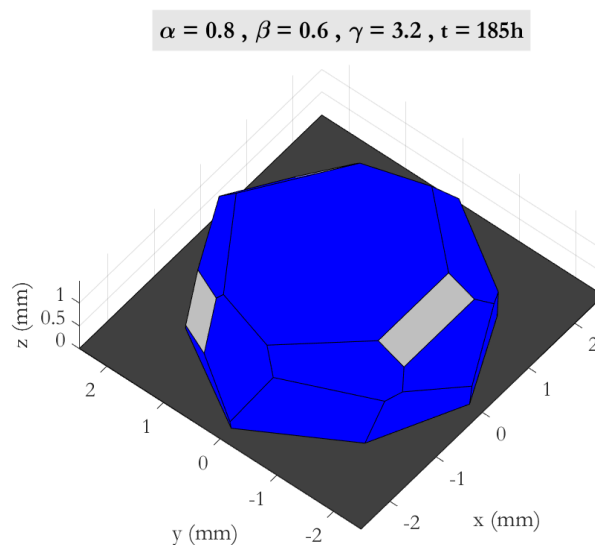


Figure 49 : Morphologie théorique obtenue à partir des paramètres α , β et γ théoriques et du même nombre d'heures de croissance que l'échantillon B2, à savoir 185 heures
Les faces apparaissant en bleu sont les {113} tandis que celles apparaissant en gris sont les {100}

III.3.2.2. Identifications des faces présentes sur l'échantillon B2

Dans l'objectif d'effectuer une comparaison précise, il est nécessaire de déterminer, sur l'échantillon déposé, toutes les faces s'étant développées durant la croissance. Un algorithme a été mis au point pour, simplement à partir de la valeur d'un angle et d'une marge d'erreur autorisée, révéler l'intégralité des couples de plans cristallins dont l'intersection est égale ou proche de la valeur de l'angle saisie. Cela vaut uniquement pour les six faces {100}, les douze faces {110}, les huit faces {111} et les vingt-quatre faces {113}. Son fonctionnement est relativement simple et peut être schématisé en quelques étapes :

- Définition de tous les vecteurs normaux aux plans considérés : le vecteur normal d'un plan défini tel que $P : hx + ky + lz = c$ est $\vec{v} = (h \ k \ l)$ avec (h, k, l) les indices de Miller des plans cristallins considérés

- Normalisation des vecteurs :

$$\vec{n} = (n_1 \ n_2 \ n_3) = (h \ k \ l) \cdot \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

- Calculs de tous les angles θ existant entre les vecteurs normalisés \vec{n} et \vec{m} :

$$\theta = \arccos(n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3)$$

- Ecriture d'un fichier recensant toutes les données calculées
- Import de ce fichier dans un classeur Excel
- Création d'un code VBA permettant de comparer la valeur d'un angle saisi avec celles figurant dans le fichier importé

Avant d'appliquer cet algorithme au cas présent, une simplification est possible dans la mesure où la surface supérieure de l'échantillon B2 et celle du modèle ont toutes deux un axe de symétrie horizontal. Cela permet ainsi de restreindre le nombre de couples de plans à déterminer à trois, comme cela est illustré ci-contre sur la *Figure 51*.

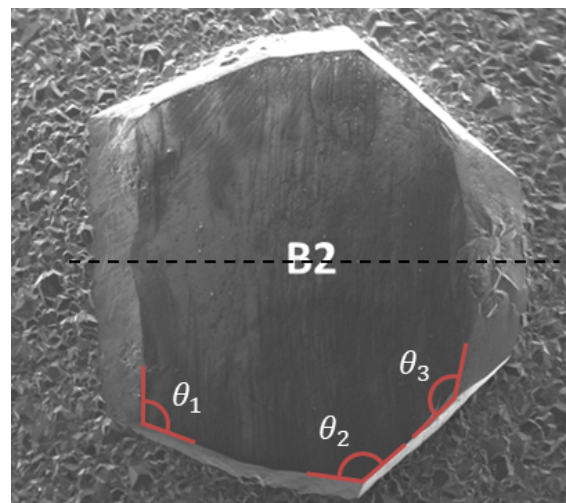


Figure 50 : Représentation des angles à calculer sur l'image MEB de l'échantillon B2
La ligne discontinue de couleur noire représente l'axe de symétrie de l'échantillon

Les angles mesurés sont associés grâce à l’algorithme, avec leur marge d’erreur respective, aux angles réels qu’il existe entre les différents couples de plans cristallins. Le *Tableau 8* récapitule l’ensemble des données recueillies.

Angle mesuré (°)	Angle réel (°)	Erreur (%)	Couple de faces cristallines en jeu
$\theta_1 = 109$	107,55	1,3	{100} – {113}
$\theta_2 = 131$	129,52	1,1	{113} – {113}
$\theta_3 = 146$	144,9	0,7	{113} – {113}

Tableau 8 : Tableau récapitulatif des angles entre les différentes faces cristallines présentes sur l’échantillon B2

III.3.2.3. Discussion

Ainsi, d’après les résultats obtenus numériquement, toutes les faces cristallographiques apparaissant sur l’échantillon B2 durant la phase de croissance appartiennent à la famille des plans {113}, à l’exception de celle étant situé à l’extrémité gauche de l’image qui appartient à la famille des plans {100}. La *Figure 52* permet de prendre visuellement conscience de la manière dont sont réparties les faces sur l’échantillon observé.

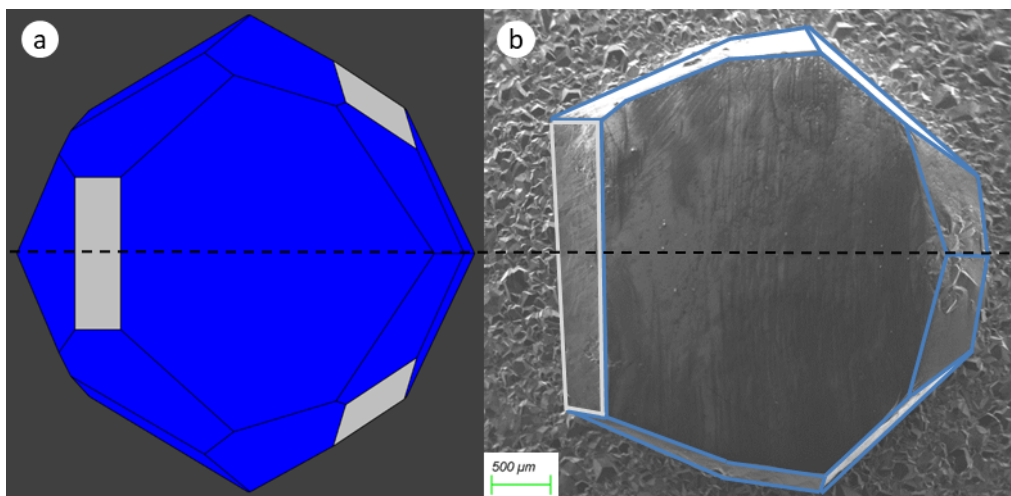


Figure 51 : Comparaison entre (a) le modèle géométrique et (b) l’échantillon B2 dont les faces cristallines développées durant la phase de croissance sont mises en valeur

Les faces {113} sont cerclées de bleu et les faces {100} sont cerclées de blanc
La ligne discontinue de couleur noire matérialise l’axe de symétrie des deux cristaux

Les morphologies des deux cristaux, théorique et réelle, sont ressemblantes à bien des égards. En premier lieu, leurs faces supérieures ont toutes deux une forme heptagonale qui semble irrégulière mais qui dissimule en réalité un axe de symétrie horizontal, comme cela est illustré sur la *Figure 52*.

De plus, comme l'anticipe le modèle géométrique, une face cristalline orientée (100) apparaît à l'arrière de l'échantillon (*i.e.* sur la partie gauche des images), à la seule différence près que celle-ci est nettement plus développée sur le cristal réel.

En revanche, d'une manière générale, les faces cristallines apparaissant sur la périphérie de la modélisation ne se sont pas développées sur l'échantillon réel. Force est de constater que l'accroissement de la face supérieure du film de diamant déposé ne s'est pas accompagné d'un essor des faces latérales, comme le prévoyait la théorie.

La surface fonctionnelle de chacun de ces cristaux, ainsi que les surfaces directement connexes à celle-ci, sont analogues, tandis que les faces se trouvant le plus en périphérie sur la modélisation n'apparaissent pas sur l'échantillon réel. Cette différence peut certainement être expliquée par le fait que l'échantillon réel se développe, de manière schématique, en suivant une forme de cône tronqué renversé, comme cela est discernable sur la *Figure 53*. Ce phénomène n'est pas pris en compte par le modèle géométrique, qui prévoit quant à lui un développement suivant une forme de demi-boule tronquée, comme cela est présenté antérieurement sur la *Figure 50*. Malgré tout, la similarité des morphologies étudiées est assez convaincante pour attester que le procédé mis en place répond aux attentes en termes d'élargissement et de reproductibilité pour la production de substrats de diamant (113) élargis.

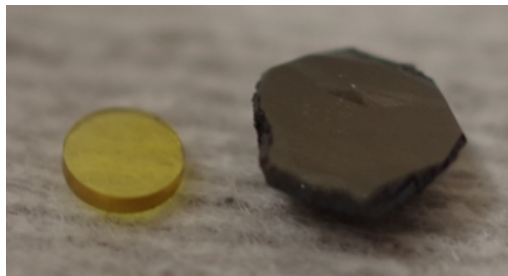


Figure 52 : Photographie d'un substrat HPHT et de l'échantillon A3 (de gauche à droite)
La couleur jaunâtre du substrat est due à sa concentration élevée d'azote
La couleur noire de l'échantillon A3 est due à sa teneur très élevée en bore

III.4. Caractérisation des couches de diamant déposées

Les substrats orientés (113) obtenus ont vocation à être utilisés en tant que matériau conducteur, ou quasiment conducteur, pour fabriquer des composants verticaux utilisés dans le domaine de l'électronique de puissance, ce qui implique de répondre à un certain nombre d'exigences. L'objectif, au-delà d'une haute qualité cristalline, est d'obtenir un niveau de dopage de l'ordre de $qq. 10^{20} \text{ atm. cm}^{-3}$ afin de franchir, ou tout au moins approcher le plus possible son seuil de transition métallique [116] et de pouvoir ainsi l'utiliser en tant que couche conductrice. De manière à pouvoir caractériser leurs propriétés électriques, chaque échantillon dans sa forme finale, *i.e.* les couches appelées A3, B2, C et D, a été caractérisé par spectroscopie Raman puis par mesure quatre pointes. Le premier moyen de caractérisation permettra d'estimer leur teneur en bore respective et le second permettra d'évaluer leur résistivité électrique.

Enfin, certains des échantillons présentés antérieurement sont utilisés comme substrat pour le dépôt de couches non-intentionnellement dopées (NID) et $n+$, dans l'objectif de réaliser le matériau nécessaire au développement de composants électroniques verticaux de type PIN. Cette étude, menée dans le cadre du projet ANR LAPIN113, comprend également une caractérisation au SIMS des couches C et D, permettant ainsi de confirmer ou infirmer les résultats obtenus par l'estimation précédente, basée sur le spectre Raman de chaque échantillon.

III.4.1. Spectroscopie Raman

Cette méthode de caractérisation, dont le fonctionnement est décrit dans le *Chapitre II*, permet l'estimation du taux de dopage d'un échantillon à travers plusieurs paramètres, à savoir la largeur à mi-hauteur du pic diamant et l'apparition, ou non, d'un phénomène appelé effet Fano. Ce dernier est défini par une distorsion du pic diamant, accompagnée d'une dissymétrie des lignes de base présentes de part et d'autre de ce pic. A titre comparatif, le spectre d'un diamant possédant un taux de pureté élevé est caractérisé par une largeur à mi-hauteur du pic diamant inférieure à $1,8 \text{ cm}^{-1}$ et ne présente, bien sûr, pas d'effet Fano.

Durant la caractérisation, chaque échantillon est soumis à une ligne d'excitation laser de 473nm, à pression et température ambiantes. Les spectres résultant de ces analyses sont exposés sur la *Figure 54*.

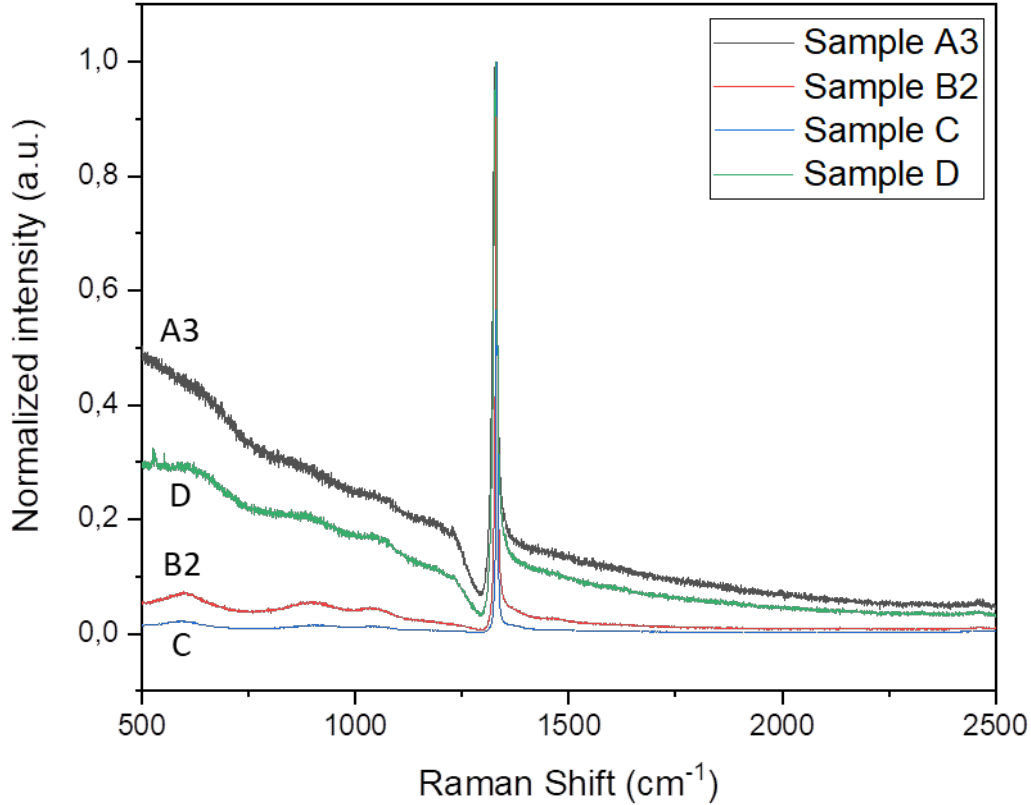


Figure 53 : Spectres Raman normalisés correspondant aux échantillons A3, B2, C et D

En premier lieu, un effet Fano est clairement visible sur chacun des échantillons étudiés, avec un phénomène particulièrement marqué pour les échantillons A3 et D. Par ailleurs, les largeurs à mi-hauteur des pics sont relativement élevées avec 5cm^{-1} pour l'échantillon D, 6cm^{-1} pour A3 and C, et cette valeur atteint même 10cm^{-1} pour l'échantillon B2. L'apparition de l'effet Fano couplé à de grandes largeurs à mi-hauteur est caractéristique d'un taux de dopage au bore très important [62, 116-118]. Pour quantifier plus précisément le niveau de dopage de chaque cristal, chaque spectre est soumis au *Raman Analysis Tool*, qui est un outil développé par l'Académie des Sciences Tchèque [119]. Cet outil numérique permet d'estimer la concentration de bore au sein d'un film de diamant, en utilisant comme seule base de calcul son spectre Raman. Il a ainsi été possible de déterminer finalement la teneur en bore de ces cristaux, qui est évaluée à $5 \cdot 10^{20}$ pour l'échantillon A3, $7 \cdot 10^{20}$ pour B2, $6 \cdot 10^{20}$ pour C et $4 \cdot 10^{20} \text{ atm.cm}^{-3}$ pour l'échantillon D. Ce dernier résultat corrobore par-

faitement la thèse selon laquelle ces quatre cristaux ont atteint leur seuil de transition métallique, ce qui répond tout à fait aux exigences de départ.

III.4.2. Mesure quatre pointes

Cet équipement de caractérisation, dont le principe de fonctionnement est détaillé dans le *Chapitre II*, permet de déterminer la résistivité des cristaux déposés. Cette caractéristique étant la grandeur physique inverse de la conductivité électrique, il va de soi que, plus faible est la résistivité, meilleure est la conductivité électrique. Cette propriété offre un point de comparaison supplémentaire quant à la capacité de chacune de ces couches à être employée en tant que substrat conducteur. La mesure est effectuée au moyen d'un système quatre pointes dans sa configuration colinéaire, directement en contact avec l'échantillon caractérisé et avec un espacement entre chaque pointe de 1mm.

Cet outil de caractérisation fournit une courbe décrivant l'évolution de la tension aux bornes du voltmètre en fonction de l'intensité du courant électrique passant dans l'échantillon de diamant. Une simple régression linéaire permet d'obtenir la résistance apparente du cristal, qui est nécessaire pour déterminer sa résistivité. A titre d'exemple, la *Figure 55* illustre le résultat produit par la mesure quatre pointes lorsque celle-ci est appliquée à l'échantillon B2.

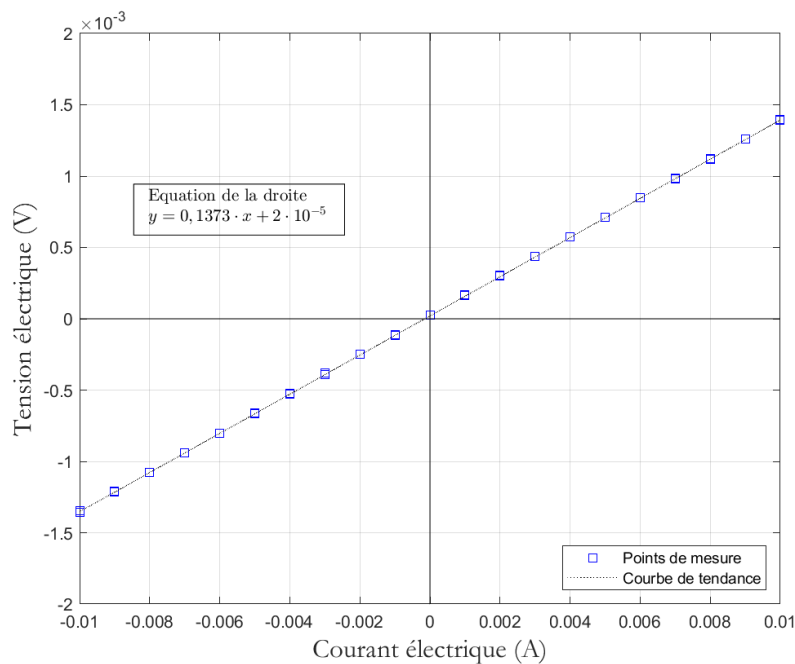


Figure 54 : Résultat obtenu par la mesure quatre pointes pour l'échantillon B2

Une fois la résistance apparente R déterminée, il suffit de calculer la résistivité ρ associée en utilisant la relation suivante [111] :

$$\rho = F \times 2\pi \cdot s \cdot R$$

Où s désigne l'écartement entre deux pointes et F désigne facteur de correction.

Le facteur de correction, comme cela est expliqué dans le *Chapitre II*, est un coefficient prenant en compte différents paramètres géométriques inhérents au matériau étudié, à savoir son épaisseur, ses dimensions latérales ainsi que l'espace qui sépare un bord de l'échantillon de la pointe la plus proche [111].

Finalement, après calcul, les couches déposées possèdent tous une résistivité extrêmement faible, allant de $5m\Omega \cdot cm$ pour l'échantillon D à $16m\Omega \cdot cm$ pour le C. Ces résistivités électriques sont en parfaite adéquation avec les concentrations élevées de bore qui ont été estimées précédemment. Tous ces éléments additionnés permettent de confirmer que les cristaux obtenus possèdent des propriétés conformes aux prérequis pour le développement de composants verticaux sur une orientation (113) pour des applications dans le domaine de l'électronique de puissance. L'ensemble des données discutées dans cette section est récapitulé dans le *Tableau 9*.

Echantillon	A3	B2	C	D
Effet Fano (oui ou non)	oui	oui	oui	oui
Largeur à mi-hauteur (cm^{-1})	6	10	6	5
Concentration de bore estimée* ($atm \cdot cm^{-3}$)	$5 \cdot 10^{20}$	$7 \cdot 10^{20}$	$6 \cdot 10^{20}$	$4 \cdot 10^{20}$
Résistivité ($m\Omega \cdot cm$)	14	11	16	5
Caractérisations	MEB Raman 4 pointes	MEB Raman 4 pointes	MEB Raman 4 pointes	MEB Raman 4 pointes

Tableau 9 : Tableau récapitulatif des propriétés électriques concernant les échantillons A3, B2, C et D

* Estimations faites en prenant pour base le *Raman Analysis Tool* [119]

Il est à noter que la teneur en bore estimées des échantillons ne correspond pas tout à fait à la résistivité électrique mesurée. En effet, c'est par exemple le cristal le moins fortement dopé qui possède la résistivité la plus faible. Cela peut être attribué au fait que l'estimation de la concentration de bore dans un diamant est une approximation mathématique, basée sur certaines caractéristiques précises du spectre Raman. L'utilité de cet algorithme n'est pas de fournir une valeur exacte mais simplement un ordre de grandeur qui, lui, correspond aux résistivités électriques réellement mesurées. Par ailleurs, il est également possible que la présence de défauts cristallins modifie la mobilité des porteurs de charges au sein de la couche ainsi que sa résistivité électrique.

III.4.3. Caractérisation de composants verticaux PIN orientés (113)

Les échantillons B2, C et D ont ensuite été découpés au laser dans leur épaisseur afin de retirer les substrats HPHT sur lesquels leurs croissances ont respectivement eu lieu, et ainsi obtenir trois substrats autosupportés $p+$. La *Figure 56* présente les cristaux autosupportés résultant de la découpe de chacun des échantillons, possédant une épaisseur comprise entre $420\mu m$ et $540\mu m$, et un diamètre fonctionnel compris entre $3mm$ et $3,5mm$. Il est à noter que les épaisseurs ont été mesurées avant les étapes de polissage, raison pour laquelle les empilements décrits ultérieurement contiennent des couches $p+$ d'une épaisseur inférieure.

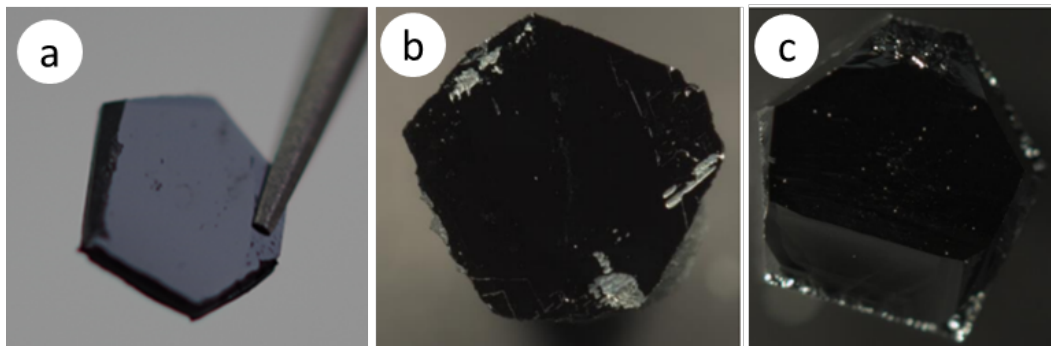


Figure 55 : Photographie des cristaux autosupportés orientés (113)

- (a) issue de l'échantillon B2, avec une épaisseur de $450\mu m$ et un diamètre fonctionnel de $3mm$
- (b) issue de l'échantillon C, avec une épaisseur de $420\mu m$ et un diamètre fonctionnel de $3,5mm$
- (c) issue de l'échantillon D, avec une épaisseur de $540\mu m$ et un diamètre fonctionnel de $3,3mm$

Les échantillons C et D ont ensuite été utilisés comme substrats $p+$ pour le dépôt de couches NID et $n+$, dans le cadre du projet ANR LAPIN113, afin de créer le matériau nécessaire au développement des composants de type PIN. Les films $n+$, dopées au phosphore, ont été réalisés par l'équipe du GEMaC. La Figure 57 présente schématiquement les empilements réalisés dans le cadre de ce projet.

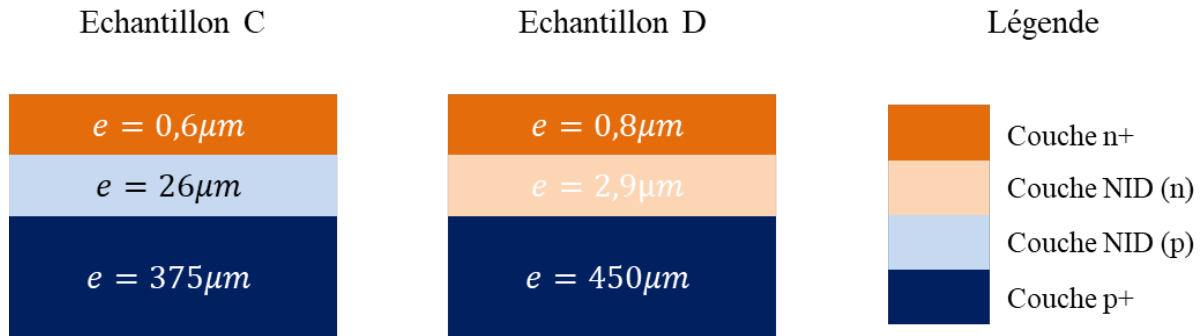


Figure 56 : Présentation schématique des deux empilements PIN réalisés en collaboration avec le GEMaC
De gauche à droite : l'empilement réalisé à partir de l'échantillon C ; celui réalisé à partir de l'échantillon D ; la légende des couleurs utilisées

Il faut faire une différence entre les deux couches NID, comme c'est le cas sur la Figure 57. En effet, celle qui apparaît en bleu clair a été réalisée au LSPM dans un réacteur potentiellement contaminé au bore, tandis que l'autre a été réalisée au GEMaC dans un réacteur potentiellement contaminé au phosphore.

Finalement, ces deux structures ont été caractérisées au SIMS dans l'objectif de déterminer la concentration d'éléments dopants présents dans chacune des couches déposées. Les courbes obtenues dans cette étude réalisée au GEMaC sont présentées sur la Figure 58.

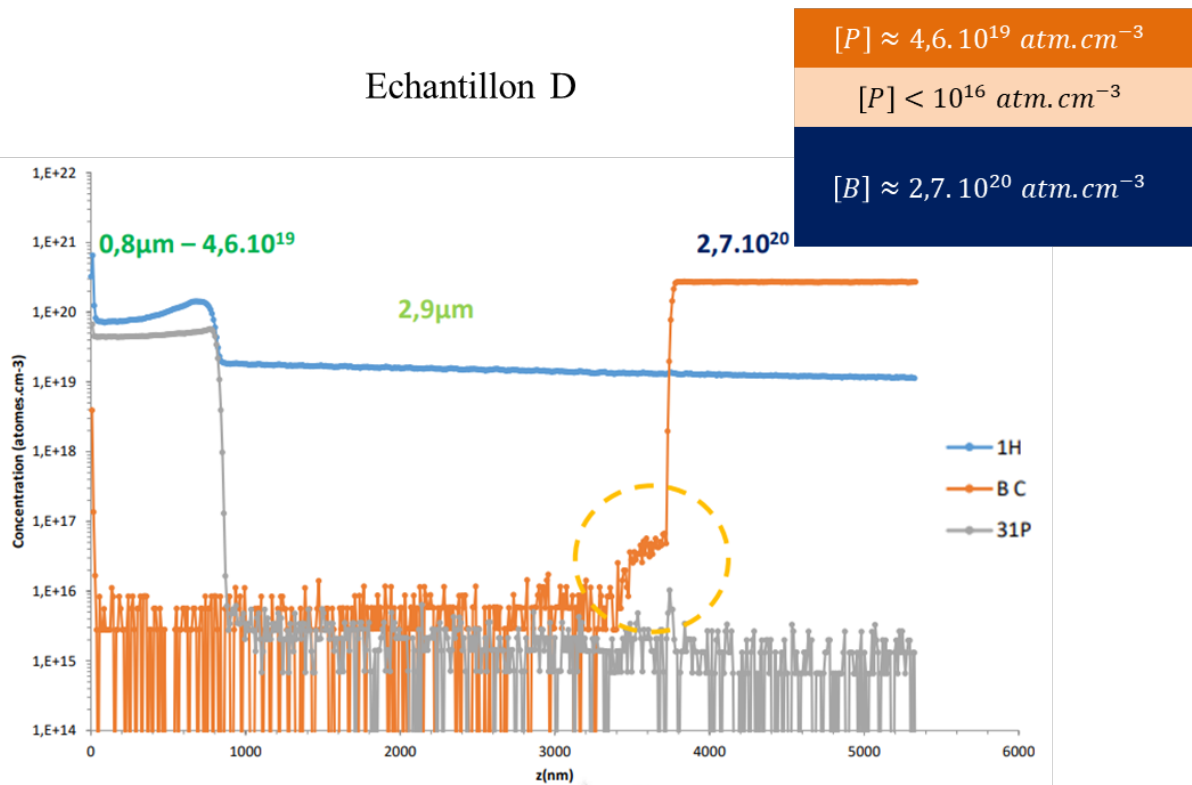
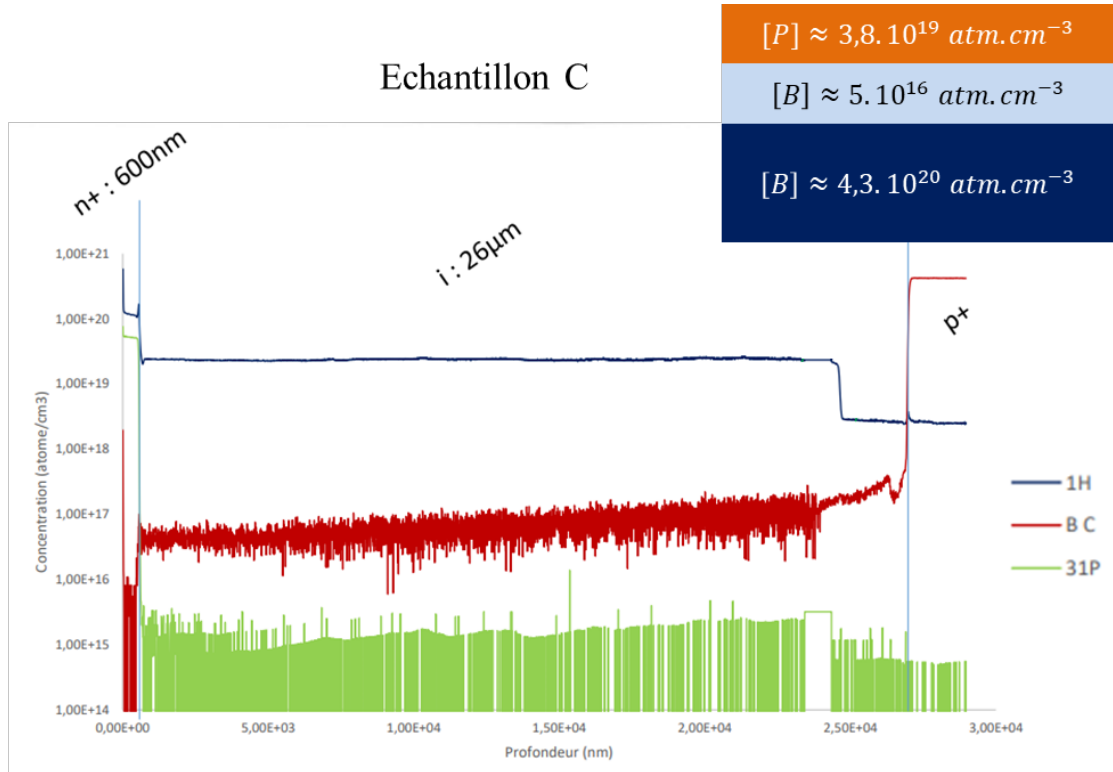


Figure 57 : Mesures effectuées au SIMS sur les empilements contenant, respectivement, les échantillons C et D
Une figure est ajoutée en haut à droite de chaque image pour visualiser la teneur en éléments dopants des différentes couches

Dans ces deux structures verticales PIN, les couches $n +$ possèdent une concentration de phosphore de l'ordre de $qq. 10^{19} atm. cm^{-3}$, tandis que les films $p +$ ont un niveau de dopage de l'ordre de $qq. 10^{20} atm. cm^{-3}$. Il est à noter que les valeurs proposées par l'estimation précédente concernant la teneur en bore des échantillons C et D sont du même ordre de grandeur mais sont surévaluées d'environ 40% par rapport à celles mesurées par SIMS. Ces mesures confirment toutefois que l'échantillon C est légèrement plus dopé que l'échantillon D.

En revanche, les couches NID, chacune contenant des dopants différents, révèlent des résultats distincts. La première, dont le substrat de base est l'échantillon C, possède une teneur en bore située autour de $qq. 10^{16} atm. cm^{-3}$, ce qui est relativement élevée pour la fabrication d'une diode PIN. En revanche, la seconde possède une concentration de phosphore inférieure à la limite de détection du SIMS et une concentration en bore, hormis à la reprise d'épithaxie sur le film $p +$, également en-dessous de la limite de détection du SIMS. Il apparaît ici qu'il sera plus avantageux d'utiliser les réacteurs non contaminés au bore pour cette étape technologique.

Ce chapitre a vocation à décrire la manière dont a été, à la fois pensé et réalisé le procédé menant à l'élargissement de monocristaux de diamant orientés (113) épais et fortement dopés au bore, pouvant être utilisés en tant que substrats conducteurs pour le développement de composants de puissance verticaux.

Dans un premier temps, une étude théorique a été menée, au moyen d'un modèle géométrique modifié, afin de déterminer les paramètres de croissance les plus favorables à la réalisation de l'objectif présenté en préambule. Dans un second temps, ces paramètres, étant encore d'impalpables coefficients, ont été transposés en paramètres d'entrée du réacteur, applicables à la synthèse de diamants.

Ces conditions de croissance ont ensuite été éprouvées par l'expérience dans le but d'estimer les paramètres de croissance réels leur étant associés. Ceux-ci étant satisfaisants, au regard de leur proximité avec les paramètres optimaux, une série de quatre dépôts a été effectuée. Chacune de ces synthèses a finalement abouti à un élargissement significatif de la surface fonctionnelle des films de diamant déposés, atteignant 145% d'augmentation pour l'échantillon A3.

La morphologie des cristaux obtenus a ensuite été comparée au cristal théoriquement parfait, simulé par le modèle géométrique, dans le but d'établir à la fois la stabilité des paramètres déterminés tout au long de la phase de croissance, et la fiabilité du procédé mis en place. Les résultats ont été jugés probants étant donnée la difficulté de maîtriser certains paramètres (température du substrat et positionnement de sa face en croissance vis-à-vis du plasma) lors de temps de dépôts avoisinant parfois la semaine.

Finalement, ce sont les propriétés électroniques des couches synthétisées qui ont été caractérisées. L'objectif était alors juger de la capacité de ces couches à être utilisées en tant que substrats conducteurs, à travers l'estimation de leurs concentrations de bore et de leurs résistivités respectives. Ces résultats ont répondu aux exigences en montrant que chacun des échantillons était proche du seuil de transition semi-métallique du diamant puisque leur résistivité électrique présentait des valeurs étant parfois inférieures à la dizaine de $m\Omega.cm$.

L'ensemble de ces résultats a été assez convainquant pour que certains échantillons soient découpés au laser, polis, puis transmis aux laboratoires partenaires afin de fabriquer une diode PIN tout diamant orientée (113). Deux structures verticales PIN, dont les substrats sont les échantillons C et D, ont ainsi été développées et caractérisées au SIMS dans le but de déterminer précisément le niveau de dopage de chacune des couches constituant les composants. Les résultats montrent que les concentrations d'éléments dopants atteintes par les films $p+$ sont proportionnelles et du même ordre de grandeur que celles qui étaient proposées par l'estimation basée sur le spectre Raman de ces échantillons. Cela confirme définitivement que les couches fortement dopées au bore réalisées dans cette étude possèdent un niveau de dopage propice au développement de composants verticaux pour l'électronique de puissance.

CHAPITRE IV

ETUDE DES DISLOCATIONS DANS LES
COUCHES DE DIAMANT ORIENTEES (113)

Comme cela a été abordé dans le *Chapitre I*, les défauts étendus sont la cause principale de l'altération de diverses propriétés du diamant, tant optiques que mécaniques ou électroniques. La présence de dislocations dans les films de diamant étant encore systématique, celle-ci contribue par conséquent à en limiter son utilisation dans le domaine des semi-conducteurs à grand gap, et particulièrement dans le domaine de l'électronique.

Cette section est modestement centrée sur la caractérisation des dislocations rencontrées dans les couches de diamant orientées (113), élaborées par MWPACVD au sein du laboratoire. L'objectif est d'identifier les différents types de dislocations observées, puis d'en comprendre les mécanismes de création et de propagation. Ce travail fait donc office de préalable quant à la recherche de stratégies de réduction de la densité de dislocations dans les diamants CVD orientés (113).

La première partie est dédiée à l'étude de boucles de dislocations, *i.e.* des dislocations de forme circulaire, observées sur des lamelles MET réalisées en collaboration avec l'université de Cadix (UCA) et issues d'empilements de couches (113) possédant différents niveaux de dopage. Dans la mesure où ce type de dislocation n'a, d'après la littérature scientifique, jamais été observé sur des diamants CVD, cette section a pour objectif de proposer des pistes de réflexion pouvant expliquer son apparition.

La seconde partie s'articule quant à elle autour de l'étude de motifs de gravure sur des diamants orientés (113). Chaque échantillon étudié est différent des autres, soit du point de vue de sa nature (HPHT ou CVD), soit de celui de son niveau de dopage. L'objectif est ici d'obtenir des informations qui concernent la direction de propagation des dislocations sur cette orientation spécifique à travers les couches de diamant.

IV.1. Etude des boucles de dislocations dans le diamant (113)

C'est dans le cadre d'une collaboration internationale avec l'UCA que s'est déroulé ce premier travail de recherche concernant l'étude des dislocations dans le diamant CVD orienté (113). Pour réaliser les observations, deux étapes préliminaires indispensables sont détaillées ci-après.

La première concerne le dépôt de deux échantillons réalisés au LSPM, l'un orienté (113) et l'autre (100), dans le but de pouvoir comparer les résultats obtenus sur chacune de ces orientations. La seconde implique la stratégie de découpe FIB qui a été employée dans le but de maximiser les chances qu'une lamelle contienne et laisse apparaître des dislocations.

La suite de l'étude est consacrée à l'observation au MET des lamelles découpées, puis à la construction d'éléments de réflexion qui concernent les mécanismes de formation du phénomène de boucles de dislocations. Cette discussion s'appuie sur l'analyse de plusieurs communications scientifiques qui traitent de ce type de défaut, observé sur d'autres matériaux similaires, soit par leur composition chimique, soit par le champ d'application visé, à savoir celui des semi-conducteurs.

IV.1.1. Dépôt des échantillons analysés

IV.1.1.1. Choix des couches constituant les empilements

L'objectif de cette étude est d'analyser les mécanismes de formation et de propagation des dislocations dans le diamant (113), et cela, pour différents niveaux de dopage. Dans cet optique, il a été réalisé, pour chaque orientation, un empilement composé d'un film de diamant dopé $p+$, déposé sur un film de diamant non intentionnellement dopé (NID), lui-même déposé sur un substrat HPHT de type Ib. Une illustration de cet empilement est présentée sur la *Figure 59*. De tels échantillons présentent l'avantage subsidiaire de permettre l'observation du comportement des dislocations à l'interface entre les couches HPHT et NID ainsi qu'entre les couches NID et $p+$.

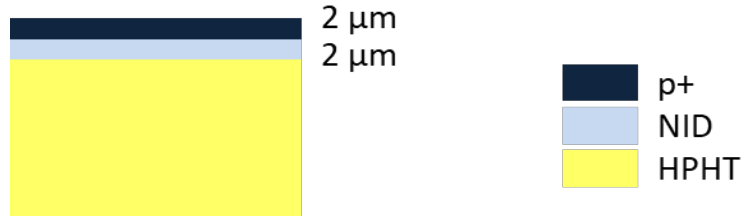


Figure 58 : Empilement des différentes couches de diamant composant chaque échantillon

L'épaisseur souhaitée de chaque couche de diamant est de $2\mu m$, ce qui est relativement faible. Ce choix est dû aux dimensions maximales que peuvent posséder les lamelles MET réalisées par l'équipe andalouse, à savoir $10\mu m$ de longueur et $7\mu m$ de largeur.

IV.1.1.2. Choix des conditions de dépôt

Les dépôts de seulement quelques micromètres occasionnent toujours des difficultés de maîtrise au LSPM. En effet, les fenêtres de conditions de croissance usuellement sélectionnées au laboratoire conduisent à des vitesses de croissance de l'ordre de $5\mu m.h^{-1}$, cette valeur étant lissée sur l'intégralité d'un dépôt de plusieurs heures. Il est donc relativement complexe de choisir le temps de dépôt parfaitement adapté à l'objectif, avec une marge d'erreur n'excédant pas quelques centaines de nanomètres.

Les conditions de croissance utilisées pour les couches NID et $p+$, ainsi que le temps de chacun de ces dépôts, sont récapitulées dans le *Tableau 10*.

Conditions de dépôt	Couches NID	Couches $p +$
Puissance micro-onde (W)	2 900	3 000
Pression (mbar)	190	200
Concentration de CH_4 (%)	5	6
Concentration de O_2 (%)	–	0,25
Ratio ($[B]/[C]$) _{gaz} (ppm)	–	5 000
Température (°C)	850	850
Temps de dépôt (min)	20	30

Tableau 10 : Tableau récapitulant les conditions de croissance utilisées pour déposer les couches NID et $p +$

Les conditions utilisées pour réaliser les couches NID avaient déjà été testées sur un échantillon orienté (113) durant cette thèse. Les résultats obtenus permettaient d'estimer la vitesse de croissance à une valeur légèrement supérieure à $5\mu m.h^{-1}$. Les conditions employées pour le film de diamant dopé $p +$ sont les mêmes que dans le *Chapitre III*, et permettent d'obtenir une vitesse de croissance moyenne de $4,5\mu m.h^{-1}$ pour un dépôt de cinq heures.

Il est à noter que ces conditions ont été utilisées pour réaliser à la fois l'empilement de couches orientées (113) et celui de couches orientées (100). Pour rappel, les expérimentations menées dans le *Chapitre III*, montrent que les plans {100} et {113} possèdent des vitesses de croissance très similaires en ce qui concerne le dépôt de couches $p +$. De plus, le temps de croissance des échantillons NID n'excède pas vingt minutes, ce qui limite considérablement les différences d'épaisseurs entre les couches orientées (100) et (113). Pour exemple, une différence de vitesse de croissance de l'ordre du micromètre par heure, ce qui est bien supérieur à la réalité, n'occasionne qu'un delta d'épaisseur de $330nm$. En outre, un traitement plasma H_2/O_2 de dix minutes a été réalisé sur les deux empilements, une fois ceux-ci intégralement réalisés. L'idée est ici de révéler les motifs de gravure sur la face supérieure de chaque échantillon pour pouvoir visualiser les emplacements des dislocations. De cette manière il sera plus simple, une fois les échantillons chargés dans le FIB, de savoir dans quelle zone découper chaque lamelle.

IV.1.2. Stratégie de découpe FIB

La découpe de lamelles par FIB doit être effectuée de manière méthodique dans le but de maximiser la probabilité de visualisation des dislocations sur le MET. Faire apparaître les motifs de gravure par plasma H_2/O_2 , comme cela a été fait, est nécessaire mais insuffisant pour garantir l’observation des dislocations. Il est alors indispensable de sélectionner l’orientation cristallographique que doivent posséder les lamelles.

Plusieurs publications scientifiques traitant des dislocations dans le diamant CVD [33, 84] ont révélé que leurs lignes de dislocation (\vec{l}) étaient majoritairement orientées selon une direction de la famille $\langle 110 \rangle$. De plus, comme le montrent ces mêmes études, les vecteurs de Burgers (\vec{b}) qui leur sont associés sont principalement du type $b = \frac{1}{2}a \cdot \langle 110 \rangle$, avec a le paramètre de maille du diamant. Cela s’explique facilement dans la mesure où il existe plusieurs couples de directions $\langle 110 \rangle$ orthogonales les unes par rapport aux autres. Il apparaît ainsi naturel de préparer les lamelles MET de telle manière que la face observée soit orientée (110). De plus, différents travaux de l’UCA et d’autres universités concernant l’étude des dislocations ont été réalisés sur des lamelles MET orientées selon la même direction [120-122]. L’objectif est alors de définir un protocole qui permette une découpe dans la bonne direction, et ce, pour les deux échantillons.

IV.1.2.1. L’empilement orienté (113)

L’échantillon orienté (113) est de forme cylindrique, ce qui n’est pas une forme idéale pour discerner les différents plans cristallins. Cependant, lorsque la fluorescence d’un substrat HPHT est observée au DiamondView™, celui-ci laisse apparaître un ensemble de zones sombres, appelé « croix de Malte » [123], comme illustré sur la *Figure 60*. Cette croix possède la particularité d’avoir des branches orientées (100), c’est-à-dire que deux plans (100) orthogonaux à la surface du substrat se croisent au centre de la croix de Malte.

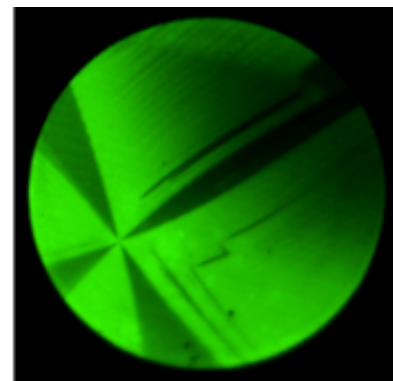


Figure 59 : Photo prise au DiamondView™ d’un substrat HPHT orienté (113) typiquement utilisé au laboratoire

A partir de cette information, il est possible de mettre au point un protocole permettant d'identifier un plan (110). En effet, si l'on sait où se situe un plan (100), il suffit d'une rotation de 45° autour de l'axe vertical pour obtenir le plan (110), comme l'illustre la *Figure 61*.

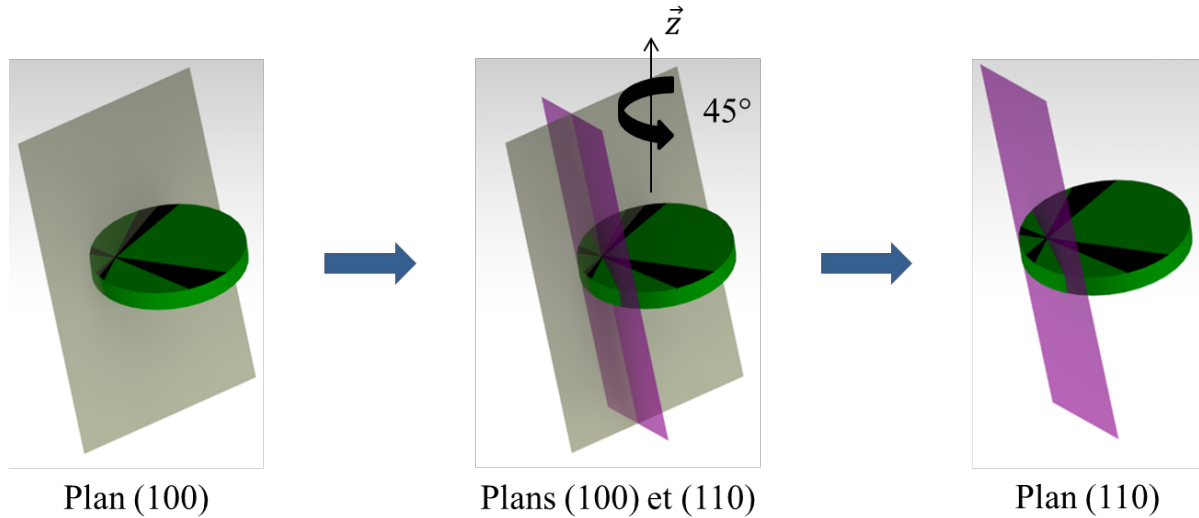


Figure 60 : Modélisation de la construction d'un plan (110) à partir d'un plan (100) sur un échantillon (113)
 Les couleurs utilisées pour les plans cristallins correspondent à ceux utilisés dans le modèle géométrique décrit dans le *Chapitre II*

Ainsi, il suffit d'apposer une marque sur le substrat pour repérer un plan (100), et d'opérer une rotation de l'échantillon dans le FIB pour obtenir une lamelle convenablement orientée.

IV.1.2.2. L'empilement orienté (100)

Dans ce second cas, il est beaucoup plus aisé de découper la lamelle dans la bonne direction puisque les bords de l'échantillon forment tous des plans de la famille {100}. Il suffit ici d'opérer une découpe le long d'une des diagonales de l'échantillon, comme cela est présenté sur la *Figure 62*.

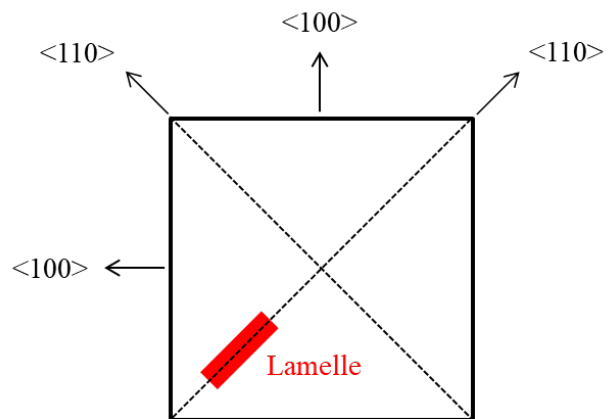


Figure 61 : Schéma de l'empilement (100) en vue du dessus

IV.1.3. Observations et analyse des lamelles au MET

Une fois les lamelles préparées selon les méthodes décrites ci-dessus, celles-ci sont positionnées dans le MET afin d'être observées. L'observation et l'analyse de chaque échantillon sera conduite séparément dans un souci de clarté des explications, et en raison de l'apparition de résultats relativement différents.

IV.1.3.1. Analyse de l'empilement orienté (113)

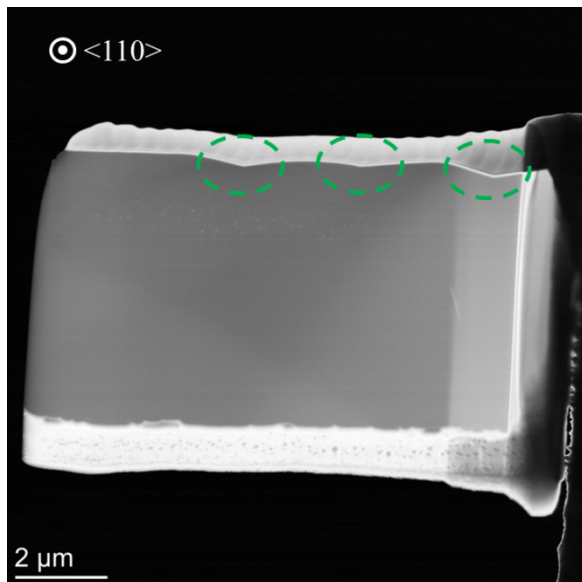


Figure 62 : Image MET en champ sombre (DF) de la lamelle correspondant à l'empilement orienté (113)
Les cercles verts signalent des motifs de gravure

La lamelle observée, et présentée ci-contre sur la *Figure 63*, mesure $10\mu\text{m}$ de longueur, $6\mu\text{m}$ de largeur et 100nm d'épaisseur. Sa surface visible est orientée (110) et ses surfaces supérieure et inférieures sont orientées (113).

Les ellipses de couleur verte signalent la présence des motifs, en vue de la découpe FIB, révélés par la phase de gravure. Par ailleurs, c'est après avoir repéré ces trois motifs, alignés entre eux et dans la direction de découpe, que la position de la lamelle a été déterminée. Comme expliqué précédemment,

l'intérêt est de faire en sorte de maximiser la probabilité que cette lamelle contienne des dislocations. Il est à noter que les épaisseurs de matière de couleur blanche visible au-dessus et au-dessous de la lamelle sont des couches protectrices de platine, déposées lors de son amincissement dans le FIB.

La *Figure 64*, présentée ci-dessous, est composée de deux clichés différents qui sont des agrandissements de la lamelle exposée sur la *Figure 63*. Celle-ci laisse apparaître une constellation de boucles de dislocations dans la couche NID (couche du centre) ainsi qu'une autre se situant à l'interface entre les couches NID et $p+$ (couche du haut). Une dislocation traversante est enfin visible sur le côté droit des clichés. Si cette dernière ne semble pas tra-

verser la lamelle de bas en haut, c'est très probablement parce que sa ligne de dislocation n'est pas parfaitement orthogonale au vecteur normal du plan du cliché, *i.e.* à la direction $\langle 110 \rangle$. De cette manière, seule la zone d'intersection entre la dislocation et la lamelle permet de ne visualiser qu'une faible portion de cette dislocation, rendue de fait, inexploitable. Une dernière chose à noter est l'absence de dislocations traversantes, supposées déboucher au niveau des motifs de gravure cerclés de vert sur la *Figure 63*. Cela peut également être expliqué par le défaut d'orthogonalité qu'il existe entre leurs lignes de dislocation et la direction $\langle 110 \rangle$.

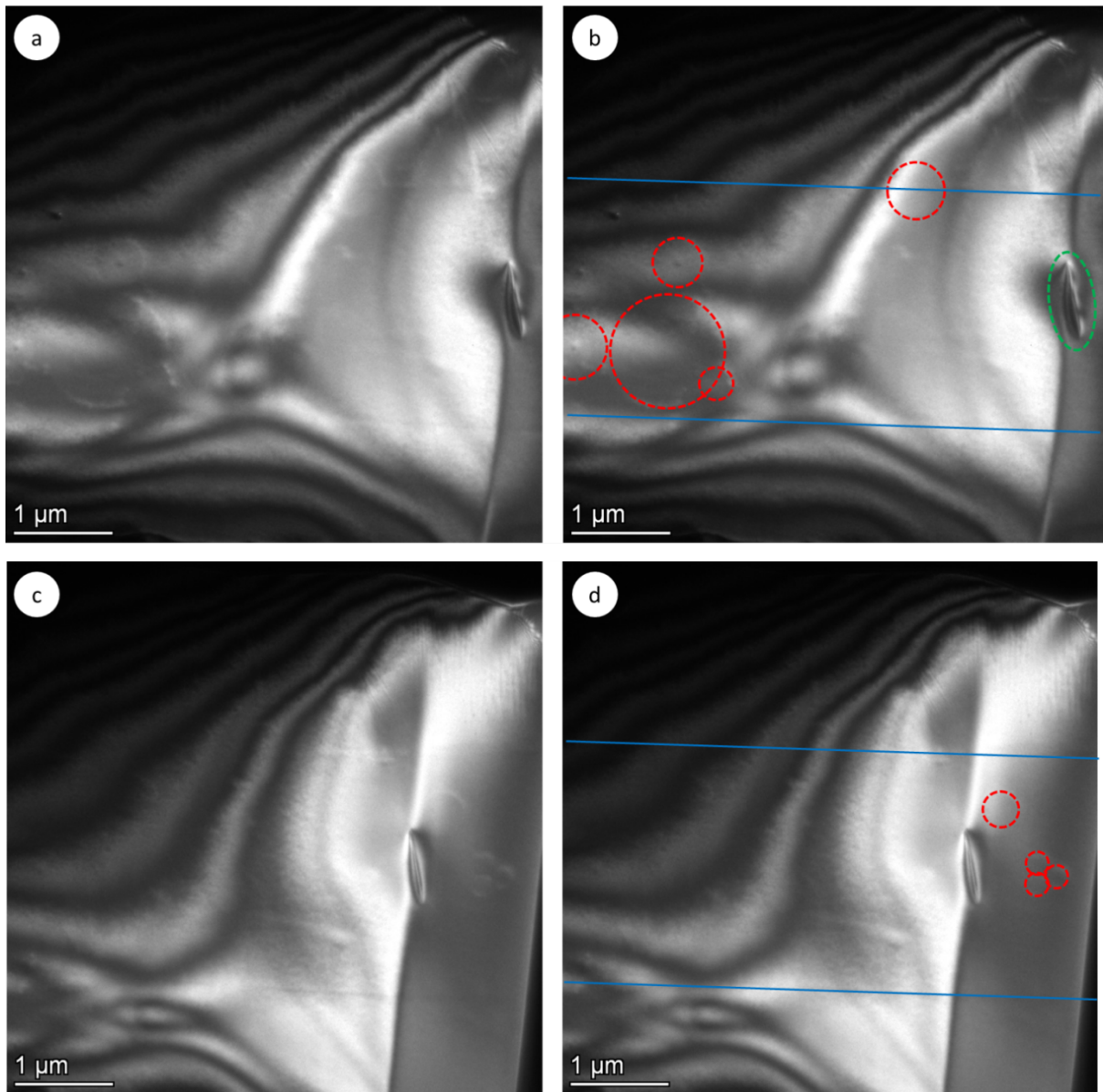
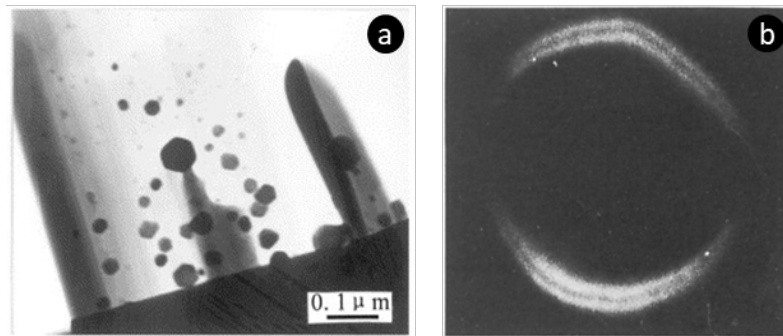


Figure 63 : Clichés MET en champ sombre (DF) de la lamelle correspondant à l'empilement orienté (113)
 (a) et (c) sont deux clichés originaux tandis que (b) et (d) sont respectivement les clichés (a) et (c) agrémentés d'éléments importants à faire apparaître : les cercles rouges représentent les boucles de dislocations, le vert une dislocation traversante et les lignes bleues les interfaces entre les différentes couches de diamant déposées

Le but de cette étude est d'appréhender la manière dont les dislocations se propagent depuis le substrat à travers les différents empilements, ce qui rend l'observation de défauts de forme circulaire pour le moins surprenant. Le caractère inattendu de ces résultats est renforcé par le fait qu'aucune publication scientifique traitant du phénomène de boucles de dislocations dans le diamant CVD n'a, à notre connaissance, été publiée.

Toutefois, cette observation fait écho à plusieurs communications abordant ce sujet sur des matériaux légèrement différents. Les premières concernent le diamant HPHT de type IaB [124-125], de classe distincte de celle du diamant étudié ici qui est de type IIa CVD, et la dernière concerne l'AlGaN [126], qui est un matériau semi-conducteur de nature chimique différente de celle du diamant CVD. Ces travaux permettent d'appréhender les différents types de boucles de dislocations en proposant des hypothèses quant aux mécanismes favorisant leur formation.

Il existe deux types de boucles de dislocations : les boucles de dislocations prismatiques et concentriques. Dans le cas des prismatiques, Hirsch et Yin ont observé et répertorié plusieurs boucles, de formes hexagonale [125] ou ellipsoïdale [124], qui se forment dans le diamant HPHT, comme cela est illustré sur la *Figure 65*.



**Figure 64 : (a) Cliché MET (BF) d'une boucle prismatique hexagonale sur un échantillon HPHT de type IaB [125]
(b) Cliché MET (DF) d'une boucle prismatique ellipsoïdale sur un échantillon HPHT de type IaB [124]**

Ils formulent l'hypothèse selon laquelle ce type de défaut se crée lors de l'effondrement d'un « disque de lacunes » encerclant un agrégat de particules étrangères durant la croissance. En effet, lors de la descente en température du cristal, la zone encerclée par le disque de lacunes s'effondre et forme un défaut planaire délimité par une boucle de dislocation, alors qualifiée de prismatique.

Le cas des boucles de dislocations concentriques diffère totalement du précédent à l'égard de son processus de formation, et ce, même si son apparence peut être tout à fait similaire. La *Figure 66*, qui illustre le phénomène de boucle concentrique, est tirée de la publication de Yin et son équipe [125].

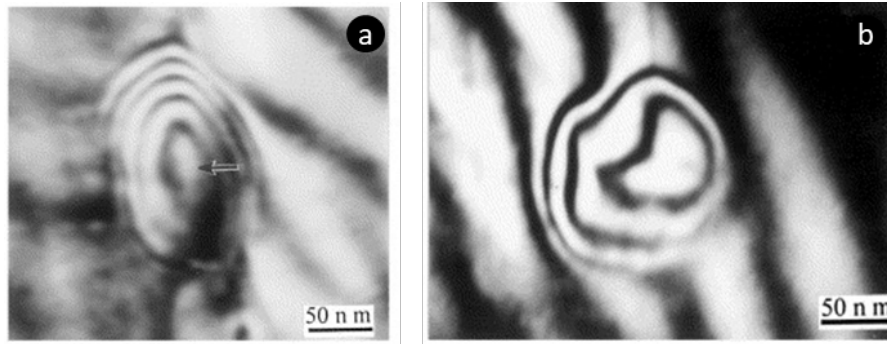


Figure 65 : Clichés MET en champ sombre de différentes boucles de dislocations observées sur diamant HPHT de type IaB [125]
 La flèche sur l'image de gauche indique la position supposée de l'inclusion à l'origine de la formation de la boucle

Ce type de dislocation peut intervenir lorsqu'une dislocation d'interface se déplace sur son plan de glissement et s'ancore sur une dislocation traversante, un défaut ou une inclusion, comme c'est illustré sur la *Figure 67*. Ce phénomène d'ancrage sur une dislocation est appelé mécanisme d'Orowan [127]. Lorsque plusieurs dislocations concentriques sont présentes autour d'un défaut cristallin, comme c'est le cas sur la *Figure 66*, leur formation est due au mécanisme de Frank et Read [127]. Celui-ci consiste à multiplier le nombre de boucles sous l'effet d'une importante contrainte interne au cristal, et ce, aux abords d'un défaut cristallin.

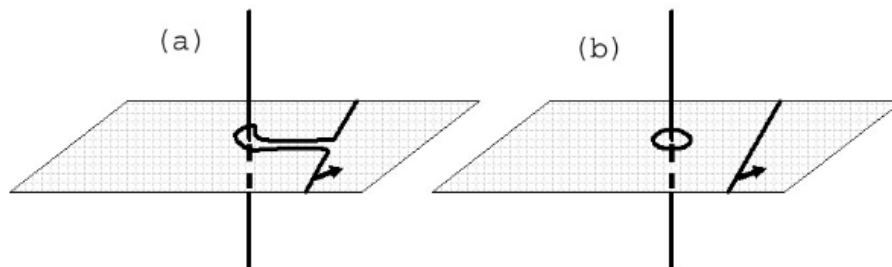


Figure 66 : Représentation du mécanisme d'Orowan dans laquelle une dislocation d'interface (a) s'ancore sur un défaut cristallin (ici une dislocation traversante) et (b) se déplace sur son plan de glissement après formation d'une boucle de dislocation autour du défaut cristallin [126]

Les boucles de dislocations observées dans notre étude ne sont vraisemblablement pas prismatiques compte tenu du fait qu'il est hautement improbable que les couches de diamant CVD déposées soient inhomogènes, au point que quelques zones précises soient saturées en éléments étrangers et cerclées de disques de lacunes. Une synthèse de diamant par MWPACVD a en effet la particularité d'être relativement homogène, ce qui exclut la présence d'un grand nombre d'agrégats, qui seraient aléatoirement dispersés dans la couche NID et qui mesureraient jusqu'à $1\mu\text{m}$ de diamètre en ce qui concerne la plus grande des boucles observées. Cela permet d'exclure définitivement ce type de boucle de dislocations.

Cette affirmation implique naturellement que les boucles de dislocations présentes dans cet empilement orienté (113) sont de type concentrique. Le premier élément qu'il est possible de mettre en évidence est le fait que ces boucles aient été formées en suivant le mécanisme d'Orowan, et non celui de Frank et Read. En effet, un grand nombre de boucles est observable sur la *Figure 64* mais aucune d'entre elles ne partagent le même centre géométrique, ce qui exclut *de facto* le second mécanisme. Par ailleurs, il faut également noter que la majorité des boucles observées sur la *Figure 64* possède ce qui pourrait être un défaut de croissance en leur centre nettement perceptible, autour duquel pourrait s'ancrer la dislocation comme cela est décrit dans le mécanisme d'Orowan. Ce dernier postulat laisse néanmoins le champ libre à un grand nombre d'hypothèses au sujet des mécanismes de formations de ces dislocations dans le diamant CVD. En effet, cela imposerait la présence, et plus particulièrement dans la couche NID, de défauts cristallins, d'inclusions ou de dislocations traversantes dont la ligne de propagation serait orientée selon la direction $\langle 110 \rangle$, correspondant à l'orientation de la lamelle. Par ailleurs, cela impliquerait également qu'il existe un plan de glissement des dislocations qui, dans cette étude, se trouverait être un plan $\{110\}$, correspondant à la face visible de la lamelle. Or, cette implication n'est absolument pas immédiate ou intuitive dans la mesure où cette théorie ne fait l'objet, à notre connaissance et après une recherche approfondie, d'aucune publication arrivant à cette conclusion. Cela étant, une communication scientifique arrivant à la conclusion inverse, *i.e.* à la démonstration de l'inexistence d'un plan de glissement de dislocations dans le diamant, n'a pas non plus été trouvée. Des études plus approfondies, qui n'ont pu être menées dans le temps contraint d'une thèse, doivent encore être menées pour étayer cette hypothèse et la collaboration avec l'UCA doit être poursuivie.

IV.1.3.2. Analyse de l'empilement orienté (100)

L'analyse du second empilement, dans le but de posséder un point de comparaison avec les résultats précédemment présentés, a alors été conduite. La lamelle observée possède des dimensions équivalentes à la précédente.

La Figure 68, composée de trois différents clichés MET, présente des agrandissements successifs de la lamelle. Cette fois-ci, trois défauts, illustrés sur la Figure 68b et la Figure 68c, ont été identifiés comme étant dignes d'intérêt.

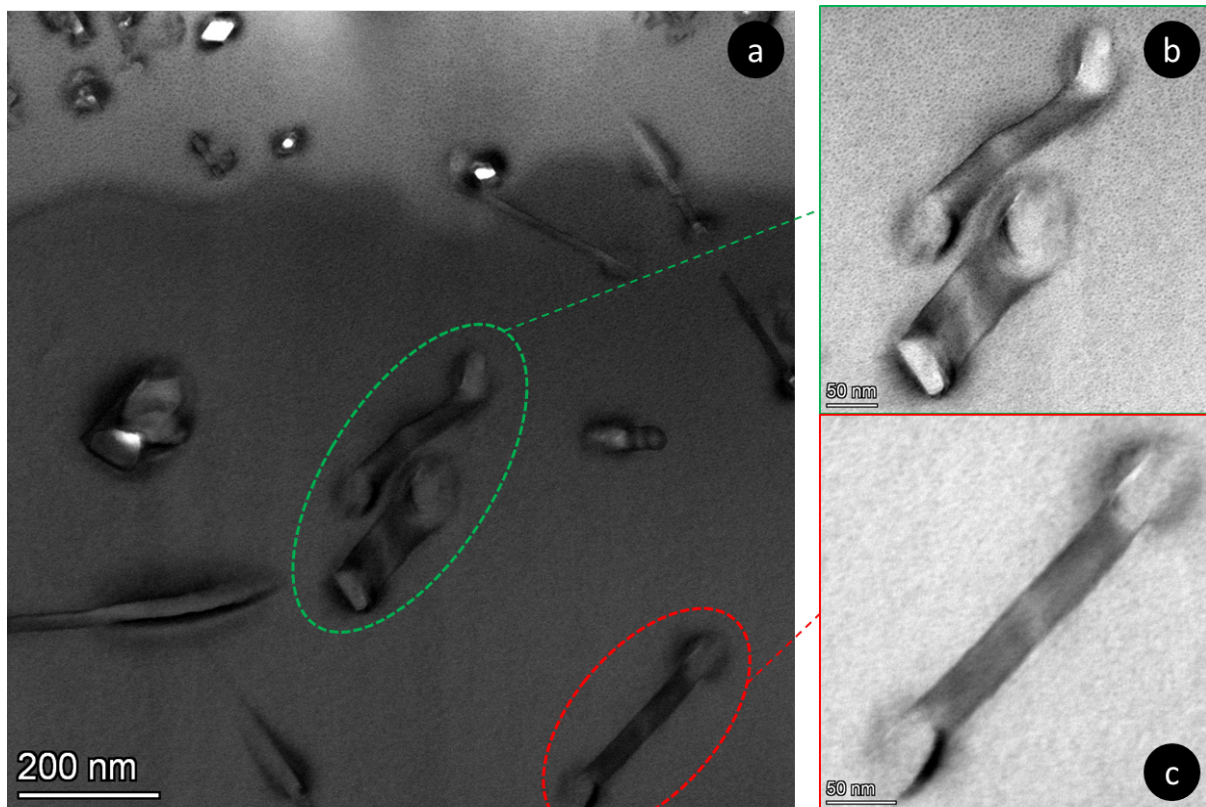
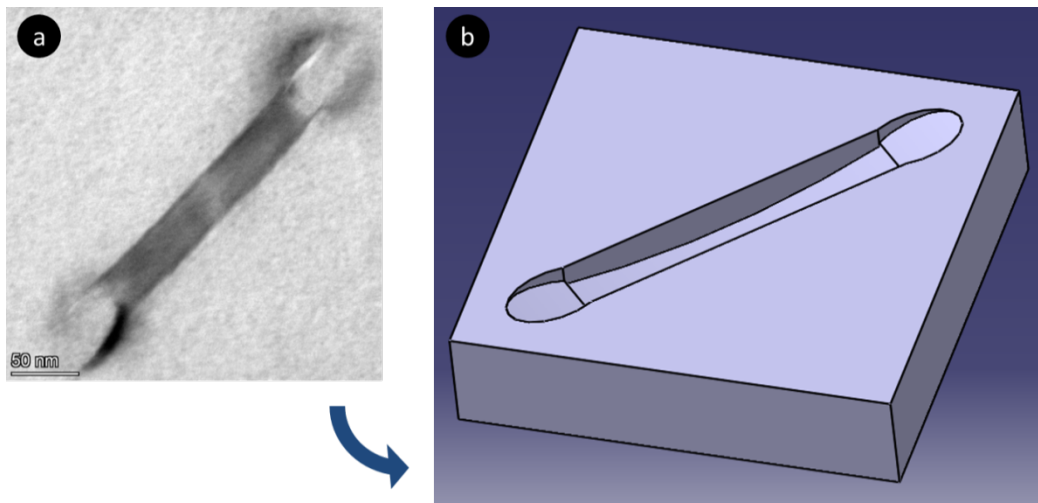


Figure 67 : Clichés MET en balayage en champ clair (STEM – BF) de (a) un agrandissement de la lamelle focalisé sur trois défauts, deux étant cerclés de vert et le troisième étant cerclé de rouge ; (b) et (c) agrandissements respectifs desdits défauts

Il est important de noter que les agrégats de particules non épitaxiées observables en haut et à gauche de la Figure 68a, sont très probablement dus au dépôt de platine (utilisé pour les besoins de l'analyse TEM) sur la face supérieure de la lamelle, par ailleurs visible en haut de la même image. Ces particules sont notamment identifiables par les quelques zones de cou-

leur blanche qui les habillent, et révèlent ainsi leur proéminence par rapport au reste de la surface étudiée. Celles-ci ne feront, par conséquent, l'objet d'aucune analyse.

Les défauts observés sont caractérisés par la même architecture, à savoir des extrémités semblant se situer au niveau de la surface de la lamelle, et un centre géométrique paraissant être localisé à un niveau inférieur. En effet, le dégradé de gris parcourant la demi-longueur de la dislocation, allant du gris foncé au gris clair, laisse à penser que le centre du motif est ancré dans la profondeur de la lamelle. Une illustration de ce qui est décrit est présentée sur la *Figure 69*.



**Figure 68 : (a) Cliché MET en balayage en champ clair de la dislocation présentée ci-dessus ;
(b) Modélisation de ce à quoi pourrait ressembler la dislocation en trois dimensions**

Ces observations laissent supposer qu'il pourrait s'agir, comme c'est le cas dans la section précédente, d'arcs de boucles dislocations. Nonobstant la forme que semblent avoir ces dislocations, d'autres éléments remettent en cause cette hypothèse. Tout d'abord, les largeurs de ces défauts sont comprises entre 35 et 60 nm, ce qui paraît légèrement supérieure à celles apparaissant dans les études de Hirsch [124] ou Yin [125] par exemple. De plus, et cela est d'autant plus parlant, les boucles de dislocations étudiées dans cette section se situent dans la couche $p+$, tandis que la section précédente montrait de manière extrêmement claire que la quasi-totalité des boucles observées s'étaient formées dans la couche NID, donc possédant un niveau de dopage moindre.

Ces derniers éléments, combinés au manque d'informations supplémentaires que fournissent les clichés MET, conduisent à l'impossibilité de statuer sur l'existence, ou non, de

boucles de dislocations dans l'empilement orienté (100). En conséquence, toute comparaison avec l'empilement précédent devient malheureusement très difficile. Par ailleurs, aucune dislocation ne traverse de manière claire cette lamelle de part en part. L'existence de tels défauts dans ces couches ne faisant absolument aucun doute, il paraît raisonnable de suggérer que la lamelle observée ne contient, par manque de réussite, aucune dislocation traversante en son sein. Ainsi, aucune conclusion ne peut être tirée avec certitude de cette dernière observation.

IV.2. Etude des dislocations traversantes dans le diamant (113)

Cette partie est consacrée à l'étude des dislocations traversantes dans le diamant orienté (113), qui n'ont pu être mises en évidence sur les images MET. L'objectif est de déterminer l'orientation de ces dislocations. Pour cette étude, les différents échantillons étudiés se distinguent par plusieurs aspects, à savoir leurs types ainsi que leurs niveaux de dopage. S'agissant tout d'abord du type, ce travail propose d'analyser un échantillon de diamant HPHT de type Ib, et des échantillons composés de diamant CVD, étant de types IIa et IIb, en fonction de leur niveau de dopage, l'un étant constitué de couches $p+$ et l'autre de couches NID.

L'ensemble de ce travail repose sur l'étude et l'analyse des motifs de gravure, révélés après exposition de l'échantillon à un plasma H_2/O_2 , qui se forment au sommet des dislocations traversantes [128-129]. Observer la morphologie de ces motifs et quantifier leur densité permet d'appréhender les mécanismes de propagation des dislocations traversantes dans le diamant orienté (113), ou tout du moins leur direction de propagation. L'idée d'utiliser cette méthode, comparativement à celle utilisée dans la partie précédente, présente l'intérêt, à la fois, d'être plus simple à mettre en place, de ne dépendre que d'instruments directement accessibles au laboratoire et d'avoir ainsi un retour immédiat sur expérience.

Dans un premier temps, un intérêt est porté au dépôt des deux échantillons nécessaires à ce travail, à savoir une couche $p+$ et une couche NID déposées sur un substrat HPHT qui fera également l'objet d'une étude à part entière. L'intérêt s'est ensuite porté sur l'étude de la densité des motifs de gravure, correspondant à la densité de dislocations, des différents échantillons. Enfin, la morphologie de ces motifs a fait l'objet d'une attention particulière. Les deux

dernières sections ont ainsi pour but de statuer définitivement sur l'orientation des dislocations traversantes dans le diamant orienté (113).

IV.2.1. Préparation des échantillons orientés (113)

Comme expliqué précédemment, cette étude porte sur un substrat HPHT, un film NID ainsi qu'un film $p +$ déposés par CVD sur orientation $\langle 113 \rangle$. Il est important de noter que la couche NID analysée dans cette étude a été déposée au préalable, dans le cadre d'une étude distincte, visant à réaliser un film autosupporté orienté (113). Cela explique le fait que le temps de croissance et l'épaisseur soient si importants, à savoir 76h de dépôt pour une épaisseur de 391 μm . Le *Tableau 11* recense à la fois les conditions de croissance utilisées et les caractéristiques obtenues à l'issue des deux dépôts réalisés en termes d'épaisseur et de vitesse.

Condition	Dépôt NID	Dépôt $p +$
Puissance micro-onde (W)	2 900	3 000
Pression (mbar)	190	200
Concentration de CH_4 (%)	5	6
Concentration de O_2 (%)	—	0,25
Ratio $[\text{B}]/[\text{C}]$ (ppm)	—	5 000
Température ($^{\circ}\text{C}$)	850	850
Temps de dépôt (h)	76	7
Epaisseur déposée (μm)	391	41
Vitesse de croissance ($\mu\text{m/h}$)	5,1	5,9

Tableau 11 : Tableau récapitulatif des conditions de croissance et des épaisseurs déposées pour les différents échantillons

Une fois réalisés, ces échantillons, ainsi que le substrat HPHT, ont subi une gravure par plasma H_2/O_2 dans le but de révéler les motifs de gravure, cœur des analyses présentées dans les sections suivantes. Les conditions de cette gravure suivent scrupuleusement le proto-

cole décrit dans le *Chapitre II*. Ainsi, tandis que le substrat HPHT est soumis à une phase de gravure de $2h$, les échantillons de diamant CVD sont quant à eux soumis à une gravure de $1h$. Cette différence s'explique principalement par le fait que la vitesse de gravure augmente à mesure que croît le nombre de défauts par unité de surface dans le réseau cristallin. Ainsi le diamant HPHT, possédant moins de défauts que le diamant CVD, comme spécifié dans le *Chapitre I*, nécessite un temps de gravure plus important pour révéler les motifs.

IV.2.2. Etude de la densité de dislocations des couches (113)

Cette section est consacrée à l'étude de la densité de dislocations que possèdent les différents échantillons présentés précédemment. Le cas de chaque échantillon est traité indépendamment de celui des autres, et fait par conséquent l'objet d'une sous-section à part entière. La méthodologie utilisée pour collecter ces données est décrite dans la première de ces sous-sections à titre d'exemple et ne sera donc pas réexpliquée dans les suivantes.

IV.2.2.1. La couche NID

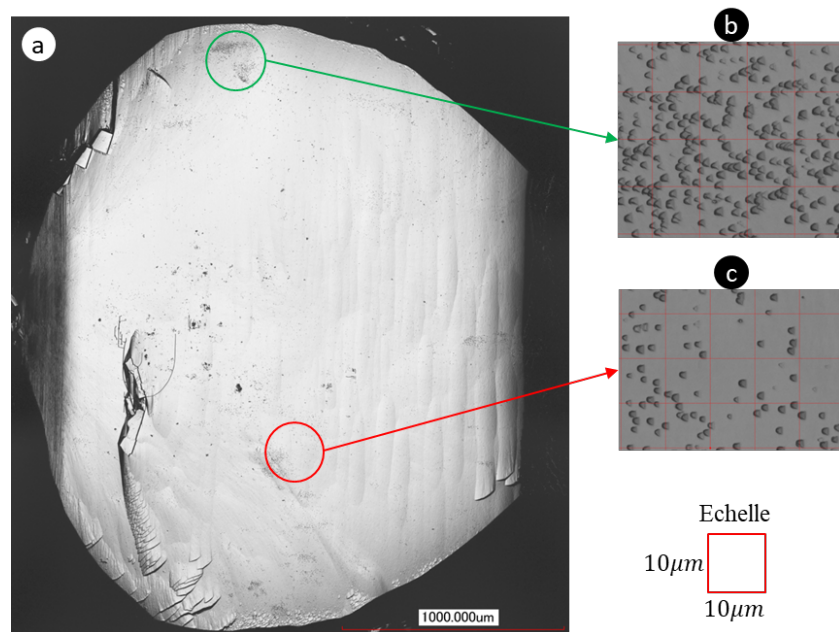


Figure 69 : Images prises au CLSM (a) de la totalité de la surface de l'échantillon NID (b) et (c) respectivement des zones de forte et faible densité de motifs de gravure discrétisées en carrés de $10\mu\text{m}$ de côté

La surface de l'échantillon est tout d'abord observée au moyen d'un microscope confocal laser (CLSM). Pour déterminer la densité de dislocations présente dans un échantillon de diamant, la stratégie adoptée consiste à discrétiser la surface totale de celui-ci en plusieurs éléments de forme carrée de $10\mu\text{m}$ de côté, comme cela est illustré sur les *Figure 70b* et *Figure 70c*. Il se trouve que l'ensemble des zones discrétisées ne possède pas la même densité de motifs de gravure, comme le montre cette même figure.

Pour obtenir une mesure valable de cette grandeur, il est donc nécessaire de la calculer dans chaque zone et de calculer ensuite la moyenne de ces densités sur l'ensemble de la surface de l'échantillon. Ainsi, dans le cas de l'échantillon NID (*Figure 70*), la densité de dislocations mesurée est de $4 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$. Cette valeur correspond tout à fait à ce que la littérature recense pour un diamant orienté (100), comme évoqué dans le *Chapitre I*, ce qui, *a priori*, tend à montrer que l'orientation cristallographique de l'échantillon n'influence en rien la densité de dislocations présente dans les couches de diamant NID.

IV.2.2.2. La couche fortement dopée au bore

Cet échantillon, en revanche, se montre beaucoup plus difficile à analyser. En effet, contrairement à la couche NID, celui-ci ne possède qu'un nombre très faible de motifs de gravure visibles. Les défauts présents sur sa surface, comme cela est perceptible sur la *Figure 71*, se trouvent être des cristallites non-épitaxiées et non des motifs de gravure. Le nombre de ces motifs est si faible que les dénombrer, et calculer la densité de dislocations qui en découle est impossible. Cette impossibilité de visualisation des motifs de gravure n'est en revanche pas synonyme d'absence de dislocations mais laisse supposer une diminution du nombre de dislocations par unité de surface.

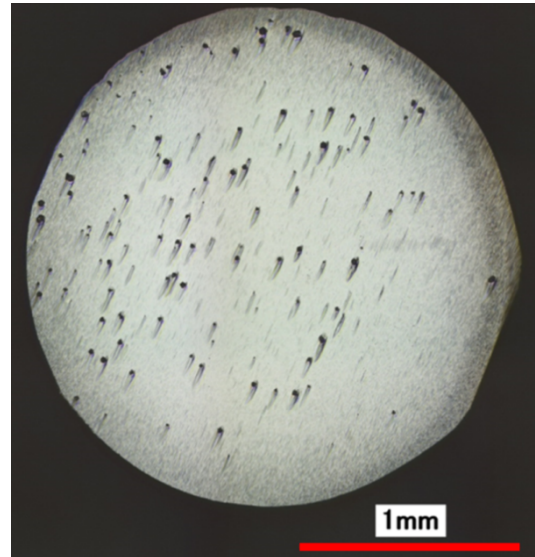


Figure 70 : Image prise au CLSM de la surface de l'échantillon p +

De tels résultats ont déjà été observés sur des échantillons fortement dopés au bore épais de plusieurs dizaines de micromètres qui présentaient moins de dislocations traversantes que n'en possèdent les mêmes couches dénuées de bore [130]. Ce phénomène, paradoxal au premier abord en raison de la déformation du réseau cristallin induite par la présence de bore en son sein, pourrait être expliqué par l'annihilation des dislocations, alors extrêmement nombreuses, dans les premiers microns de diamant déposés. Cette hypothèse est étayée par des clichés MET de diamants CVD orientés (100) obtenus récemment dans le cadre du projet ANR LAPIN113 et présentés sur la *Figure 72*. Il est en effet nettement perceptible sur la *Figure 72b* que certaines des dislocations primaires, *i.e.* issues du substrat *n*-, présentes dans le film fortement dopé au bore s'annihilent lorsque leurs lignes s'entrecoupent, réduisant ainsi le nombre de dislocations débouchant à la surface de l'échantillon par rapport au nombre de dislocations présentes à l'interface entre les couches *n* et *p*.

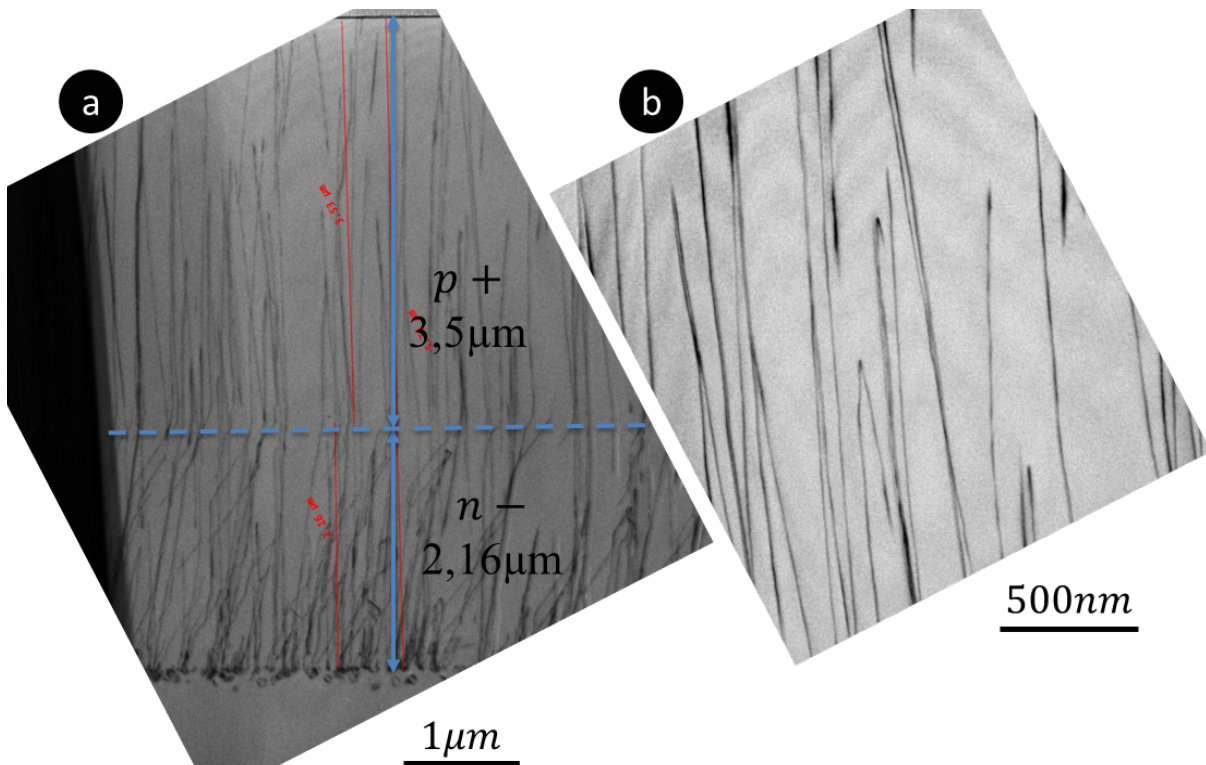
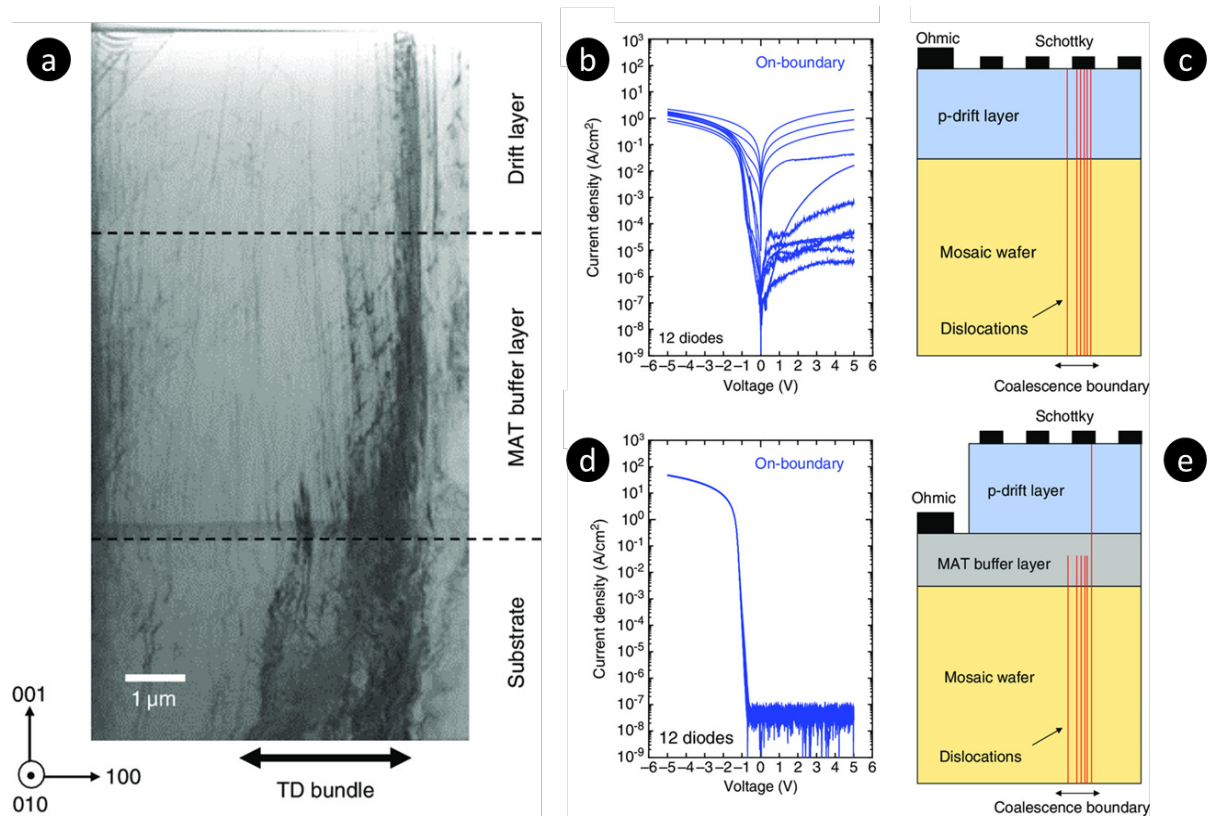


Figure 71 : Clichés MET prises dans le cadre du projet ANR LAPIN113 (LAAS)
 (a) Empilement orienté (100) d'une couche p+ (réalisée au LSPM) sur une couche n- (réalisée au GEMaC) ;
 (b) Zoom sur la couche p+ sur laquelle apparaît le phénomène d'annihilation de dislocations traversantes

Cette hypothèse a d’ores et déjà été démontrée en ce qui concerne les couches de diamant hétéro-épitaxiées. L’ajout d’azote dans le cristal lors de la croissance a pour effet de dévier les dislocations, qui s’annihilent alors à proximité de la zone d’interface entre le substrat et le dépôt de diamant [131]. Il est ainsi très probable que ce principe d’annihilation puisse également avoir lieu dans le diamant dopé au bore, en suivant le même processus. Des observations similaires ont également été rapportées par le groupe d’Ohmagari [86], qui effectue des croissances de diamant orienté (100) en utilisant un réacteur de dépôt assisté par plasma, activé par filaments chauds, connu pour conduire à une forte contamination métallique des films. Une concentration en tungstène voisine de $10^{18} \text{ atm.cm}^{-3}$ a ainsi été mesurée et l’hypothèse d’une forte contrainte induite par cette contamination conduirait à une augmentation de la probabilité d’annihilation des dislocations. Cette couche dopée au tungstène, nommée *Metal Assisted Termination* (MAT) par les auteurs, a ainsi permis de réduire la densité de dislocation dans la zone active d’une diode Schottky et d’améliorer notablement ses performances, comme l’illustre la Figure 73.



**Figure 72 : (a) Image MET en champ clair (BF) d’une diode dotée d’une couche MAT [86]
(b) et (d) Caractéristiques électriques de 12 diodes Schottky, respectivement, sans et avec couche MAT
(c) et (e) Représentations schématiques des diodes Schottky, respectivement, sans et avec couche MAT**

IV.2.2.3. Le substrat HPHT

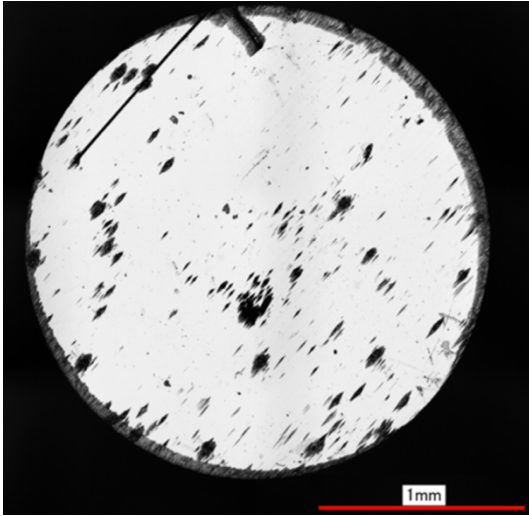


Figure 73 : Image prise au CLSM de la surface supérieure du substrat HPHT

Le substrat de diamant HPHT est quant à lui beaucoup plus aisé à analyser. Sa densité de dislocations a été estimée à $1,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$. Ce résultat est tout à fait cohérent dans la mesure où il s'agit de la même densité observée sur le type de substrat (100) depuis lequel le substrat (113) a été fabriqué.

Il est à noter que, comme cela est visible sur la Figure 74 et à l'instar de la couche NID, les motifs de gravure ne sont pas répartis de manière homogène sur la surface de l'échantillon. Par ailleurs, deux traits perpendiculaires sont visibles sur le haut de l'image, ce qui est une marque typique de la phase de polissage ayant lieu après l'étape de découpe laser.

IV.2.3. Etude de la morphologie des motifs de gravure

De manière à pouvoir disposer d'une observation permettant une meilleure résolution, chacun des trois échantillons présentés précédemment a été étudié au moyen d'un MEB.

IV.2.3.1. Le substrat HPHT

Après avoir subi, pour rappel, une phase de 2h de gravure, la morphologie des motifs de gravure présents sur la surface supérieure du substrat HPHT a été observée. Ces motifs fournissent des informations essentielles à propos des dislocations traversantes contenues à l'intérieur de ce substrat, notamment leur densité, comme vu précédemment, mais aussi sur leur direction de propagation avant émergence à la surface.

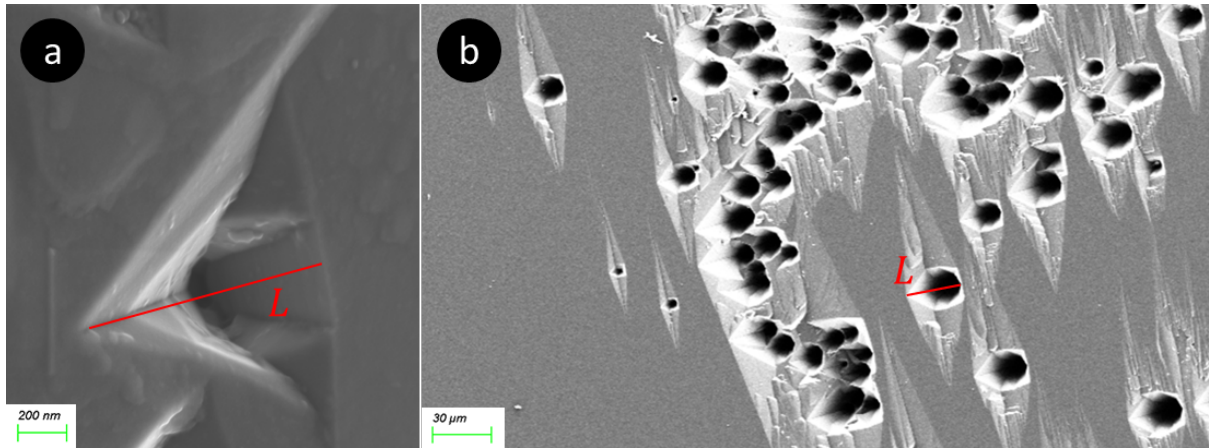


Figure 74 : Images MEB des motifs de gravure typiques retrouvés sur la surface du substrat HPHT
(a) Zoom sur un motif de petites dimensions ; (b) Zoom sur des motifs de grandes dimensions
La ligne rouge représente la longueur, L, d'un motif de gravure

Sachant qu'une partie des dislocations incluses dans les couches CVD provient directement du substrat, comme expliqué dans le *Chapitre I*, il convient naturellement de commencer par traiter le cas du diamant HPHT. La *Figure 75* est un cliché MEB montrant le type de motif de gravure qui parsème la surface supérieure de cet échantillon.

Ces motifs semblent mesurer des longueurs allant de l'ordre de 800nm pour les plus petits à 15μm pour les plus grands. En revanche, ces formes ne renseignent, pour l'instant, en rien sur l'orientation des dislocations qu'elles cachent. En effet, la littérature n'a, à l'heure actuelle, pas recensé ce type de motif de gravure sur des couches orientées (113).

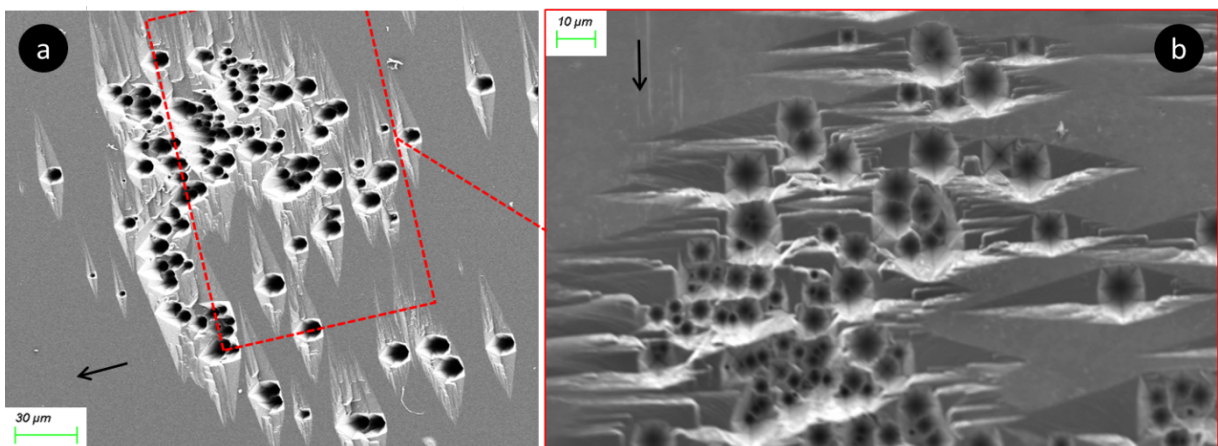


Figure 75 : Clichés MEB (a) de la surface de l'échantillon HPHT sans tilt et (b) de la même surface avec un tilt de 25°
Le rectangle de couleur rouge sur l'image (a) décrit les limites de l'image (b)
Pour visualiser la manière dont sont agencées les images entre elles, les flèches noires indiquent la direction de la protubérance triangulaire des motifs

De manière à essayer de déterminer leur direction de propagation, un tilt de l'échantillon a été effectué dans l'objectif de placer la colonne du microscope dans l'axe de leur centre géométrique. La *Figure 76* montre ces motifs de gravure lorsque l'échantillon est à plat, et lorsqu'il est incliné de telle manière que le centre géométrique est parfaitement aligné avec le faisceau d'électrons.

Pour opérer la rotation, l'échantillon a été placé au centre de la platine du MEB et les excroissances de forme triangulaire des motifs ont été positionnées de sortes qu'elles « pointent » vers le détecteur, comme cela est matérialisé par les flèches de couleur noire sur la *Figure 76*. Après avoir inclinée la platine d'environ 25° , il apparaît clairement que la forme de ces motifs devient régulière. Ce fait est loin d'être anodin puisque, comme cela est expliqué dans le *Chapitre I*, ce substrat est directement fabriqué à partir d'un échantillon orienté (100). Or, comme cela est illustré sur la *Figure 77*, le substrat orienté (100) subit une rotation de $25,24^\circ$ autour de la direction $\langle 110 \rangle$, *i.e.* la normale au plan $\{110\}$ représenté par une ligne blanche. Les dislocations, révélées par le procédé de gravure H_2O_2 et habitant le substrat de départ sont colinéaires avec la normale au plan (001), ce qui a été démontré dans des études menées au LSPM [132-133]. Par conséquent, lorsqu'est extrait le substrat orienté (113), les lignes de ces dislocations forment un angle de $25,24^\circ$ avec la normale au plan (113).

Fabrication d'un substrat (113)

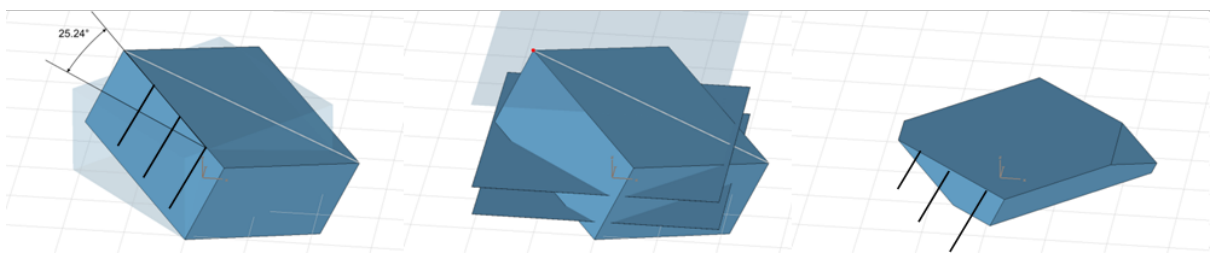


Figure 76 : Première étape de découpe d'un substrat orienté (113) à partir d'un diamant HPHT orienté (100)
 Les lignes noires représentent les dislocations présentes dans le cristal orienté (100) qui se propagent dans cette direction.

Ainsi, ce résultat correspond à ce qui était attendu, à savoir que la ligne des dislocations traversantes dans le substrat orienté (113) suit la direction [001].

IV.2.3.2. La couche fortement dopée au bore

Comme expliqué dans la section précédente, une quantité très faible de motifs de gravure apparaissent sur la surface du film fortement dopé au bore. Cependant quelques-uns demeurent observables, et l'un des spécimens disséminés sur la surface de la couche $p+$ est présenté sur la *Figure 78b*. Ce motif est comparé à ceux, présents en beaucoup plus grand nombre, sur le substrat HPHT et représentés à nouveau sur la *Figure 78a*.

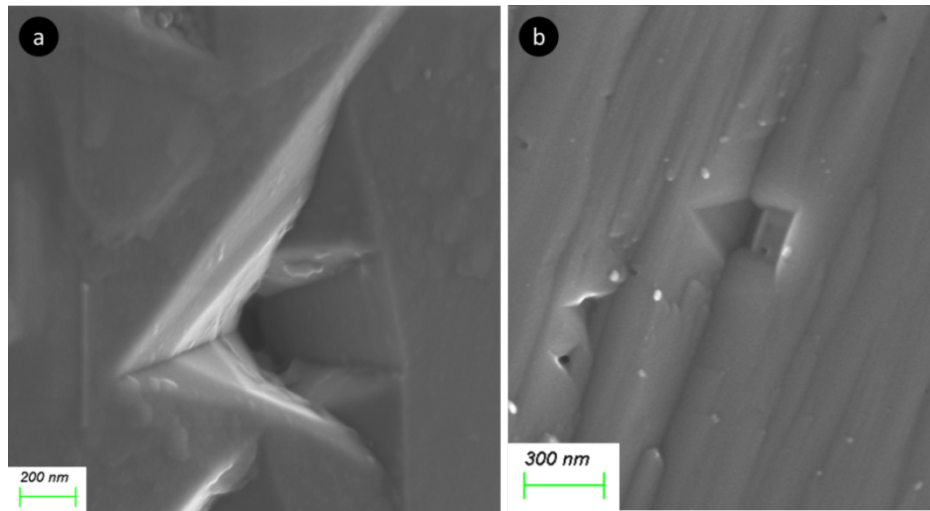


Figure 77 : Images MEB (a) d'un motif de gravure présent sur le substrat HPHT et (b) d'un présent à la surface de la couche fortement dopée au bore

Les morphologies de ces deux motifs sont très semblables, à la fois du point de vue de leurs formes et de leurs dimensions. Ils sont en effet tous deux caractérisés par leur excroissance triangulaire ainsi que par leur longueur de quelques centaines de nanomètres.

Cela tend à montrer que les dislocations primaires, *i.e.* celles provenant du substrat, ont traversé la couche déposée, et ce, sans dévier de leur orientation d'origine, à savoir la direction [001]. Or, des travaux ont plutôt tendance à confirmer le fait que les dislocations se propagent suivant la direction de la croissance, et ce quelle que soit l'orientation du film déposé [134]. En revanche, d'autres concluent qu'au-delà d'une certaine désorientation du substrat, le seuil minimum étant défini entre 10° et 20° selon les études, par rapport à la direction [001], ces dislocations pouvaient être défléchies [88, 91] et ne plus se propager selon la direction de croissance comme c'est le cas ici puisque l'orientation [113] correspond à une

désorientation de $25,24^\circ$ par rapport à la direction $[001]$, valeur supérieure à la gamme d'angle décrite dans ces études.

IV.2.3.3. La couche NID

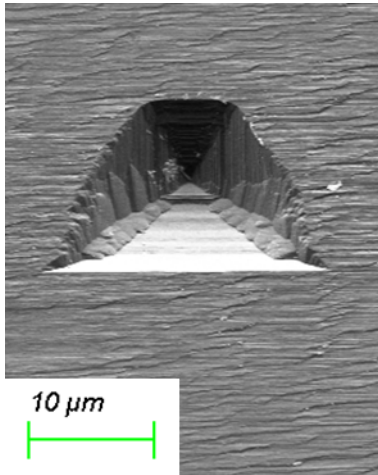


Figure 78 : Image MEB d'un motif de gravure typique de la couche NID

La morphologie des motifs révélés par plasma H_2O_2 sur la couche NID, est très différente de celle observée précédemment. Un exemple de ceux qui recouvrent la surface supérieure de cette couche est illustré sur la Figure 79. Sa forme est trapézoïdale et sa hauteur, H (définie sur la Figure 81), dépasse la dizaine de micromètres, ce qui est deux ordres de grandeur supérieur à la taille des motifs analysés sur le film $p+$ et du même ordre de grandeur que la plupart de ceux observés sur le substrat HPHT.

Etant donné que la densité de dislocations est bien supérieure à celle de la couche fortement dopée au bore, l'étude de ces morphologies est plus aisée. Une étude de Motzer et Reichling s'intéresse à la détermination de l'orientation des lignes de dislocations, à partir de la forme des motifs de gravure qui les surplombent [135]. Cette publication joue un rôle central dans l'analyse de ces motifs de gravure. Leur idée est de calculer la distance ε qui sépare le centre géométrique ω , du point le plus bas Ω , appelé « point racine », d'un motif, comme cela est illustré sur la Figure 80. Ils déduisent ensuite de cette valeur ε et de la profondeur

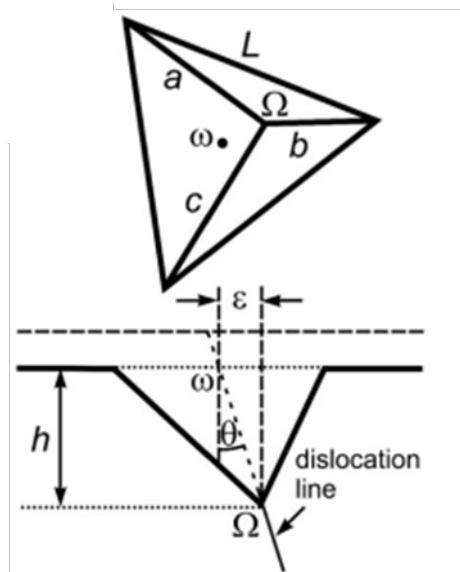


Figure 79 : Représentation schématique d'un motif de gravure de l'étude de Motzer et Reichling en vue de dessus et en vue de coupe

du motif h , l'angle θ formé entre la surface de l'échantillon et la ligne de dislocation. Néanmoins, cette étude a été menée sur une surface orientée (111), couverte de motifs de forme triangulaire et quelques ajustements pour la transposer au cas présent ont été nécessaires.

Tout d'abord, les motifs analysés dans cette étude possèdent un axe de symétrie, ce qui fait d'eux des trapèzes isocèles et simplifie drastiquement les calculs visant à déterminer la position de son centre géométrique. De plus, le point Ω de chaque spécimen étudié est situé sur son axe de symétrie, ce qui facilite le calcul de la distance ε dans la mesure où celle-ci peut être exprimée uniquement selon la direction \vec{y} . Tous ces éléments sont représentés sur la Figure 81, qui illustre le cas de ce travail de thèse.

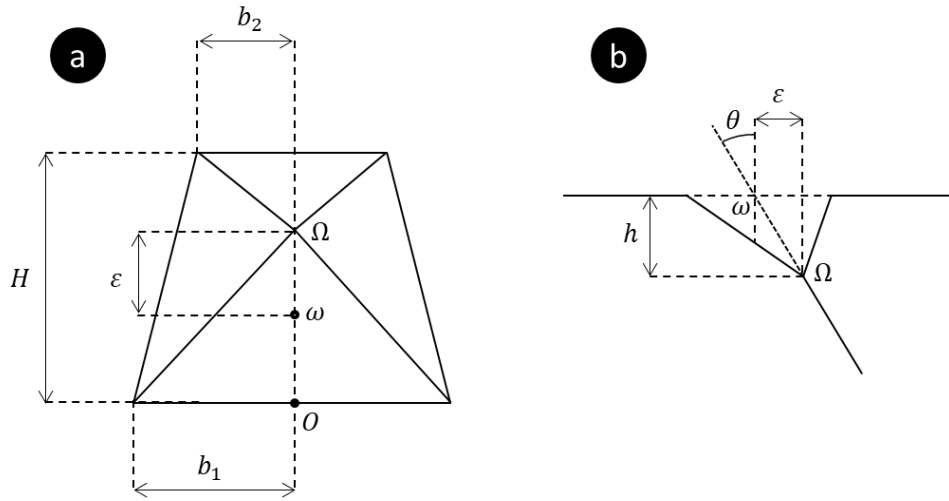


Figure 80 : Représentation schématique du motif de gravure (a) en vue de dessus et (b) en vue de coupe

Ainsi, d'après la forme géométrique de ce motif, la distance $O\omega$ s'écrit tel que suit :

$$O\omega = \frac{H}{3} \cdot \frac{b_1 + 2 \cdot b_2}{b_1 + b_2}$$

La distance ε est telle que :

$$\varepsilon = O\Omega - O\omega$$

Et enfin, l'angle θ peut se calculer grâce à la relation suivante :

$$\theta = \arctan\left(\frac{\varepsilon}{h}\right)$$

Les grandeurs physiques à déterminer par la mesure sont ainsi les caractéristiques géométriques du motif, à savoir les bases \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_2 , la hauteur \mathbf{H} , la profondeur du motif \mathbf{h} , ainsi que la distance $\mathbf{O\Omega}$. Toutes ces longueurs peuvent aisément être mesurées en combinant des images prises au MEB et en profilométrie laser avec le CLSM. Par conséquent, une série de mesures a été effectuée sur vingt motifs de gravure. Il est à noter que, comme démontré dans le *Chapitre III*, les couches orientées (113) sont en moyenne désorientées de $1,5^\circ$. Cet intervalle de tolérance encadre ainsi la valeur calculée. Ces angles ont ensuite été comparés aux angles réels grâce à l'algorithme décrit dans le *Chapitre III*. Le *Tableau 12* recense les données récoltées dans cette série d'expérience.

Angle mesuré θ (°)	Angle réel (°)	Erreur (°)	Couple de directions résultantes
29,03 : 30,53 : 32,03	31,48	0,95	[113] – [101]
30,94 : 32,44 : 33,94	31,48	0,96	[113] – [101]
40,32 : 41,82 : 43,32	42,39	0,57	[113] – [121]
32,03 : 33,53 : 35,03	31,48	2,05	[113] – [101]
31,6 : 33,1 : 34,6	31,48	1,62	[113] – [101]
28 : 29,5 : 31	31,48	1,98	[113] – [101]
40 : 41,5 : 43	42,39	0,89	[113] – [121]
29,96 : 31,46 : 32,96	31,48	0,02	[113] – [101]
31,75 : 33,25 : 34,75	31,48	1,77	[113] – [101]
30,09 : 31,59 : 33,09	31,48	0,11	[113] – [101]
31,58 : 33,08 : 34,58	31,48	1,6	[113] – [101]
31,57 : 33,07 : 34,57	31,48	1,59	[113] – [101]
31,7 : 33,2 : 34,7	31,48	1,72	[113] – [101]
31,98 : 33,48 : 34,98	31,48	2	[113] – [101]
30,77 : 32,27 : 33,77	31,48	0,79	[113] – [101]
30,48 : 31,98 : 33,48	31,48	0,5	[113] – [101]
42,18 : 43,68 : 45,18	42,39	1,29	[113] – [121]
39,73 : 41,23 : 42,73	42,39	1,16	[113] – [121]
39,57 : 41,07 : 42,57	42,39	1,32	[113] – [121]
41,21 : 42,71 : 44,21	42,39	0,32	[113] – [121]

Tableau 12 : Tableau récapitulatif des données recensant les angles mesurés avec leurs encadrements, les angles réels correspondants, à l'erreur de mesure induite ainsi qu'aux lignes de dislocations résultantes
Les zones surlignées d'une même couleur correspondent aux mêmes lignes de dislocations

Le calcul d'angle qui en découle a mis en lumière deux groupes précis, qui correspondent à deux directions spécifiques : 70% des dislocations étudiées sont orientées selon la direction [101] tandis que 30% suivent la direction [121]. La *Figure 82* propose un histogramme décrivant le nombre de dislocations recensées par direction cristallographique.

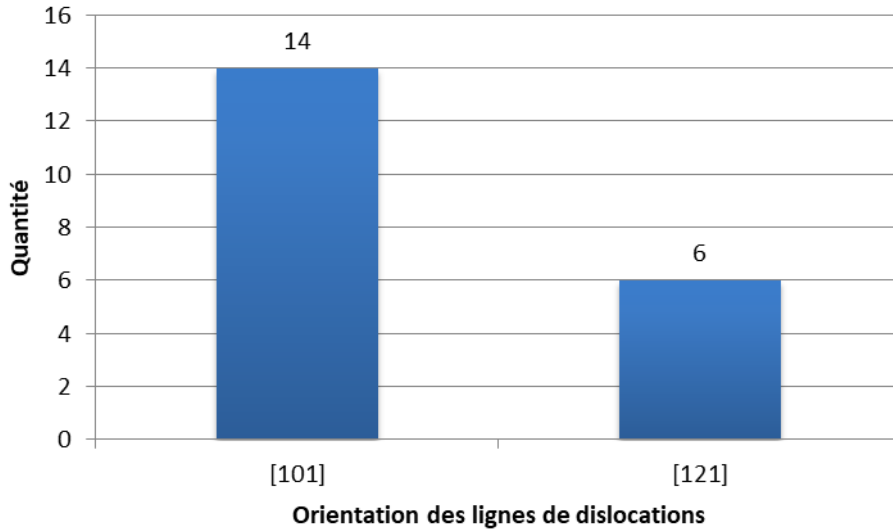


Figure 81 : Histogramme présentant la répartition des dislocations en fonction de leur direction

Ces résultats corroborent, comme l'étude des motifs de gravure sur la couche fortement dopée au bore, la thèse selon laquelle les dislocations ne sont pas directement orientées dans la direction de la croissance. Cela vaut, tout du moins, pour les couches CVD épaisses, dont la croissance a été effectuée sur un substrat désorienté d'un angle minimal, situé entre 10° et 20° par rapport à l'orientation [001] selon les études [88, 91], ce qui est le cas pour le diamant orienté (113).

Pour aller plus loin, Martineau *et al.* [136] avancent l'hypothèse selon laquelle, lors d'une croissance désorientée d'une valeur supérieure ou égale à 10° par rapport à la direction [001], les lignes de dislocations suivant la direction [001] seraient déviées dans la direction [101] lorsque celles-ci arriveraient sur une marche. Elles seraient ensuite réorientées selon la direction [001] lorsqu'elles arriveraient sur une terrasse, et cet enchaînement se répèterait jusqu'à la surface du film de diamant. Ces changements de direction incessants auraient lieu à cause des marches, sur lesquelles l'énergie de dislocation, *i.e.* l'énergie nécessaire pour déformer le réseau cristallin, est plus faible dans la direction [101] que dans la direction [001]. Il se trouve que, dans cette étude, les dislocations suivant ces changements de direction sont

majoritaires, *i.e.* 70% des dislocations étudiées, ce qui a tendance à confirmer cette hypothèse.

Cette explication reste en revanche insuffisante dans la mesure où elle n'explique pas la présence de dislocations orientées selon la direction [121] dans l'échantillon NID, ni la présence de celles dont la direction est [001] sur l'échantillon $p+$. Dans ces deux cas, les dislocations émergentes prennent leurs sources dans le substrat HPHT orienté (113) [33], ne suivent pas la direction de croissance, *i.e.* la direction [113], mais ne sont pas déviées de leur direction d'origine.

Dans ce chapitre, il a tout d'abord été montré pour la première fois l'existence de boucles de dislocations dans un empilement de couches de diamant, obtenu sur une orientation $\langle 113 \rangle$. Une étude bibliographique a permis de déterminer que celles-ci étaient de type concentrique, et qu'elles s'étaient formées, selon l'hypothèse la plus étayée dans la littérature, à l'occasion du déplacement d'une dislocation d'interface sur un plan de glissement de la famille $\{110\}$ et de l'ancrage de cette dernière sur un défaut présent dans le réseau cristallin (inclusion, dislocation traversante, etc).

Il a ensuite été montré que la densité de dislocations était plus faible sur les couches très concentrées en bore, que sur celles en étant dénué, tout comme cela avait été observé pour des films épais fortement dopés au bore obtenus sur orientation (100). L'hypothèse proposée pour expliquer ce phénomène réside dans le fait que sur ces couches épaisses et fortement dopées, dans les premiers micromètres de dépôt, la profusion de défauts étendus augmente la probabilité de leur annihilation. En effet, la maille est déformée par l'élément dopant, ce qui génère un grand nombre de dislocations dans le réseau cristallin. Ainsi proche de l'interface entre le substrat et les premières couches de diamant synthétisées, les dislocations primaires et secondaires sont si nombreuses que la probabilité qu'elles s'intersectent est grande, ce qui peut mener à leur annihilation. Des résultats similaires ont largement été démontrés dans la

croissance de matériaux hétéro-épitaxiés [131] et sont même utilisés pour améliorer la qualité des films homo-épitaxiés pour la réalisation de composants électroniques [86].

Finalement, il a été démontré que le substrat (113), qui est directement découpé dans un diamant HPHT orienté (100), contenait des dislocations orientées selon la direction [001]. Par ailleurs, le dépôt de diamant sur ce substrat ne conduit pas à l'émergence de dislocations qui seraient orientées selon la direction de croissance. En effet, la totalité des dislocations présentes sur la couche $p+$ demeurent orientées selon la même direction. Ce phénomène, décrit dans la littérature, est dû à une désorientation du substrat qui a tendance à défléchir les dislocations, *i.e.* les dévier de leur direction de croissance. Par ailleurs, une hypothèse reportée dans la littérature [136], suppose que des conditions énergétiques favorables mèneraient à la déviation des dislocations initialement orientées selon la direction [001], dans la direction [101], ce qui expliquerait l'orientation de la majorité des dislocations observées dans le cas de la couche NID.

CONCLUSION

GENERALE

Le développement industriel de composants électroniques bipolaires tout-diamant, et spécifiquement dans leur configuration verticale, demeure entravée par quelques grands écueils, à savoir l'orientation cristalline des couches constituant lesdits composants, leurs dimensions géométriques ainsi que la formation de défauts. Tout d'abord, de tels composants requièrent l'homo-épitaxie de films de diamant épais et fortement dopés de types n et p , ce qui implique nécessairement une orientation cristalline commune. Or, les couches dotées des meilleures propriétés électroniques sont orientées (111) s'agissant des couches n , et (100) en ce qui concerne les couches p . La recherche du compromis le plus optimal possible a conduit le LSPM et le GEMaC à se tourner vers une orientation encore relativement peu étudiée : l'orientation (113), qui constitue le cœur du projet ANR LAPIN113 dans lequel s'est inscrit ce travail de thèse. Par ailleurs, de manière à faciliter la réalisation de ces composants électroniques à la surface des échantillons de diamant, cette dernière doit être la plus vaste possible. Or, les substrats de diamant orientés (113), directement issus de substrats orientés (100) après des étapes d'usinage, possèdent une surface fonctionnelle de taille extrêmement réduite. Enfin, ces composants doivent posséder des propriétés électroniques spécifiques, inhérentes à la nature chimique du diamant, à son orientation et à son taux de dopage, qui sont altérées par la présence de défauts au sein de son réseau cristallin, en particulier les dislocations. Une densité restreinte de ces défauts est ainsi souhaitable.

Les enjeux de ces travaux de thèse, multiples, consistaient ainsi en l'élaboration de films épais, fortement dopés au bore et orientés (113), dont la surface fonctionnelle devait être la plus large possible, et dont le réseau cristallin devait être exempt de défauts.

Le premier chapitre de ces travaux est centré sur l'Etat de l'Art du domaine de la synthèse de diamant élaboré par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde ainsi qu'à ses applications dans le champ de l'électronique de puissance. En premier lieu, c'est la nature chimique et les propriétés diverses que possède le diamant qui sont présentées. Dans un second temps, ce chapitre décrit les différents procédés de synthèse qui permettent l'obtention de cristal. Ensuite, il traite du sujet de la croissance de diamant par CVD, à travers la présentation des diverses structures de diamant qui peuvent être synthétisées, puis celle des mécanismes physico-chimiques qui régissent la croissance de monocristaux de diamant. Un éclairage particulier est également porté sur l'influence des conditions de dépôt sur la croissance du cristal. C'est enfin sur l'utilisation de ce matériau dans le domaine de l'électronique que ce chapitre se conclut. Sont présentés successivement les deux types de dopage existants, l'influence des conditions de dépôt sur le dopage des couches de diamant, l'utilisation actuelle

du diamant synthétique en tant que substrat semi-conducteur, ainsi que les multiples écueils qui ralentissent encore l'industrialisation du diamant en tant que matériau de fabrication de composants électroniques.

Le second chapitre est consacré à la description des protocoles expérimentaux mis en place, du réacteur de croissance, ainsi que des moyens d'observation du diamant et des différentes méthodes servant à le caractériser.

Le troisième chapitre est quant à lui dédié aux stratégies d'élargissement de la surface fonctionnelle de couches de diamant orientées (113), épaisses et fortement dopées au bore. La première phase de cette section concerne une étude numérique dans laquelle un modèle géométrique développé au LSPM a été modifié dans l'objectif de décrire l'évolution de la superficie de la surface supérieure d'un film de diamant en fonction des paramètres de croissance α , β et γ et du temps de dépôt. Cette étude a permis de déterminer les conditions que devaient respecter ces paramètres pour permettre un élargissement des couches de diamant déposées. Une seconde phase est consacrée à la métamorphose de ces paramètres, alors encore impalpables, en conditions de dépôt réelles, *i.e.* en données d'entrée sur le réacteur de croissance. Cette section repose alors sur la méta-analyse de plusieurs publications issues de travaux menés au LSPM, ainsi que sur une hypothèse, selon laquelle un résultat analysé dans une de ces études fait émerger une tendance, dépendant uniquement de la condition de croissance qui varie. S'ensuit une troisième phase dans laquelle les conditions de croissance ainsi déterminées sont éprouvées expérimentalement dans l'objectif de déterminer les paramètres réels auxquelles celles-ci correspondent. Les résultats sont jugés satisfaisants à la lumière de leur similarité avec les prédictions théoriques. Quatre dépôts ont alors été effectués avec des temps de croissance relativement longs pour mesurer l'élargissement des échantillons, mais aussi évaluer la reproductibilité de l'expérience. Chacun de ces dépôts a finalement permis un accroissement manifeste de la surface fonctionnelle des échantillons, allant jusqu'à obtenir un coefficient d'élargissement égal à 2,45 pour l'un d'eux. La phase suivante est consacrée à l'étude de la morphologie des cristaux obtenus, en la confrontant à la morphologie idéale supposée, issue du modèle géométrique. Les résultats obtenus sont convaincants au regard de la complexité que représente la maîtrise de certains paramètres de croissance sur des temps de dépôts aussi conséquents. La dernière phase concerne la caractérisation électronique des couches obtenues au moyen de diverses techniques. L'idée est d'évaluer la capacité des cristaux à être utilisés en tant que semi-conducteurs dans le domaine de l'électronique de puissance. Les résultats montrent une grande cohérence dans les propriétés obtenues, avec des

concentrations de bore de l'ordre de $10^{20} \text{ atm.cm}^{-3}$ et des résistivités électriques mesurées aux alentours des $10 \text{ m}\Omega.\text{cm}$. Au-delà de leur homogénéité, ces résultats sont assez pertinents pour que trois échantillons soient découpés au laser et polis pour être utilisés comme substrats autosupportés pour la fabrication de diodes PIN.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude des défauts étendus dans le diamant monocristallin orienté (113). Des empilements ont été réalisés dans le but d'étudier les mécanismes de propagation des dislocations lors d'une reprise d'épitaxie sur des échantillons orientés (113). La première expérience, menée sur un empilement constitué d'une couche p + déposée sur une couche NID, elle-même déposée sur un substrat HPHT, a conduit à la première démonstration de l'existence de boucles de dislocations sur un cristal obtenu par CVD, orienté dans la direction $\langle 113 \rangle$. Une étude bibliographique a ensuite permis d'en expliquer le mécanisme de formation, appelé mécanisme d'Orowan. En conformité avec l'hypothèse la plus solidement soutenue dans la littérature, celle-ci aurait été générée par le déplacement d'une dislocation d'interface sur un plan de glissement $\{110\}$, qui se serait ancrée sur un défaut cristallin tel qu'une inclusion ou une dislocation traversante. Une seconde expérience a montré que la densité de dislocations traversantes dans les couches orientées (113) se trouvaient être moins importante dans les films fortement dopés au bore que dans les films non-intentionnellement dopés. Ce phénomène, déjà observé sur des cristaux orientés (100), est expliqué dans la littérature par l'hypothèse d'une annihilation des dislocations. En effet, dans le cas de couches fortement dopées, leur nombre est tel que la probabilité que deux dislocations se rencontrent et s'annihilent est élevée dans les premiers micromètres de croissance. Il a finalement été démontré que les dislocations émergeant à la surface de films orientés (113) n'étaient pas orientées selon la direction de croissance mais selon d'autres directions, identifiées comme étant $[001]$ pour la couche p + et en majorité $[101]$ en ce qui concerne la couche NID. La littérature l'explique par la capacité des couches possédant une désorientation de plus d'une dizaine de degrés par rapport à la direction $[001]$ à défléchir les dislocations, *i.e.* à les dévier de la direction de croissance. Les résultats obtenus sur la couche NID corroborent même une hypothèse plus précise selon laquelle les dislocations seraient déviées dans la direction $[101]$, alors plus favorable énergétiquement.

Les résultats des différentes expériences menées ainsi que leurs implications ouvrent la voie à de nombreux travaux possibles. Premièrement, l'acquisition de substrats de diamant orientés (113) reste relativement coûteuse et chronophage, et les dimensions des échantillons obtenus sont assez limitées. Découper certains échantillons orientés (113) élargis dans leurs

épaisseurs permettrait de pallier cette double problématique. En effet, le nombre d'échantillons peut ainsi être décuplé et chacun peut être utilisé pour être à nouveau élargi en suivant le procédé mis au point dans le *Chapitre III* de ce travail de thèse. De cette manière, le LSPM peut parvenir à une autosuffisance en termes de substrats, et élargis de surcroît.

Les couches $p+$ obtenues possèdent une teneur en bore de l'ordre de $qq.10^{20} \text{atm.cm}^{-3}$, ce qui est proche du seuil de transition métallique du diamant. Néanmoins, améliorer cette concentration d'un ordre de grandeur peut améliorer significativement les performances de nombreux composants électroniques élémentaires, comme des diodes Schottky par exemple. Mener une étude sur l'incorporation d'éléments dopants en fonction de plusieurs paramètres de croissance, tels que le ratio $([B]/[C])_{\text{gaz}}$ ou le couple pression – puissance micro-onde par exemple, sur une orientation (113) semble être tout à fait envisageable.

Ensuite, les échantillons déposés dans l'étude du *Chapitre III*, et ayant été utilisés pour le dépôt de couches NID et $n+$ doivent être utilisés comme matériau de fabrication de composants bipolaires verticaux de type PIN, dans le cadre du projet ANR LAPIN113. Ces composants doivent ensuite être caractérisés pour parvenir à déterminer si l'orientation $\langle 113 \rangle$ est définitivement propice à l'amélioration des performances électroniques ou non. Si d'aventure cela était le cas, alors il faudrait entreprendre le dépôt de couches encore beaucoup plus élargies, et aussi dénuées que possible de dislocations traversantes.

Enfin, un travail centré sur l'étude des dislocations sur l'orientation spécifique (113) a été mené durant cette thèse. Même s'il demeure encore préliminaire, les observations réalisées ont permis de mettre en évidence pour la première fois la présence de boucles de dislocations et des études supplémentaires au MET devront être menées pour caractériser plus finement ces défauts et leur origines. En ce qui concerne les dislocations traversantes, il a été montré que leur direction de propagation est différente selon le niveau de dopage bore atteint. Ainsi, la réalisation et l'étude de systèmes multicouches en faisant varier de manière abrupte le taux de dopage au bore, et en associant éventuellement un co-dopage bore – azote pourrait présenter un intérêt pour limiter leur densité.

RÉFÉRENCES

- [1] F. Nabiei, J. Badro, T. Dennenwaldt, E. Oveisi, M. Cantoni, C. Hébert, A. El Goresy, J.-A. Barrat, P. Gillet, *A large planetary body inferred from diamond inclusions in a ureilite meteorite*, *Nature Communications* **2018**, 9, 1327.
- [2] H. Sumiya, K. Harano, K. Tamasaku, *HPHT synthesis and crystalline quality of large high-quality (001) and (111) diamond crystals*, *Diam. Relat. Mat.* **2015**, 58, 221–225.
- [3] J. E. Field, *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*, Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, **1992**.
- [4] J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikstrom, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, S. E. Coe, G. A. Scarsbrook, *High carrier mobility in single-crystal plasma-deposited diamond*, *Science* **2002**, 297, 1670-1672.
- [5] L. F. Dobrzhinetskaya, *Microdiamonds — Frontier of ultrahigh-pressure metamorphism: A review*, *Gondwana Research* **2012**, 21, 207-223.
- [6] F. P. Bundy, H. T. Hal, H. M. Strong, R. H. Wentorf, *Man-made diamonds*, *Nature* **1955**, 4471, 51.
- [7] W. Q. Liu, H. A. Ma, X. L. Li, Z. Z. Liang, R. Li, X. Jia, *Effects of additive Al on the HPHT diamond synthesis in an Fe-Mn-C system*, *Diam. Relat. Mat.* **2007**, 16, 1486-1489.
- [8] Z. Wang, Z. Wang, Y. Liu, B. Li, H. Zhao, Q. Guo, H. Ma, X. Jia, *Properties of boron-doped HPHT diamond single crystals grown in a Fe-Ti-B-C system*, *Diam. Relat. Mat.* **2024**, 145, 111073.
- [9] W. G. Eversole, in *US patent n° 3030187*, 3030187, US, **1958**.
- [10] B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, B. V. Derjaguin, *Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces*, *J. Cryst. Growth* **1981**, 52, 219-226.
- [11] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, N. Setaka, *Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas*, *Journal of Materials Science* **1982**, V17, 3106-3112.
- [12] R. Haubner, B. Lux, *Diamond growth by hot-filament chemical vapor deposition: state of the art*, *Diam. Relat. Mat.* **1993**, 2, 1277-1294.
- [13] S. Ohmagari, *Single-crystal diamond growth by hot-filament CVD: a recent advances for doping, growth rate and defect controls*, *Functional Diamond* **2023**, 3, 2259941.
- [14] A. Mumlyakov, E. Pershina, J. V. Bondareva, P. Nekludova, A. Shibalova, M. Shibalov, Y. V. Anufriev, A. Tagachenkov, M. Tarkhov, *A comprehensive study of simultaneous RF-PECVD synthesis of n-diamond and carbon nanowalls hybrid structure over a large area*, *Carbon* **2023**, 214, 118332.
- [15] C. Findeling-Dufour, A. Vignes, A. Gicquel, *MWPACVD diamond homoepitaxial growth: role of the plasma and the substrate parameters*, *Diam. Relat. Mat.* **1995**, 4, 429-434.
- [16] O. A. Williams, R. B. Jackman, *High growth rate MWPECVD of single crystal diamond*, *Diam. Relat. Mat.* **2004**, 13, 557-560.
- [17] 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* **2007**, 40, 6175-6188.
- [18] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, R. S. Sussmann, A. Gicquel, *Homoepitaxial deposition of high-quality thick diamond films: effect of growth parameters*, *Diam. Relat. Mat.* **2005**, 14, 249-254.
- [19] F. Silva, J. Achard, O. Brinza, X. Bonnin, K. Hassouni, A. Anthonis, K. De Corte, J. Barjon, *High quality, large surface area, homoepitaxial MPACVD diamond growth*, *Diam. Relat. Mat.* **2009**, 18, 683-697.
- [20] A. Gicquel, K. Hassouni, F. Silva, J. Achard, *CVD diamond films: from growth to applications*, *Current Applied Physics* **2001**, 1, 479-496.
- [21] A. Gicquel, *SGDN*, **1992**.
- [22] A. Gicquel, F. Silva, *La fabrication du diamant à basse pression*, *Dossier pour la Science* **2002**, 35.
- [23] A. Gicquel, K. Hassouni, S. Farhat, Y. Breton, C. D. Scott, M. Lefebvre, *Spectroscopic analysis and chemical kinetics modeling of a diamond deposition plasma reactor*, *Diam. Relat. Mat.* **1994**, 3, 581-586.

- [24] M. Tsigkourakos, T. Hantschel, S. D. Janssens, K. Haenen, W. Vandervorst, *Spin-seeding approach for diamond growth on large area silicon-wafer substrates*, *Phys. Stat. Sol. (a)* **2012**, 209, 1659-1663.
- [25] A. van der Drift, *Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers*, *Philips Research Reports* **1967**, 22, 267-288.
- [26] A. Neves, M. H. Nazaré, *Properties, growth and applications of diamond*, IET, **2001**.
- [27] O. A. Williams, *Nanocrystalline diamond*, *Diam. Relat. Mat.* **2011**, 20, 621-640.
- [28] J. C. Arnault, K. H. Lee, J. Delchevalrie, J. Penuelas, L. Mehmél, O. Brinza, S. Temgoua, I. Stenger, J. Letellier, G. Saint-Girons, R. Bachelet, R. Issaoui, A. Tallaïre, J. Achard, J. Barjon, D. Eon, C. Ricolleau, S. Saada, *Epitaxial diamond on Ir/ SrTiO₃/Si (001): From sequential material characterizations to fabrication of lateral Schottky diodes*, *Diam. Relat. Mat.* **2020**, 105, 107768.
- [29] T. Bauer, S. Gsell, M. Schreck, J. Goldfuß, J. Lettieri, D. G. Schlom, B. Stritzker, *Growth of epitaxial diamond on silicon via iridium/SrTiO₃ buffer layers*, *Diam. Relat. Mat.* **2005**, 14, 314-317.
- [30] M. Schreck, M. Mayr, O. Klein, M. Fischer, S. Gsell, A. F. Sartori, B.-C. Gallheber, *Multiple role of dislocations in the heteroepitaxial growth of diamond: A brief review*, *Phys. Stat. Sol. (a)* **2016**, 213, 2028-2035.
- [31] A. Tallaïre, V. Mille, O. Brinza, T. N. Tran Thi, J. M. Brom, Y. Loguinov, A. Katrusha, A. Koliadin, J. Achard, *Thick CVD diamond films grown on high-quality type IIa HPHT diamond substrates from New Diamond Technology*, *Diam. Relat. Mat.* **2017**, 77, 146-152.
- [32] R. C. Burns, A. I. Chumakov, S. H. Connell, D. Dube, H. P. Godfried, J. O. Hansen, J. Hartwig, J. Hoszowska, F. Masiello, L. Mkhonza, M. Rebak, A. Rommevaux, R. Setshedi, P. V. Vaerenbergh, *HPHT growth and x-ray characterization of high-quality type IIa diamond*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2009**, 21, 364224.
- [33] Y. Sato, K. Miyajima, S. Shikata, *Complete analysis of dislocations in single crystal diamonds*, *Diam. Relat. Mat.* **2022**, 126, 109129.
- [34] P. M. Martineau, M. P. Gaukroger, K. B. Guy, S. C. Lawson, D. J. Twitchen, I. Friel, J. O. Hansen, G. C. Summerton, T. P. G. Addison, R. Burns, *High crystalline quality single crystal chemical vapour deposition diamond*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2009**, 21, 364205.
- [35] M. Kamo, H. Yurimato, Y. Sato, *Epitaxial growth of diamond on diamond substrate by plasma assisted CVD*, *Appl. Surf. Sci.* **1988**, 33-34, 553-560.
- [36] A. Tallaïre, Université Paris 13 - Sorbonne Paris Cité **2017**.
- [37] W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, *The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces*, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990)* **1951**, 243, 299-358.
- [38] P. Hartman, in *Crystal Growth - an introduction* (Eds.: W. Bardsley, D. T. J. Hurle, J. B. Mullin), North-Holland/American Elsevier, Amsterdam, **1973**, pp. 367-399.
- [39] G. Janssen, J. J. Schermer, W. J. P. van-Enckevort, L. J. Giling, *On the occurrence of {113} facets on CVD-grown diamond*, *J. Cryst. Growth* **1992**, 125, 42-50.
- [40] G. Janssen, W. J. P. van Enckevort, L. J. Gilling, in *First International Symposium in Diamond and Diamond-Like Films, Vol. 89-12* (Eds.: J. P. Dismukes, A. J. Purdes, B. S. Meyerson, T. D. Moustakas, K. E. Spear, K. V. Ravi, M. Yoder), The Electrochemical Society, **1989**, pp. 508-523.
- [41] L. J. Giling, W. J. P. Van Enckevort, *On the influence of surface reconstruction on crystal growth processes*, *Surface Science* **1985**, 161, 567-583.
- [42] W. J. P. van Enckevort, G. Janssen, W. Vollenberg, J. J. Schermer, L. J. Giling, M. Seal, *CVD diamond growth mechanisms as identified by surface topography*, *Diam. Relat. Mat.* **1993**, 2, 997-1003.
- [43] C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Muller-Sebert, P. Koidl, *Oriented CVD diamond films: twin formation, structure and morphology*, *Diam. Relat. Mat.* **1994**, 3, 373-381.

- [44] A. A. Stekolnikov, F. Bechstedt, *Shape of free and constrained group-IV crystallites: Influence of surface energies*, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **2005**, 72, 125326-125329.
- [45] F. Silva, J. Achard, X. Bonnin, O. Brinza, A. Michau, A. Secroun, K. De Corte, S. Felton, M. E. Newton, A. Gicquel, *Single crystal CVD diamond growth strategy by the use of a 3D geometrical model: growth on (113) oriented substrates*, *Diam. Relat. Mat.* **2008**, 17, 1067-1075.
- [46] B. V. Spitsyn, L. L. Builov, in *Diamond and diamond-like materials synthesis* (Eds.: G. H. Johnson, A. R. Badzian, M. W. Geis), M.R.S., Extended abstract, **1988**, pp. 3-14.
- [47] F. Silva, J. Achard, X. Bonnin, A. Michau, A. Tallaire, O. Brinza, A. Gicquel, *3D crystal growth model for understanding the role of plasma pre-treatment on CVD diamond crystal shape*, *Phys. Stat. Sol. (a)* **2006**, 203, 3049-3055.
- [48] F. Silva, X. Bonnin, J. Achard, O. Brinza, A. Michau, A. Gicquel, *Geometric modeling of homoepitaxial CVD diamond growth: I. The {100}{111}{110}{113} system*, *J. Cryst. Growth* **2008**, 310, 187-203.
- [49] O. Brinza, J. Achard, F. Silva, X. Bonnin, P. Barroy, K. De Corte, A. Gicquel, *Dependence of CVD diamond growth rate on substrate orientation as a function of process parameters in the high microwave power density regime*, *Phys. Stat. Sol. (a)* **2008**, 205, 2114-2120.
- [50] T. Bauer, M. Schreck, H. Sternschulte, B. Stritzker, *High growth rate homoepitaxial diamond deposition on off-axis substrates*, *Diam. Relat. Mat.* **2005**, 14, 266-271.
- [51] M. A. Pinault-Thaury, T. Tillocher, N. Habka, D. Kobor, F. Jomard, J. Chevallier, J. Barjon, *n-Type CVD diamond: Epitaxy and doping*, *Materials Science and Engineering: B* **2011**, 176, 1401-1408.
- [52] R. G. Farrer, *On the substitutional nitrogen donor in diamond*, *Solid State Communications* **1969**, 7, 685-688.
- [53] S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, *Phosphorus-doped chemical vapor deposition of diamond*, *Diam. Relat. Mat.* **2000**, 9, 935-940.
- [54] T. Kociniewski, M. A. Pinault, J. Barjon, F. Jomard, J. Chevallier, C. Saguy, *MOCVD doping technology for phosphorus incorporation in diamond: Influence of the growth temperature on the electrical properties*, *Diam. Relat. Mat.* **2007**, 16, 815-818.
- [55] M.-A. Pinault-Thaury, I. Stenger, R. Gillet, S. Temgoua, E. Chikoidze, Y. Dumont, F. Jomard, T. Kociniewski, J. Barjon, *Attractive electron mobility in (113) n-type phosphorus-doped homoepitaxial diamond*, *Carbon* **2021**, 175, 254-258.
- [56] J. Achard, F. Silva, R. Issaoui, O. Brinza, A. Tallaire, H. Schneider, K. Isoird, H. Ding, S. Kone, M. A. Pinault, F. Jomard, A. Gicquel, *Thick boron doped diamond single crystals for high power electronics*, *Diam. Relat. Mater.* **2011**, 20, 145-152.
- [57] J. Barjon, E. Chikoidze, F. Jomard, Y. Dumont, M. A. Pinault-Thaury, R. Issaoui, O. Brinza, J. Achard, F. Silva, *Homoepitaxial boron-doped diamond with very low compensation*, *Phys. Stat. Sol. (a)* **2012**, 209, 1750-1753.
- [58] R. Issaoui, J. Achard, A. Tallaire, F. Silva, A. Gicquel, R. Bisaro, B. Servet, G. Garry, J. Barjon, *Evaluation of freestanding boron-doped diamond grown by chemical vapour deposition as substrates for vertical power electronic devices*, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 100, 122109.
- [59] E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer, N. N. Mel'nik, N. J. Curro, J. D. Thompson, S. M. Stishov, *Superconductivity in diamond*, *Nature* **2004**, 428, 542-545.
- [60] A. Tallaire, A. Valentin, V. Mille, L. William, M. A. Pinault-Thaury, F. Jomard, J. Barjon, J. Achard, *Growth of thick and heavily boron-doped (113)-oriented CVD diamond films*, *Diam. Relat. Mat.* **2016**, 66, 61-66.
- [61] A. Fiori, Université de Grenoble **2012**.
- [62] V. Mortet, A. Taylor, N. Lambert, Z. Gedeonová, L. Fekete, J. Lorinčík, L. Klimša, J. Kopeček, P. Hubík, Z. Šobáň, A. Laposa, M. Davydova, J. Voves, A. Pošta, V. Povolný, P. Hazdra, *Properties of boron-doped (113) oriented homoepitaxial diamond layers*, *Diam. Relat. Mat.* **2021**, 111, 108223.

- [63] J. Barjon, N. Habka, C. Mer, F. Jomard, J. Chevallier, P. Bergonzo, *Resistivity of boron doped diamond, physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* **2009**, 3, 202-204.
- [64] R. Issaoui, Université Paris 13 **2011**.
- [65] R. Issaoui, J. Achard, F. Silva, A. Tallaire, V. Mille, A. Gicquel, *Influence of oxygen addition on the crystal shape of CVD boron doped diamond, Phys. Stat. Sol. (a)* **2011**, 208, 2023-2027.
- [66] Y.-S. Han, Y.-K. Kim, J.-Y. Lee, *Effects of argon and oxygen addition to the CH₄-H₂ feed gas on diamond synthesis by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition, Thin Solid Films* **1997**, 310, 39-46.
- [67] T. Teraji, *High-quality and high-purity homoepitaxial diamond (100) film growth under high oxygen concentration condition, J. Appl. Phys.* **2015**, 118, 115304.
- [68] 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)* **2004**, 201, 2419-2424.
- [69] M. Yamamoto, T. Teraji, T. Ito, *Improvement in the crystalline quality of homoepitaxial diamond films by oxygen plasma etching of mirror-polished diamond substrates, J. Cryst. Growth* **2005**, 285, 130-136.
- [70] T. Kawato, K.-i. Kondo, *Effects of Oxygen on CVD Diamond Synthesis, J. J. Appl. Phys.* **1987**, 26, 1429-1432.
- [71] S. M. Sze, Y. Li, K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, John Wiley & sons, **2021**.
- [72] M. Ikeda, H. Matsunami, T. Tanaka, *Site effect on the impurity levels in 4 H, 6 H, and 1 5 R SiC, Phys.Rev. B* **1980**, 22, 2842.
- [73] M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, M. S. Shur, *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*, John Wiley & Sons, **2001**.
- [74] T. Kwak, S. Han, U. Choi, S.-W. Kim, O. Nam, *Diamond Schottky barrier diode fabricated on high-crystalline quality misoriented heteroepitaxial (001) diamond substrate, Diam. Relat. Mat.* **2023**, 133, 109750.
- [75] S. Koné, G. Civrac, H. Schneider, K. Isoird, R. Issaoui, J. Achard, A. Gicquel, *CVD diamond Schottky barrier diode, carrying out and characterization, Diam. Relat. Mat.* **2010**, 19, 792-795.
- [76] P.-N. Volpe, P. Muret, J. Pernot, F. Omnès, T. Teraji, F. Jomard, D. Planson, P. Brosselard, N. Dheilly, B. Vergne, S. Scharnholtz, *High breakdown voltage Schottky diodes synthesized on p-type CVD diamond layer, Phys. Stat. Sol. (a)* **2010**, 207, 2088-2092.
- [77] P. Hazdra, A. Laposa, Z. Šobáň, A. Taylor, N. Lambert, V. Povolný, J. Kroutil, Z. Gedeonová, P. Hubík, V. Mortet, *Pseudo-vertical Mo/Au Schottky diodes on {111} oriented boron doped homoepitaxial diamond layers, Diam. Relat. Mat.* **2022**, 126, 109088.
- [78] A. Aleksov, A. Vescan, M. Kunze, P. Gluche, W. Ebert, E. Kohn, A. Bergmeier, G. Dollinger, *Diamond junction FETs based on [delta]-doped channels, Diam. Relat. Mat.* **1999**, 8, 941-945.
- [79] J. E. Butler, M. W. Geis, K. E. Krohn, J. Lawless, S. Deneault, T. M. Lyszczarz, D. Flechtner, R. Wright, *Exceptionally high voltage Schottky diamond diodes and low boron doping, Semiconductor Science and Technology* **2003**, 18, S67-S71.
- [80] T. Teraji, S. Koizumi, Y. Koide, T. Ito, *Electric field breakdown of lateral-type Schottky diodes formed on lightly doped homoepitaxial diamond, Appl. Surf. Sci.* **2008**, 254, 6273-6276.
- [81] Y. Katamune, A. Izumi, K. Ichikawa, S. Koizumi, *Heavy phosphorus doping of diamond by hot-filament chemical vapor deposition, Diam. Relat. Mat.* **2023**, 134, 109789.
- [82] M. Lesik, T. Plays, A. Tallaire, J. Achard, O. Brinza, L. William, M. Chipaux, L. Toraille, T. Debuisschert, A. Gicquel, J. F. Roch, V. Jacques, *Preferential orientation of NV defects in CVD diamond films grown on (111)-oriented substrates, Diam. Relat. Mat.* **2015**, 56, 47-53.
- [83] H. Klapper, *Generation and propagation of defects during crystal growth, Springer handbook of crystal growth* **2010**, 93-132.
- [84] A. Tallaire, M. Kasu, K. Ueda, T. Makimoto, *Origin of growth defects in CVD diamond epitaxial films, Diam. Relat. Mat.* **2008**, 17, 60-65.
- [85] A. T. Blumenau, University of Paderborn **2002**.

- [86] S. Ohmagari, H. Yamada, N. Tsubouchi, H. Umezawa, A. Chayahara, Y. Mokuno, D. Takeuchi, *Toward High-Performance Diamond Electronics: Control and Annihilation of Dislocation Propagation by Metal-Assisted Termination*, *Phys. Stat. Sol. (a)* **2019**, 216, 1900498.
- [87] M. Naamoun, A. Tallaïre, P. Doppelt, A. Gicquel, M. Legros, J. Barjon, J. Achard, *Reduction of dislocation densities in single crystal CVD diamond by using self-assembled metallic masks*, *Diam. Relat. Mat.* **2015**, 58, 62-68.
- [88] A. Tallaïre, J. Achard, O. Brinza, V. Mille, M. Naamoun, F. Silva, A. Gicquel, *Growth strategy for controlling dislocation densities and crystal morphologies of single crystal diamond by using pyramidal-shape substrates*, *Diam. Relat. Mat.* **2013**, 33, 71-77.
- [89] A. Boussadi, A. Tallaïre, M. Kasu, J. Barjon, J. Achard, *Reduction of dislocation densities in single crystal CVD diamond by confinement in the lateral sector*, *Diam. Relat. Mat.* **2018**, 83, 162-169.
- [90] A. Tallaïre, O. Brinza, V. Mille, L. William, J. Achard, *Reduction of Dislocations in Single Crystal Diamond by Lateral Growth over a Macroscopic Hole*, *Advanced Materials* **2017**, 29, 1604823.
- [91] N. Davies, R. Khan, P. Martineau, M. P. Gaukroger, D. Twitchen, H. K. Dhillon, *Effect of off-axis growth on dislocations in CVD diamond grown on {001} substrates*, *Journal of Physics: Conference Series* **2011**, 281, 012026.
- [92] L. T. M. Hoa, T. Ouisse, D. Chaussende, M. Naamoun, A. Tallaïre, J. Achard, *Birefringence Microscopy of Unit Dislocations in Diamond*, *Crystal Growth & Design* **2014**, 14, 5761-5766.
- [93] M. P. Gaukroger, P. M. Martineau, M. J. Crowder, I. Friel, S. D. Williams, D. J. Twitchen, *X-ray topography studies of dislocations in single crystal CVD diamond*, *Diam. Relat. Mat.* **2008**, 17, 262-269.
- [94] S. Shikata, *Diamond dislocations analysis by X-ray topography*, *Functional Diamond* **2022**, 2, 175-191.
- [95] A. F. Khokhryakov, Y. N. Palyanov, I. N. Kupriyanov, Y. M. Borzdov, A. G. Sokol, J. Hartwig, F. Masiello, *Crystal growth and perfection of large octahedral synthetic diamonds*, *J. Cryst. Growth* **2011**, 317, 32-38.
- [96] S. Ohmagari, T. Teraji, Y. Koide, *Non-destructive detection of killer defects of diamond Schottky barrier diodes*, *J. Appl. Phys.* **2011**, 110, 056105.
- [97] J. Achard, A. Tallaïre, V. Mille, M. Naamoun, O. Brinza, A. Boussadi, L. William, A. Gicquel, *Improvement of dislocation density in thick CVD single crystal diamond films by coupling H₂/O₂ plasma etching and chemo-mechanical or ICP treatment of HPHT substrates*, *Phys. Stat. Sol. (a)* **2014**, 211, 2264–2267.
- [98] A. Gicquel, E. Anger, M. F. Ravet, D. Fabre, G. Scatena, Z. Z. Wang, *Diamond deposition in a bell-jar reactor: influence of the plasma and substrate parameters on the microstructure and growth rate*, *Diam. Relat. Mat.* **1993**, 2, 417-424.
- [99] A. Gicquel, K. Hassouni, Y. Breton, M. Chenevier, J. C. Cubertafon, *Gas temperature measurements by laser spectroscopic techniques and by optical emission spectroscopy*, *Diam. Relat. Mat.* **1996**, 5, 366-372.
- [100] A. Gicquel, M. Chenevier, K. Hassouni, A. Tserepi, M. Dubus, *Validation of actinometry for estimating relative hydrogen atom densities and electron energy evolution in plasma assisted diamond deposition reactors*, *J. Appl. Phys.* **1998**, 83, 7504-7521.
- [101] K. Hassouni, S. Farhat, C. D. Scott, A. Gicquel, *Modeling Species and Energy Transport in Moderate Pressure Diamond Deposition H₂ Plasmas*, *J. Phys. III France* **1996**, 6, 1229-1243.
- [102] F. Silva, A. Gicquel, A. Tardieu, P. Cledat, T. Chauveau, *Control of an MPACVD reactor for polycrystalline textured diamond films synthesis: role of microwave power density*, *Diam. Relat. Mat.* **1996**, 5, 338-344.
- [103] F. Silva, A. Michau, X. Bonnin, A. Gicquel, N. Boutroy, N. Chomel, L. Desoutter, *Electromagnetic modelling of a microwave cavity used for the deposit of amorphous carbon films on the inner wall of PET bottles*, *Diam. Relat. Mat.* **2007**, 16, 1278-1281.

- [104] S. J. Harris, A. M. Weiner, S. Prawer, K. Nugent, *Diamond film quality: Effects of gas phase concentrations on the Raman spectra*, *J. Appl. Phys.* **1996**, 80, 2187-2194.
- [105] A. Tallaire, J. Achard, A. Secroun, O. De Gryse, F. De Weerd, J. Barjon, F. Silva, A. Gicquel, *Multiple growth and characterization of thick diamond single crystals using chemical vapour deposition working in pulsed mode*, *J. Cryst. Growth* **2006**, 291, 533-539.
- [106] L. Bergman, R. J. Nemanich, *Raman and photoluminescence analysis of stress state and impurity distribution in diamond thin films*, *Journal of Applied Physics* **1995**, 78, 6709-6719.
- [107] A. M. Zaitsev, in *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook* (Ed.: Springer), **2001**, p. 19.
- [108] U. Fano, *Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts*, *Physical Review* **1961**, 124, 1866-1878.
- [109] M. Kroner, A. O. Govorov, S. Remi, B. Biedermann, S. Seidl, A. Badolato, P. M. Petroff, W. Zhang, R. Barbour, B. Gerardot, *The nonlinear Fano effect*, *Nature* **2008**, 451, 311-314.
- [110] M. Albert, J. Combs, *Correction factors for radial resistivity gradient evaluation of semiconductor slices*, *IEEE Transactions on Electron Devices* **1964**, 11, 148-151.
- [111] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, Wiley-IEEE Press ed., **2006**.
- [112] B. Braden, *The Surveyor's Area Formula*, *The College Mathematics Journal* **1986**, 17, 326-337.
- [113] A. Bogatskiy, J. E. Butler, *A Geometric Model of Growth for Cubic Crystals: Diamond*, *Diam. Relat. Mat.* **2015**, doi:10.1016/j.diamond.2014.12.010.
- [114] R. Issaoui, F. Silva, A. Tallaire, V. Mille, J. Achard, A. Gicquel, *Evolution of Diamond Crystal Shape with Boron Concentration during CVD Growth*, *AIP Conference Proceedings* **2010**, 1292, 149-153.
- [115] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, A. Gicquel, *Effect of increasing the microwave density in both continuous and pulsed wave mode on the growth of monocrystalline diamond films*, *Phys. Stat. Sol. (a)* **2005**, 202, 2059-2065.
- [116] A. Boussadi, A. Tallaire, O. Brinza, M. A. Pinault-Thaury, J. Achard, *Thick heavily boron doped CVD diamond films homoepitaxially grown on (111)-oriented substrates*, *Diam. Relat. Mat.* **2017**, 79, 108-111.
- [117] A. Taylor, S. Baluchová, L. Fekete, L. Klimša, J. Kopeček, D. Šimek, M. Vondráček, L. Míka, J. Fischer, K. Schwarzová-Pecková, *Growth and comparison of high-quality MW PECVD grown B doped diamond layers on {118},{115} and {113} single crystal diamond substrates*, *Diam. Relat. Mat.* **2022**, 123, 108815.
- [118] V. Mortet, I. Gregora, A. Taylor, N. Lambert, P. Ashcheulov, Z. Gedeonova, P. Hubik, *New perspectives for heavily boron-doped diamond Raman spectrum analysis*, *Carbon* **2020**, 168, 319-327.
- [119] V. Mortet, Z. V. Živcová, A. Taylor, M. Davydová, O. Frank, P. Hubík, J. Lorincik, M. Aleshin, *Determination of atomic boron concentration in heavily boron-doped diamond by Raman spectroscopy*, *Diam. Relat. Mat.* **2019**, 93, 54-58.
- [120] F. Lloret, D. Araujo, D. Eon, M. del Pilar Villar, J.-M. Gonzalez-Leal, E. Bustarret, *Influence of methane concentration on MPCVD overgrowth of 100-oriented etched diamond substrates*, *Phys. Stat. Sol. (a)* **2016**, 213, 2570-2574.
- [121] M. Alegre, D. Araujo, A. Fiori, J. Pinero, F. Lloret, M. Villar, P. Achatz, G. Chicot, E. Bustarret, F. Jomard, *Critical boron-doping levels for generation of dislocations in synthetic diamond*, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, 105.
- [122] H. Yan, E. Postelnicu, T. Nguyen, S. Corujeira Gallo, A. Stacey, K. Mukherjee, *Multi-microscopy characterization of threading dislocations in CVD-grown diamond films*, *Appl. Phys. Lett.* **2024**, 124.
- [123] F. Frank, A. Lang, D. Evans, M.-L. Rooney, P. Spear, C. Welbourn, *Orientation-dependent nitrogen incorporation on vicinals on synthetic diamond cube growth surfaces*, *J. Cryst. Growth* **1990**, 100, 354-376.

- [124] P. B. Hirsch, P. Pirouz, J. Barry, *Platelets, dislocation loops and voidites in diamond, Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* **1986**, 407, 239-258.
- [125] L.-W. Yin, M.-S. Li, Z.-D. Zou, Z.-G. Gong, Z.-Y. Hao, *Prismatic dislocation loops and concentric dislocation loops in HPHT-grown diamond single crystals, Materials Science and Engineering A* **2003**, 343, 158-162.
- [126] J.-M. Bethoux, Université de Nice Sophia-Antipolis **2004**.
- [127] D. Hull, *Introduction to dislocations*, **1975**.
- [128] A. Tallaire, J. Barjon, O. Brinza, J. Achard, F. Silva, V. Mille, R. Issaoui, A. Tardieu, A. Gicquel, *Dislocations and impurities introduced from etch-pits at the epitaxial growth resumption of diamond, Diam. Relat. Mat.* **2011**, 20, 875-881.
- [129] A. Tallaire, T. Ouisse, A. Lantreibecq, R. Cours, M. Legros, H. Bensalah, J. Barjon, V. Mille, O. Brinza, J. Achard, *Identification of Dislocations in Synthetic Chemically Vapor Deposited Diamond Single Crystals, Crystal Growth & Design* **2016**, 16, 2741–2746.
- [130] K. A. C. Arvizu, Université Paris 13 **2023**.
- [131] O. Klein, M. Mayr, M. Fischer, S. Gsell, M. Schreck, *Propagation and annihilation of threading dislocations during off-axis growth of heteroepitaxial diamond films, Diam. Relat. Mat.* **2016**, 65, 53-58.
- [132] J. Achard, F. Silva, O. Brinza, X. Bonnin, V. Mille, R. Issaoui, M. Kasu, A. Gicquel, *Identification of etch-pit crystallographic faces induced on diamond surface by H₂/O₂ etching plasma treatment, Phys. Stat. Sol. (a)* **2009**, 206, 1949-1954.
- [133] M. Naamoun, A. Tallaire, F. Silva, J. Achard, P. Doppelt, A. Gicquel, *Etch-pit formation mechanism induced on HPHT and CVD diamond single crystals by H₂/O₂ plasma etching treatment, Phys. Stat. Sol. (a)* **2012**, 209, 1715-1720.
- [134] F. Lloret, A. Fiori, D. Araujo, D. Eon, M. Villar, E. Bustarret, *Stratigraphy of a diamond epitaxial three-dimensional overgrowth using doping superlattices, Appl. Phys. Lett.* **2016**, 108.
- [135] C. Motzer, M. Reichling, *Morphological classification and quantitative analysis of etch pits, J. Appl. Phys.* **2010**, 108.
- [136] P. M. Martineau, M. P. Gaukroger, R. Khan, D. A. Evans, *Effect of steps on dislocations in CVD diamond grown on {001} substrates., Phys. Stat. Sol. (c)* **2009**, 6, 1953-1956.