



HAL
open science

Optimisation d'un procédé de dépôt plasma micro-onde pour l'élaboration de substrats de diamant fortement dopés au bore

Amine Boussadi

► **To cite this version:**

Amine Boussadi. Optimisation d'un procédé de dépôt plasma micro-onde pour l'élaboration de substrats de diamant fortement dopés au bore. Autre [q-bio.OT]. Université Sorbonne Paris Cité, 2016. Français. NNT : 2016USPCD065 . tel-02125069

HAL Id: tel-02125069

<https://theses.hal.science/tel-02125069>

Submitted on 10 May 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université PARIS 13
Institut Galilée

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS XIII
SORBONNE PARIS CITÉ

Discipline : Génie des procédés

Présentée par

Amine BOUSSADI

Le 22 Septembre 2016

Sujet :

**Optimisation d'un procédé de dépôt plasma micro-onde
pour l'élaboration de substrats de diamant fortement
dopés au bore**

Directeurs de thèse :

M. Jocelyn ACHARD
Mme Alix GICQUEL

JURY

| | | |
|-----------------------|---------------|------------------------|
| M. Gilles CARTRY | Professeur | Président du Jury |
| M. Didier CHAUSSENDE | DR-CNRS | Rapporteur |
| M. Samuel SAADA | Ingénieur CEA | Rapporteur |
| M. Jocelyn ACHARD | Professeur | Directeur de thèse |
| Mme. Alix GICQUEL | Professeur | Co-Directrice de thèse |
| M. Alexandre TALLAIRE | CR-CNRS | Examineur |
| M. Michel AMIET | Ingénieur DGA | Examineur |

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

A mes parents

SOMMAIRE

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCTION GENERALE | 9 |
| CHAPITRE I : ETAT DE L'ART | 15 |
| INTRODUCTION | 17 |
| I. LE DIAMANT, UN MATERIAU D'EXCEPTION..... | 17 |
| I.1. La structure du diamant | 17 |
| I.2. Propriétés du diamant | 18 |
| I.2.1 Propriétés mécaniques, chimiques et acoustiques..... | 18 |
| I.2.2 Propriétés thermiques | 19 |
| I.2.3 Propriétés optiques | 20 |
| I.2.4 Propriétés électroniques | 20 |
| II. LES DIFFERENTES TECHNIQUES DE SYNTHESE DU DIAMANT | 22 |
| II.1 Synthèse de diamant à haute pression et haute température (HPHT)..... | 22 |
| II.2 Synthèse de diamant a basse pression..... | 24 |
| II.2.1 Principe..... | 24 |
| II.2.2 Les différents types de réacteur CVD | 26 |
| II.2.2.1 Réacteur DC-plasma arc jet..... | 26 |
| II.2.2.2 Réacteur à torche oxyacétylène | 28 |
| II.2.2.3 Réacteur a filament chaud | 29 |
| II.2.2.4 Réacteur MPACVD..... | 30 |
| II.2.2.5 Réacteur ILPCVD | 32 |
| III. CROISSANCE DE DIAMANT MONOCRISTALLIN | 33 |
| III.1 Croissance sur substrat non diamant..... | 33 |
| III.1.1 Le diamant polycristallin..... | 33 |
| III.1.2 Le diamant hétéroépitaxié | 35 |
| III.2 Dépôt sur substrats en diamant monocristallin | 37 |
| III.2.1 Substrats et prétraitements | 37 |
| III.2.2 Croissance du diamant : paramètres clés..... | 39 |
| III.2.3 Croissance sur orientation (100) | 42 |
| III.2.4 Croissance sur orientation (111) | 45 |
| IV. CONTROLE DE LA PURETE ET DES DEFAUTS DANS LE DIAMANT..... | 46 |
| IV.1. Défauts ponctuels : le dopage | 46 |
| IV.1.1 Le diamant dopé de type n | 46 |
| IV.1.1.1 Sur orientation (111)..... | 46 |
| IV.1.1.2 Sur orientation (100)..... | 47 |
| IV.1.2 Le diamant dopé p | 48 |
| IV.1.2.1 Sur orientation (111)..... | 48 |
| IV.1.2.2 Sur orientation (100)..... | 49 |
| IV.2. Défauts étendus : Les dislocations | 49 |
| IV.2.1 Substrats à faible densité de dislocations | 49 |
| IV.2.2 Traitements de surface avant croissance | 51 |

| | | |
|----------|--|----|
| IV.2.3 | Blocage des dislocations | 53 |
| IV.2.4 | Structuration de la surface..... | 55 |
| IV.2.4.1 | Micro-structuration de surface | 55 |
| IV.2.4.2 | Macro-structuration de la surface..... | 56 |
| V. | APPLICATIONS ELECTRONIQUES..... | 57 |
| | CONCLUSION | 58 |

CHAPITRE II : DISPOSITIFS ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX 61

| | | |
|-----------|---|----|
| | INTRODUCTION..... | 63 |
| I. | REACTEURS DE CROISSANCE CVD | 63 |
| I.1 | Description générale | 64 |
| I.2 | Description des éléments du réacteur de dépôt..... | 66 |
| I.2.1 | Générateur micro-onde..... | 66 |
| I.2.2 | Contrôle du vide et des sources de contaminations..... | 67 |
| I.2.3 | Mesure et contrôle de la température de dépôt | 67 |
| I.2.4 | Mesure de la vitesse de croissance des films | 67 |
| II. | PREPARATION DES SUBSTRATS..... | 68 |
| II.1 | Choix de la face de dépôt..... | 69 |
| II.2 | Prétraitement chimique (voie humide)..... | 70 |
| II.3 | Prétraitement chimique (voie sèche)..... | 71 |
| III. | CARACTERISATION DES FILMS DE DIAMANT..... | 71 |
| III.1 | Diamond View | 71 |
| III.2 | Microscopies | 73 |
| III.2.1 | Microscope confocal à balayage laser..... | 73 |
| III.2.2 | Microscope électronique à balayage | 74 |
| III.2.3 | Topographie synchrotron aux rayons X..... | 75 |
| III.3 | Techniques spectroscopiques..... | 77 |
| III.3.1 | Spectroscopie Raman | 77 |
| III.3.1.1 | Principe de la spectroscopie Raman | 78 |
| III.3.1.2 | Instrumentation..... | 79 |
| III.3.1.3 | Spectroscopie Raman du diamant | 81 |
| III.3.2 | La spectrométrie de masse à ions secondaires (SIMS) | 83 |
| III.3.2.1 | Principe..... | 84 |
| III.3.2.2 | Matériel utilisé..... | 84 |
| III.3.3 | Cathodoluminescence..... | 86 |
| III.3.3.1 | Principe théorique..... | 86 |
| III.3.3.2 | Spectres de cathodoluminescence du diamant | 87 |
| III.3.3.3 | Zone proche de l'énergie de bande interdite (UV profond) | 89 |
| III.3.3.4 | Observations des dislocations dans le diamant par cathodoluminescence..... | 93 |
| III.3.3.5 | Instrumentation..... | 93 |
| III.4 | Mesures de résistivité par la méthode des quatre pointes | 95 |
| III.4.1 | Principe..... | 95 |
| III.4.2 | Dispositif expérimental | 96 |

| | |
|--|-------------------|
| CONCLUSION | 96 |
| <u>CHAPITRE III : INFLEXION DE LA DIRECTION DE PROPAGATION DES DISLOCATIONS PAR STRUCTURATION DES SUBSTRATS D'ORIENTATION (100)</u> | <u>97</u> |
| INTRODUCTION | 99 |
| I. PREPARATION DES SUBSTRATS HPHT EN FORME DE PYRAMIDE..... | 100 |
| II. CROISSANCE DE DIAMANT INTRINSEQUE SUR SUBSTRAT EN FORME DE PYRAMIDE | 100 |
| II.1. Evolution de la forme des cristaux..... | 100 |
| II.2 Caractérisation d'une pyramide en coupe après croissance et calcul des vitesses de croissance | 103 |
| II.3 Impact de la désorientation sur la direction de propagation des dislocations..... | 104 |
| III. OPTIMISATION DES CONDITIONS DE CROISSANCE POUR LE CONTROLE DE LA DIRECTION DE PROPAGATION DES DISLOCATIONS | 110 |
| III.1 Croissance d'un film épais et impact sur l'évolution de l'angle θ | 112 |
| IV. EFFET DE LA POSITION DU SUBSTRAT PAR RAPPORT AU PLASMA SUR L'ANGLE Θ | 114 |
| IV.1 Croissance d'un film épais en position éloignée du substrat. | 115 |
| V. ANALYSE PAR CATHODOLUMINESCENCE | 117 |
| CONCLUSION | 119 |
| <u>CHAPITRE IV : CROISSANCE DE FILMS EPAIS DE DIAMANT DOPE AU BORE SUR SUBSTRAT DE DIAMANT HPHT ORIENTE-(111) PAR MPACVD.....</u> | <u>121</u> |
| INTRODUCTION | 123 |
| I. SUBSTRATS (111)..... | 124 |
| I.1 Choix des substrats et caractéristiques..... | 124 |
| I.2 Etude des substrats clivés..... | 124 |
| I.3 Etude des substrats polis | 127 |
| I.4 Secteurs de croissance dans les substrats HPHT (111)..... | 129 |
| II. OPTIMISATION DE LA CROISSANCE INTRINSEQUE SUR ORIENTATION (111)..... | 132 |
| II.1 Prétraitement des substrats..... | 132 |
| II.2 Formation de macles sur les surfaces (111)..... | 134 |
| II.3 Etude des conditions de croissance..... | 134 |
| II.4 Evaluation de la qualité cristalline des films intrinsèques (111) | 139 |
| II.5 Influence du temps de gravure sur la morphologie des films | 142 |
| III. OPTIMISATION DE LA CROISSANCE DE COUCHES FAIBLEMENT DOPEES BORE (P-) | 144 |
| IV. OPTIMISATION DE LA CROISSANCE DE COUCHES FORTEMENT DOPEES BORE (P+) | 146 |
| IV.1 Effet de la variation de la concentration en méthane à $(B/C)_{\text{gaz}}$ constant | 146 |
| IV.2 Effet de la variation du rapport B/C à concentration en méthane constante..... | 155 |
| V. SYNTHESE DE FILMS EPAIS DOPES AU BORE ET EMPILEMENT | 164 |
| VI. REALISATION D'UN EMPILEMENT BIPOLAIRE P/N..... | 165 |
| CONCLUSION | 168 |
| <u>CONCLUSION GENERALE</u> | <u>169</u> |
| <u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</u> | <u>175</u> |

Introduction générale

La prise de conscience au niveau mondial de l'impact environnemental de la production d'électricité a motivé le développement de sources d'énergie renouvelables telles que l'hydroélectricité, l'éolien et le solaire. Aujourd'hui plus que jamais, le développement durable et la lutte contre le changement climatique sont des questions internationales. Dans cette perspective, durant la récente conférence mondiale sur le climat (COP21), les pays participants ont présenté et adopté des objectifs de réduction de CO₂ : par exemple une réduction de 40% en 2030 par rapport à 1990 pour l'Union Européenne, 26 à 28% en 2025 par rapport à 2005 pour les Etats Unis et 26% en 2030 par rapport à 2013 pour le Japon [1]. L'administration américaine a entrepris une action climatique majeure en introduisant de nouvelles normes pour les centrales électriques et la promotion de l'efficacité énergétique et les énergies renouvelables. En France, l'assemblée nationale a adopté un projet de loi sur l'énergie intitulé « Transition énergétique pour la croissance verte » afin de réduire les émissions de gaz à effet de serre de 40%, et augmenter la production d'énergies renouvelables à 32% de la consommation totale d'énergie, tout en divisant cette dernière par deux d'ici 2030 [2].

Le contexte français et européen, dans lequel se sont développés les réseaux électriques ainsi que les mutations du paysage énergétique, conduit à privilégier le déploiement de technologies de réseaux électriques intelligents dits « Smart grids » plutôt que le remplacement et le renforcement massif des réseaux classiques. L'intégration des nouvelles technologies de l'information et de la communication aux réseaux les rendra communicants et permettra de prendre en compte en temps réel les actions des acteurs du système électrique. Ainsi, en reliant tous les éléments (producteurs, consommateurs) pour une gestion dynamique de l'énergie, cela permettra une livraison d'électricité plus efficace, sûre et économiquement viable en adaptant la production à la consommation [3]. Les réseaux intelligents devraient jouer un rôle important dans la mise en œuvre de la politique énergétique de l'Union Européenne ciblant une part de 75% des énergies renouvelables, qui seront issues des centrales solaires photovoltaïques d'Afrique du Nord et du Moyen-Orient, des éoliennes en Europe, de l'électricité géothermique d'Islande... Le système électrique intelligent sera ainsi piloté de manière plus flexible pour gérer les contraintes telles que l'intermittence des énergies renouvelables et le développement de nouveaux usages tels que le véhicule électrique.

Avec l'avènement de ces nouvelles énergies et nouvelles applications, et en réponse aux récentes politiques de gestion efficace de l'énergie, l'utilisation de convertisseurs de puissance chaque fois plus efficaces permettant de contrôler et de distribuer les flux électriques entre les usines de production et les consommateurs tout en assurant une perte minimale, est fortement encouragée. Les applications militaires et civiles bénéficieront également du développement de tels convertisseurs. Néanmoins, à l'heure actuelle, les systèmes de conversion de puissance utilisant les technologies silicium bien établies, sont en grande partie responsables d'environ 80% de l'énergie perdue entre les sources primaires et les consommateurs [4]. C'est pour cette raison, qu'au cours des dernières décennies, les semi-conducteurs à large bande interdite (GaN, SiC, diamant), ont été identifiés comme des matériaux appropriés pour surmonter les limitations actuelles du silicium. La transition du silicium au carbure de silicium (SiC) a déjà

été initiée. En 2013, Mitsubishi Electric Corporation a commercialisé un système d'alimentation auxiliaire pour métro, qui intègre un module de puissance en carbure de silicium. Le nouveau système permet d'obtenir un gain de 30% en puissance, 20% de volume occupé en moins et 15% plus léger, par rapport au système existant en silicium [5].

Souvent décrit comme étant le matériau du futur, le diamant présente des propriétés qui répondent aux enjeux technologiques et exigences énergétiques actuels. Le diamant est un matériau ayant des caractéristiques physiques uniques qui pourraient aider à repousser les limites des dispositifs électroniques de puissance actuels et se présente comme le meilleur candidat dans le domaine de l'électronique de puissance.

Les améliorations du procédé de dépôt chimique en phase vapeur CVD (*Chemical Vapor Deposition*) assistée par plasma microonde permettent désormais la synthèse de manière routinière de films de diamant intrinsèques ou dopés *p*. Il constitue le procédé permettant d'assurer le meilleur contrôle de la croissance et du dopage conduisant ainsi à l'obtention de cristaux de diamant dont la qualité cristalline et la pureté sont élevées. En particulier, ces deux dernières décennies, plusieurs verrous technologiques permettant le développement de composants verticaux « tout diamant » ont été levés. On peut citer notamment la croissance de films épais sur orientation (100) de diamant intrinsèque [6] et dopé au bore [7] et de diamant dopé au phosphore en sites substitutionnels sur orientation (100) [8]. En dépit de ces avancées considérables, les performances des dispositifs électroniques à base de diamant restent loin des capacités théoriques de ce matériau notamment à cause de la densité de dislocations qui reste élevée et qui limite leurs performances électroniques [9-11]. Par ailleurs, la réalisation de dispositifs bipolaires verticaux, essentiels pour l'électronique de puissance, est largement compromise. En effet, il est difficile d'obtenir d'une part des films de diamant dopés au phosphore sur orientation (100), qui présentent une activité électrique aussi efficace que sur l'orientation (111), et d'autre part, des films épais dopés au bore sur l'orientation (111) du fait de la probabilité élevée de maclage pendant la croissance.

C'est dans ce contexte que mes travaux de thèse s'inscrivent. Il s'agissait, dans une première partie, de développer de nouvelles stratégies permettant de limiter la densité de dislocations dans les couches élaborées sur les faces cristallographiques (100) en contrôlant leur direction de propagation au cours de la croissance. Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à l'optimisation du procédé de croissance de manière à déterminer les conditions de croissance permettant la synthèse de films épais de diamant très fortement dopé au bore sur orientation (111) de manière à pouvoir combiner l'efficacité de dopage de type *n* sur cette orientation et la réalisation de composants bipolaires verticaux. Ces travaux se sont déroulés dans le cadre du projet de recherche FUI DIAMONIX2 financé notamment par la DGA (Direction Générale de l'armement) et dont l'objectif principal était le développement de composants de puissance « tout diamant ». Le mémoire décrivant mes travaux de thèse s'articule de la manière suivante :

Le premier Chapitre est consacré à l'état de l'art sur la croissance des films de diamant monocristallin intrinsèque, dopé au bore et au phosphore d'une part et, aux différentes

stratégies visant à réduire la densité de dislocations d'autre part. Un rappel sur l'intérêt que présente le diamant dans le cadre d'applications en électronique de puissance est également présenté.

Le Chapitre 2 traite plus spécifiquement des techniques expérimentales utilisées pendant ma thèse. Après avoir décrit le réacteur de croissance utilisé, j'introduis les principes théoriques des différentes techniques de caractérisation utilisées pour observer et évaluer la qualité cristalline des films obtenus au cours de ma thèse. Ces techniques ont été utilisées soit au LSPM soit en collaboration avec d'autres laboratoires.

Le Chapitre 3 est plus spécifiquement dédié au développement d'une stratégie de croissance permettant de contrôler la direction de propagation des dislocations lors de croissances sur les plans cristallins (100) afin d'en limiter leur densité. On montrera en particulier que l'utilisation d'un substrat orienté (100) de forme pyramidale associée à des conditions de croissance optimisées permet d'infléchir leur trajectoire vers la direction (110) et de limiter ainsi leur émergence à la surface.

Enfin, dans le Chapitre 4, les paramètres appropriés pour déposer des films épais de diamant monocristallin fortement dopé au bore sur l'orientation (111) sont présentés. En particulier est évoquée l'influence des différents paramètres de croissance tels que la concentration de bore et de méthane dans le mélange gazeux, la température et le traitement de surface des substrats. Le but est de trouver des solutions permettant d'une part, d'éviter l'apparition de macles et autres défauts cristallins au cours de la croissance et d'autre part, d'obtenir une vitesse de croissance raisonnable pour permettre l'obtention de films épais.

Chapitre I : ETAT DE L'ART

INTRODUCTION

Ce chapitre présente un état de l'art non exhaustif sur la synthèse de films de diamant, le dopage et les freins importants au développement des applications à base de ce matériau exceptionnel, plus particulièrement dans le cadre de son utilisation dans le domaine de l'électronique de puissance.

Ces dernières années, différentes avancées ont été obtenues dans ce domaine au sein du LSPM mais bien évidemment dans d'autres laboratoires et industriels. En raison de la diversité des travaux réalisés durant cette thèse et de l'abondance des résultats présents dans la littérature, certains aspects seront abordés d'une façon approfondie tandis que d'autres ne le seront que brièvement et le lecteur est alors invité à se reporter aux articles de revue, chapitres de livres, brevets et sites internet référencés.

Après une brève description de la structure cristallographique du diamant nous présenterons les propriétés électriques, mécaniques, thermiques et optiques qui le distinguent des autres matériaux et le rendent intéressant pour un grand nombre d'applications.

Ensuite, nous évoquerons les différentes techniques de croissance du diamant synthétique, et plus particulièrement la synthèse de diamant par dépôt chimique en phase vapeur (désignée généralement par l'acronyme anglais CVD, pour *Chemical Vapour Deposition*). Les paramètres clés qui contrôlent ce procédé seront ainsi présentés au regard des travaux antérieurs effectués au LSPM. Nous consacrerons la suite de ce chapitre au dopage du diamant, principalement, le dopage au bore et au phosphore.

Un bref historique sur les défauts dans le diamant sera exposé. Nous insisterons principalement sur les défauts tels que les macles et les dislocations, ainsi que les moyens existants pour réduire celles-ci. Enfin, les différentes applications industrielles du diamant seront évoquées en illustrant ce point avec quelques exemples dans le domaine de l'électronique de puissance.

I. LE DIAMANT, UN MATERIAU D'EXCEPTION

I.1. La structure du diamant

Le diamant est une forme cristalline allotropique pure du carbone, métastable dans les conditions standard de pression et de température [12]. Les atomes de carbone sont liés entre eux par des liaisons covalentes d'hybridation sp^3 et sont organisés en deux réseaux cubiques faces centrées interpénétrés et décalés d'un quart de la diagonale du cube unité (Figure 1b), dont la distance entre deux atomes voisins est de 1,54 Å, avec un paramètre de maille $a=3,56$ Å.

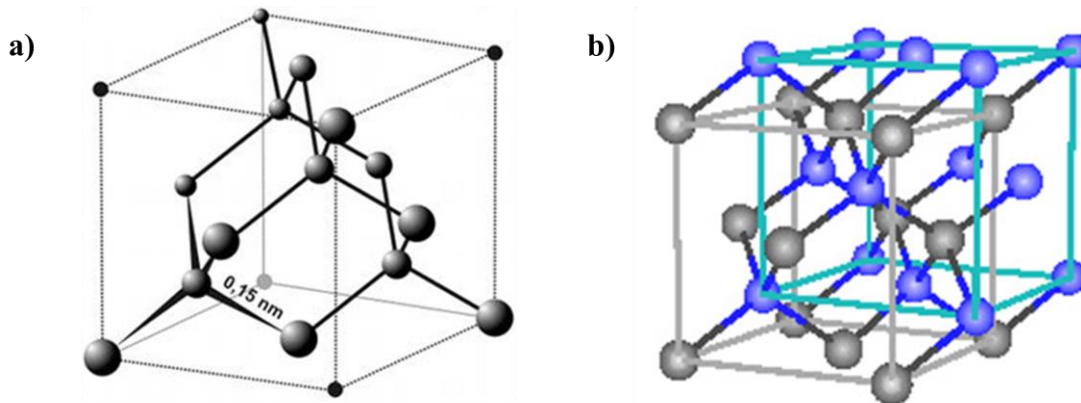


Figure 1 : (a) Maille du diamant et (b) Représentation cristallographique de la structure diamant.

Dans un cristal de diamant parfait chaque atome de carbone est ainsi entouré par quatre voisins répartis aux sommets d'un tétraèdre régulier (Figure 1a). Le diamant contient $1,76 \times 10^{23}$ atomes/cm³. Cette structure particulière très dense va conférer au diamant ses propriétés exceptionnelles de dureté, transparence optique, activité électrique...[13].

I.2 Propriétés du diamant

Comparé à des matériaux comme le silicium (Si) ou le carbure de silicium (SiC), le diamant offre une combinaison de propriétés électroniques, thermiques, optiques et mécaniques exceptionnelles. Il s'agit d'un matériau semi-conducteur optiquement transparent, d'une biocompatibilité proche de celle du verre. La structure très compacte du diamant et la force des liaisons entre les atomes de carbone lui confèrent ces nombreuses propriétés [14] que nous allons détailler.

I.2.1 Propriétés mécaniques, chimiques et acoustiques

La forte densité de liaisons covalentes dans le diamant, la grande énergie de liaison covalente carbone-carbone associée à la faible distance interatomique et la forte densité atomique (plus importante selon l'orientation (111)) lui offre des propriétés mécaniques uniques d'extrême dureté et de grande résistance mécanique (voir le Tableau 1).

Il est également résistant à l'abrasion et à l'érosion et aux attaques chimiques de la plupart des acides et alcalins. Il est également résistant aux conditions extrêmes de rayonnements. Cependant, le fer, le nickel ou le cobalt à l'état liquide peuvent le dissoudre. Le diamant ne résiste ni à une solution de potasse portée à plus de 700°C, ni à l'oxygène à une température supérieure à 400°C. La gravure du diamant par l'oxygène sera d'ailleurs utilisée dans notre travail.

Le frottement à haute température d'une surface de Ni, Fe ou Co produit une attaque et une abrasion chimique sur une surface de diamant. Communément appelée « Scaife polishing »,

cette technique a été employée pour polir la surface de monocristaux de diamant durant cette thèse.

Une autre conséquence des propriétés mécaniques du diamant est la vitesse très élevée avec laquelle le son s’y propage. Cette vitesse est la plus élevée de tous les matériaux et cette propriété est mise à profit dans la réalisation de filtres acoustiques à ondes de surface [15]. Le Tableau 1 résume les caractéristiques mécaniques et acoustiques du diamant.

Tableau 1 : Propriétés mécaniques et acoustiques du diamant monocristallin.

| Propriété | Valeur | Unité |
|--|----------------------------|---------------------|
| Densité | 3,52 | g.cm^{-3} |
| Dureté Knoop | 104 | Kg.mm^{-2} |
| Dureté Mohs (échelle de 1 à 10) | 10 | - |
| Résistance à la flexion | 2,9 | GPa |
| Résistance à la fracture | 5,3 | GPa |
| Module de compressibilité | 440 | GPa |
| Module de cisaillement | 550 | GPa |
| Coefficient dynamique de friction | 0,01-0,04 | s.u. |
| Module d’Young | 1050<100> à 1207<111> [16] | GPa |
| Vélocité acoustique | 18 | Km.s^{-1} |

I.2.2 Propriétés thermiques

La capacité calorifique du diamant ($6,195 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) nettement inférieure à celle du cuivre ($20,79 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) couplée à une excellente conduction thermique et un faible coefficient de dilatation thermique (cf. Tableau 2) en font un matériau idéal pour les dissipateurs thermiques.

Le Tableau 2 présente quelques caractéristiques thermiques du diamant.

Tableau 2 : Propriétés thermiques du diamant.

| Propriété | Valeur | Unité |
|---|--|----------------------------------|
| Conductivité thermique entre 400 et 1200 K | 20-40 [17] | $\text{W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ |
| Paramètre de choc thermique | 3×10^8 | W.m^{-1} |
| Température de Debye | 2200 | K |
| Coefficient de dilatation thermique entre 400 et 1200K | $1,5 \times 10^{-6}$ - $4,8 \times 10^{-6}$ [18] | K^{-1} |

| | | |
|------------------------------|------|----|
| Température de fusion | 4000 | °C |
|------------------------------|------|----|

I.2.3 Propriétés optiques

Le diamant peut être transparent, translucide ou opaque. Il peut être de couleur bleue ou jaune lorsqu'il est dopé au bore ou à l'azote, respectivement. Le diamant peut être noir lorsqu'il est fortement dopé au bore [19] ou en présence de quantités élevées d'inclusions graphitiques. D'autres couleurs tels que le rose est due à un défaut du réseau intrinsèque qui absorberait une partie du spectre visible [20] ou à la présence de centres (NV⁻) au sein des diamant à faible concentration en azote (type IIa) [21].

Le diamant est transparent à une grande partie du spectre électromagnétique en particulier dans le domaine de la lumière infrarouge et des rayons X. Cette transparence varie selon la pureté du matériau. Ainsi, le diamant de type IIa est transparent de l'ultraviolet proche (225 nm) à l'infrarouge lointain (500 μm). Néanmoins, il existe une petite gamme 3,7-6 μm dans laquelle se produit une absorption à deux phonons. Cette absorption se fait grâce à la présence de défauts et d'impuretés qui modifie la symétrie de la structure cristallographique du diamant et permet ainsi l'absorption d'un rayonnement électromagnétique [22].

L'indice de réfraction du diamant intrinsèque est particulièrement élevé et varie en fonction de la longueur d'onde. Cette variation d'indice de réfraction, associée à une taille particulière des facettes donnent tout l'éclat caractéristique des pierres précieuses de diamant. Cet indice est de 2,42 pour une longueur d'onde de 546 nm [18] et varie de 2,407 à 2,451 entre 687 nm et 431 nm. L'indice de réfraction peut également varier fortement lorsque le diamant est très dopé au bore [23].

I.2.4 Propriétés électroniques

Concernant les propriétés électroniques du diamant, les valeurs présentées dans le Tableau 3 en font un matériau de choix pour les applications en électronique de puissance, qui nous intéressent davantage. Elles donnent au diamant totalement pur un caractère isolant, même à haute température. Le diamant possède une large bande interdite. Les défauts et impuretés y créent un grand nombre de niveaux électroniques. Ces niveaux influencent de façon significative les propriétés électroniques [24].

Son champ de claquage élevé et la mobilité élevée des porteurs, permettent d'assurer de fortes tenues en tension et autorise le passage de hautes densités de courant. Cependant, ses caractéristiques électroniques sont gouvernées par la présence de défauts, d'impuretés dopantes comme le bore, le phosphore ou l'azote dans les films monocristallins, ou encore les joints de grain dans le cas de diamant polycristallin.

Nous développerons au cours de ce mémoire l'étude du dopage type *p* du diamant par le bore. Grâce à ses propriétés, il est possible d'utiliser le diamant pour des applications en électronique telles que les diodes Schottky ou des diodes *p/n*.

Tableau 3 : Propriétés électriques du diamant.

| Propriété | Valeur | Unité |
|--|---|---|
| Largeur de bande interdite à 300K | 5,48 [25] | eV |
| Constante diélectrique à 300K | 5,7 [26] | s.u. |
| Champ de claquage (selon la pureté) | 10- 20 [27] | MV.cm ⁻¹ |
| Mobilité des électrons à 300K | 4500 [28] | cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ |
| Mobilité des trous à 300K | 3800 [28] | cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ |
| Vitesse de saturation des électrons | $2,7 \times 10^7$ [29] | cm.s ⁻¹ |
| Vitesse de saturation des trous | $1,1 \times 10^7$ [30] | cm.s ⁻¹ |
| Résistivité à température ambiante | 3×10^{-3} à 10^{13} [31] | Ω .cm |
| Affinité électronique (en fonction des terminaisons de surface) | -1 à +1 [32] | eV |
| Energie d'activation | 600 (Phosphore) [33] | meV |
| | 370 (Bore) (300K-500K) [31] | |
| Domaine d'électroactivité | >3V (-1,35 V à +2,3 V/NHE) [34] Dans un solvant aqueux | |
| | De 5V à 7,5V dans un solvant non aqueux [35] | |

Le diamant est sans aucun doute le matériau qui combine un ensemble exceptionnel de propriétés mécaniques, physico-chimiques, thermiques, acoustiques, optiques et électroniques dépassant celles de tous les autres matériaux. Ces propriétés sont dues à la fois à sa composition à base de carbone permettant la fonctionnalisation par accrochage covalent de groupements spécifiques chimiques, biologiques (enzymes, protéines [36], ADN pour des capteurs fonctionnant par approche biomimétique), à ses propriétés semi-conductrices permettant la fabrication de composants électroniques, à ses performances électrochimiques (stabilité, inertie, grand potentiel électrochimique) et à sa biocompatibilité pour les applications *in vivo*.

Cependant, les propriétés du diamant dépendent essentiellement de la qualité du matériau et de son origine. Ainsi, les cristaux naturels ne présentent qu'un faible intérêt, à cause de leur

grande variabilité et de leur disponibilité limitée. De plus, l'électronique est un domaine d'application qui exige une pureté et une qualité élevées. Par exemple, la présence d'azote en site substitutionnel dans le diamant conduit à l'apparition de niveaux donneurs profonds dans la bande interdite et engendre une diminution drastique de la densité et de la mobilité des porteurs de charge (électrons et trous).

Les avancées considérables de la recherche en synthèse de diamant permettent aujourd'hui de retrouver et d'étendre les propriétés attendues du diamant naturel de façon reproductible et à un coût raisonnable par rapport à ce dernier. Nous proposons ici d'en présenter les principales méthodes.

II. LES DIFFERENTES TECHNIQUES DE SYNTHÈSE DU DIAMANT

II.1 Synthèse de diamant à haute pression et haute température (HPHT)

Pour fabriquer un cristal de diamant, il faut recréer des conditions de pression et de température extrêmes, identiques à celles présentes au niveau du manteau terrestre et qui permettent la formation des cristaux de diamants naturels [18]. En d'autres termes, des conditions de température de 3000 K et des pressions de plus de 14 GPa sont nécessaires, comme le montre la zone orange du diagramme de phase du carbone (cf. Figure 2). Cette technique appelée HPHT pour Haute Pression-Haute Température, n'a été couramment maîtrisée que dans les années 50 où l'on parvint à développer des appareils pouvant supporter ces énormes pressions et températures.

Les connaissances actuelles du diagramme de phase du carbone sont regroupées dans la Figure 2.

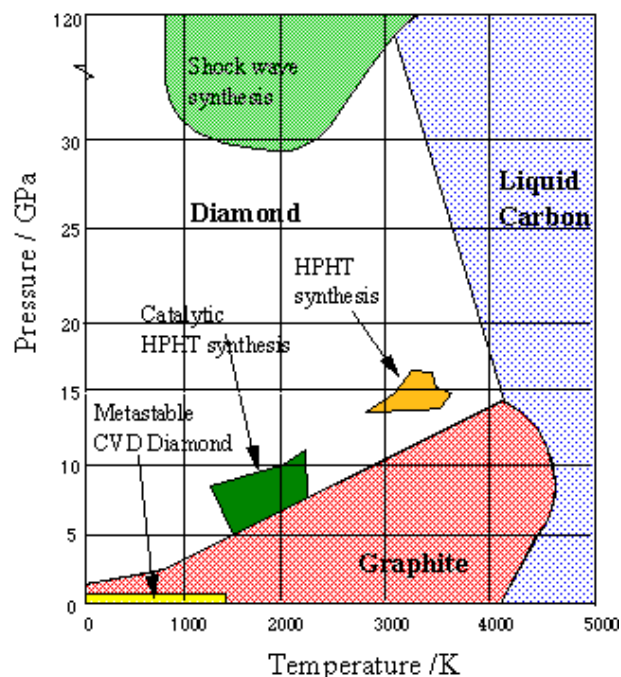


Figure 2 : Diagramme de phase du carbone [37-39].

On peut voir sur le diagramme qu'il existe une zone verte utilisant des conditions moins draconiennes avec des températures de 1600 K et des pressions de l'ordre de 6 GPa [40]. Cette technique correspond à la synthèse HPHT utilisant des catalyseurs métalliques qui a permis de produire du diamant synthétique à l'échelle industrielle avec un coût plus raisonnable.

En général, ce processus consiste à mettre une source de carbone (graphite ou microcristaux de diamant) immergé dans un solvant constitué de métaux de transition (fer, nickel, cobalt, manganèse). Le système est ensuite porté à haute pression et haute température avec l'établissement d'un gradient de température au sein de la cellule. Ce gradient, de l'ordre de 20°C seulement, est particulièrement critique et difficile à contrôler. La cristallisation se fait sur un germe monocristallin, et un cristal de 3×3 à 5×5 mm² de diamant est formé (cf. Figure 3(b)). Récemment, des cristaux de pratiquement 60 carats ont été réalisés par cette technique [41].

Le procédé de synthèse est illustré dans la Figure 3(a). Les conditions de croissance qui favorisent l'apparition d'une orientation cristalline par rapport à une autre ne sont pas divulguées, et reste par conséquent la propriété des industrielles.

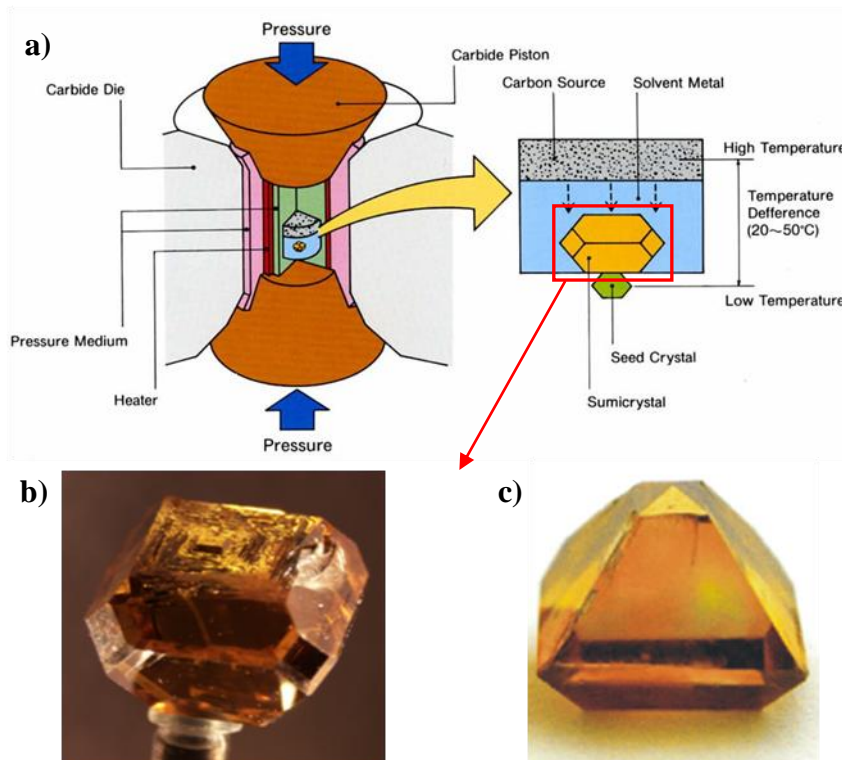


Figure 3 : (a) Schéma de la coupe transverse du bâti de croissance haute pression haute température de la société Sumitomo, (b) Monocristaux en diamant HPHT obtenus à partir, (b) de conditions favorisant la formation de faces orientées (100) [42] et (c) conditions favorisant la formation de faces orientées (111) [43].

Les cristaux synthétisés par cette méthode sont dans la plupart du temps contaminés par des impuretés lors de la croissance même si récemment, des progrès très importants dans le domaine ont été réalisés [44]. Néanmoins, des impuretés résiduelles issues des métaux solvants (Ni, Co) sont fréquemment retrouvées mais plus particulièrement de l'azote en concentration notable issu de l'atmosphère mais également du solvant catalytique. Les cristaux HPHT ne sont donc généralement pas directement utilisables pour des applications dans le domaine de l'électronique.

La différence entre les taux de contamination en azote des substrats permet de réaliser une classification en 2 grandes catégories « I » et « II ». Ces dernières sont sous-divisées en deux classes : type « a » et type « b ». Les diamants de type I sont ceux qui contiennent le plus d'azote (de 200 à 4000 ppm) et ceux de type II qui représente 1 à 2% des diamants naturels en contiennent moins de 2 ppm [45]. Ce dernier type de diamant est obtenu en utilisant des solvants avec une affinité élevée avec l'azote (alliage de fer ou de cobalt) [46], et par incorporation de pièges à azote (nitrogen getters) comme l'aluminium, le titane ou le zirconium qui forment des nitrures stables à haute température, et piègent ainsi l'azote dans la solution.

Les diamants de type Ia contiennent des atomes d'azote agrégés alors que les diamants de type Ib contiennent des atomes d'azote en site substitutionnel dans la matrice de diamant. Les diamants de type IIa quant à eux sont « purs », et isolants électriques. Ils ne contiennent aucun défaut visible en infrarouge tandis que ceux de type IIb ont un caractère semi-conducteur du fait de leur teneur en bore (supérieure à celle de l'azote) qui est en site substitutionnel, de l'ordre de 1 ppm dans les diamants naturels [47].

Même si la pureté des substrats de diamant HPHT n'est pas satisfaisante, leur qualité cristalline reste raisonnable et permet de les utiliser comme substrats pour des techniques de dépôt CVD dont il est plus facile de contrôler l'environnement en terme d'impuretés résiduelles. La majorité des substrats que nous avons employés pour réaliser nos croissances CVD sont de type HPHT Ib du fait de leur large disponibilité à des coûts raisonnables.

II.2 Synthèse de diamant a basse pression

Les techniques à basse pression sont nombreuses. Certaines sont toujours au stade de la recherche fondamentale, comme la synthèse assistée par laser [48, 49], la croissance hydrothermale [50, 51] et la synthèse par PVD [52]. Mais d'autres techniques sont déjà utilisées dans l'industrie comme dans les laboratoires de recherche. Nous citerons principalement les techniques CVD.

II.2.1 Principe

Afin d'améliorer la qualité des films déposés, la synthèse par dépôt chimique en phase vapeur CVD a été appliquée au diamant. Par cette méthode, la formation du diamant s'effectue à des

pressions inférieures ou égales à la pression atmosphérique et à des températures moins élevées comparativement à la synthèse par procédé HPHT. Cette zone de synthèse est matérialisée en jaune sur le diagramme de phase du carbone (cf. Figure 2).

Le principe fondamental du processus de croissance de diamant CVD repose sur la génération d'espèces chimiques dans la phase gazeuse qui participent à la croissance du film dans des conditions métastables. Le carbone constitutif du diamant est amené sous la forme d'un gaz, en présence d'une grande quantité d'hydrogène. Le précurseur carboné peut être généré à partir d'un hydrocarbure, généralement le méthane (CH_4) (cf. Figure 4). La phase gazeuse est alors activée par un apport extérieur d'énergie et des radicaux méthyles sont alors formés constituant les briques élémentaires permettant la construction de la structure carbonée cristalline. De l'hydrogène atomique est également formé et a pour rôle l'attaque sélective des phases non-diamant qui se déposent dans des conditions où le graphite est la forme la plus stable de carbone [53]. L'hydrogène sert également à saturer les liaisons pendantes des atomes de carbone du film en cours de croissance et à assurer une liaison sp^3 pour le carbone [54, 55].

Le radical méthyle CH_3 est l'espèce responsable de l'incorporation du carbone dans le réseau et l'obtention de hautes densités de cette espèce ne sera atteinte que si la dissociation de l'hydrogène, qui est obtenue à haute température, est suffisamment importante. Les travaux réalisés au LSPM depuis 25 ans ont montré qu'en procédé plasma la dissociation de l'hydrogène moléculaire s'effectue efficacement à des températures supérieures à 3000 K [54, 56-58] dans le cœur de la décharge. Cependant, la production des radicaux méthyles demande des températures inférieures à 2200K [59, 60].

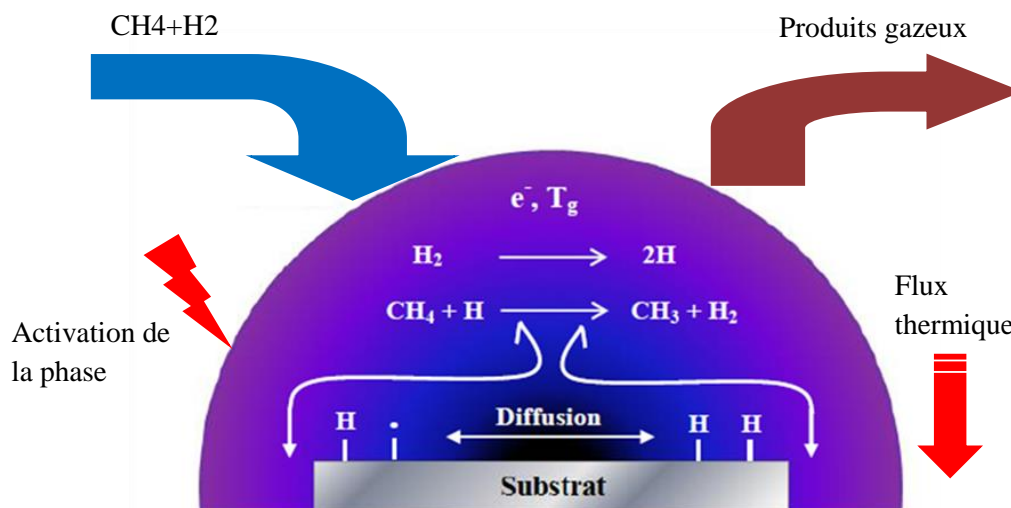


Figure 4 : Schéma simplifié de la croissance de diamant par procédé CVD.

En raison du transfert de chaleur du plasma vers la surface du substrat qui est maintenu à une température proche de 850°C , la température du gaz diminue fortement, ainsi que la densité

en hydrogène atomique (cf. Figure 5(a)). Le processus de diffusion permet alors aux atomes d'hydrogène d'atteindre la surface du substrat [61, 62]. A l'interface plasma/surface, la diminution de la température du gaz reste néanmoins bénéfique puisqu'elle permet d'atteindre des valeurs compatibles (de 1400 à 2200 K) avec la formation de radicaux méthyles, alors même que la densité d'hydrogène atomique reste importante. Il en résulte une concentration élevée en radicaux méthyles à quelques millimètres de la surface (cf. Figure 5(b)).

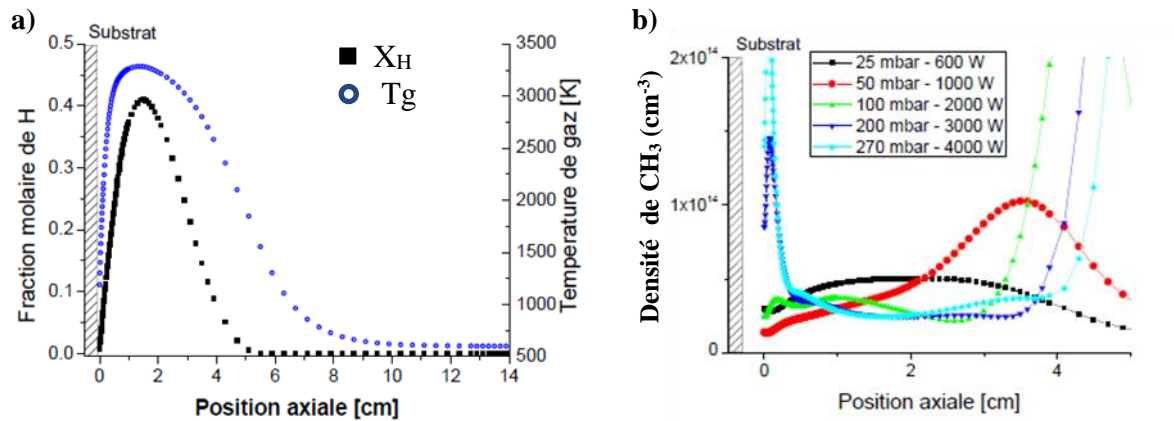


Figure 5 : (a) Profil axial de la température du gaz et de la fraction molaire de H (4000 W/270 mbar/4% CH_4 / $T_{substrat} = 850 \text{ }^\circ\text{C}$), (b) Profil axial de la densité de CH_3 pour différentes pressions et puissances (4 % CH_4 , $T_s=850 \text{ }^\circ\text{C}$) pour un réacteur CVD assisté par plasma micro-onde [63].

Une dernière précision est à apporter concernant l'activation de la phase gazeuse qui peut se faire de différentes manières : par un filament de tungstène ou tantale chaud, une flamme oxyacétylène (qui peut être réalisée à pression atmosphérique), une décharge électrique ou une source micro-onde.

II.2.2 Les différents types de réacteur CVD

Comme on l'a dit précédemment, afin de créer les espèces nécessaires à la croissance du diamant, les techniques CVD requièrent une activation de la phase gazeuse par un apport extérieur d'énergie. Nous avons classé les réacteurs CVD selon les différentes formes d'activation de la phase gazeuse. Cette partie présente de façon non exhaustive les différents types de réacteur développés pour la synthèse CVD de diamant.

II.2.2.1 Réacteur DC-plasma arc jet

Le terme jet de plasma se réfère à un système CVD dont le mécanisme principal de transport des espèces est la convection. Cette méthode a été introduite pour la première fois dans la synthèse du diamant par Kurihara *et al.*, (1988) [64]. L'énergie peut être fournie par différentes méthodes : radio- fréquence, couplage inductif, couplage micro-onde et couplage continu [65]. En général, les torches plasma à courant continu (DC) sont les plus couramment utilisées.

La Figure 6(a) montre une représentation schématisée d'un système de jet de plasma à courant continu utilisé pour la croissance de diamant. Les jets de plasma à courant continu sont créés à partir d'une décharge d'arc électrique à haute puissance injectée par l'intermédiaire d'un flux gazeux de quelques litres.min⁻¹, qui par chauffage ohmique augmente l'enthalpie du gaz et l'énergie cinétique, produisant ainsi un jet de particules ionisées, d'atomes et de radicaux à l'intérieur d'une chambre de réaction maintenue à une pression comprise entre une centaine de mbar et 1 atm (cf. Figure 6(b)). L'expansion du jet de plasma est considérée comme supersonique dans certains systèmes [66]. La température du substrat est généralement maintenue entre 1000-1500 K [67] grâce à un refroidissement à l'eau.

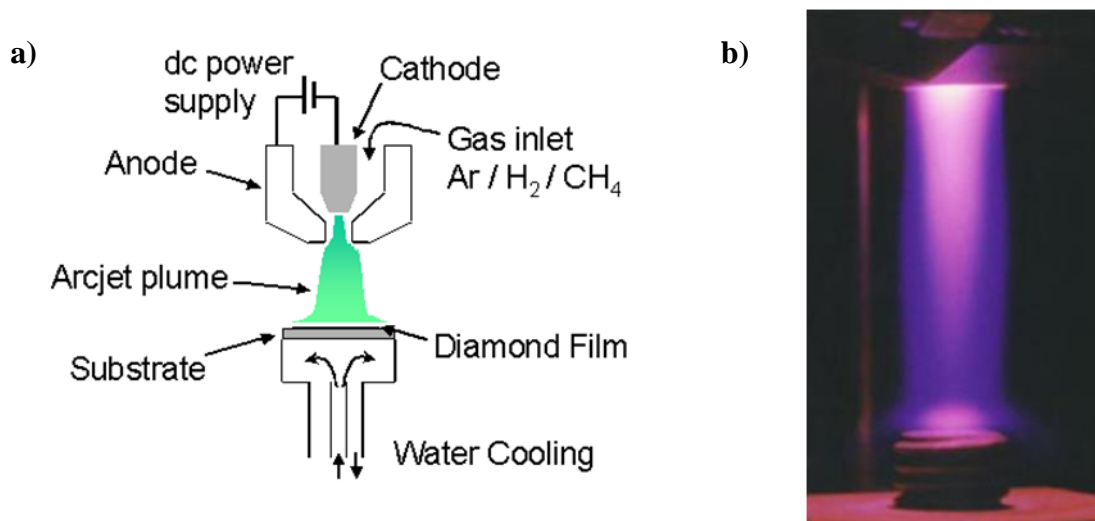


Figure 6 : (a) Schéma d'un réacteur CVD DC- arcjet de dépôt diamant [68], (b) Image de la torche plasma d'un mélange Ar/H₂/CH₄ dans un réacteur DC- arcjet de croissance de diamant [69].

Pour le dépôt de diamant, le système de jet de plasma fonctionne généralement sur un mélange gazeux Ar / H₂ / CH₄, l'hydrocarbure étant habituellement ajouté en aval de la tête du jet pour empêcher le dépôt de carbone amorphe sur la buse de sortie.

La température du plasma peut atteindre 5000 K, ce qui favorise la décomposition de l'hydrogène moléculaire pour former l'hydrogène atomique de manière très efficace [70] et permet ainsi d'atteindre des vitesses de croissance allant jusqu'à 900 μm/h [71]. En revanche, les inconvénients majeurs de cette technique sont que les surfaces couvertes par le jet plasma sont faibles (1 cm²) et que le refroidissement des substrats est difficile. De plus, les fortes variations de température lors de l'allumage et de l'extinction de la torche provoquent des chocs thermiques qui limitent le choix des substrats et qui peuvent délaminer la couche de diamant du substrat. Par ailleurs, le contrôle de l'atmosphère gazeuse est difficile et les films obtenus présentent bien souvent des teneurs en azote élevées.

II.2.2.2 Réacteur à torche oxyacétylène

Un autre moyen de produire un nombre suffisant d'espèces pour le dépôt de diamant via des réactions fortement exothermiques est l'utilisation d'une torche oxyacétylène qui est représentée schématiquement sur la Figure 7(a). Cette torche brûle un mélange de C_2H_2 et d' O_2 pour produire une flamme à enthalpie élevée (cf. Figure 7(b)).

L'acétylène est oxydé pour produire du monoxyde de carbone et de l'hydrogène atomique à une température supérieure à 3000 K. Le monoxyde de carbone étant stable à haute température, il réagit avec l'hydrogène atomique tout comme l'acétylène qui ne s'est pas oxydé et produit ainsi les espèces carbonées radicalaires indispensables à la croissance du diamant. Pour cette raison, le dépôt de diamant est généralement réalisé avec un débit d'acétylène légèrement supérieur à celui de l'oxygène. Cela a pour effet d'optimiser la concentration d'hydrocarbure radicalaire dans une région particulière de la flamme nommée « plume d'acétylène ». Le dépôt de diamant est effectué sur un substrat placé à l'intérieur de cette région. Les vitesses de croissance peuvent aller jusqu'à 200 $\mu\text{m/h}$ [72].

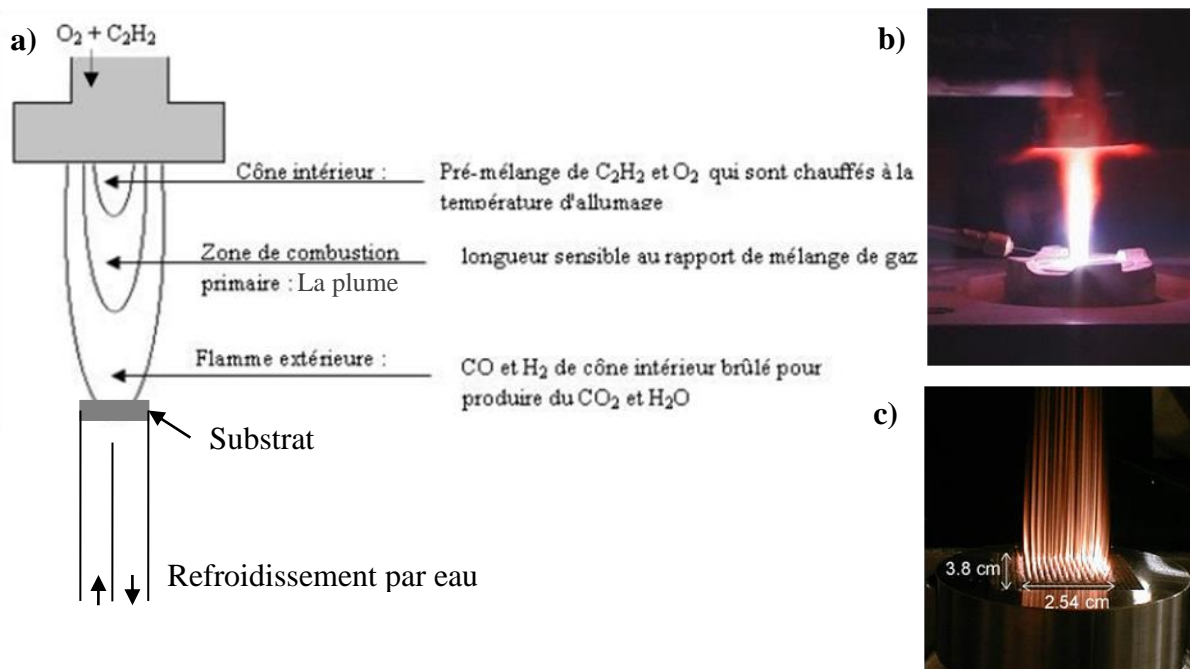


Figure 7 : (a)Schéma d'un système CVD à torche oxyacétylène, (b) Image de la torche oxyacétylène, (c) brûleurs à flamme plate [73].

Les films déposés par cette technique souffrent d'une croissance radiale non uniforme. L'introduction de brûleurs à flamme plate (cf. Figure 7(c)) permet de réaliser un dépôt uniforme sur des surfaces allant jusqu'à 13 cm^2 et ces brûleurs ont commencé à remplacer la conception de la torche oxyacétylène plus typique [74].

L'avantage majeur de la torche oxyacétylène est que cette technique est relativement peu coûteuse à mettre en place et, applicable à des morphologies de surface très variées [75]. Contrairement aux autres techniques de dépôt, la torche oxyacétylène peut être utilisée à la

pression atmosphérique sans avoir recours à des équipements de vide. Par conséquent les films réalisés avec cette technique souffrent d'une faible pureté (pollution par l'azote) et sont donc incompatibles pour des applications en électronique.

II.2.2.3 Réacteur a filament chaud

Conçu au laboratoire NIRIM (*National Institute for Research in Inorganic Materials*), la technique HFCVD (HF pour *Hot Filament*) a été développée plus tardivement par Matsumoto *et al.*, (1982) [76] pour la croissance de films minces de diamant polycristallin. Le procédé utilise un filament en matériaux réfractaires (tungstène, tantale, molybdène ou rhénium) qui supporte des températures généralement supérieures à 2000°C. Ce filament, placé très proche du substrat, est chauffé électriquement par effet Joule à une température de 2300 - 2800 K pour activer la phase gazeuse. Le schéma du réacteur est donné dans la Figure 8.

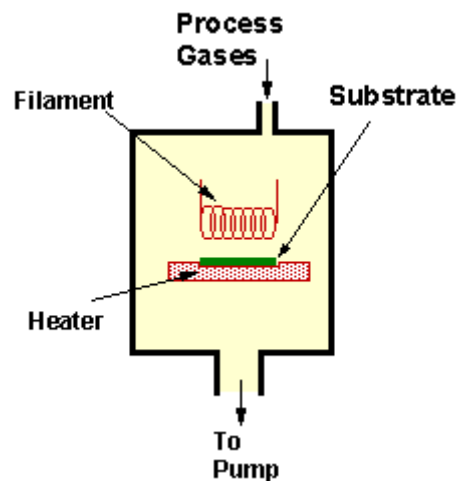


Figure 8 : Schéma d'un réacteur à filament chaud [67].

A cette température, l'hydrogène et les espèces carbonées introduits dans l'enceinte à une pression de quelques dizaines de Torr (20-30 Torr), se dissocient pour former les radicaux propices à la croissance de diamant.

Les systèmes HFCVD sont bon marché et relativement faciles à mettre en œuvre. Le procédé permet de recouvrir des surfaces de géométries complexes, ce qui présente un grand intérêt pour les applications dans le domaine de la mécanique, de l'électrochimie et de l'acoustique. Cependant, le filament peut être partiellement vaporisé et les couches synthétisées sont en général fortement contaminées par le matériau qui compose le filament. La température d'activation est par ailleurs limitée par celle de vaporisation du filament et dans ces conditions, la densité d'hydrogène atomique dans la phase gazeuse reste modérée et limite fortement la vitesse de croissance du diamant. L'épaisseur des films et leur pureté étant des critères décisifs pour des applications en électronique. D'autres techniques d'activation de la phase gazeuse plus efficaces telles que les micro-ondes ont été développées.

II.2.2.4 Réacteur MPACVD

En général, ces plasmas sont obtenus en créant une décharge électrique dans un gaz à basse pression. Ainsi on retrouve plusieurs types de réacteurs : réacteur à décharge continue, réacteur à décharge radiofréquence (couplage capacitif ou inductif) et réacteur micro-onde. Les réacteurs à décharge continue sont limités à la croissance de couches conductrices tandis que les réacteurs à décharge radiofréquence n'offre pas assez de souplesse d'utilisation (la dissociation des espèces n'est pas suffisante, un chauffage du substrat est nécessaire [77]).

En plus des avantages que partage le réacteur MPACVD (*Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*) avec un réacteur HFCVD, comme par exemple : la possibilité de déposer du diamant sur différents substrats et additionner ainsi les qualités du diamant à celles d'autres matériaux, varier les propriétés des couches déposées (taille des grains, rugosité des films...) en modifiant les paramètres de croissance (la proportion ou la nature des gaz, la pression, la température, la position du substrat par rapport au plasma, le rapport sp^3/sp^2 et le dopage) [12]. L'utilisation d'une excitation très haute fréquence (micro-onde) permet un chauffage direct des électrons du plasma. Les plasmas micro-onde ne nécessitent pas d'électrode et présentent de ce fait un faible taux de contamination. Cependant, la présence d'hublots ou de cloche en quartz à travers lequel transitent les micro-ondes conduit à une pollution par le silicium. Les réacteurs MPACVD sont en général compacts et peuvent permettre d'obtenir de fortes densités plasma. Les films peuvent recouvrir des surfaces relativement grandes sur des disques de 4 à 6 pouces de diamètre en travaillant à des fréquences de 915 MHz [78]. Un bon contrôle du vide, la stabilité et la reproductibilité des plasmas micro-onde, permettent de réaliser des dépôts propres sur de longues durées. Enfin, les procédés plasmas sont intrinsèquement des procédés « propres » et certains d'entre eux sont utilisés dans des technologies ayant une valeur ajoutée environnementale « clean tech » très à la mode actuellement.

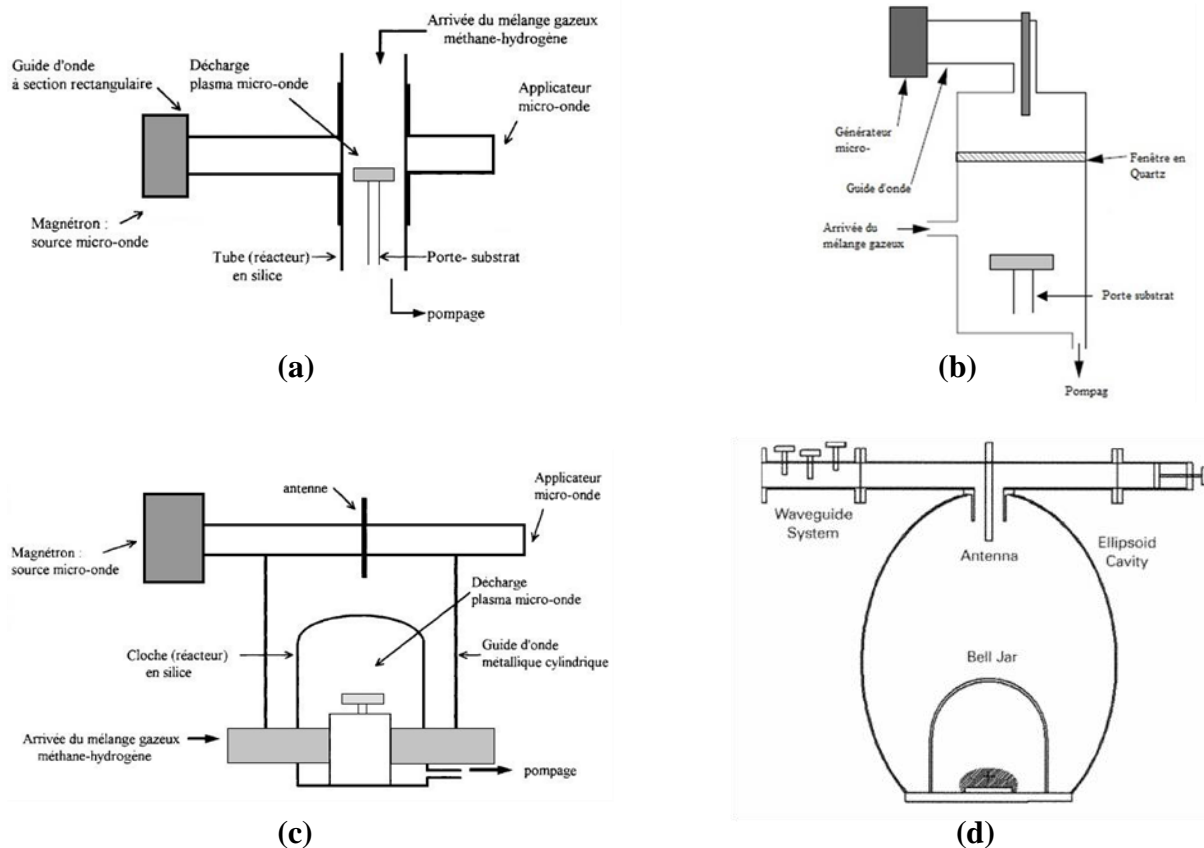


Figure 9 : Schéma de réacteurs de type (a) Tubulaire [79], (b) Parois métallique ASTEX [80], (c) Bell jar [81] et (d) ellipsoïdal [82].

Les plasmas micro-ondes sont réalisés dans une enceinte à pression réduite insérée dans une cavité résonnante dont les dimensions doivent être adaptées à la fréquence d'excitation utilisée. Le premier réacteur MPACVD a été développé au NIRIM par Kamo *et al.*, (1983) [79]. Son fonctionnement est très proche de celui du réacteur à filament chaud décrit précédemment. La principale différence concerne la source d'énergie puisque les molécules de gaz sont dans ce cas dissociées par le plasma micro-onde dont la fréquence vaut généralement 2,45 GHz ou 915 MHz [83].

Différentes configurations de réacteurs MPACVD sont disponibles. Le premier de type NIRIM se compose d'un tube de décharge en quartz traversant un guide d'onde (2,45 GHz) au centre duquel se crée un plasma stable. Compte-tenu de la proximité des parois en quartz, ce dispositif (cf. Figure 9(a)) ne permet d'injecter que des puissances allant jusqu'à 2 kW ce qui limite la vitesse de croissance à 2 ou 3 $\mu\text{m/h}$. Par ailleurs, le diamètre du réacteur en quartz (50 à 60 mm) limite la surface de dépôt. Enfin, les risques de contamination des films de diamant à cause de la gravure possible des parois en quartz sont importants.

La seconde configuration de réacteur MPACVD est le réacteur de type Bell Jar mis au point par Bachmann *et al.*, (1988) [81] et le réacteur ellipsoïdal développé par Funer *et al.*, (1998) [82]. Pour chacun de ces réacteurs, l'enceinte à pression réduite est constituée d'une cloche en

quartz dans laquelle se produit la décharge plasma. Ainsi, le plasma ne se fait plus directement à travers le guide d'onde mais dans une cavité cylindrique où les ondes sont injectées via une antenne, comme le montre la Figure 9 (c) et (d).

En remplaçant la cloche en verre par une enceinte métallique, on obtient la troisième configuration de réacteurs MPACVD, commercialisés par la société ASTEX (cf. Figure 9(b)). Dans ce type de réacteur, l'enceinte à pression réduite constitue elle-même la cavité résonnante. Elle est refroidie par eau et les micro-ondes sont couplées en utilisant une antenne.

Les deux dernières configurations permettent d'injecter une puissance micro-onde élevée, nécessaire pour augmenter la réactivité du mélange gazeux et donc la vitesse de croissance et la qualité des films en vue d'applications dans le domaine de l'électronique. Le réacteur MPACVD de type Bell Jar a été le réacteur principalement utilisé lors de ce travail et il est présenté plus en détail dans le chapitre II (cf. I.1).

II.2.2.5 Réacteur ILPCVD

Développée beaucoup plus récemment [84], ce nouveau réacteur de croissance du diamant se caractérise par des vitesses de dépôt élevées (environ 200 $\mu\text{m/h}$) [85] en raison de la densité élevée de la source de carbone. Nommé ILPCVD (pour *In Liquid Plasma Chemical Vapor Deposition*) ou dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma dans un liquide, généralement de l'alcool (mélange de méthanol et éthanol avec un rapport volumique 9:1) [86, 87] qui sert de source de carbone (cf. Figure 10(c) et (d)), mais également de dissipateur de chaleur durant la croissance. La dénomination CVD est toujours utilisée car la méthode utilise le plasma pour chauffer le liquide et l'évaporer sous forme de bulles qui transportent les espèces nécessaires à la croissance du diamant [88].

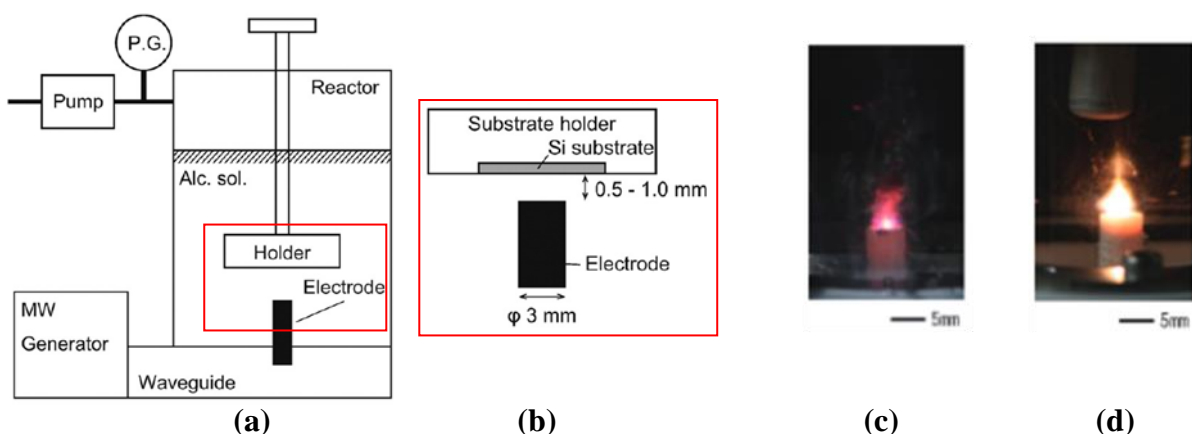


Figure 10 : (a) Schéma du Réacteur ILPCVD, (b) agrandissement de la zone électrode-port substrat [87], (c) Plasma micro-onde au sein d'un réacteur ILPCVD (300W/200mbar) et (d) Plasma par filament chaud au sein d'un réacteur ILPCVD (350W/1000mbar) [88]

Le réacteur utilisé ressemble au réacteur MPACVD mis à l'envers afin de faire office de réservoir pour le liquide (cf. Figure 10(a) et (b)). Les conditions de croissance varient selon le liquide utilisé et la méthode d'activation du plasma. Pour une activation du plasma par micro-onde, une pression de 800 mbar et une puissance de 300W sont utilisées [85]. Ce type de réacteur reste cependant à l'état expérimental et n'est pas encore été optimisé. Il permet de réaliser pour le moment des couches de diamant polycristallin de faible qualité cristalline.

III. CROISSANCE DE DIAMANT MONOCRISTALLIN

III.1 Croissance sur substrat non diamant

III.1.1 Le diamant polycristallin

La nature du substrat est un facteur important pour la croissance de diamant CVD, qui conditionne directement la croissance du matériau à sa surface. L'utilisation de substrats d'une autre nature qui, au-delà de leurs structures cristallographiques, présentent plusieurs propriétés physiques : un point de fusion supérieur à la température requise pour la croissance du diamant, un faible coefficient de dilatation thermique, afin d'assurer une bonne adhésion entre le substrat et le film et ainsi éviter une délamination pendant l'étape de refroidissement. Enfin, une grande stabilité thermique et chimique est essentielle, afin d'éviter toute réaction entre le substrat et les espèces actives présentes lors de la croissance du matériau.

En utilisant des matériaux comme le silicium, carbure de silicium, carbure de tungstène, quartz, molybdène...Il est possible d'obtenir des couches de diamant polycristallin. Avant le dépôt, en partant de grains de diamant orientés de façon aléatoire pendant l'étape d'ensemencement (cf. Figure 11b), nécessaire pour favoriser la nucléation qui, autrement, serait extrêmement faible. La création des sites préférentiels pour la nucléation peut également se faire par « scratching » en frottant les substrats avec de la pâte diamantée. Les premiers instants de croissance présentent des croissances latérale et normale de tous les grains à la surface du substrat. La croissance est en trois dimensions, tant que les cristaux ne sont pas jointifs. Lorsqu'il y a coalescence des cristaux, seules les faces presque parallèles à la surface avec une grande vitesse de croissance normale à la surface du substrat peuvent continuer de se déplacer (cf. Figure 11(a)). Ces cristaux se développent et englobent les petits cristaux dont la vitesse de croissance normale au substrat est plus faible. Il en résulte une croissance colonnaire avec une surface dite texturée (cf. Figure 11(c) Figure 11(d) et (e)).

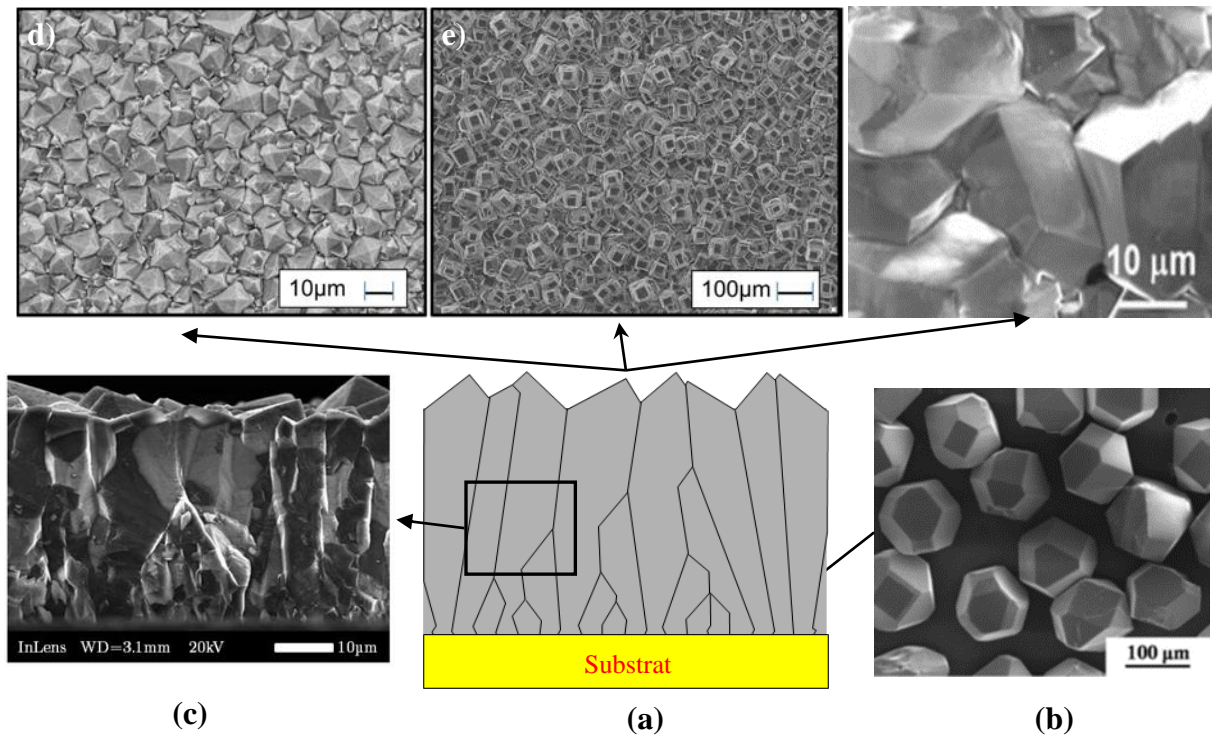


Figure 11 : (a) film de diamant polycristallin montrant la croissance colonnaire et sélective (modèle de Van Der Drift) [89], (b) Cristaux de diamant utilisés pour l'ensemencement [90], (c) Image par MEB d'une coupe latérale d'un film de diamant polycristallin montrant une structure colonnaire [91], (d) Surface texturé d'un film polycristallin avec des cristaux octaédriques, (e) Surface texturé d'un film polycristallin avec des cristaux qui correspondent à des sommets d'octaèdres tronqués [92] et (f) Surface texturé d'un film polycristallin avec des cristaux qui correspondent à des sommets de pointes de cubes [93].

La morphologie de surface du film polycristallin peut être contrôlée à l'aide du paramètre de croissance α correspondant à l'anisotropie des vitesses de croissance des faces (100) et (111) donné par l'équation [94]:

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

Où $V(100)$ correspond à la vitesse de croissance des plans (100) et $V(111)$ la vitesse de croissance des plans (111).

Ainsi, la morphologie de surface est définie par les plans à faible vitesse de croissance. Lorsque les plans orientés (111) possèdent la vitesse de croissance la plus élevée, la morphologie de surface est en pointes de cube bordés de trois faces (100) (Figure 11(f)) et lorsque la vitesse de croissance des plans (100) est élevée, la morphologie de surface est octaédrique avec des cristaux entourés de quatre faces orientées (111) (Figure 11(d)) [95]. Le rapport des vitesses de croissance des plans (100) et (111) définit le paramètre α . Il a été démontré que lorsque le paramètre α est proche de 1, comme dans le cas d'une température de croissance élevée, la vitesse de croissance des faces (111) est augmentée donnant naissance à

une morphologie de surface en pointes de cube. Tandis qu'un paramètre α proche de 3, favorisé par une concentration en méthane élevée par exemple, donne une vitesse de croissance des faces orientées (100) plus élevée, ce qui conduit à une morphologie de surface octaédrique. Pour toute valeur de $1 < \alpha < 3$, les cristaux présentent une morphologie cubo-octaédrique [92] (Par exemple, un paramètre α légèrement inférieur à 3 permet d'obtenir une morphologie proche de (100) présentant en surface des faces (100) qui correspondent à des sommets d'octaèdres tronqués Figure 11 (e)).

L'intérêt majeur du développement de ce type de films est principalement lié à la possibilité de réaliser des couches de grande surface, à partir de procédés micro-onde avec une fréquence d'excitation de 915 MHz [96], ou encore de réaliser des couches à faible température (250°C) [97] qui permet des croissances sur substrats à faible température de fusion (verre, GaN). Cependant, l'utilisation de ce type de couches n'est pas adaptée aux applications en électronique à cause de la présence de joints de grains (cf. Tableau 4).

Tableau 4 : Comparaison des propriétés électroniques de films polycristallins et monocristallins.

| | Polycristallin | Monocristallin | Unité |
|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| Conductivité | 2200 [98] | 2500 [99] | $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ |
| Champ de claquage | 1,5 – 4 [100] | 10 [101] | $\Omega.\text{cm}$ |
| Mobilité des trous | 30 – 40 [102] | 3400 [28] | $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ |
| Mobilité des électrons | 10 – 30 [103] | 4500 [104] | |

III.1.2 Le diamant hétéroépitaxié

Afin d'améliorer la qualité cristalline des films en diamant polycristallin tout en gardant l'avantage d'une surface large. Les recherches se sont tournées vers l'épitaxie. L'épitaxie est définie comme une technique de croissance orientée par rapport à la symétrie cristalline du substrat. Par conséquent, le meilleur matériau pour croître du diamant est celui qui a la même nature chimique (diamant naturel ou diamant HPHT). Dans ce cas, on parle d'homoépitaxie. Cependant, il est possible d'effectuer aussi de l'hétéroépitaxie, pour laquelle le substrat est de nature chimique différente du diamant. L'objectif étant l'augmentation de la densité de nucléation, en d'autres termes, réduire la densité des joints de grains au sein des couches de diamant.

Le nombre de cristaux par unité de surface est de l'ordre de 10^7 - 10^9 cm^{-2} au niveau des films polycristallins réalisés par abrasion du substrat, et 10^7 - 10^{11} cm^{-2} pour ceux réalisés par ensemencement [105] avec un maximum de 10^{12} cm^{-2} pour les films nanocristallins [106, 107]. Grâce à la nucléation assistée par polarisation *in situ* (*Bias Enhanced Nucleation*, BEN) développée par Yugo *et al.*, (1990) [108], sur des hétérosubstrats tels que le nitrure de bore

[109], le silicium [110] ou le carbure de silicium [111]. De fortes densités de nucléation de cristaux de diamant ont été obtenues ($>10^{11}$ cm⁻²) [112, 113]. Ainsi, le nombre de défauts structuraux peut être réduit si l'on obtient une forte densité de cristaux epitaxiés.

Néanmoins, le matériau qui a conduit aux meilleurs résultats est l'iridium (Ir) [114]. L'iridium présente plusieurs avantages, il ne forme pas de carbure à l'interface avec le diamant [115], il est inerte chimiquement lors de l'exposition au plasma H₂/CH₄ à cause de sa densité élevée 22,56 g.cm⁻³ et il présente un faible désaccord de maille avec le diamant. Mais la particularité la plus importante de l'iridium réside dans le mode de nucléation en 2D du diamant à la suite du procédé BEN, contrairement à la nucléation par cristaux isolés obtenue sur le silicium et la majorité des hétérosubstrats [104, 116, 117]. A l'heure actuelle, l'hétéroépitaxie sur iridium représente l'une des voies les plus prometteuses pour la croissance de monocristaux de diamant sur de larges surfaces.

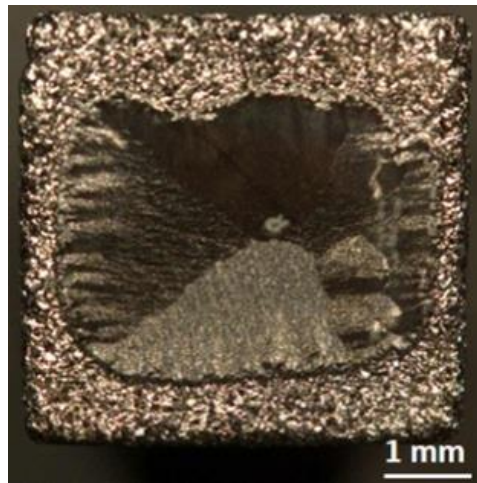


Figure 12 : Image optique d'une couche de diamant de 320 μ m d'épaisseur hétéroépitaxiée sur un substrat Ir/SrTiO₃ orienté (100). Le film présente une zone centrale quasi-monocristalline de 4 \times 3 mm² entourée d'une phase polycristalline sur les bords de l'échantillon [118].

Différents empilements ont été utilisés pour améliorer la qualité des hétérosubstrats, ainsi on trouve un empilement sur silicium d'une couche tampon de zirconate d'yttrium stabilisé Ir/YSZ/Si (100) ou (111) [119], croissance épitaxiale latérale ELO (*Epitaxial Lateral Overgrowth*) sur empilement Ir(001)/MgO(001) [120], empilement d'iridium sur SrTiO₃ [118] (cf. Figure 12), ou dernièrement au Laboratoire Capteurs Diamant (CEA) avec un empilement Ir sur SrTiO₃/Si [104, 121]. Ce dernier empilement semble présenter le meilleur rapport qualité/prix, avec une couche de SrTiO₃ qui possède le plus faible désaccord de maille avec l'iridium (1,7%) comparé aux empilements utilisant le MgO (9,8%) ou le YSZ (5,3%). D'autre part, l'utilisation d'une base en silicium permet de réduire le coefficient de dilatation thermique ainsi que le coût et permet également de garder une compatibilité avec les technologies actuelle à base de silicium [121]. Récemment, des films quasi monocristallins de l'ordre du millimètre d'épaisseur ont été obtenus par l'équipe de M. Schreck [122]. D'autre techniques de croissance et de séparation des couches hétéroépitaxiées en utilisant des micro-

aiguilles obtenues par micro-structuration de la surface permettent d'obtenir des films autosupportées [123, 124]. Des diodes *p-i-n* et diode Schottky ont été réalisées sur du diamant issu de croissance hétéroépitaxiale, qui montre des propriétés électriques de l'ordre de l'état de l'art du diamant homoépitaxié [125, 126], avec un ratio de rectification de 10^{12} à $\pm 4V$ et un champ de claquage de 1MV/cm [127, 128].

Cependant, en plus de la rareté des substrats, les films hétéroépitaxiés souffrent d'une densité de dislocation importante qui est générée à l'interface diamant-iridium [129], résultant notamment du désaccord du paramètre de maille mais également des dislocations propre au mode de fabrication des substrats, des défauts de surface causés par le polissage, des contraintes anisotropes lors de l'épaississement du film et des contraintes thermiques entre le film de diamant et le substrat. En conséquence, les films hétéroépitaxiés présentent de hautes densité de dislocations (10^8 - 10^9 cm⁻²) [130, 131] par rapport aux films homoépitaxiés (10^3 - 10^4 cm⁻²) [132, 133]. A l'heure actuelle, il n'y a pas de caractérisations électriques précises des films obtenus par hétéroépitaxie et le peu de résultats sur les propriétés électroniques des films réalisés restent inférieures à ceux obtenues avec des films monocristallins. A titre d'exemple, le maximum de mobilité des trous obtenu sur des couches de diamant hétéroépitaxiées dopées *p* est de 340 cm² V⁻¹ s⁻¹ [134] contre 2020 cm² V⁻¹ s⁻¹ pour une couche de diamant monocristallin avec le même niveau de dopage [135].

III.2 Dépôt sur substrats en diamant monocristallin

III.2.1 Substrats et prétraitements

Avec la disponibilité du diamant HPHT et l'amélioration de sa qualité, il a ensuite été possible de l'utiliser comme substrat pour élaborer des couches de diamant monocristallin.

Les films de diamant monocristallin sont obtenus par croissance homoépitaxiale à partir d'un substrat monocristallin de diamant. Différents types de substrats peuvent être utilisés : les diamants naturels, les substrats obtenus par procédé HPHT ou par procédé CVD qui diffèrent par leur pureté et leur qualité cristalline (cf. Figure 13). Le choix de ces substrats, de leur origine, de leur orientation cristalline, de leur qualité et pureté est important car il influe directement sur la qualité, la morphologie et les propriétés physiques finales des films réalisés par CVD. Par conséquent, ils constituent un paramètre de dépôt supplémentaire.

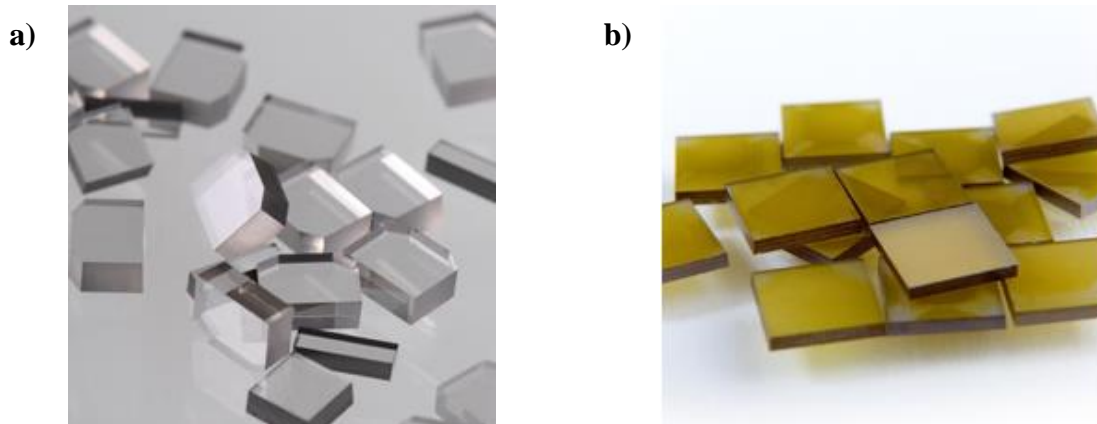


Figure 13 : Substrats en diamant (a) CVD et (b) HPHT [136].

Les substrats les plus courants sur le marché sont les substrats de diamant naturel IIa, les substrats HPHT Ib, et les substrats CVD IIa. Il existe également des substrats de type HPHT IIa mais qui ne sont que très peu disponibles et à des prix prohibitifs. Pour cette raison, ils n'ont jamais été utilisés dans le cadre de ce travail. L'influence des substrats sur les propriétés des films CVD homoépitaxiés a été étudiée durant la thèse d'Ovidiu Brinza (2009) [137]. Les films CVD obtenus sur substrat de type naturel IIa présentent un taux de contrainte très fort lié à la densité de dislocations très élevée et conduisant souvent à la rupture du film homoépitaxié. Quant aux substrats de type CVD IIa, malgré l'avantage de leur faible prix, la densité de défauts présents initialement, en particulier la densité élevée de dislocations compromet leur utilisation. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les substrats synthétiques HPHT Ib, qui restent les mieux adaptés pour la synthèse de films épais et l'ensemble de ce travail de thèse a été effectué exclusivement sur ce type de substrats. Ils sont accessibles à un prix raisonnable et constituent un bon choix pour des études de croissance de films de diamant monocristallin de haute qualité cristalline.

Les monocristaux présentent à la surface et sur quelques centaines de micromètres de profondeur, un grand nombre de défauts tels que des rayures liées au polissage et des dislocations. L'importance de la qualité du substrat a largement été mise en évidence. En effet, la présence de dislocations qui se propagent au cours de la croissance à partir du substrat limite les propriétés des cristaux CVD synthétisés [138, 139]. Des prétraitements de gravure préalable au dépôt de diamant par CVD et qui permettent de s'affranchir de cette surface de mauvaise qualité, ont donc été développés de manière à améliorer la reprise d'épitaxie des films. On peut citer en particulier la gravure in situ par plasma H_2/O_2 [140] utilisée durant cette thèse et détaillée dans le chapitre II, ou la gravure ionique réactive RIE (*Reactive-Ion Etching*) [141, 142]. En parallèle de ces avancées techniques de traitement de surface pré-croissance. D'autres techniques ont été développées afin de minimiser l'impact de l'étape mécanique de polissage et améliorer la rugosité de surface. Nous aborderons ce sujet au sein de la partie « Contrôle de la pureté et des défauts dans le diamant » de ce chapitre.

III.2.2 Croissance du diamant : paramètres clés

Après avoir déterminé le type de substrat à utiliser, la face appropriée et le prétraitement qu'il doit subir avant le dépôt de diamant, nous nous sommes intéressés aux paramètres clés de la croissance des films synthétisés par CVD. Les différents travaux menés au laboratoire ont permis d'affiner la gamme des paramètres de croissance nécessaires à l'obtention de films de diamant épais et d'excellente qualité [143-146].

La plupart de ces paramètres ont été ajustés et contrôlés par l'intermédiaire d'un ordinateur de commande. Ces paramètres sont les suivants :

- Le pourcentage de méthane qui représente le flux massique de ce gaz divisé par le flux massique total injecté dans la décharge, le gaz majoritaire dans la décharge étant l'hydrogène.

Ce paramètre définit la quantité de précurseurs carbonés présents dans la phase gazeuse et joue un rôle sur la sursaturation en espèces carbonées et donc sur la vitesse de croissance comme cela est montré dans la Figure 14.

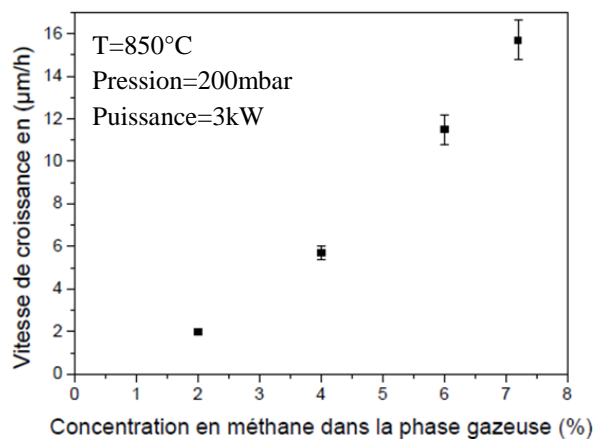


Figure 14 : Vitesse de croissance d'un film de diamant intrinsèque en fonction de la concentration de méthane en phase gazeuse sur orientation cristalline (100) [147],

Néanmoins, si la quantité de méthane introduite dépasse 8% dans le cas d'une croissance intrinsèque et 7% lors d'une croissance avec ajout de bore sur orientation cristalline (100), pour les conditions présentées ici, des suies apparaissent dans le plasma conduisant à une forte instabilité de la décharge et limitant la durée des dépôts à quelques minutes. Bolshakov *et al.*, (2016) [148] rapportent l'apparition de suies qui commence même à plus faible concentration en méthane (4%).

- Le taux de l'oxygène dans le gaz total en ppm qui représente :

$$(O_2)_{\text{Gaz}} (\text{ppm}) = \frac{\text{Flux } O_2 (\text{sccm})}{\text{Flux de gaz total} (\text{sccm})} \times 10^6$$

Hormis son utilisation lors du prétraitement de la surface du substrat avant toute croissance, l'oxygène est utilisé également pour : (i) limiter l'apparition de certaine face cristalline néfaste pour la croissance CVD dopée au bore sur orientation cristalline (100), (ii) ralentir la formation de suies lors de la croissance [149].

➤ Le niveau de dopage qui est ajusté en faisant varier la quantité de bore dans la phase gazeuse. Pour quantifier ce paramètre, le rapport $\left(\frac{[B]}{[C]}\right)_{\text{Gaz}}$ (ppm) a été utilisé. Il représente le rapport entre la quantité massique de bore et celle de carbone, normalisé par les coefficients stoechiométriques. Ce rapport est ainsi défini de façon générale :

$$\left(\frac{[B]}{[C]}\right)_{\text{Gaz}} (\text{ppm}) = \frac{\text{Flux } C_x H_y B_z / H_2 (\text{sccm}) \times z \times \{[\text{Quantité de } (C_x H_y B_z)] \text{ dans } H_2\} (\text{ppm})}{\text{Flux } CH_4 (\text{sccm})}$$

Avec : Flux $C_x H_y B_z / H_2$ (sccm) représente le flux du gaz précurseur du bore, $\{[\text{Quantité de } (C_x H_y B_z)] \text{ dans } H_2\}$ (ppm) représente la quantité en ppm du gaz précurseur dans l'hydrogène moléculaire H_2 , cette valeur dépend uniquement de la bouteille du mélange $(C_x H_y B_z / H_2)$

Le bore peut être introduit dans le plasma de décharge via différentes sources. Sous forme d'un solide qui sera gravé par l'hydrogène atomique lors du dépôt. Il peut s'agir d'une cible de bore métallique [150], de nitrure de bore [151] ou de trioxyde de bore en poudre [152]. Sous forme liquide à température ambiante en utilisant du triméthyle borate par exemple [153]. L'utilisation de précurseurs gazeux, en particulier le diborane [154], le triméthyle de bore (TMB) [155] ou le B_2O_3 [156], reste néanmoins la méthode la plus répandue et la plus souple d'utilisation.

L'utilisation du diborane présente un double avantage. D'une part il est commercialisé en mélange de haute pureté et d'autre part, il permet de séparer la contribution de la source carbonée et oxygénée de celle de la source de bore, contrairement au TMB et à l'oxyde de bore pour lesquels 3 radicaux méthyles et 3 atomes d'oxygène respectivement, sont fournis pour chaque atome de bore introduit. Dans le cadre de ce travail, l'essentiel des dépôts ont été effectués avec du diborane (B_2H_6) dilué dans de l'hydrogène.

➤ Le couple pression/puissance microonde, ajustée de manière à garder un volume de plasma constant. Ces couples de pression-puissance ont été variés entre (140 mbar/2400 W) et (250 mbar / 3000 W).

Lorsque le couple pression/puissance est augmenté, la température de gaz du plasma augmente fortement conduisant à une plus forte dissociation de l'hydrogène moléculaire et par conséquent à une augmentation de la concentration de CH_3 au voisinage de la surface du substrat [63]. La vitesse de croissance augmente donc avec ce paramètre (cf. Figure 15).

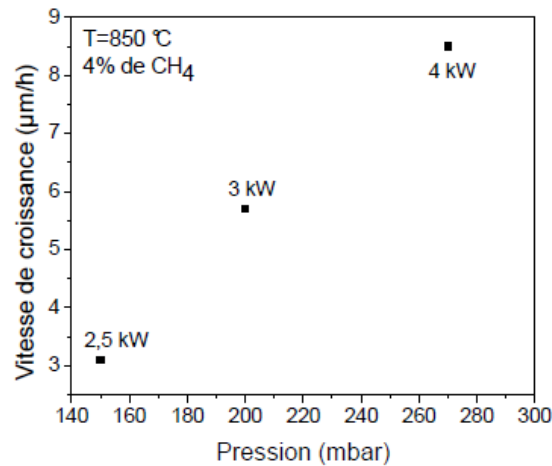


Figure 15 : Vitesse de croissance d'un film de diamant en fonction de la pression/puissance [157].

➤ La température du substrat influence fortement la cinétique de croissance. Une augmentation de ce paramètre est favorable à l'augmentation de la vitesse de croissance puisque cette vitesse est déterminée par la loi d'Arrhenius. La probabilité d'incorporation des radicaux méthyles est plus élevée car la fréquence des processus d'adsorption-désorption en surface augmente.

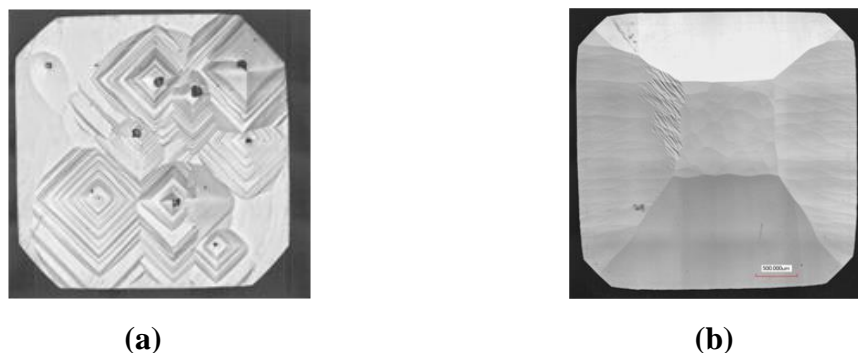


Figure 16 : Morphologie de surface d'un film de diamant CVD orienté (100) % CH_4 = 4%, puissance/pression = 3 kW/200 mbar (a) $T_s=920$ °C; (b) $T_s=870$ °C [158].

Toutefois à trop haute température (920 °C), la morphologie finale des films monocristallins sur orientation (100) est détériorée comme l'illustre la Figure 16(a). Dans ce domaine de températures élevées, le mécanisme de croissance prépondérant est celui par écoulement de marches. Dans le cas de l'utilisation d'un substrat très faiblement désorienté, des marches de croissance doivent donc nécessairement se former. Ces dernières se développent

principalement à partir d'un défaut superficiel et une fois qu'un germe bidimensionnel de croissance est formé, il grossit de manière concentrique par écoulement de marches. Tant que la température du substrat, la teneur en hydrogène atomique, et la teneur en radicaux méthyles restent compatibles avec l'incorporation de carbone sous la seule forme sp^3 , la croissance est parfaitement épitaxiale et le film est de bonne qualité (cf. Figure 16(b)). Si tel n'est pas le cas, par exemple, si la densité de puissance est trop faible pour produire suffisamment d'hydrogène atomique et saturer les liaisons pendantes de la surface, des atomes de carbone peuvent être incorporés sous forme sp^2 , ce qui se produit d'abord au sommet des pyramides.

Ainsi, malgré l'utilisation d'un prétraitement, l'éradication des défauts est incomplète et, dans l'optique de croissance de films épais il est préférable de rester dans des conditions de croissance mettant en jeu une température de dépôt maintenue aux environs de 800-850 °C pour les substrats orientés (100).

III.2.3 Croissance sur orientation (100)

Les progrès réalisés au cours des dix dernières années dans le domaine de la croissance du diamant ont rendu possible la réalisation de monocristaux en diamant de très haute pureté et avec des épaisseurs de plusieurs millimètres [144, 159, 160] en utilisant de hautes densités de puissance micro-onde associées à une préparation de la surface du substrat par gravure plasma H_2/O_2 juste avant la croissance [138].

Lorsque l'on s'intéresse à la croissance de films épais, le contrôle de la morphologie et de la forme du cristal final obtenu devient primordial. Dans ce contexte le LSPM a développé un modèle de croissance géométrique 3D [161], prenant en compte les vitesses de déplacement des faces cristallines apparaissant au cours de la croissance qui sont les faces (100), (111), (110) et (113).

En effet, lors de la croissance de couches épaisses sur substrat orienté (100), des faces cristallines autres que la face initiale de dépôt (100) peuvent apparaître selon leurs vitesses de déplacement et par conséquent, déterminent la forme du cristal final. Les principaux paramètres de base de ce modèle sont les rapports de la vitesse de croissance de la face (100) sur les vitesses de déplacement des faces (111), (110) et (113) normalisés par la racine de la somme des carrés des indices de Miller du plan considéré. Ces paramètres que l'on appelle α , β et γ sont définis comme suit :

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

Ce modèle a été validé expérimentalement par Brinza *et al.*, (2008) [146] et permet à présent de prédire la forme d'un cristal pour une épaisseur donnée ou de proposer des stratégies de croissance afin d'optimiser la surface disponible après dépôt [162]. Néanmoins, l'utilisation de ce modèle a ses limites. En effet, lors de croissances très longues nécessaires à l'obtention de film d'épaisseur millimétriques, les vitesses de croissance de chacune des faces évoluent

au cours du temps induisant la formation de faces cristallines temporaire pouvant conduire à l'apparition de défauts. Cela se produit en général au-delà d'une épaisseur de 500 à 700 μm . On observe alors l'apparition de cristaux non épitaxiés au niveau des coins et des arêtes du film là où les faces (111) et (110) peuvent apparaître durant la croissance. Ces défauts ont alors tendance à empiéter sur la surface supérieure et par conséquent, dégrade la qualité de la face (100) (cf. Figure 17).

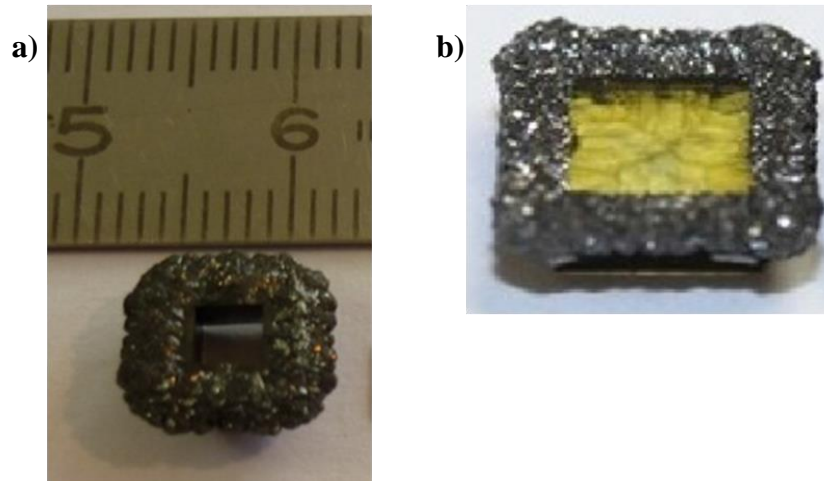


Figure 17 : (a) Couche CVD en diamant intrinsèque de 2mm d'épaisseur réalisée au LSPM et (b) Couche CVD de 671 μm d'épaisseur [163].

Ainsi, pour pouvoir continuer la croissance CVD, il faut découper au laser la partie polycristalline qui s'est formée et réaliser un polissage. Cette procédure prend du temps et provoque la formation de nouveaux défauts. L'addition d'azote dans la phase gazeuse permet de retarder ces effets et d'obtenir des films plus épais [164]. Cependant, cette impureté agit comme un donneur profond et ne convient pas à la réalisation d'une couche de diamant de qualité électronique.

L'utilisation de substrat désorienté pour la croissance de film épais représente un concept robuste et flexible pour maintenir une croissance optimale selon l'orientation (100). Bauer *et al.*, (2006) [165] ont ainsi rapporté une vitesse de croissance qui augmente avec le degré de désorientation du substrat avec un angle minimum qui permet de supprimer l'apparition de défauts de surface.

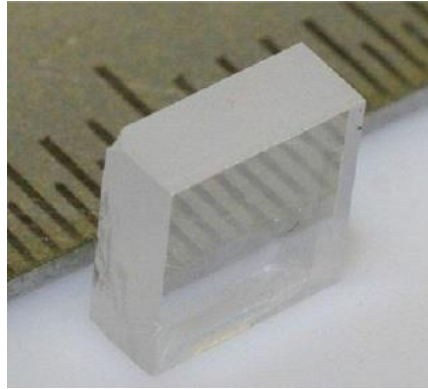


Figure 18 : Couche CVD autosupportée de 1,7mm d'épaisseur obtenue par croissance sur substrat en forme de pyramide orientée (110) avec une désorientation de 20° [166].

Tallaire *et al.*, (2013) [166] ont rapporté une croissance sur substrat en forme de pyramide avec trois angles d'inclinaison 20, 30 et 40° et selon deux orientation cristalline (100) et (110). La forme pyramidale disparaît au bout de quelques centaines de microns au niveau de la pyramide orientée (100) avec un angle de 20°, pour donner une forme cubique classique. Tandis que la forme pyramidal de la pyramide orientée (110) avec une désorientation de 20 et 30° donne le meilleur compromis et permet d'obtenir une couche CVD autosupportée de 1,7 mm d'épaisseur avec une qualité cristalline élevée (cf. Figure 18).

Nad *et al.*, (2015) [163] ont rapporté l'utilisation d'un porte-substrat creux qui permet d'élargir la surface déposée (cf. Figure 19(b) et (d)) tout en inhibant la formation des défauts sur les bords de la couche épitaxiée (cf. Figure 19(a)). Le film CVD obtenu en une seule croissance présente de faibles contraintes ce qui a permis d'obtenir une couche autosupportée d'une épaisseur 2,3mm présentée dans la Figure 19(c). Cette couche exhibe une qualité cristalline élevée avec une densité de etch pits de $3,7 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ [167].

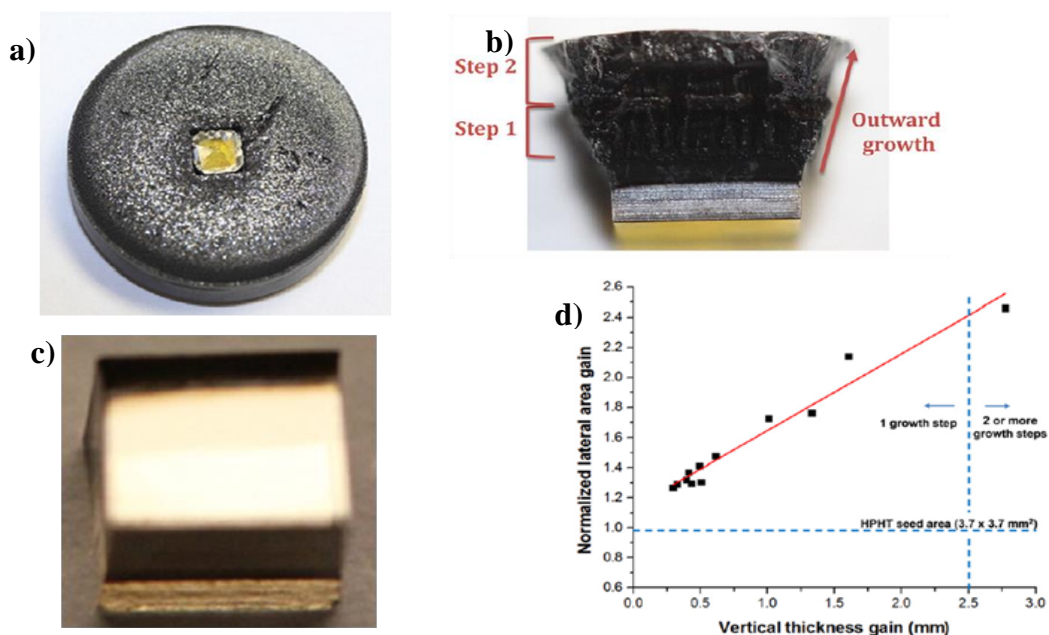


Figure 19 : (a) Couche CVD épaisse qui a cru dans le port-substrat creux, (b) Croissance latérale de la couche CVD, (c) Couche CVD autosupportée $2,5 \times 2,7 \times 2,3 \text{ mm}^3$ obtenue après une seule croissance en utilisant le porte-substrat creux et (d) Elargissement de la surface latérale en fonction de l'épaisseur des couches CVD [163].

III.2.4 Croissance sur orientation (111)

La gamme de conditions expérimentales pour laquelle des films de qualité raisonnable peuvent être déposés sur cette orientation est extrêmement étroite. Par ailleurs, la faible disponibilité de substrat HPHT de bonne qualité, augmente la difficulté de croissance selon cette orientation. Peu de travaux sont disponibles concernant la croissance sur substrat orienté (111), et ceux qui le sont concernent essentiellement des croissances ne dépassant pas quelques micromètres d'épaisseur. On peut noter également qu'au-dessus d'une certaine épaisseur, il n'est pas rare que le film de diamant se fissure [168] à cause de contraintes internes élevées [169, 170] liées à la présence de phases non diamant et d'impuretés [171], ou voit sa surface envahie par des macles [172].

Des concentrations en méthane très faibles, de l'ordre de 0,05 - 0,5% sont généralement utilisées [168, 173]. En conséquence les vitesses de croissance obtenues sont très faibles et n'excèdent pas $1 \mu\text{m/h}$ [174]. Pour des teneurs en méthane plus élevées, des fissures et des cristallites non-épitaxiées apparaissent et l'incorporation de phases non-diamant est fortement favorisée [175].

Dans l'optique de la croissance de films épais ($>100 \mu\text{m}$), une attention toute particulière doit donc être portée sur la gestion des contraintes apparaissant au cours de la croissance. Chiu *et al.*, (2015) [176, 177] préconisent l'utilisation d'une fine couche (20nm) d'or ou de nickel déposée sur substrat HPHT orienté (111) avant croissance, afin de réduire les contraintes. Des couches de diamant d'une épaisseur ne dépassant pas $5 \mu\text{m}$ ont ainsi été obtenues. L'ajout d'oxygène dans la phase gazeuse dans le but de supprimer les fissures lors de la croissance de diamant sur orientation (111) a été proposé par Sakagushi *et al.*, (1998) [171] ainsi que l'utilisation de surfaces désorientées [178]. Cependant, les épaisseurs restent loin de celles obtenues pour la croissance sur orientation (100).

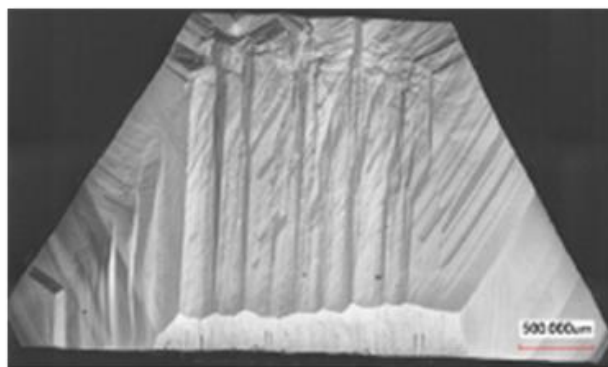


Figure 20 : Morphologie de surface d'un film de diamant CVD sur substrat orienté (111). $\% \text{CH}_4 = 2\%$, puissance/pression = 3,5 kW/250 mbar (c) $T_s = 980 \text{ }^\circ\text{C}$ [175].

Très récemment, le LSPM a rapporté la croissance d'une couche épaisse (100 μm) sur cette orientation, en utilisant des conditions de faible concentration en méthane (2%) et de haute température (980°C) [175]. Les substrats HPHT utilisés pour ces croissances ont été acquis auprès de l'Institut de Géologie et de Minéralogie de Novosibirsk [179]. Ils présentent une haute qualité cristalline avec de faibles densités de dislocations [180]. Les couches CVD ont été obtenues en une seule croissance avec une vitesse de dépôt de 6 $\mu\text{m/h}$. Elles présentent une surface exempte de macles comme le montre la Figure 20. Ces résultats ayant été obtenus en partie dans le cadre de cette thèse, ils seront présentés dans le chapitre III.

IV. CONTROLE DE LA PURETE ET DES DEFAUTS DANS LE DIAMANT

IV.1. Défauts ponctuels : le dopage

L'utilisation du diamant dans l'électronique est étroitement liée à la possibilité de le doper afin de contrôler sa conductivité. Le dopage consiste à incorporer une impureté qui entraîne la création d'un niveau dopant dans la bande interdite du diamant. Ce nouvel état dans la bande interdite peut donner des porteurs par excitation thermique ou à température ambiante à la bande de valence ou de conduction selon que le dopant est accepteur ou donneur d'électrons (dopage de type p ou de type n).

Dans cette partie, nous allons uniquement aborder le dopage *in situ* à partir d'une phase gazeuse qui reste la seule technique permettant un dopage efficace du diamant.

IV.1.1 Le diamant dopé de type n

IV.1.1.1 Sur orientation (111)

La facilité d'incorporation des impuretés qui caractérise cette orientation a été la raison première de l'utiliser pour le dopage de type n du diamant. En effet, contrairement à la relative facilitée pour le dopage de type p , la conductivité de type n s'obtient difficilement. L'azote, candidat naturel pour le dopage de type n du diamant, s'incorpore facilement en site substitutionnel dopant. Cependant, il crée un niveau trop profond (1,7 eV sous la bande de conduction) qui le rend impropre à la réalisation de dispositifs électroniques. Néanmoins, le dopage à l'azote trouve des applications du type dispositifs quantiques et magnétométrie [181, 182].

Le phosphore reste le seul élément chimique qui ait fait ses preuves en tant que dopant substitutionnel pour le dopage de type n du diamant, avec une énergie d'ionisation de 0,6 eV, suffisamment basse pour permettre des applications en électronique. Cependant, le dopage de type n par le phosphore n'est réellement efficace que sur l'orientation (111) même si récemment, des résultats prometteurs ont été montrés sur orientation (100) [8]. Sur orientation

(111), bien que l'incorporation du phosphore (rapport entre le phosphore injecté dans la phase gazeuse et celui incorporé dans le film) présente une efficacité de l'ordre de 12 % [183] avec un taux de compensation (le rapport entre le nombre d'accepteur Na et le nombre de donneur Nd) faible de l'ordre de 10 % [184]. Le dopage avec cette impureté reste délicat. En effet, dès que le diamant contient un peu d'hydrogène, il y a formation de complexes Phosphore hydrogène qui compense le dopage en site substitutionnel. A ce jour seulement 6 laboratoires maîtrisent cette technologie dont le NIMS (*National Institute for Materials Science*), qui a été le premier à réaliser ce type de dopage en 1997 [185]. L'incorporation maximale obtenue est d'environ $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Ce résultat a été reproduit par la suite à l'*Instituut voor Materiaalonderzoek* (IMO) en Belgique sur du diamant polycristallin [186], à l'institut Néel [187], à l'AIST (*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*) [188], au GEMaC (*Groupe d'Etude de la Matière Condensée*) [189] et plus récemment à l'université du Michigan avec une incorporation légèrement supérieure à 10^{20} cm^{-3} [190].

Il est bien connu que l'orientation (111) est fortement sujette au maclage et qu'il est très difficile de faire croître des films épais de bonne qualité selon cette direction cristalline. En plus d'une faible disponibilité de substrats orientés (111) de bonne qualité. Par conséquent, d'autres candidats au dopage de type n ont été testés comme l'arsenic qui présente une valeur d'énergie d'activation théorique de 0,4 eV. A l'issue des études menées au GEMaC, bien que l'incorporation de l'arsenic ait été démontrée par voie gazeuse. Les atomes d'arsenic incorporés sont électriquement inactifs, ce qui suppose que l'arsenic n'est pas incorporé en substitution mais en site interstitiel ou bien qu'ils ont formé des complexes avec l'hydrogène ou autres défauts présents dans le matériau [191]. Ce n'est que par implantation en collaboration avec IBS (*Ion Beam Services*) qu'il a été démontré que l'arsenic est mis en site substitutionnel. Une signature d'excitons liés en CL a été obtenue mais aucune signature électrique [192].

D'autres éléments chimiques ont également été étudiés pour évaluer leur potentiel comme donneur dans le diamant. Par exemple, le soufre présente une efficacité de dopage trop faible [193] voir nulle selon Nishitani-Gamo *et al.*, (2001) [194], tandis que le lithium et le sodium sont en position interstitielle dans le réseau de diamant avec une forte tendance à une graphitisation irréversible de la couche de diamant à forte concentration [195].

IV.1.1.2 Sur orientation (100)

En 2004, une équipe de l'AIST [196] a ouvert la voie en mettant au point le dopage de type n avec du phosphore sur du diamant orienté (100). Dans le cas de cette orientation, seulement 3 groupes (AIST [197], Université d'Osaka [198] et le GEMaC [199]) ont réussi, jusqu'à présent, à obtenir des donneurs de phosphore dans le diamant sur des couches de quelques microns d'épaisseurs.

Néanmoins, à l'heure actuelle, malgré des résultats prometteurs publiés récemment [8] et montrant une amélioration de l'incorporation du phosphore en sites substitutionnels, le dopage de type n sur l'orientation (100) reste difficile. Les principales différences entre l'orientation

(100) et (111) sont (i) une faible efficacité d'incorporation (1000 fois inférieure sur (100) que sur (111)), (ii) un taux de compensation élevé (de 50 à 100% sur orientation (100)) [197, 200], mais qui est en constante réduction. Ainsi, récemment au GEMaC un taux de compensation de 40% a été obtenu sur orientation (100), ce qui se rapproche de celui obtenu sur orientation (111) (25%) [201] et (iii) une fraction de donneur (rapport entre la concentration des atomes de phosphore en position donneurs et la concentration de phosphore incorporée) qui est proche de 1 sur orientation (111) [202] et égale à 0,91 sur orientation (100) [8]. Ainsi, l'amélioration de l'activité électrique du phosphore confirme sa position d'unique donneur en sites substitutionnels peu compensés dans le diamant.

D'autres études pour trouver un potentiel donneur ont également été menées. Dans ce contexte, l'incorporation réussie de l'arsenic selon l'orientation (100) réalisée au GEMaC est l'une des voies explorées par les chercheurs. Cependant, malgré une qualité cristalline améliorée par rapport aux couches dopées à l'arsenic sur orientation (111), aucune émission des excitons liés n'a été détectée par cathodoluminescence et l'efficacité d'incorporation de cet élément est 6500 fois plus faible sur l'orientation (100) par rapport à l'orientation (111) [203]. Le soufre a été également étudié en tant que donneur potentiel sur orientation (100). Une incorporation réussie avait été rapportée par Sakaguchi *et al.*, (1999) [204] en tant que donneur dans le diamant. Cependant, des mesures électriques réalisées par Kalish *et al.*, (2000) [205] avaient rapporté plus tard que ces échantillons étaient non-intentionnellement dopés au bore et présentaient plutôt un dopage de type *p*. Des observations de dopage de type *n* sur orientation (100) ont été rapportées par Nishitani-Gamo *et al.*, (2000) [206], tandis que Garrido *et al.*, (2002) [207] n'observe aucun dopage de type *n*, excepté à 0,48 eV au-dessus de la bande de valence attribué à la formation de complexe en raison de la présence de soufre. Nakazawa *et al.*, (2003) avaient rapporté la même conclusion pour des énergies d'activation de 0,5-0,75 eV [208]. L'ambiguïté autour des résultats rapportés et la dispersion des valeurs théoriques d'énergie d'activation (du soufre et des ces complexes) [193, 209, 210] indique que le dopage de type *n* au soufre est encore controversé.

IV.1.2 Le diamant dopé *p*

IV.1.2.1 Sur orientation (111)

Le bore est le seul dopant de type *p* incorporable dans le diamant de manière efficace et reproductible avec des concentrations suffisantes pour la réalisation de composants électroniques. Malheureusement la croissance sur cette orientation est en proie à la formation de macles et de défauts cristallins [172], qui complique davantage la croissance de couches épaisses de haute qualité et réduit fortement les propriétés électroniques, sans compter par ailleurs, la faible disponibilité de substrats de qualité.

A ce jour, peu de travaux existent sur la croissance de couches dopées au bore sur orientation (111), et ceux disponibles concerne principalement des films de très faible épaisseur (< 2µm) avec des vitesses de croissance extrêmement faibles [211-213]. L'incorporation de bore est

plus aisée dans les plans (111) que dans les plans (100) [214], le dopage des films obtenus varie sur une large gamme de concentration (10^{16} à $5 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$) [215].

IV.1.2.2 Sur orientation (100)

Le dopage au bore sur l'orientation (100) est maintenant très bien maîtrisé et beaucoup d'équipes peuvent l'incorporer dans une gamme allant de 10^{15} à 10^{21}cm^{-3} dans des films de faibles épaisseurs [216, 217]. Néanmoins l'obtention de films épais fortement dopés pour permettre la séparation de la couche CVD du substrat et obtenir ainsi une couche autosupportée reste très difficile et à l'heure actuelle, seul le LSPM a montré de tels résultats [7, 154]. Les substrats dopés ainsi obtenus présentent une très bonne qualité cristalline [19] avec un taux de compensation extrêmement faible [218] et constitue la première brique technologique permettant la réalisation de composants verticaux de puissance unipolaires [219].

A l'heure actuelle, la faible efficacité du dopage de type n sur l'orientation (100) rend difficile la réalisation de composants verticaux bipolaires. Pour réaliser de tels dispositifs, une des options est l'élaboration de films épais de diamant fortement dopés au bore selon l'orientation (111) pour réaliser ensuite une reprise d'épithaxie d'un film mince dopé p - suivie d'une croissance de type n . Le développement du procédé permettant la synthèse des films épais dopés (111) constitue le sujet du chapitre 3 de mon travail de thèse.

IV.2. Défauts étendus : Les dislocations

Les dislocations présentes au sein des monocristaux de diamant CVD ont principalement deux origines : (i) elles proviennent directement du cœur du substrat HPHT et se propagent au travers de la couche CVD épithaxiée, nommées dislocations traversantes (threading dislocation, en anglais), (ii) elles se forment à l'interface HPHT – CVD en raison de la présence de défauts de surface.

Ainsi, la qualité du substrat de diamant HPHT et son état de surface sont essentiels pour limiter la densité de dislocations présentes dans les couches CVD [141, 220]. Les dislocations étant l'un des verrous actuels majeur pour l'utilisation du diamant dans l'électronique, elles sont la cible de nombreux travaux de recherche que nous allons aborder de manière non exhaustive.

IV.2.1 Substrats à faible densité de dislocations

Comme nous l'avons vu précédemment, le choix du substrat est un élément essentiel pour la croissance homoépithaxiale de diamant CVD de qualité électronique. En effet, les dislocations présentes au cœur des substrats se propagent dans le film CVD, ce qui aura bien évidemment des répercussions sur les propriétés du matériau [221].

Les substrats HPHT de type IIa restent les meilleurs candidats pour la croissance de couches CVD de haute qualité. Récemment, Sumiya *et al.*, (2012) [222] ont rapporté la croissance HPHT de cristaux avec une haute qualité cristalline et ayant des dimensions allant jusqu'à 12 mm de diamètre via un contrôle avancé du procédé HPHT et l'utilisation d'un germe de haute qualité, issu d'une zone exempte de dislocations et autre défauts (cf. Figure 21(a)). L'utilisation d'une température optimale de croissance (1340-1350°C) permet d'obtenir des monocristaux avec de larges faces (100) (cf. Figure 21(b)).

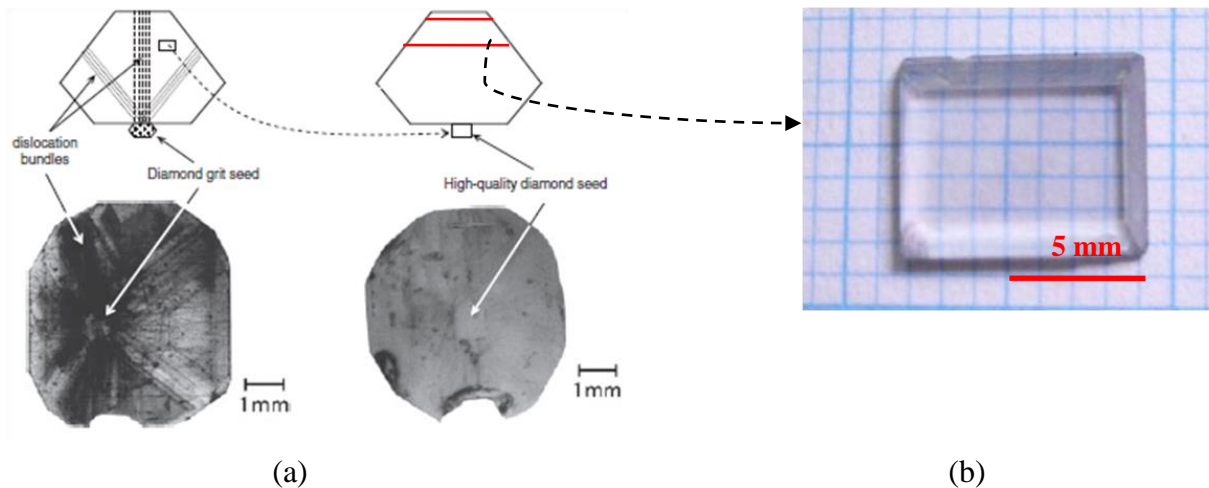


Figure 21 : (a) Image par topographie des rayons X des cristaux de diamant IIa (100) obtenus par croissance HPHT d'un (a gauche) : germe Ib de faible qualité cristalline et (à droite) : germe de haute qualité IIa découpé de la zone exempt de défauts, (b) Substrat HPHT IIa de haute qualité cristalline ($7,5 \times 6 \times 0,7 \text{ mm}^3$) obtenu par découpe de la région haute du monocristal qui présente le moins de face cristalline [222].

L'analyse du substrat HPHT IIa de la Figure 21(b) par topographie des rayons X (cf. Figure 22(a)) montre peu de dislocations particulièrement au centre du substrat. L'analyse par imagerie de photoluminescence sous excitation UV présentée dans la Figure 22(b), montre une faible fluorescence indiquant ainsi une grande pureté associée à de faibles contraintes. La luminescence bleue indique la présence de faibles quantités d'azote et de bore au niveau des bords du substrat [222].

Ce substrat a ensuite été utilisé pour une croissance CVD par Mokuno *et al.*, (2014) [223]. Le résultat présenté dans la Figure 22(c), montre une couche CVD de haute qualité qui présente cependant beaucoup de contraintes au niveau de la périphérie de la couche CVD (cf. Figure 22(e)). D'ailleurs, cette zone périphérique présente plus de dislocations par rapport au centre de l'échantillon (cf. Figure 22(d)) où la densité de dislocation est extrêmement faible et estimée à 400 cm^{-2} dans une zone de $2,5 \times 2,3 \text{ mm}^2$. Des valeurs similaires avaient déjà été rapportées par Martineau *et al.*, (2009) [224].

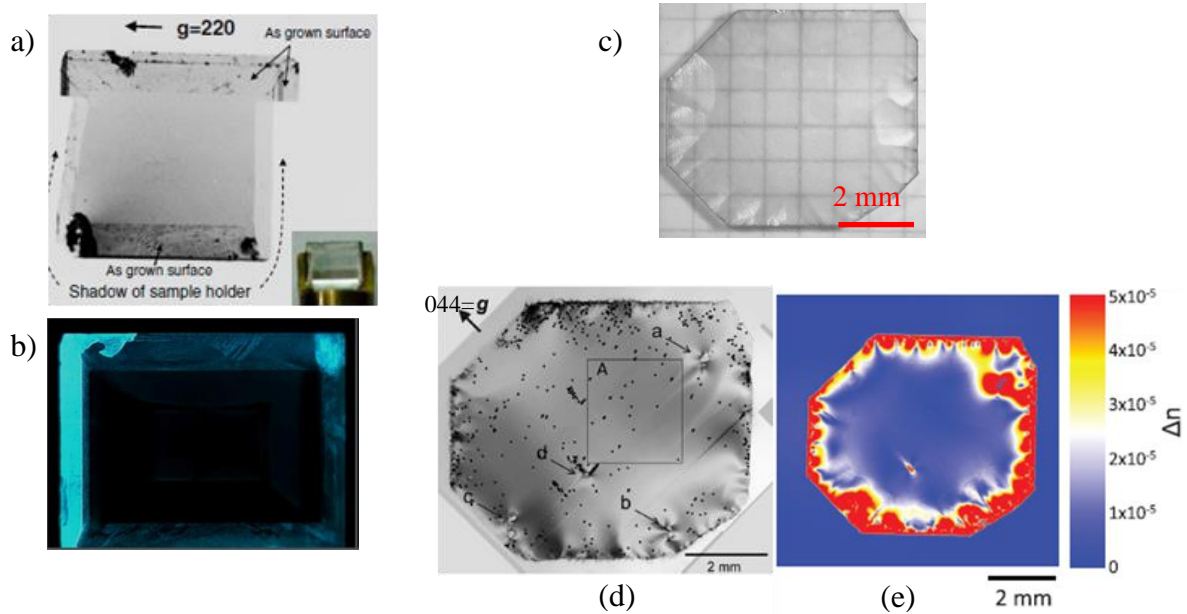


Figure 22 : (a) Image par topographie des rayons X en transmission du substrat HPHT IIa, (b) Image par DiamondView du substrat HPHT IIa [222]. (c) Photo de la couche autosupportée obtenue par croissance CVD sur le substrat de la Figure 21b (épaisseur : 350 μ m), (d) Image par topographie des rayons X de la couche CVD autosupportée montrant la présence d'une faible densité de dislocation et (e) Image par biréfringence de la couche CVD autosupportée [223].

Ainsi, les substrats HPHT de type IIa avec des densités de dislocations très faibles apparaissent comme étant les substrats idéaux pour la croissance CVD. Cependant, leur rareté et leur prix élevé imposent le développement de techniques capables de diminuer ou tout au moins de limiter la formation et la propagation des dislocations au sein des substrats de type Ib (100) les plus couramment utilisés.

IV.2.2 Traitements de surface avant croissance

La densité de dislocations présentes dans les films CVD est systématiquement supérieure à celle initialement présente dans le substrat HPHT. Cette différence est attribuée à la formation de nouvelles dislocations à l'interface HPHT-CVD [225] liée à la présence de défauts de surface. En effet, généralement, le substrat est poli mécaniquement à l'aide d'une polisseuse de type « scaife » afin d'obtenir une rugosité de surface la plus faible possible. Néanmoins, cette étape de polissage endommage la surface du substrat HPHT et crée une couche écrouie de quelques microns d'épaisseur [226] qui est responsable de l'apparition de nouvelles dislocations dans les couches CVD homoépitaxiées.

Ainsi, différents traitements de surface pouvant servir à retirer la couche écrouie ont été élaborés. On peut les regrouper en deux catégories :

- ✓ La gravure dite « sèche » :

- Par plasma H₂/O₂ avant croissance dans des conditions plasma identiques à celles de la croissance [227] ;
- Par plasma ECR d'oxygène (*Electron Cyclotron Résonance*) [228] ;
- Par plasma RIE(*Reactive Ion Etching*) [229].

✓ La gravure dite « humide » :

- Dans un mélange de nitrate de potassium fondu [230] ;
- Dans un mélange de KCl et KOH fondu à 1100°C [231].

Au LSPM les travaux d'Alexandre Tallaire [138] et Ovidiu Brinza[137] ont montré, que l'utilisation du prétraitement par plasma H₂/O₂ permet d'éliminer la couche écrouie ainsi que les rayures de polissage, d'améliorer grandement la morphologie de surface lors de la croissance de films épais et permet également, du fait de la gravure chimique forte mise en jeu permettant de graver efficacement les faces latérale du substrat, la relaxation des contraintes présentes dans le substrat HPHT qui peuvent conduire à la rupture du cristal CVD final. Néanmoins, un tel traitement induit la formation de profondes figures de gravure (etch-pits) sur les défauts émergents [131] et laisse par conséquent, une surface rugueuse propice à la formation de nouvelles dislocations et à l'incorporation d'impuretés[220]. En effet, afin de démarrer la croissance homoépitaxiale dans les meilleures conditions, l'état de surface du diamant doit être le moins endommagé possible [232].

Dans ce contexte Achard et al., (2014) [233] ont rapporté l'utilisation combinée de la gravure par plasma H₂/O₂ et d'une gravure ionique réactive par plasma inductif ICP-RIE (*Inductively Coupled Plasma-Reactive Ion Etching*) ou d'un polissage mécano-chimique CMP (*Chemo Mechanical Polishing*). Le processus de préparation des échantillons est détaillé dans la Figure 23(a).

Les deux premières étapes sont identiques pour les 3 processus, la première consiste en un plasma H₂/(2 %)O₂ durant 1 heure à une puissance micro-onde/pression de 3kW/200mbar et une température de 850°C. Le plasma de gravure sert à éliminer les défauts induits par le polissage sur la face supérieure et prépare les faces latérales. Une épaisseur de 3 à 4 μm correspondant à la couche écrouie est gravée. La seconde étape est un polissage conventionnel de type « scaife » pour obtenir une surface lisse avec une rugosité RMS de l'ordre de 3 nm.

Pour l'échantillon A, une gravure par plasma ICP à faible pression (0,4Pa) est réalisée sous un mélange Ar:O₂ optimisé pour obtenir une faible anisotropie et une faible rugosité. Un plasma et une polarisation de 500 et 280 W de puissance ont été utilisées, respectivement. Concernant l'échantillon B, un polissage mécano-chimique (45 min) qui consiste en l'utilisation d'un agent oxydant (H₂O₂) déposé sur un disque de polissage sans ajout de poudre de diamant. L'échantillon C de référence ne subit aucun autre traitement. Enfin, une croissance CVD sur les 3 échantillons d'une couche de 400 μm d'épaisseur a été réalisée (3kW/200mbar/850°C/4% CH₄).

La combinaison du plasma H_2/O_2 et plasma ICP-RIE donne la même densité de dislocations que la combinaison plasma H_2/O_2 et polissage mécano-chimique et les substrats HPHT préparés en suivant ces étapes technologiques (cf. Figure 23(b)) présentent une densité de dislocations bien plus faible qui correspond quasiment aux dislocations issues du cœur substrat HPHT. Ces dernières sont indépendantes des traitements de surface que l'on peut effectuer ce qui nécessite le développement d'autres techniques permettant de les bloquer lors de la croissance comme cela a été fait pour d'autres semi-conducteurs comme le GaN.

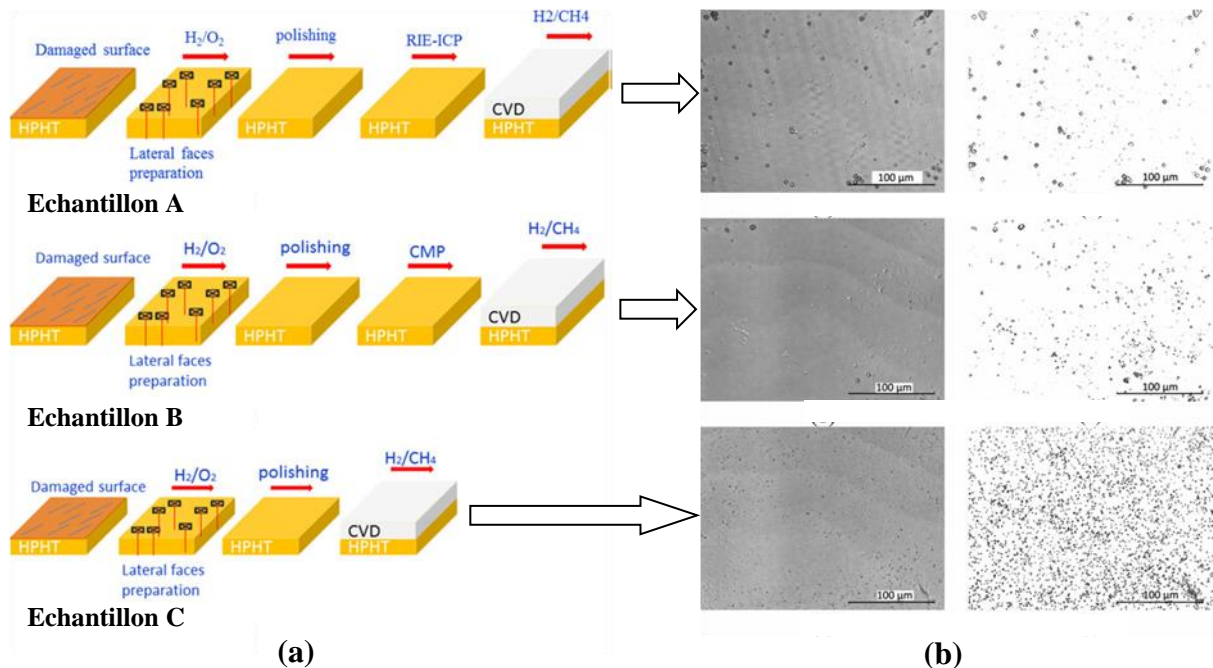


Figure 23 :(a) Processus de préparation des échantillons, (b) à gauche, morphologie de surface des couches CVD après une gravure par plasma ICP pour révéler les etch-pits et à droite, traitement d'image pour estimer la densité de dislocations [142].

IV.2.3 Blocage des dislocations

La croissance latérale ou ELOG (*Epitaxial Lateral Over-Growth*) est une technique de blocage des dislocations appliquée dans le cas du GaN et qui a été transposée au cas du diamant par le LSPM [234].

La méthode consiste à déposer, après gravure H_2/O_2 (étape 1 de la Figure 24(b)), une fine couche (30nm) de platine par MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*) (étape 2 de la Figure 24(c)). Le choix du métal utilisé s'est fait sur la base d'une faible solubilité avec le carbone (il ne doit pas réagir avec le diamant lors de la croissance), un point de fusion élevé pour ne pas se dégrader au cours du procédé MPACVD et une faible adhérence avec la surface du diamant. Ce dernier paramètre est nécessaire pour l'étape 3 de démouillage du film métallique par recuit thermique à (600 à 900 °C) sous plasma H_2 (cf. Figure 24(a)) qui permet de former des nanoparticules de platine qui viennent se positionner dans les figures de gravure

(étape 3 de la Figure 24(d)). A l'issue de cette étape, une croissance CVD de diamant est alors effectuée.

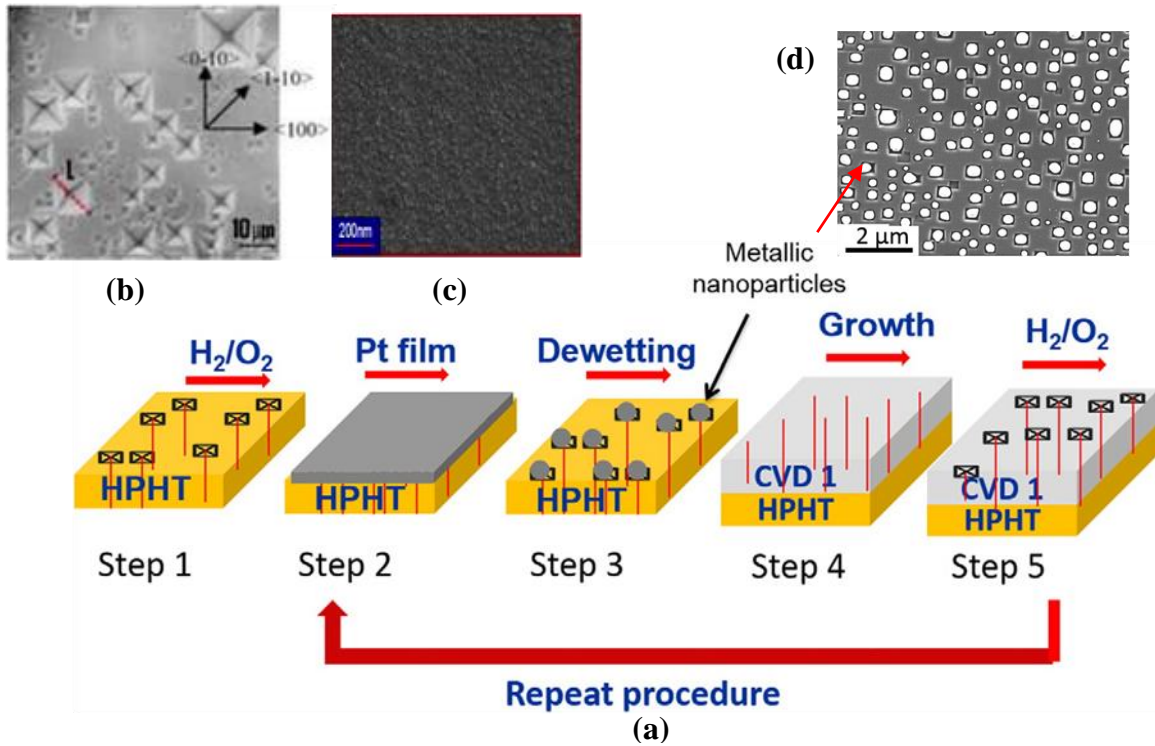


Figure 24 : (a) Processus de préparation des échantillons (masquage et croissance), (b) Image de la surface du substrat HPHT après gravure par plasma H_2/O_2 , (c) Image de la surface du substrat HPHT après dépôt de film de platine et (d) Image de la surface du substrat HPHT après recuit thermique (étape 3) et montrant les particules nanométriques au sein des figures de gravure [234].

Cette technique permet de diminuer la densité de dislocations mais malheureusement son efficacité reste limitée puisque la densité de dislocation n'est réduite que d'un facteur 5 à 6 comme on peut le voir sur la courbe de la Figure 25. On est bien en dessous des performances atteintes avec le GaN mais pour ce dernier, ne perdons pas de vue que les densités initiales de dislocations sont bien plus élevées puisqu'elles sont de l'ordre de quelque 10^9 cm^{-2} contre quelques 10^5 à 10^6 cm^{-2} pour le diamant.

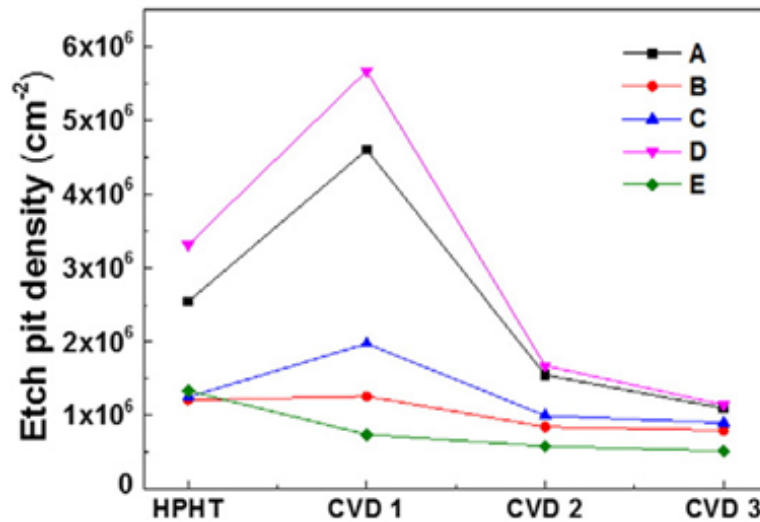


Figure 25 : Densité des figures de gravure après masquage du substrat HPHT et de 3 croissances CVD successives sur les échantillons A à E [234].

IV.2.4 Structuration de la surface

IV.2.4.1 Micro-structuration de surface

La micro-structuration de surface est une technique d'élimination des dislocations appliquée également dans le cas du GaN également et transposée au diamant [235].

La technique consiste à créer des microstructures (plots, pointes...) par lithographie optique ou électronique à la surface du diamant CVD ou du substrat HPHT et de réaliser ensuite une reprise de croissance (cf. Figure 26). Deux approches sont alors possibles :

- L'annihilation de la propagation des dislocations en les faisant se rencontrer lors de la coalescence réalisée lors de la croissance CVD sur ces microstructures [236];
- La création de nano lacunes (ou nano-voids, en anglais) formés lors de la reprise de croissance sur les motifs micrométriques et qui agiront ainsi comme un centre de relaxation des défauts étendus [237].

Cependant, cette technique nécessite encore une large phase d'optimisation et reste actuellement en cours de développement.

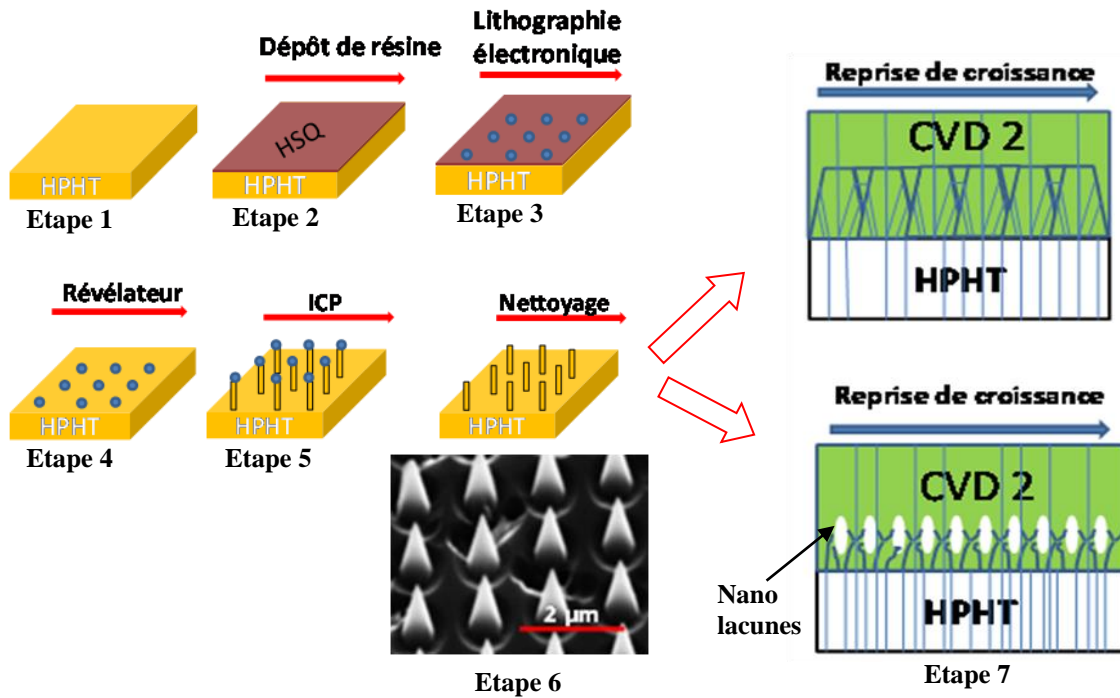


Figure 26 : Processus de préparation des échantillons pour la création de microstructures et la reprise de croissance, avec les deux approches d’annihilation des dislocations par croisement ou par nano lacunes.

IV.2.4.2 Macro-structuration de la surface

L’utilisation de substrats désorientés, biseautés [238] ou en forme de pyramide [166] sont d’autres méthodes pour limiter la propagation des dislocations au sein des couches CVD. Naamoun *et al.*, (2013) [238] ont montré que l’utilisation de substrats dont la moitié de la surface est biseautée selon un angle de 10° suivant les directions (110) conduit à une limitation très importante des figures de gravure par rapport à la face non inclinée et par conséquent à une diminution de la densité de dislocations.

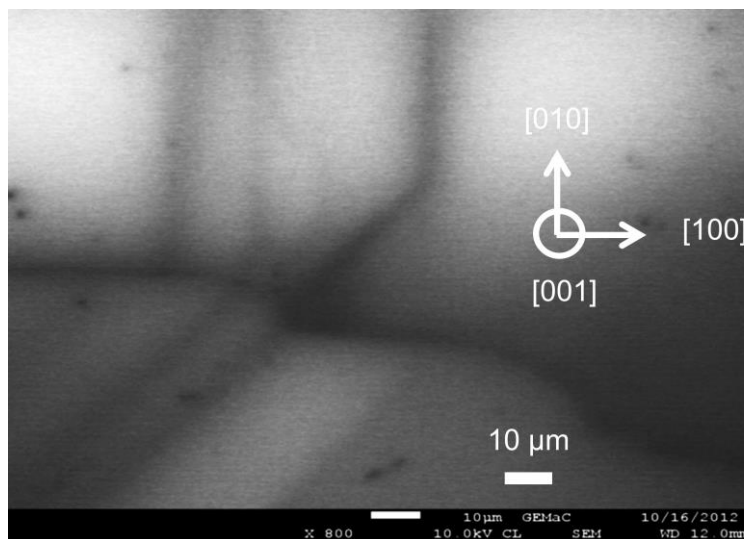


Figure 27 : Image CL à 235nm réalisée au GEMaC montrant le changement de direction de propagation des dislocations lorsqu'elles rencontrent le front de croissance.

Tallaire et al., (2013) [166] ont proposé l'utilisation de substrat en forme de pyramide afin de maximiser l'impact de la désorientation sur la propagation des dislocations et obtenir une diminution de leur densité. Mais, malgré une amélioration considérable de la qualité cristalline et de la morphologie de surface des couches réalisées [178], les dislocations déviées se propagent à nouveau selon la direction de croissance dès que la face supérieure du cristal s'élargit et rencontre leur trajectoire comme l'illustre la Figure 27 Aussi, si l'on est en mesure de contrôler l'élargissement de la face supérieure de manière à ce que les dislocations déviées ne la rencontre pas, cette technique devrait être efficace et ce travail fait l'objet d'une étude approfondie au cours de mes travaux de thèse présentés en détail au chapitre IV.

V. APPLICATIONS ELECTRONIQUES

Les contraintes d'utilisation, de plus en plus sévères (haute tension, haute température, fréquence élevée) en électronique de puissance et la forte densité d'intégration conduisent aujourd'hui à d'importants problèmes de gestion thermique. Par ailleurs, la volonté de diminuer les rejets CO₂ dans l'atmosphère pour des problèmes environnementaux en réduisant l'utilisation des énergies fossiles au profit d'énergies renouvelables telles que l'éolien ou le solaire qui nécessitent, entre autre, la réorganisation des réseaux de distribution d'énergie impose le développement de commutateurs plus performants reposant sur l'utilisation de matériaux à grand gap capable de supporter des tensions et des densités de courant plus élevées.

Les dispositifs à base de diamant sont des candidats plein d'espoir en raison des caractéristiques exceptionnelles de ce matériau. Les applications possibles en fonction du courant et de la tension de fonctionnement ainsi que les dispositifs correspondant aux applications haute puissance sont résumés dans la Figure 28.

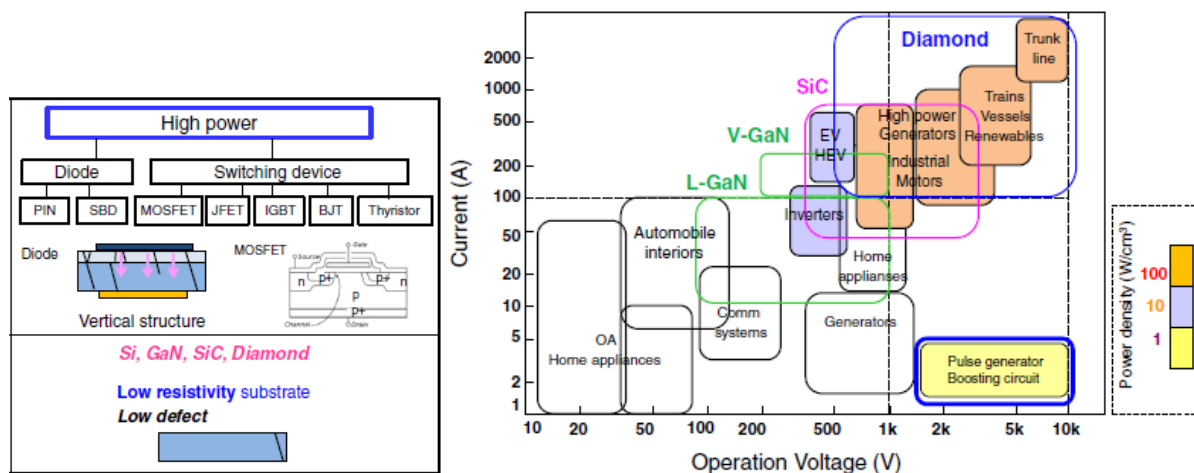


Figure 28 : à gauche, dispositifs correspondant aux applications haute puissance, à droite, applications possible en fonction du courant et de la tension [239].

C'est dans ce contexte très concurrentiel et en pleine évolution que mes travaux de recherche ont été menés : développer des procédés pour fabriquer des « substrats » de diamant monocristallin fortement dopés au bore permettant le développement de composants verticaux « tout diamant ». Ces travaux se sont déroulés dans le cadre d'un projet FUI 2012 (DIAMONIX2) financé par la direction générale de l'armement (DGA). Ce projet rassemble plusieurs partenaires académiques (LAAS, GEMaC, Laplace, LGP, Institut Néel, ISL et LSPM) et industriels (Alstom, Cirtem, IBS, Stratech et Novasic).

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons vu que pour de nombreuses applications, et particulièrement pour l'électronique de puissance, la possibilité d'exploiter les propriétés exceptionnelles du diamant est fortement conditionnée par la capacité à synthétiser un matériau épais de haute qualité et de maîtriser le dopage et ceci sur différentes orientations cristallines. L'accomplissement de ces deux objectifs a été au centre de mes travaux de recherche durant ma thèse.

Dans un premier temps nous avons présenté le diamant et ses propriétés exceptionnelles. Ensuite, nous nous sommes intéressés aux différentes méthodes utilisables pour synthétiser le diamant, ainsi que les types de films de diamant réalisables et les problèmes rencontrés lors de la croissance de films monocristallins. Nous avons montré l'importance du choix du substrat initial qui conditionne fortement la qualité des films de diamant homoépitaxié. A cela s'ajoute le fait que pour être viable industriellement le matériau élaboré doit présenter une surface aussi large que possible. Nous avons alors montré les différentes avancées technologiques permettant d'élargir la surface des couches CVD et les différents paramètres permettant de contrôler l'élaboration du diamant CVD à la fois sur orientation (100) et (111).

Les notions de dopage du diamant ont ensuite été abordées et nous nous sommes focalisés plus spécifiquement sur le dopage de type p au bore sur orientation (111). Actuellement, les résultats expérimentaux obtenus sur le diamant de type n dopé phosphore sur orientation (100) sont insuffisants par rapport à ceux obtenus sur l'orientation (111) pour réaliser des dispositifs efficaces. Et par conséquent, une partie de mon travail de thèse a eu pour but de tenter d'améliorer la croissance du diamant de type p sur orientation (111), pour assurer le développement d'une technologie de composant bipolaire verticaux « tout diamant ».

La maîtrise de la croissance des monocristaux de haute qualité est par ailleurs indissociable de la notion de dislocation. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons abordé à nouveau l'importance du substrat pour la synthèse de couche de diamant avec une faible densité de dislocation notamment celles qui proviennent du cœur du substrat. Des traitements de surface pré-croissance et des techniques de masquage et blocage des dislocations ont été présentés et cette partie se termine en particulier par une introduction à la macro-structuration de surface qui a été le sujet de l'autre partie de ma thèse. La dernière partie résume d'une façon non

exhaustive les enjeux et les intérêts que le diamant peut offrir pour l'électronique de puissance.

Chapitre II : Dispositifs et protocoles expérimentaux

INTRODUCTION

Dans ce chapitre seront présentées les principales techniques expérimentales de croissance et de caractérisation mises en œuvre au cours de cette thèse. Dans un premier temps, nous présenterons les réacteurs de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (MPACVD) de type « *Bell jar* » utilisés pour l'ensemble des synthèses de films de diamant monocristallin, ainsi que l'ensemble des périphériques permettant le maintien des conditions expérimentales durant la croissance. L'un des réacteurs est dédié uniquement à la croissance de diamant dopé au bore et l'autre à la croissance de diamant intrinsèque.

Ensuite, nous présenterons les différents prétraitements réalisés sur les substrats fournis par la société Sumitomo afin de les préparer à la croissance, et expliciterons brièvement les paramètres clés de la croissance du diamant.

Les films de diamants élaborés au cours de ce travail ont été caractérisés par une grande variété de techniques expérimentales dont la description fera l'objet de la 3^{ème} partie de ce chapitre. La microscopie confocale à balayage laser (MCBL) s'est révélée être parfaitement adaptée à l'observation de la morphologie des films et des défauts de surface. L'analyse par topographie des rayons X (Collaboration avec l'Université de Saga, Japon) a quant à elle permis une observation des contraintes et des dislocations dans le matériau. Grâce à l'analyse par spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS), nous avons eu accès à la composition chimique de nos films. La qualité des films épitaxiés et le taux de dopage des films dopés au bore ont été évalués par spectroscopie Raman et cathodoluminescence (CL). La mesure de résistivité par la méthode des quatre pointes sera également présentée.

Les principes théoriques de fonctionnement de ces outils de caractérisation seront présentés, en particulier pour le diamant.

I. REACTEURS DE CROISSANCE CVD

Tous les monocristaux de diamant (dopé au bore ou intrinsèque) ont été synthétisés au moyen de réacteurs de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde de type *Bell Jar* (enceinte de dépôt constituée d'une cloche en quartz) développés au LSPM en collaboration avec la société Plassys. Cette technique de croissance fait appel à trois composantes : une source, un substrat et un milieu. Le développement de ce réacteur de dépôt repose d'une part sur la conception des premiers réacteurs du LSPM (1990) et d'autre part sur les connaissances acquises de 1990 à 2007 en terme de simulations électromagnétiques associées au développement de modèles plasma qui reposent sur une description phénoménologique de la chimie des plasmas micro-onde hydrogène/méthane et qui ont été validés expérimentalement [56, 57, 240-243].

Ce réacteur a vu le jour en 2007 et est maintenant disponible commercialement sous la désignation BJS 150. Il permet d'élaborer de manière fiable des films de diamant de très haute pureté cristalline avec des vitesses de dépôt relativement élevées allant de 2 à 16 $\mu\text{m/h}$ [244].

Sa conception permet par ailleurs d'assurer une bonne étanchéité avec des vides limites de l'ordre de 10^{-7} mbar, limitant ainsi l'incorporation des impuretés, en particulier l'azote, au cours de la croissance.

I.1 Description générale

La première génération de réacteurs de type « bell jar » (BJ) développée au laboratoire en 1990 par Alix Gicquel présentait une bonne corrélation entre la structure du champ électrique dans la cavité à vide et la forme du plasma obtenu à basse pression (25 mbar – 120 mbar) [242]. Cependant, l'accord de la cavité résonante n'étant pas optimal, l'échauffement thermique des différents éléments constitutifs du réacteur (parois, antenne, guide d'onde, joints) ne permet pas des dépôts de longue durée sans contamination par l'azote en raison de fuites résiduelles, ni l'utilisation de pression et puissance micro-onde élevées.

En 2007, sur la base du premier réacteur BJ, le design de la cavité micro-onde a été optimisé en couplant des simulations du champ électromagnétique avec les modèles plasma développés au LSPM [57, 245]. Le plasma ainsi obtenu sur une surface de 2 pouces est plus homogène que précédemment et permet de travailler sans suréchauffement à des puissances élevées de 3 kW/200 mbar et sans incorporation notable d'azote. Le management thermique a également été optimisé par une circulation d'eau autour de l'antenne et un système de ventilation autour de la cloche en quartz. La forme et la position de cette cloche ont également été étudiées pour assurer un fonctionnement à des hautes densités de puissance. Son diamètre a été augmenté à 150 mm de façon à éloigner les parois du réacteur du plasma qui peuvent subir une gravure par ce dernier. Par ailleurs en collaboration avec l'entreprise Plassys le réacteur a été optimisé pour améliorer son intégration dans un milieu industriel avec un système de pilotage et de sécurisation par un logiciel informatique (utilisation de recettes et suivi du procédé). Enfin les aspects pratiques de l'utilisation du réacteur ont été revus comme par exemple l'optimisation des systèmes de vide et de pompage ainsi que le chargement rapide des échantillons.

Deux réacteurs BJS150 sont disponibles au LSPM. L'un est dédié au dopage et l'autre à la croissance des films intrinsèques. Ils sont présentés sur la Figure 29.

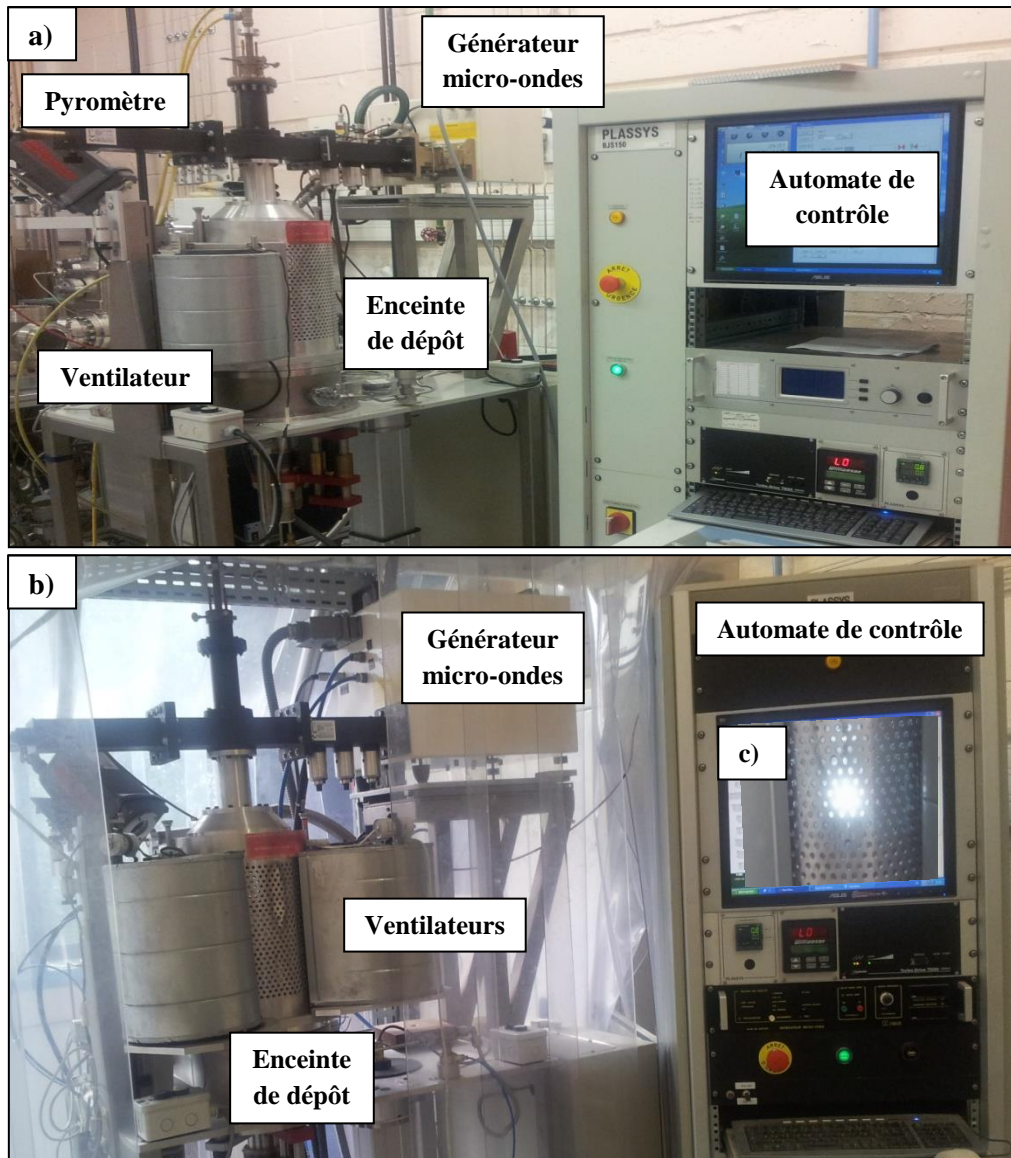
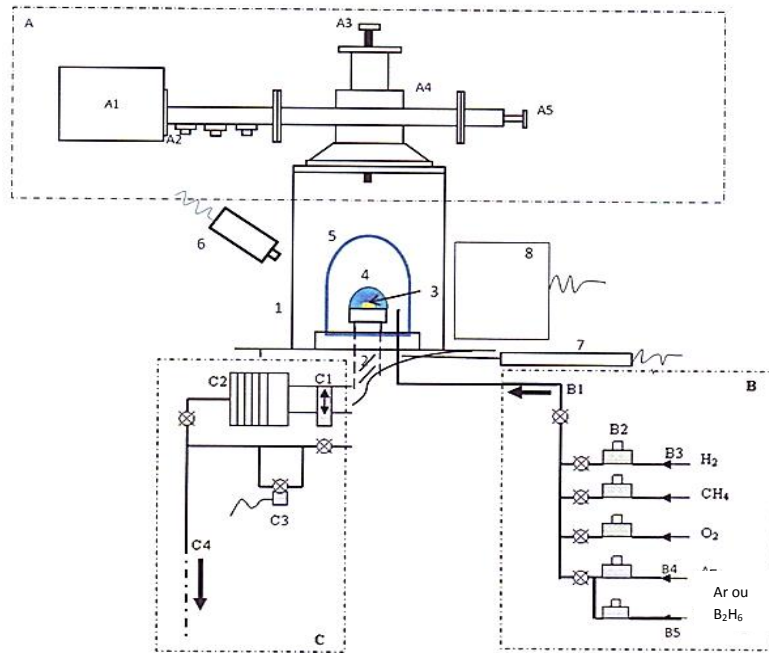


Figure 29 : photographie des réacteurs BJS 150 a) dédié au diamant intrinsèque, b) dédié au diamant dopé au bore et c) plasma de dépôt (Photo-LSPM).

Le réacteur est équipé d'un porte-substrat refroidi de 2 pouces de diamètre, permettant de découpler la température du substrat des caractéristiques du plasma (pression, puissance). Le porte-substrat peut être translaté de façon précise en cours du procédé. Il est également très aisément accessible grâce à un vérin permettant l'ouverture du réacteur par la bride inférieure, rendant particulièrement commode les opérations de chargement et de déchargement, ainsi que les étapes de préparation et de nettoyage du porte-substrat. Un schéma illustrant les différents éléments constitutifs du réacteur est présenté sur la Figure 30.



| | |
|--|---|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. Cavité résonante en aluminium 2. Porte-échantillon refroidi par eau et ajustable en hauteur 3. Substrat de diamant 4. Plasma 5. Cloche en quartz 6. Pyromètre bichromatique 7. Jauges de pression (capacitive + Pirani) 8. Ventilateur (refroidissement de la cloche) <p>A Dispositif de couplage des micro-ondes</p> <p>A1. Tête magnétron à 2,45 GHz alimentée par un générateur pulsable (Sairem 6kW) A2. Adaptateurs d'impédance A3. Antenne de couplage refroidie par eau A4. Guide d'onde A5. Piston court-circuit</p> | <p>B. Panneau de gaz</p> <p>B1. Entrée des gaz par vannes pneumatiques</p> <p>B2. Débitmètres massiques</p> <p>B3. Hydrogène purifié par un diffuseur de palladium</p> <p>B4. Débitmètre massique d'Argon</p> <p>B5. Mélange d'hydrogène et d'azote (1000ppm)</p> <p>C. Système de pompage</p> <p>C1. Vanne à tiroir C2. Pompe turbomoléculaire C3. Contrôle de pression par électrovanne asservie C4. Pompage primaire par pompe sèche à spirales</p> |
|--|---|

Figure 30 : Schéma du réacteur de dépôt de diamant de type Bell jar et des différents éléments qui le composent.

I.2 Description des éléments du réacteur de dépôt

I.2.1 Générateur micro-onde

Le générateur micro-onde (2,45 GHz) utilisé pour activer la phase gazeuse est de marque Sairem et de type KED. Il peut délivrer une puissance maximale de 6 kW. Une entrée (0-10V)

permet de piloter l'appareil par le biais d'un ordinateur de commande soit en mode continu (de 10 à 100% de sa puissance) soit en mode pulsé (de 10 à 100% de sa puissance) jusqu'à 1000 Hz. La cavité micro-onde étant optimisée de façon à assurer un bon couplage plasma – champ électrique, la puissance réfléchie ne dépasse pas 2% de la puissance injectée.

I.2.2 Contrôle du vide et des sources de contaminations

Les films de diamant monocristallin dopé au bore et/ou intrinsèque étant destinés à des applications en électronique de puissance, le contrôle des impuretés présentes dans la phase gazeuse est essentiel. Afin de limiter autant que possible leur présence résiduelle dans l'enceinte de dépôt, un pompage en vide secondaire est systématiquement réalisé au moyen d'une pompe turbomoléculaire avant toute croissance jusqu'à atteindre un vide limite proche de 10^{-7} mbar. Par ailleurs, afin de limiter la contamination provenant des gaz précurseurs qui constituent une source potentielle de pollution des films, la ligne d'hydrogène, gaz majoritaire dans le procédé, est purifiée par un dispositif à membrane de palladium (Johnson-Matthey). La membrane chauffée à 400°C dissocie l'hydrogène impur qui diffuse et se recombine en aval. Un léger flux de balayage permet d'évacuer les impuretés bloquées en amont de la membrane. Un tel dispositif permet d'obtenir de l'hydrogène ultra-pur (N90) (i.e pur à 99,999999 %). Les autres gaz utilisés lors de nos croissances ont également été choisis avec le taux de pureté le plus faible disponible sur le marché (pureté N60).

I.2.3 Mesure et contrôle de la température de dépôt

La température du substrat est un paramètre clé pour la croissance du diamant CVD, mais c'est aussi un paramètre particulièrement difficile à mesurer. En effet, les plasmas d'hydrogène/méthane obtenus à haute puissance micro-onde sont très émissifs et la mesure par pyrométrie est souvent fortement influencée par les rayonnements issus du plasma. Dans notre cas la mesure est effectuée à l'aide d'un pyromètre bi-chromatique de marque Williamson qui présente l'avantage d'être indépendants de l'émissivité de l'échantillon, et dont les longueurs d'ondes utilisées pour la mesure sont situées autour de 2 μm de manière à limiter au mieux l'influence du plasma sur la mesure. La gamme de températures de ce dernier s'étend de 475 à 1400 °C.

Pour assurer le contrôle de la température de l'échantillon indépendamment des différents paramètres de dépôt (densité de puissance micro-onde injectée), un porte-substrat refroidi par circulation d'eau est utilisé.

I.2.4 Mesure de la vitesse de croissance des films

Afin de calculer les vitesses de croissance des films de diamant monocristallin, nous avons mesuré l'épaisseur du substrat avant croissance, puis l'épaisseur totale du substrat et du film après croissance au moyen d'un comparateur micrométrique. La vitesse de croissance en micromètres par heure est alors obtenue en divisant l'épaisseur du film mesurée par la durée de dépôt.

Toutefois un certain nombre d'incertitudes doivent être prises en compte sur cette mesure. Outre l'incertitude de la mesure ($\Delta e = 0,001\text{mm}$), la position de l'échantillon à laquelle est faite la mesure est importante surtout quand la surface n'est pas complètement plane ou quand le film est rugueux. Pour limiter ce genre d'erreurs nous avons systématiquement fait la mesure au centre du substrat.

Une autre erreur provient de l'incertitude sur la mesure de la température par pyrométrie pendant le dépôt. La vitesse de croissance v peut en effet être décrite par la loi d'Arrhenius selon :

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT_s}\right)$$

où v_0 est une constante (la vitesse de croissance maximale quand la température tend vers l'infini), T_s est la température de surface, R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et E_a est l'énergie d'activation « apparente » qui dans le cas d'une croissance par adsorption et incorporation de CH_3 a été reportée égale à $5\text{-}10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ [19, 109, 163] pour des films polycristallins.

Par calcul d'erreur nous obtenons donc l'erreur Δv sur la vitesse de croissance en fonction de l'erreur sur la température de surface ΔT_s .

Si $E_a = 21 \text{ kJ/mol}$, $T_s(100) = 1123 \text{ K}$ pour la croissance sur substrat orienté (100) et $\Delta T_s = 30 \text{ K}$

$$\Delta v = \left(\frac{E_a}{R} \frac{\Delta T_s}{T_s^2}\right) \times v \approx 0,06 \times v$$

De même, si $E_a = 21 \text{ kJ/mol}$, $T_s(111) = 1523 \text{ K}$ pour la croissance sur substrat orienté (111) et $\Delta T_s = 30 \text{ K}$

$$\Delta v = \left(\frac{E_a}{R} \frac{\Delta T_s}{T_s^2}\right) \times v \approx 0,033 \times v$$

Dans notre procédé, une erreur de 30°C sur la mesure de la température de surface entraîne donc une variation d'environ 6% de la vitesse de croissance sur substrat orienté (100) et 3,3% sur substrat orienté (111). C'est ces valeurs d'incertitude qui seront considérées dans la suite de ce travail.

II. PREPARATION DES SUBSTRATS

Le substrat HPHT est un élément essentiel de la croissance homoépitaxiale de diamant, c'est pourquoi des étapes préliminaires de leur préparation avant croissance sont minutieusement effectuées. Les films monocristallins en diamant synthétisés par CVD sont déposés par

homoépitaxie sur des substrats HPHT de 3x3 mm² ou 2x2 mm² pour les orientations cristallines (100) et (111), respectivement. Ces substrats sont principalement achetés à la société Sumitomo au Japon, et sont de type Ib. Ils contiennent donc des atomes d'azote à des concentrations proches de 10¹⁹ at.cm⁻³ qui peuvent s'incorporer de manière différente selon les secteurs de croissance présents dans le matériau. Il convient donc dans un 1^{er} temps de choisir la face sur laquelle on va effectuer la croissance. Afin d'éliminer d'éventuelles impuretés sur la surface pouvant générer des défauts pendant la croissance, les échantillons sont traités chimiquement (voie humide) selon un protocole comportant plusieurs étapes. Par la suite, les substrats sont gravés in situ par un plasma H₂/O₂. L'ensemble de ces différentes étapes préliminaires est présenté plus en détail dans les paragraphes suivants.

II.1 Choix de la face de dépôt

Le choix de la face cristalline sur laquelle la croissance de diamant CVD va se dérouler est important si l'on veut limiter l'apparition de défauts et de contraintes et ainsi éviter les fractures des films, et ce particulièrement dans le cas des substrats orientés (100), qui présentent une dispersion des propriétés d'un échantillon à l'autre non négligeable.

Sur les images de photoluminescence présentées Figure 31(a), on observe l'apparition de motifs caractéristiques, constitués d'une forme carrée inscrite au centre du cristal et de quelques zones triangulaires ou rectangulaires. Ces formes correspondent aux contours des secteurs de croissance générés lors de l'élaboration des cristaux de diamant par HPHT [18, 161].

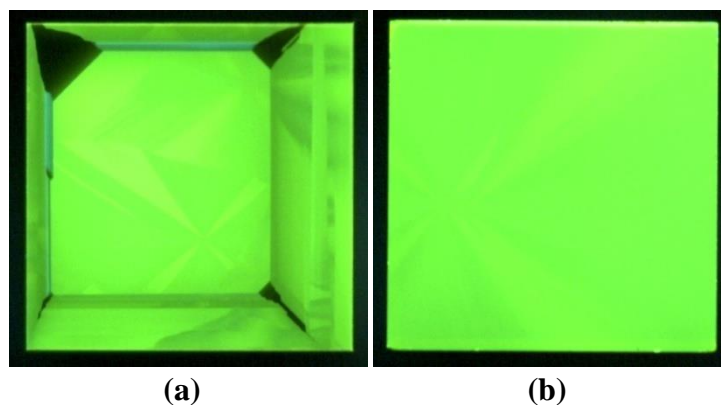


Figure 31: Photoluminescence par DiamondView™ d'un substrat orienté (100). (a) face avec plusieurs secteurs de croissance, (b) Face avec un seul secteur de croissance.

En effet, la croissance HPHT qui a lieu à partir d'un germe de diamant s'opère selon différentes directions cristallines et conduit à l'apparition de plusieurs secteurs de croissance qui irradient depuis le centre du cristal. Ainsi, suivant la position à laquelle est découpé le cristal, la présence de ces secteurs « parasites » peut être plus ou moins forte, et donc plus ou moins préjudiciable. Effectivement, ces régions possèdent des propriétés différentes et certaines d'entre elles peuvent incorporer plus de défauts ou d'azote pendant la croissance (azote et métaux catalyseurs de la croissance qui sont optiquement actifs par formation de

complexes avec l'azote) [246, 247]. Le DiamondView™ permet d'observer la luminescence du matériau liée à la présence de ces impuretés (essentiellement l'azote) et en conséquence de déterminer les faces présentant un secteur de croissance (100) le plus large possible. Idéalement, il ne faudrait utiliser que des substrats constitués d'une face mono secteur comme l'illustre la Figure 31(b).

Dans le cas des substrats orientés (111), tout au moins pour ceux que l'on a utilisés au cours de cette thèse, le choix de la face de croissance a moins d'importance car comme on peut le voir sur la Figure 32, les faces cristallines supérieures et inférieures présentent toujours plusieurs secteurs de croissance et sont par conséquent, de ce point de vue, équivalentes.

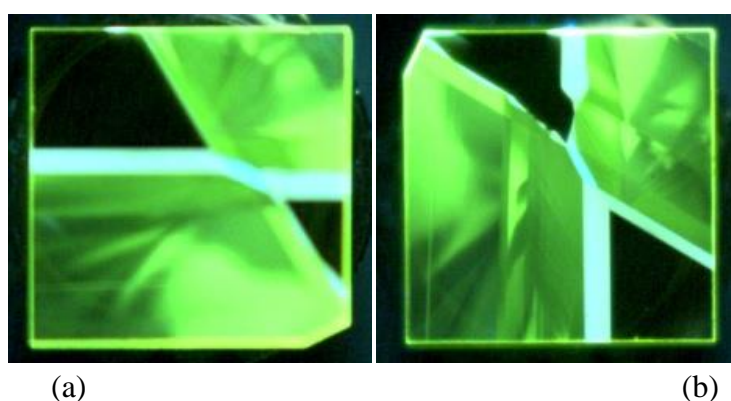


Figure 32 : Photoluminescence par DiamondView™ d'un substrat orienté (111) dont les deux faces (a) et (b) présentent plusieurs secteurs de croissance.

II.2 Prétraitement chimique (voie humide)

Avant chaque croissance et quel que soit le substrat utilisé, un traitement chimique minutieux est effectué. Les différentes étapes de ce protocole de nettoyage sont présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Traitement pré-croissance des substrats par voie humide.

| Produit | Opérations | Temps/Température |
|--|--|-------------------|
| Eau régale (HCl+HNO ₃) Proportion volumique (1 : 3) | Enlèvement des résidus métalliques et organiques | 1heure/140 °C |
| Eau distillée | rinçage | |
| Acétone | Dégraissage | 3min/25°C |
| Ethanol | Nettoyage de la surface | 3min/25°C |
| Isopropanol | Nettoyage de la surface | 3min/25°C |

Le bain d'eau régale (HCl+HNO₃) utilisé pendant une heure permet de dissoudre les particules métalliques qui pourraient être présentes à la surface et qui sont essentiellement liées aux catalyseurs utilisés lors de la croissance HPHT (Co et/ou Ni) et aux résidus

provenant de la découpe et polissage du substrat [248]. Ce dernier est ensuite rincé à l'eau distillée puis plongé dans une cuve à ultra son pendant 3 minutes successivement dans une solution d'acétone, d'éthanol et enfin d'isopropanol pour parachever le nettoyage.

II.3 Prétraitement chimique (voie sèche)

A l'issue du traitement chimique, chaque substrat est exposé avant croissance à un plasma de gravure H_2/O_2 avec 3% et 2% d'oxygène pour les substrats orientés (100) et les substrats orientés (111) respectivement. Réalisée *in situ* dans l'enceinte réactionnelle de dépôt, cette étape dure deux heures pour les substrats orientés (100) et 20 minutes pour les substrats orientés (111). Ce type de traitement a été mis en place par Tallaire *et al.*, (2004) [138] et son rôle a ensuite été étudié plus en détail au cours de la thèse d'Ovidiu Brinza (2009) [249]. Il a ainsi été établi que ce traitement permettait à la fois de retirer la couche écroulée de la face supérieure du substrat liée au polissage et qui peut contenir une quantité importante d'impuretés et de défauts [226] et de préparer les faces latérales avant croissance ce qui permet de limiter la présence de contraintes dans le film en croissance.

Les couples puissance micro-onde/pression injectés pendant cette étape sont équivalents à ceux utilisés pour le dépôt de diamant. Ils sont de 2,4kW/140mbar tandis que la température du substrat est maintenue aux environs de 800-850 °C pour les substrats orientés (100) et 3,4kW/240mbar avec une température de 1000- 1250 °C pour les substrats orientés (111). Plus les températures de substrat et les puissances utilisées seront élevées et plus les vitesses de gravure seront importantes. Cette étape de prétraitement est en général immédiatement suivie de la phase de dépôt de diamant par CVD sans mise à l'air du réacteur et sans extinction du plasma. Après l'arrêt du flux d'oxygène, une vingtaine de minutes est nécessaire pour éliminer ce composé de la phase gazeuse et le méthane est alors introduit.

III. CARACTERISATION DES FILMS DE DIAMANT

III.1 Diamond View

Le Diamond ViewTM est un système d'imagerie de photoluminescence mis au point par la *Diamond Trading Company* (DTC) et commercialisé par *GIA Instruments UK*, qui permet d'analyser et de caractériser les monocristaux de diamant. L'échantillon est introduit dans une chambre et soumis à un rayonnement d'excitation UV. Grâce à un filtre, seules les longueurs d'onde inférieures à 230 nm sont transmises, c'est-à-dire les photons d'énergie au moins égale à l'énergie de la bande interdite du diamant. Sous l'effet de l'excitation, les centres luminescents présents dans le matériau émettent des photons qui seront collectés par l'intermédiaire d'une caméra CCD. Une photographie de ce dispositif est présentée sur la Figure 33.

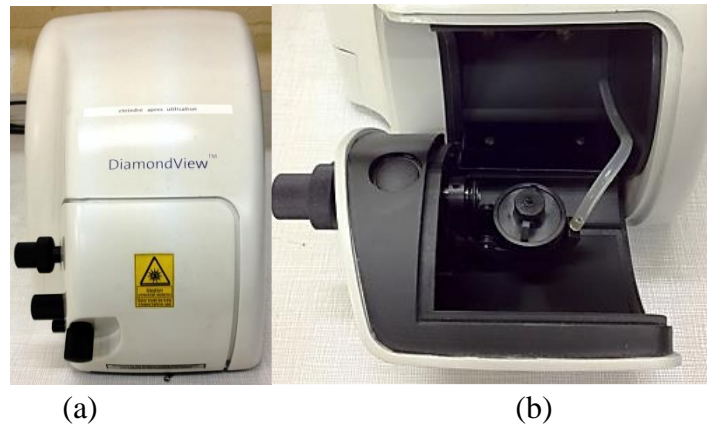


Figure 33 : (a) Photographie du DiamondView™ et (b) du porte échantillon qui sert à maintenir l'échantillon au cours de l'analyse par un système de pompage.

La luminescence d'un échantillon peut également être observée juste après l'arrêt de l'excitation lumineuse. On parle alors d'image de phosphorescence qui caractérise la persistance lumineuse du défaut. Enfin, grâce à un système mécanique, le porte-échantillon peut également effectuer un mouvement de rotation afin de soumettre une autre partie de la pierre au rayonnement.

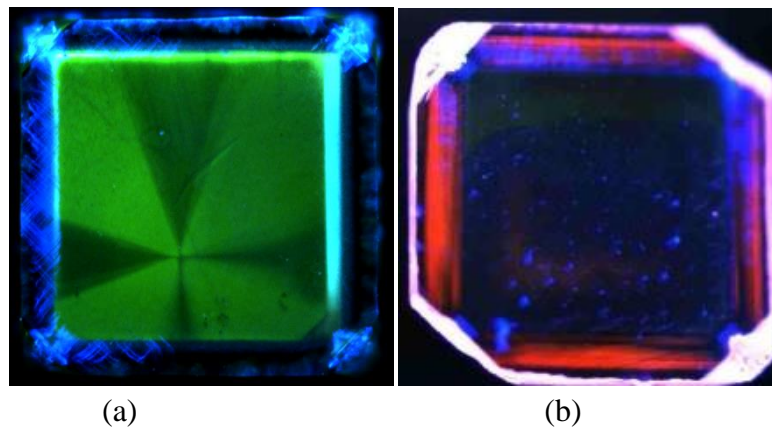


Figure 34 : Image de photoluminescence obtenue par diamond view™ (a) d'une couche de diamant après croissance, la luminescence bleue indique les zones à forte concentration de dislocations et (b) d'un film de diamant autosupporté, la couleur rouge/orange montre les zones où l'azote est incorporé

Les diamants synthétiques HPHT croissent sous forme de cubo-octaèdres ce qui entraîne l'apparition des secteurs de croissance (111), (110), et (113) sur les substrats utilisés. L'azote s'incorporant différemment dans ces différents secteurs, lorsque le cristal est soumis au rayonnement UV, il est alors possible de les observer [250] comme cela a été évoqué dans le paragraphe II.1 de ce chapitre. C'est de cette façon que l'on est en mesure d'identifier les faces les plus favorables pour le dépôt. Par ailleurs, cette technique est également utilisée après le dépôt de diamant CVD afin de visualiser la présence éventuelle de centres luminescents provenant de l'incorporation de défauts ponctuels liés par exemple à l'azote dans les films (luminescence orange/rouge) ou des zones contraintes et/ou avec une densité de

dislocations élevée (luminescence bleue) comme cela est illustré sur la Figure 34 (a) et (b) [251].

III.2 Microscopies

III.2.1 Microscope confocal à balayage laser

Le microscope VK 9700 est un système d'imagerie 3D confocal à balayage laser commercialisé par la société Keyence, qui permet d'analyser et de caractériser la morphologie de surface des films. Contrairement à la microscopie optique à champ large où, pour qu'une image soit nette, l'objet doit être dans le plan focal du système optique, un microscope confocal est un microscope optique qui a la propriété de réaliser des images de très faible profondeur de champ appelées « sections optiques ». En positionnant le plan focal de l'objectif à différents niveaux de profondeur dans l'échantillon, il est alors possible de réaliser des séries d'images à partir desquelles on peut obtenir une représentation tridimensionnelle de l'objet comme ceci est présenté sur la Figure 35. L'objet n'est donc pas directement observé par l'utilisateur : celui-ci voit une image recomposée par ordinateur.

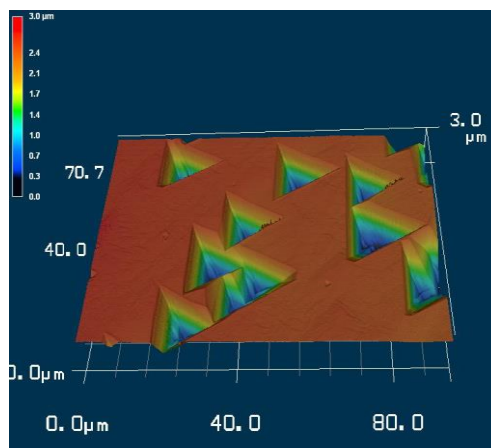


Figure 35 : Images tridimensionnelles de la surface d'un diamant monocristallin présentant.

Le microscope confocal fonctionne en lumière réfléchiée ou en fluorescence. La plupart du temps, on utilise une diode laser comme source de lumière. On parle ainsi de microscope confocal à balayage laser - MCBL (en anglais CLSM pour *Confocal Laser Scanning Microscope*). L'intérêt de la diode laser est de fournir une lumière monochromatique facile à contrôler en termes de filtrage. De plus la finesse du pinceau laser permet d'améliorer considérablement la résolution en XY dans le plan, du fait d'une moindre diffusion de la lumière. Elle est alors limitée par l'ouverture numérique de l'objectif, dans notre cas, elle est de l'ordre de 250 nm lorsqu'on utilise l'objectif X150.

La surface de l'échantillon est balayée suivant les directions XY par le faisceau de la diode laser. Ensuite la lentille objectif est déplacée suivant Z et le balayage de l'échantillon s'effectue à nouveau. Cette opération se répète plusieurs fois jusqu'à ce que toute l'échelle de profondeur préalablement définie soit couverte. De cette manière, seuls les photons provenant

du plan focal passent le sténopé (*pin hole*, en anglais) et participent à la formation de l'image. Il est ainsi possible d'obtenir une coupe optique nette correspondant uniquement au plan focal. En faisant varier ce plan, on obtient une succession de coupes donnant des informations nettes et précises avec une résolution ultime de 1nm en Z de l'objet observé, comme cela est schématisé sur la Figure 36.

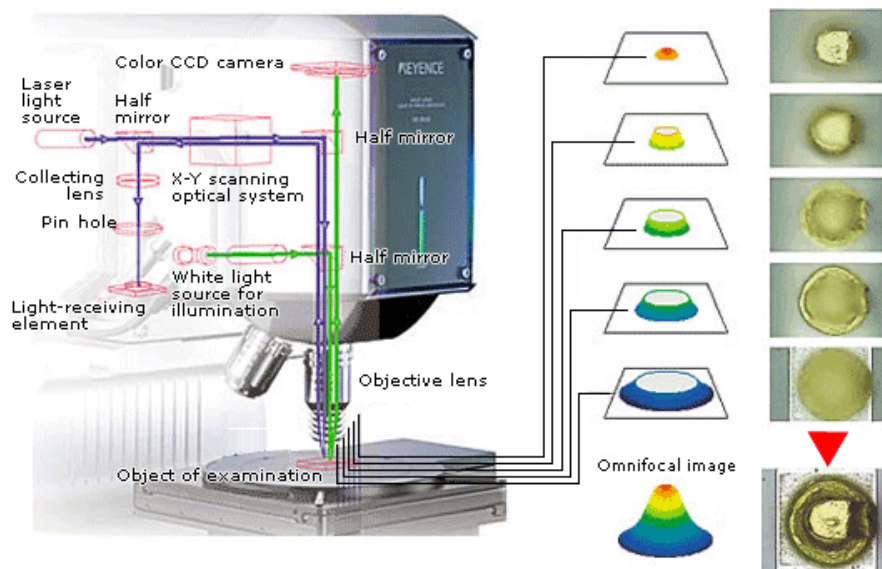


Figure 36: Schéma détaillé du microscope 3D confocal à balayage laser et illustration du principe des coupes optiques.

Le balayage du champ observé par le laser se fait à l'aide de deux miroirs orthogonaux. Il s'agit de miroirs galvanométriques très rapides (entre 200 Hz et 2 kHz) effectuant le balayage en *X*, suivi d'un miroir permettant le balayage en *Y*. Le positionnement de l'image dans la profondeur de l'échantillon est généralement obtenu en déplaçant en *Z* l'objectif à l'aide d'un quartz piézoélectrique par pas successifs de 200-300 nm. Les détecteurs utilisés sont des tubes photomultiplicateurs et une caméra CCD haute sensibilité. L'intensité lumineuse est mesurée et numérisée en fonction de la position du laser dans l'échantillon : on obtient alors directement des images numériques.

III.2.2 Microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage MEB (ou « *Scanning Electron Microscopy* » SEM) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un faisceau focalisé d'électrons primaires qui balaye la surface observée, et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm avec une grande profondeur de champ. L'instrument permet de former un pinceau quasi parallèle de quelques nanomètres, d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 0,1 à 30 kV. Ils sont alors focalisés sur la zone à examiner et la balayent progressivement. De ces interactions électrons-matière découlent de nombreux rayonnements secondaires que l'on va pouvoir exploiter à l'aide de détecteurs appropriés : détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires,

rétrodiffusés, parfois absorbés...) complétés par des détecteurs de photons comme cela est présenté sur la Figure 37.

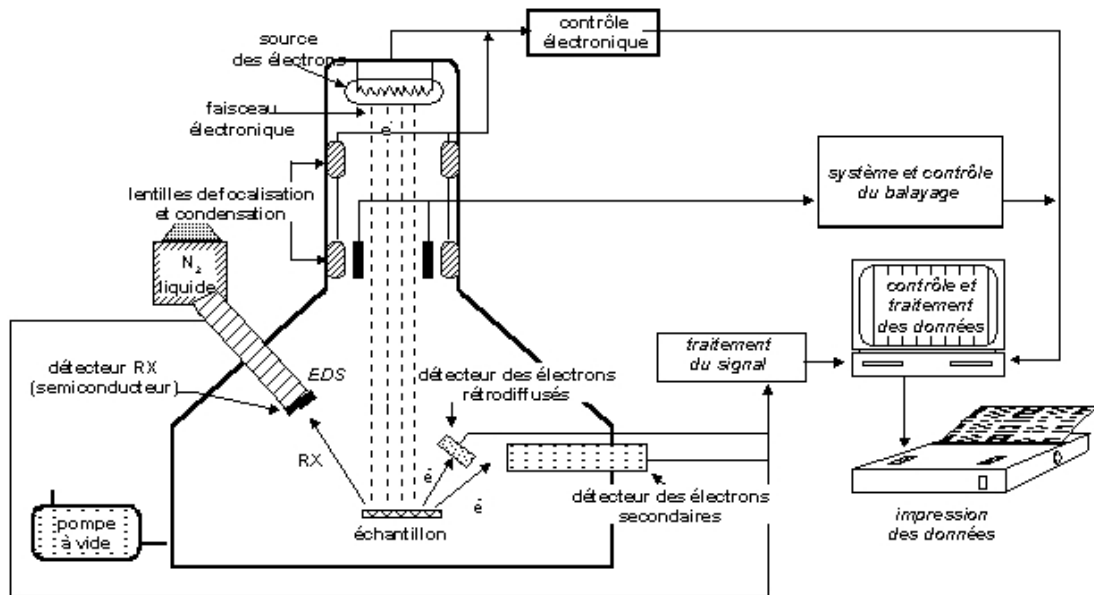


Figure 37 : Schéma de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage [252].

En général cette technique est indispensable pour caractériser des films polycristallins ou nanocristallins de diamant en termes de morphologie et de tailles de grains [253]. Par contre, dans le cas des films de diamant monocristallin, elle permet surtout d'identifier les macles et les défauts de croissance qui peuvent exister à la surface des couches et les différents plans cristallins formés lors de la croissance. Au laboratoire, nous disposons en particulier d'un MEB de type Leica 440.

III.2.3 Topographie synchrotron aux rayons X

La topographie des rayons X est une technique non destructive d'imagerie des défauts cristallins qui utilise la diffraction des rayons X par les cristaux, et la différence de pouvoir diffractant entre le cristal parfait et les régions du cristal qui subissent une déformation élastique induite par la présence de défauts. Ce n'est pas une méthode d'analyse de surface, comme son nom pourrait le suggérer. Au contraire, elle permet d'étudier en volume des échantillons beaucoup plus épais que dans le cas de la microscopie électronique à transmission. La topographie des rayons X est utilisée pour l'étude des défauts de grande taille s'étendant sur plusieurs micromètres tels que : dislocations, fautes d'empilements, macles, parois de domaines ou précipités suffisamment gros de l'ordre du micromètre.

Plusieurs méthodes sont employées : méthodes en transmission (géométrie de Laue) ou en réflexion (géométrie de Bragg), avec un faisceau monochromatique ou blanc (polychromatique), divergeant ou en ondes planes. Elles s'appuient sur une technique qui s'apparente à la microscopie électronique en champ sombre où l'information exploitée est

celle que transporte un faisceau diffracté par la partie parfaite du cristal. Si des singularités, inhomogénéités ou défauts cristallins sont présents, la distribution spatiale de l'intensité diffractée est plus au moins affectée, d'où l'apparition d'un contraste sur le détecteur. Les méthodes les plus utilisées sont la méthode de Berg-Barrett (en réflexion) et la méthode de Lang (en transmission).

La méthode de Berg-Barrett est certes facile à mettre en œuvre, mais elle ne permet qu'un examen superficiel de l'échantillon (de 0 à 50 μ m). La méthode de Lang permet d'obtenir un grand nombre d'informations avec un domaine d'application plus large. Le dispositif expérimental a la réputation d'être compliqué mais l'exploration d'un volume important du cristal exige en effet une mise en place très précise. On peut citer quelques avantages de cette technique [254]:

- Elle n'exige aucune préparation préalable de l'échantillon avant observation, préparation qui risque souvent de modifier la configuration et la densité des imperfections ;
- Elle permet d'explorer un volume important du cristal et d'avoir ainsi une vue d'ensemble de la configuration des dislocations ;
- Compte-tenu de l'épaisseur de l'échantillon (jusque à 1mm), les effets de surface sont éliminés.

C'est cette dernière méthode qui a été utilisée pour observer les dislocations dans nos échantillons. C'est une technique d'observation par transmission sans rivale pour caractériser en totalité, et de façon non destructive, des monocristaux de grandes dimensions contenant une faible densité de défauts [255]. Le principe du montage est donné sur la Figure 38(a). Le cristal C à étudier reçoit un faisceau de rayons X monochromatique (en pratique on utilise la raie caractéristique d'une anticathode de cuivre, de molybdène ou d'argent). Le cristal est placé en position de réflexion de Bragg grâce à un goniomètre. Si le cristal est parfait, il y a réflexion, mais également transmission des rayons X comme l'illustre la Figure 38(b). Un défaut linéaire ou plan dans le cristal va introduire une variation de l'ordre local, qui se manifestera par une modification du faisceau diffracté qui sera enregistrée sur un détecteur, un papier photosensible ou une plaque nucléaire P.

Le phénomène de diffraction se faisant dans le plan horizontal, l'image obtenue représente le cristal à l'échelle 1 sans possibilité de faire un agrandissement. Cette méthode extrêmement coûteuse n'est disponible que dans quelques laboratoires car elle nécessite un appareillage complexe et une source de rayons X très puissante [256]. Ces mesures sont en général réalisées dans des synchrotrons.

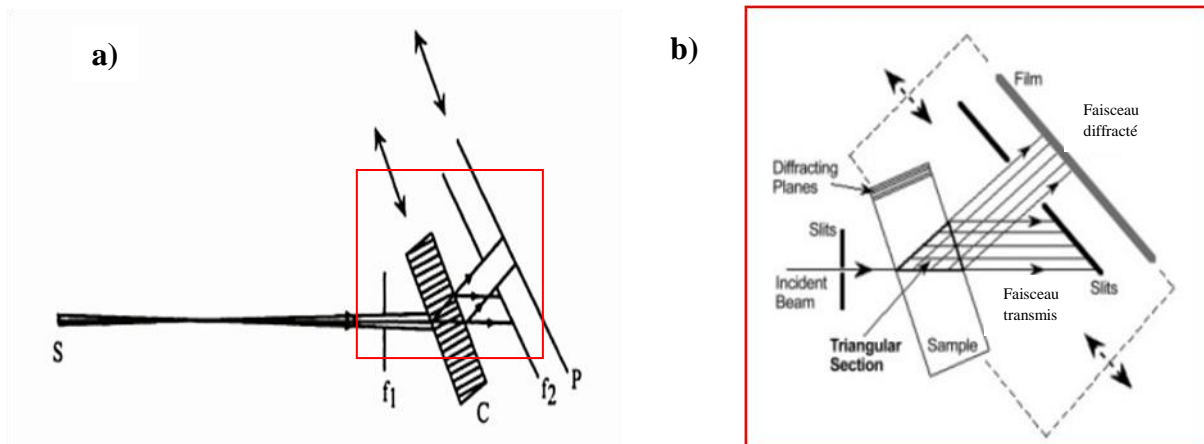


Figure 38 :(a) schéma de principe de la méthode de Lang ; S : source de rayons X monochromatique, C : cristal en position de Bragg, f1 et f2 : fentes limitant les faisceaux incident et diffracté respectivement, P : plaque photographique et (b) agrandissement de la zone de diffraction-transmission.

Pour observer la totalité de l'échantillon, le cristal et la plaque photographique sont mis solidairement en translation dans une direction perpendiculaire au faisceau diffracté (flèches sur la Figure 38). Une fente fixe f2 placée entre le cristal et la plaque, arrête le faisceau transmis sans diffraction.

Le rayonnement synchrotron permet de sélectionner une longueur d'onde optimale pour tirer un meilleur parti de la méthode de Lang. Ainsi il est possible d'éviter l'absorption et de fait, la fluorescence qui apporte trop de fond diffus sur les détecteurs. La topographie synchrotron permet un apport considérable en termes de résolution de la source et réduit le temps d'analyse des échantillons de quelques heures par cm^2 à quelques dixièmes de seconde par cm^2 [257]. La forte pénétration du faisceau synchrotron associée à la très faible divergence du faisceau incident permet de se placer à longue distance pour augmenter significativement la résolution géométrique sans perdre en termes de résolution spectrale.

III.3 Techniques spectroscopiques

III.3.1 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman constitue une des branches de la spectroscopie vibrationnelle. Les nombreuses avancées technologiques obtenues tant dans la variété et la puissance des sources d'excitation Laser que dans la sensibilité des détecteurs en ont fait une méthode particulièrement performante pour la caractérisation des films de diamant. En effet, elle permet d'obtenir des informations très importantes sur les couches de diamant comme la qualité cristalline, le taux de phases non diamant et même, dans le cas de diamant dopé au bore, des informations sur le niveau de dopage. Elle présente de plus l'avantage d'être une méthode de caractérisation non destructive. Dans ce paragraphe, nous allons décrire

brèvement le principe de cette méthode et montrer son intérêt en particulier, pour l'étude du diamant monocristallin dopé au bore.

III.3.1.1 Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman repose sur les fondements de l'interaction rayonnement et matière. L'échantillon est excité par un faisceau de lumière monochromatique, de fréquence ν_0 généralement située dans le visible et produite par un laser. Lorsque la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique $h\nu_0$ est supérieure à la fréquence de vibration $h\nu_v$ d'une molécule, la lumière interagit avec le matériau et notamment avec ses électrons ce qui va engendrer la transition du système de la molécule vers un niveau virtuel d'excitation. Dans ce cas se sont des phénomènes de diffusion liés à la polarisabilité de la molécule qui sont prépondérants. Il existe trois types de processus de diffusions présentés ci-dessous et illustrés sur la Figure 39.

- Lorsque la collision entre le photon incident d'énergie $h\nu_0$ et une molécule est élastique, l'énergie du photon diffusée est inchangée. Ce processus de diffusion de même fréquence que le rayonnement incident et avec un retour du système à son état initial est le plus probable et s'appelle la diffusion Rayleigh.
- Parallèlement à ce processus coexiste la diffusion Raman. Elle correspond à une diffusion avec un changement de fréquence (diffusion inélastique). Le rayonnement peut être diffusé à des fréquences inférieures ou supérieures à la fréquence du rayonnement incident. Il y a donc réémission d'un photon à la fréquence :
 - ✓ $\nu_{rs} = \nu_0 - \nu_{ph}$ diffusion Raman Stokes;
 - ✓ $\nu_{ras} = \nu_0 + \nu_{ph}$ diffusion Raman anti-Stokes.

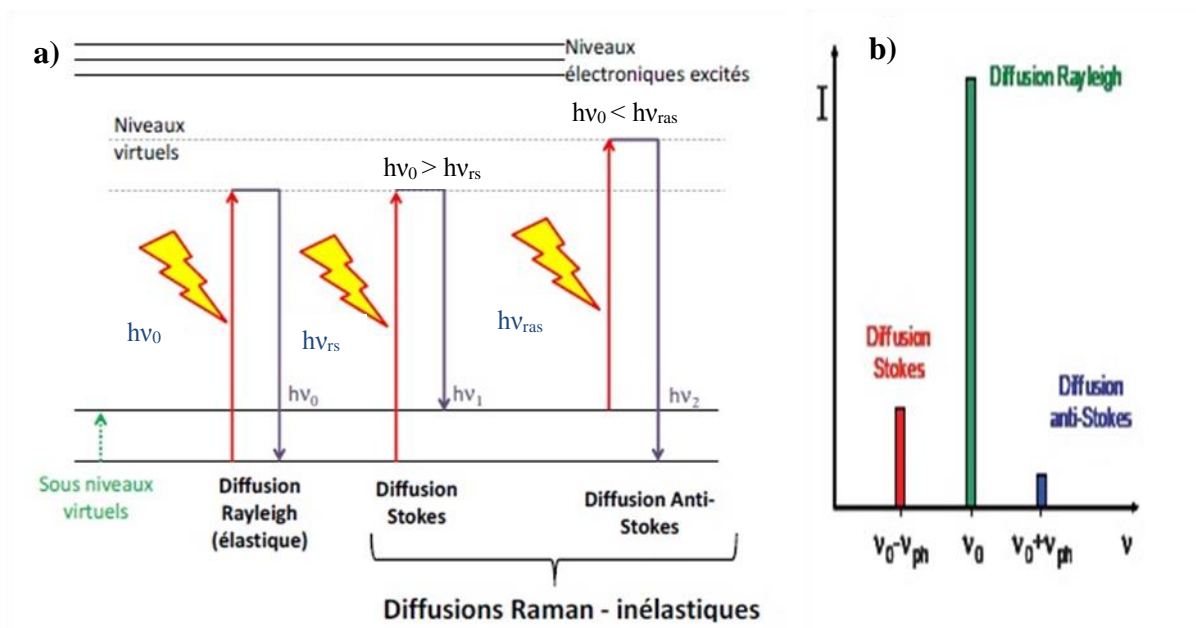


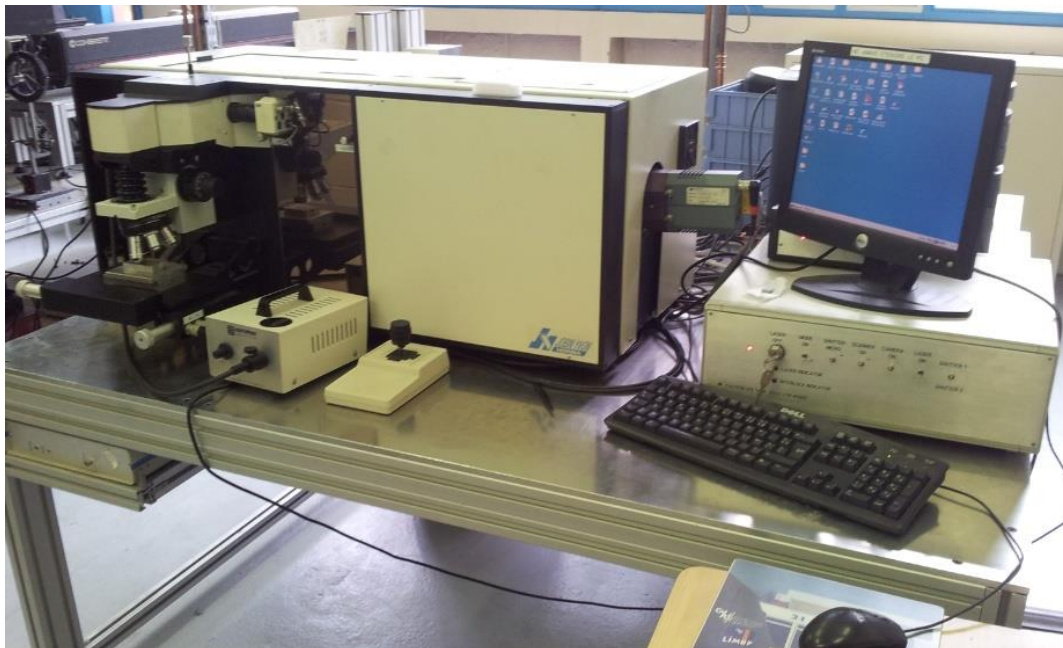
Figure 39 : (a) Schéma des transitions vibrationnelles mises en jeu lors de l'interaction d'un photon avec la matière, (b) Comparaison de l'intensité des raies.

Un spectre composé de larges bandes vient souvent se superposer au spectre Raman lors de l'acquisition. Il s'agit de la fluorescence de l'échantillon également appelée photoluminescence (PL) [258, 259]. Afin d'éliminer une grande partie de cet effet, on utilise un laser de plus faible énergie émettant dans le rouge ou le proche infrarouge, qui ne peut pas provoquer les transitions d'électrons responsables de la fluorescence [260].

La détection de la lumière diffusée inélastiquement permet d'avoir accès à l'absorption ou à l'émission de phonons. A température ambiante, l'absorption d'un photon étant moins probable que son émission, le processus anti-Stokes est moins probable que le processus Stokes, ce qui conduit à une intensité des raies anti-Stokes plus faible comme l'illustre la Figure 39(b). La diffusion Raman est 10^7 fois plus faible que la diffusion Rayleigh. Néanmoins, le processus de diffusion Raman est particulièrement bien adapté pour caractériser le diamant.

III.3.1.2 Instrumentation

Au LSPM, nous disposons d'un appareil de type Jobin-Yvon HR800 acquis en 2003 et présenté sur la Figure 40, avec l'ensemble des éléments typiques constituant un équipement de spectroscopie Raman.



(a)

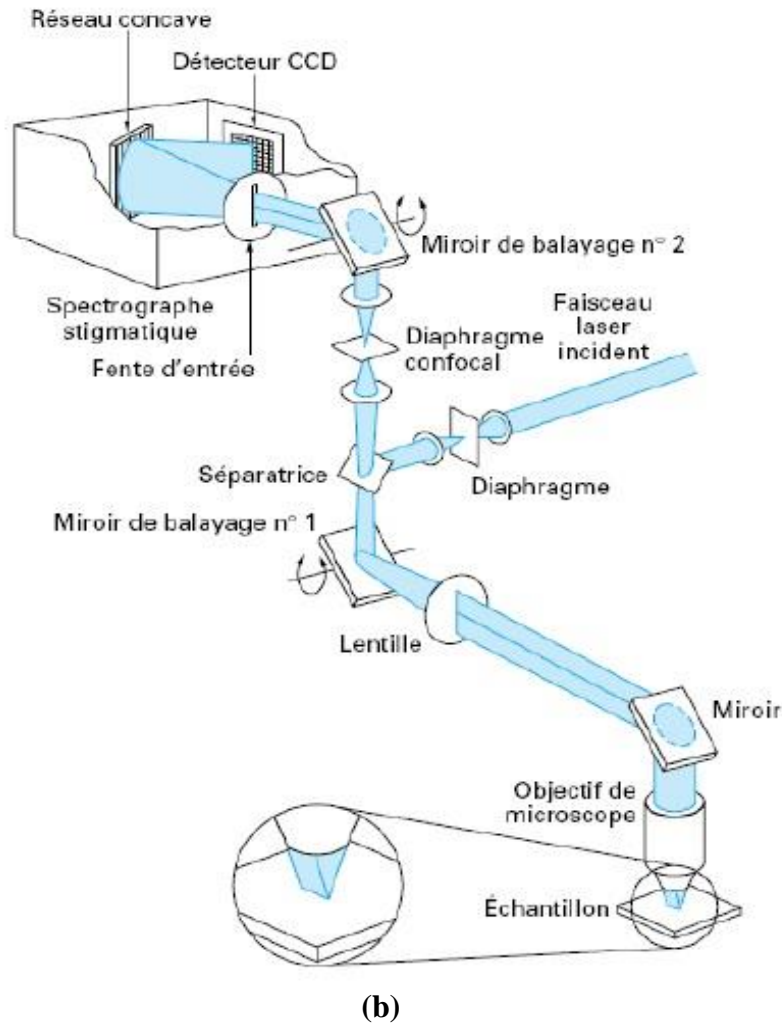


Figure 40 : (a) image de l'appareil Jobin-Yvon HR800 utilisé au LSPM, (b) schéma de fonctionnement d'un spectromètre Raman [261].

L'installation comprend les éléments suivants :

- a. Une source excitatrice qui est généralement un laser à gaz en raison du grand nombre de longueurs d'onde accessibles. Les longueurs d'onde d'excitation pouvant être utilisées sont 632,8 nm grâce à un Laser He/Ne incorporé à l'appareil ou des longueurs d'onde allant du visible (514 et 488 nm) jusqu'à l'UV (363,8 nm) grâce à un Laser à Argon ionisé.
- b. Une platine porte-échantillon motorisée X-Y qui permet le déplacement automatique de l'échantillon pour faire l'imagerie Raman de la surface d'un échantillon. Elle fonctionne à température ambiante et peut être associée à un cryostat à l'azote liquide permettant de faire des mesures à basse température, pour améliorer la sensibilité de détection en spectroscopie de photoluminescence.
- c. D'un microscope optique qui permet de focaliser le Laser à la surface de l'échantillon et de collecter le signal (système de micro-analyse). Le faisceau

collecté après l'excitation du matériau passe au travers d'un filtre optique qui supprime l'émission de Rayleigh. Le spectromètre dispose également d'un système confocal constitué de fentes d'ouverture réglable qui permet d'accroître la discrimination en profondeur. Ainsi, il est par exemple possible de réaliser un filtrage spatial en s'affranchissant de la contribution des régions supérieures ou inférieures lors de l'observation de petites inclusions au sein d'une matrice transparente.

- d. Un dispositif d'analyse spectrale assuré par différents réseaux de diffraction (300, 1800 et 2400 traits) permet de séparer les différentes composantes de la lumière diffusée par l'échantillon.
- e. Un détecteur multicanal photoélectriques CCD (*Charge Coupled Devices*) possédant un faible niveau de bruit et refroidi par effet Pelletier autorise une grande sensibilité et une bonne souplesse d'utilisation.
- f. Un logiciel d'acquisition des données (Labspec 5.0) qui permet d'enregistrer et de traiter les données. Bien souvent lorsque l'acquisition se fait sur une grande gamme spectrale, plusieurs passages sont nécessaires. Les spectres sont alors enregistrés successivement et raccordés.

III.3.1.3 Spectroscopie Raman du diamant

Les spectres Raman sont très riches en informations sur la qualité et la pureté des matériaux. C'est une technique parmi les plus utilisées par les chercheurs pour la caractérisation des films de diamant synthétisés par CVD. Extrêmement sensible, elle est non-destructive et permet d'effectuer des analyses semi-quantitatives sur la quantité de défauts ou d'impuretés incorporées.

Les structures des spectres Raman du diamant présentent des bandes larges et des pics fins. La position (nombre d'onde, en cm^{-1}) d'une structure donnée, est caractéristique de la fréquence de vibration des atomes. Ainsi, il est possible de déterminer le type d'hybridation des atomes constituant le réseau et son ordre cristallin.

- **Pic Raman du diamant**

La principale composante du spectre Raman d'un film ou d'un cristal de diamant CVD est le pic très intense situé à $1332,5 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique d'une structure de carbone non perturbée liée par des liaisons covalentes sp^3 . Pour des films d'excellente qualité, le deuxième voire le troisième ordre de ce pic peut être observé. En outre la largeur à mi-hauteur (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) de ce pic à $1332,5 \text{ cm}^{-1}$ est d'autant plus faible que la qualité du cristal est grande [262]. Des valeurs allant jusqu'à $1,5 \text{ cm}^{-1}$ ont été reportées pour des monocristaux naturels ou CVD de qualité exceptionnelle [263].

Quant aux contraintes mécaniques, elles se caractérisent par un décalage de la raie à $1332,5\text{cm}^{-1}$ vers les nombres d'onde croissants lorsqu'il s'agit d'une contrainte compressive et vers les nombres d'onde décroissants dans le cas d'une contrainte en tension [264, 265]. Des mesures reportées par Bergman et *al.*, (1995) [266] indiquent qu'un décalage du pic Raman de $1,9\text{ cm}^{-1}$ correspond à une contrainte de 1 GPa. D'autre part, ces mêmes contraintes peuvent scinder la raie en deux ou trois composantes distantes entre elles de quelques cm^{-1} [170, 267]. Ces mêmes effets sont observables lorsqu'il s'agit de contraintes externes appliquées [268]. Enfin, le pic Raman peut être décalé vers de plus faibles nombres d'onde lorsque le diamant contient une grande quantité d'isotope C^{13} , lorsqu'il a subi un bombardement ionique ou électronique ou lorsque la température de mesure est augmentée [269].

- **Contributions du bore dans un spectre Raman**

Outre l'information sur la qualité du film, la spectroscopie Raman permet aussi de rendre compte du dopage du diamant par le bore. Lorsque le diamant est dopé, le pic caractéristique du diamant initialement présent à $1332,5\text{ cm}^{-1}$ se décale vers les faibles longueurs d'onde et voit en même temps son intensité diminuer [270]. Ce décalage est également accompagné d'une déformation sur l'un ou l'autre des flancs de cette raie, selon la longueur d'onde d'excitation utilisée. Il s'agit de l'effet Fano [271, 272]. D'autres signatures peuvent être attribuées au bore notamment des bandes situées à 1000 cm^{-1} et 1225 cm^{-1} présentées dans le Tableau 6, ainsi qu'une bande à 500 cm^{-1} qui est généralement observée lorsque le dopage devient très fort ($> 10^{19}\text{cm}^{-3}$). Pour certains auteurs, cette bande est due à une vibration d'une paire d'atomes de bore [273].

Durant cette thèse, les spectres Raman n'ont jamais été utilisés dans le but de déterminer précisément la concentration de bore dans les films mais simplement pour avoir un indicateur du taux de dopage obtenu.

- **Autres pics de diffusion Raman**

Le spectre Raman peut également conduire à l'identification de composés tels que le graphite et à la détection de liaisons C-H. Une liste des principaux pics et bandes observés dans le diamant est présentée dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Principaux pics et bandes observés lors de l'acquisition de spectres Raman de films de diamant [274].

| Position (cm^{-1}) | Largeur à mi-hauteur (cm^{-1}) | Origine |
|-------------------------------|---|---|
| 500 | 214-261 [273] | Observés dans les films polycristallins et monocristallins fortement dopés au bore [271, 273] |
| 1000 | Non reportée | |

| | | |
|--------------|------------------|--|
| 1150 | 30-100 | Trans-polyacétylène |
| 1225 et 1280 | 100-200 et 30-50 | Vibrations B-C observés dans les films fortement dopés au bore |
| 1332,5 | 1,5-40 | Pic Raman du diamant au premier ordre |
| 1350 | 80-400 | Bande D : graphite |
| 1480 | 20-150 | Trans-polyacétylène |
| 1570 | 40-200 | Bande G : graphite |
| 2459 | 500 | Pic Raman du diamant au deuxième ordre |
| 2930 | Non reportée | Vibrations C-H de phases non-diamant |

Deux bandes larges (bande D et bande G) provenant du graphite sont assez souvent observées dans les films poly- ou nanocristallins en raison de la forte quantité de phases carbonées non-diamant qui se trouve dans les joints de grain ou dans le volume d'un cristal comportant des inclusions graphitiques. Deux pics ayant pour origine le trans-polyacétylène peuvent également être observés dans le cas particulier de films de diamant nanocristallin [275].

Enfin, L'observation de certaines luminescences renseigne sur la présence d'impuretés pouvant se trouver incorporées dans le diamant. C'est le cas par exemple des centres vacants d'azote en substitution dans le réseau NV⁰ et NV⁻ à 575 nm et 637 nm, respectivement ou bien encore du centre Si-V situé à 737 nm et de la bande A à 435 nm lié à la présence de dislocations.

III.3.2 La spectrométrie de masse à ions secondaires (SIMS)

Afin de quantifier les concentrations d'impuretés et notamment le bore, nos échantillons ont été caractérisés par spectrométrie de masse à ions secondaire (en anglais SIMS pour *Secondary Ion Mass Spectrometry*). C'est une technique d'analyse physico-chimique de l'extrême surface des matériaux. Elle permet essentiellement de détecter et doser de faibles concentrations d'éléments minoritaires (atomes, molécules neutres, ions...) présents dans un matériau avec une sensibilité qui peut atteindre le ppm, voire le ppb, selon la nature de l'élément et le niveau de vide de la machine. Cette analyse permet de mesurer n'importe quel élément du tableau périodique présent dans une matrice quelconque.

La gamme de concentrations typique mesurable s'étend de 10¹⁶ à 10²² cm⁻³. Elle peut être également utilisée pour déterminer le profil de concentration d'une espèce dans la profondeur ce qui peut être mis à profit pour déterminer l'épaisseur de films minces de quelques dizaines de nanomètres.

III.3.2.1 Principe

Le SIMS repose sur la détection des ions secondaires produits sous l'effet d'un bombardement d'ions primaires incidents comme cela est illustré sur la Figure 41. L'impact d'un ion ou d'un agrégat d'ions possédant une énergie de quelques keV produit l'érosion et l'émission de rayonnements et de particules (faisceau secondaire) de différentes natures et caractéristiques de l'échantillon : photons, électrons secondaires, particules neutres (atomes et molécules), ions secondaires positifs et négatifs. En SIMS, ce sont ces derniers qui sont extraits, analysés et sélectionnés par un spectromètre de masse suivant leur rapport masse sur charge (m/q), et renvoyés dans un dispositif de comptage d'ions.

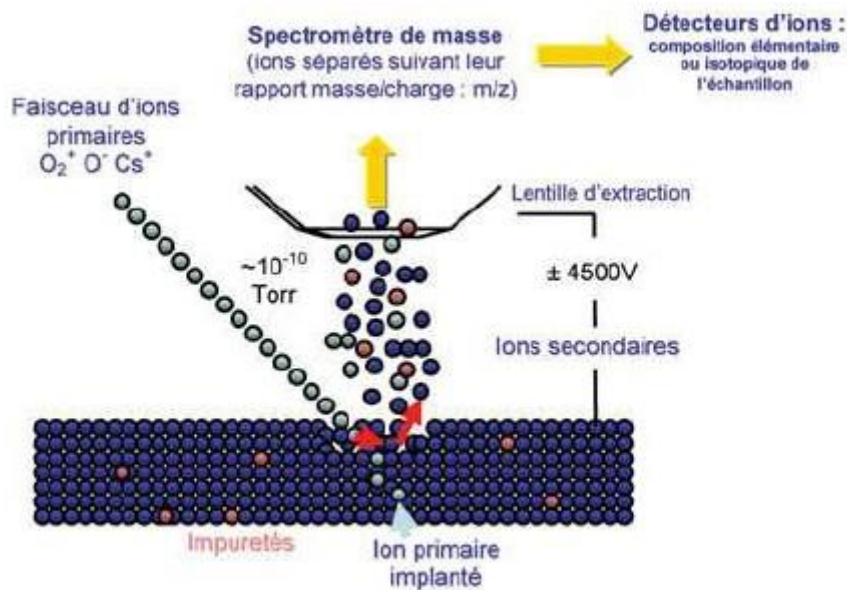


Figure 41 : Schéma de pulvérisation par analyse ionique.

Notons tout de même que cette technique est destructive puisque son principe repose sur l'endommagement de la surface causé par la pulvérisation.

III.3.2.2 Matériel utilisé

Les mesures ont été réalisées sur un analyseur ionique de type CAMECA IMS4f disponible au GEMaC (F. Jomard et M.A. Pinault-Thaury). Le schéma de cet appareil est représenté sur la Figure 42.

Les ions primaires utilisés sont des ions de Césium ou d'Oxygène. Le faisceau d'ions primaires est focalisé en un spot de 100 nm de diamètre pour les ions Cs^+ et 1 μm pour les ions O_2^+ . La taille du cratère formé est déterminée par la zone de balayage du faisceau primaire. Elle est typiquement de l'ordre de 1 à 500 μm de côté. La zone analysée est circulaire et son diamètre prend des valeurs discrètes en fonction de l'optique de transfert. Dans nos expériences, la taille du cratère était de 150x150 μm^2 pour une zone analysée de 33 μm de

diamètre. L'intérêt d'une zone analysée plus petite que la zone pulvérisée est de permettre l'élimination des effets de bords du cratère.

Dans le diamant, la vitesse d'abrasion est dans la gamme 0,2 à 1 $\mu\text{m}/\text{h}$. Nous pouvons donc analyser des couches d'épaisseur très faible de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres (les ions secondaires proviennent au maximum de trois plans atomiques en dessous de la surface) pour une résolution latérale de quelques micromètres.

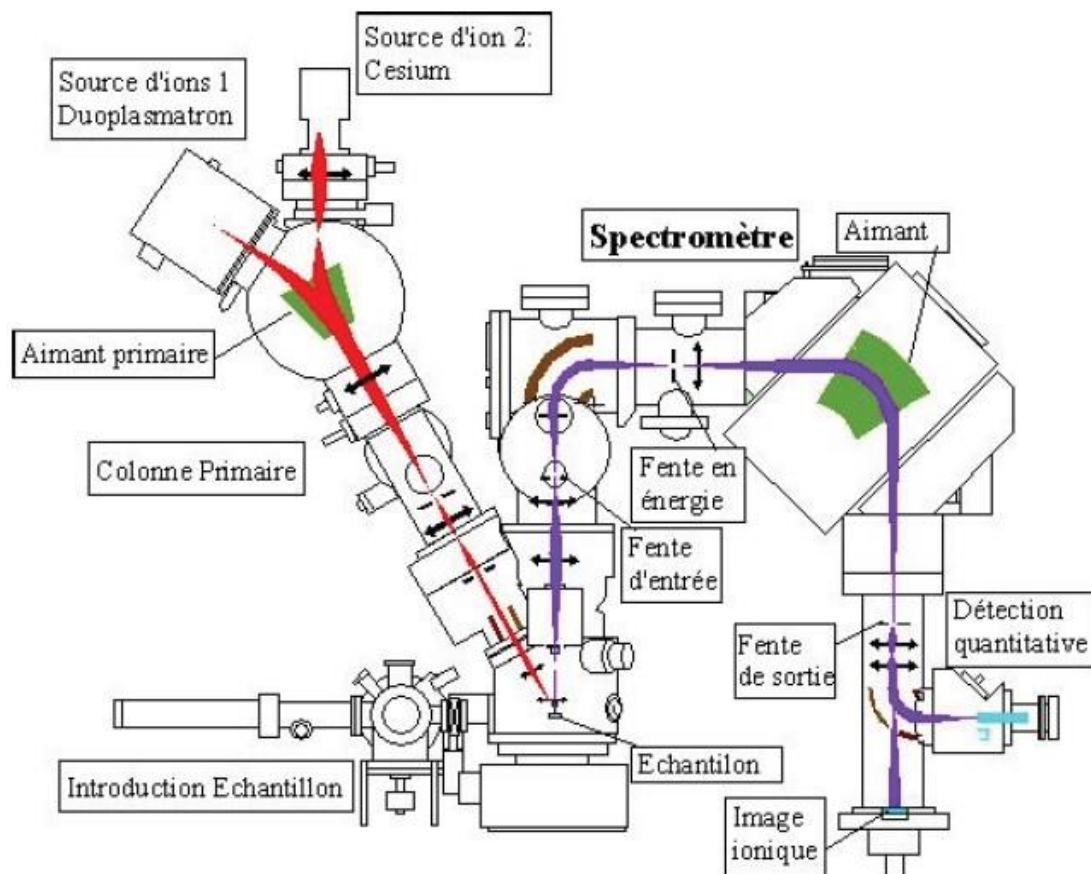


Figure 42 : Schéma de l'analyseur ionique de type CAMECA IMS4f.

Pour nos travaux, la source Cs^+ de 10 keV a été utilisée pour analyser les éléments facilement détectables en ions secondaires négatifs tels que l'hydrogène (H), l'azote (N), le bore (B) ou le phosphore (P) dans le diamant. En effet, le bombardement par des ions Cs^+ exalte l'émission ionique secondaire des éléments électronégatifs (halogènes, phosphore, carbone, oxygène, azote...) [276].

Les ions Cs^+ sont générés par un composé solide : le carbonate de césium. A la sortie de la source, un filtrage magnétique assure la pureté du faisceau. Puis, la colonne qui contient un système de lentilles électrostatiques et défecteurs, focalise, positionne et balaye le faisceau sur l'échantillon. La colonne secondaire assure le tri des ions secondaires extraits de l'échantillon avant leur détection et leur comptage.

Après un tri des ions en énergie (prisme électrostatique), ceux-ci sont filtrés en rapport masse sur charge (m/q) par un secteur magnétique. Dans le secteur magnétique, les ions sont soumis à un champ magnétique B perpendiculaire à leur vecteur de déplacement et prennent une trajectoire circulaire vers le détecteur. En faisant varier la valeur de B , on sélectionne une masse donnée qui sera transmise au détecteur et permettra de quantifier l'espèce correspondante.

III.3.3 Cathodoluminescence

La Cathodoluminescence (CL) est une méthode de caractérisation très utile pour l'étude des couches de diamant monocristallin. En effet, cette technique très sensible permet de juger de la qualité cristalline d'un film de diamant [215, 277] et de quantifier le taux de dopage quelle que soit son orientation cristalline [218, 278, 279]. Elle permet également d'observer la propagation des dislocations au sein des films homoépitaxiés [220]. Cette technique présente de nombreux avantages :

- Il est possible de générer un très grand nombre de porteurs même dans des matériaux à grand gap grâce à l'énergie élevée du faisceau d'électrons par rapport à la photoluminescence ;
- Elle permet de sonder des niveaux électroniques présents dans la bande interdite et ainsi révéler la présence de défauts ou d'impuretés ;
- Elle permet de quantifier les atomes de bore participant réellement au dopage (en position substitutionnelle) contrairement au SIMS qui mesure l'ensemble des atomes de bore ;
- La CL est une technique non destructive ;
- Elle permet de faire de l'imagerie avec une bonne résolution spatiale car elle est associée à un MEB ;
- Elle permet également, dans une certaine mesure, la réalisation de spectres de luminescence résolus en profondeur lorsque l'on module la tension d'accélération du faisceau électronique [280].

III.3.3.1 Principe théorique

La CL consiste à observer les émissions lumineuses produites sous l'action du bombardement électronique du faisceau d'un MEB. L'interaction entre un faisceau électronique de plusieurs milliers d'eV et un matériau semi-conducteur génère en effet des paires électrons-trous dans les bandes de conduction et de valence, créant localement une mise dans un état hors équilibre [281]. Le retour à l'équilibre qui se fait par désexcitation de ces niveaux électroniques excités, peut avoir lieu de différentes manières :

- Des transitions non radiatives (et donc non détectables) pour lesquelles il y a production d'un nombre important de phonons d'énergie $k\omega$ (vibrations du réseau) ce qui entraîne un échauffement local de l'échantillon (Figure 43(a)).

- Des désexcitations radiatives fondamentales (bande à bande) comme cela est présenté sur Figure 43(b).

- Lorsque des niveaux intermédiaires provenant de défauts structuraux ou d'impuretés sont présents dans la bande interdite, la désexcitation peut aussi se faire de manière radiative via ces niveaux donneurs ou accepteurs (Figure 43(c)).

- Des transitions radiatives dites excitoniques. Lorsque les électrons incidents entrent en collision avec les électrons situés dans la bande de valence (BV), ces derniers se trouvent excités dans la bande de conduction (BC). Parmi les paires électron-trou créées, certaines sont susceptibles de voir leur électron et leur trou interagir de façon coulombienne. Cette recombinaison conduit à la formation d'un nouvel état ou niveau appelé « exciton » (Figure 43(d)). Dans ce cas, on parle de recombinaison excitonique intrinsèque (exciton libre, « *Free Exciton* », FE). L'énergie mise en jeu est de quelques meV ($E_x = 80$ meV dans le cas du diamant) et tout se passe comme si l'électron émis depuis la bande de valence se trouvait dans un niveau d'énergie (E_x) très légèrement inférieur à l'énergie de la bande de conduction. Dans un semi-conducteur dopé, une autre recombinaison peut aussi s'effectuer par l'intermédiaire d'états localisés créés dans la bande interdite par l'intermédiaire du dopant. On parle alors de recombinaison excitonique extrinsèque (exciton lié, « *Bound Exciton* », BE). Les excitons ont alors en plus de leur énergie de liaison E_x , une énergie de localisation E_b qui est l'énergie de liaison entre l'impureté et l'exciton libre.

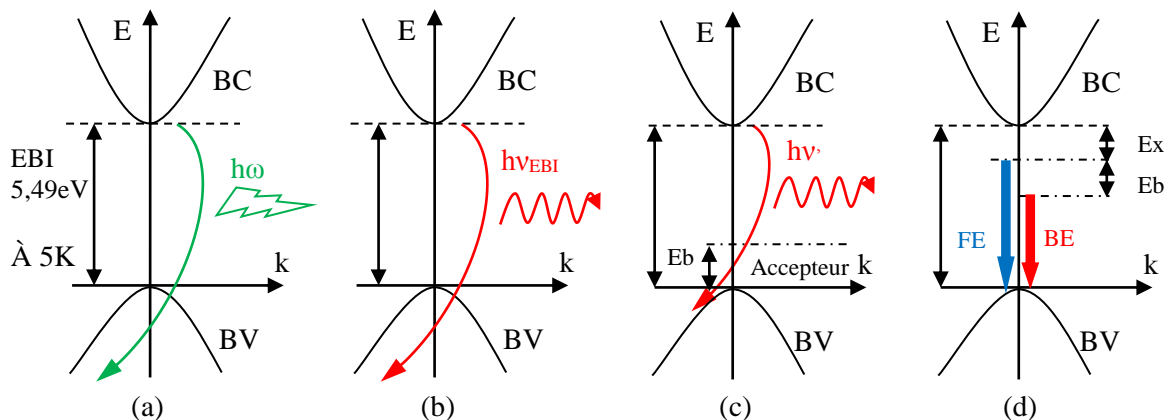


Figure 43 : Schéma de la recombinaison d'un électron de la bande de conduction vers un trou de la bande de Valence au travers d'une structure de bande de semi-conducteurs à bande interdite, (a) transition non radiative par assistance de phonon, (b) transition radiative directe bande à bande, (c) transition radiative via un niveau accepteur localisé, (d) transitions radiatives excitoniques libres et liés.

III.3.3.2 Spectres de cathodoluminescence du diamant

La CL constitue un outil performant, non destructif, et qui permet d'estimer la concentration effective d'accepteur $N_a - N_d$. La détermination de cette grandeur particulière est extrêmement intéressante, lorsque l'application visée est dans le domaine de l'électronique, puisque c'est la

grandeur électrique pertinente pour qualifier le nombre de porteurs pouvant potentiellement participer au transport. Cette grandeur peut également être déterminée par effet Hall mais ce type de mesure nécessite la réalisation de contacts électriques et par conséquent une préparation d'échantillon difficile et coûteuse en temps.

La Figure 44 présente le spectre large de CL obtenu avec une tension d'accélération de 30 kV d'un film de diamant orienté selon l'axe (111), non intentionnellement dopé. Ce spectre présente deux zones d'énergie : une partie basse énergie et une autre haute énergie qui sera présentée plus en détail dans le paragraphe suivant.

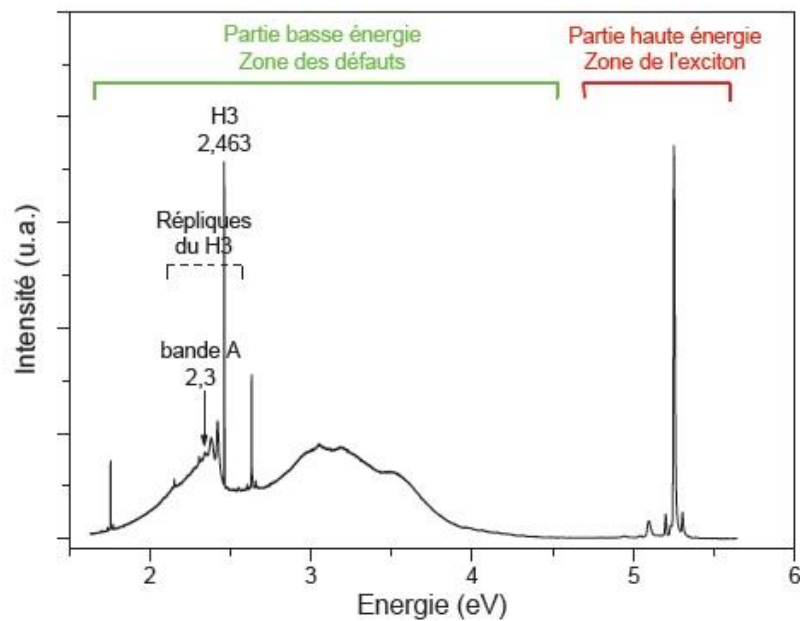


Figure 44 : Spectre de CL à 30kV d'une couche de diamant non intentionnellement dopée bore orientée (111) [282].

La partie basse énergie est la zone des défauts provenant du film homoépitaxié. Plusieurs types de défauts peuvent être observés sur cette plage du spectre, comme la présence des centres NV^0 à 575 nm et Si-V à 737 nm. Les dislocations peuvent également être mise en évidence à travers une bande de luminescence dite bande « A », située entre 2,3 et 3 eV [283].

On peut observer également les défauts provenant du substrat. En effet, en fonction de la tension d'accélération des électrons du faisceau incident, ces derniers pénètrent plus ou moins profondément (voir III.3.3.5). Une composante nette et fine situé à 2,463 eV avec ses répliques, est clairement identifiée et provient du substrat HPHT : il s'agit du défaut H3 qui résulte de l'association de deux atomes d'azote et d'une lacune de carbone. Le pic H3 permet finalement de calibrer les spectres obtenus grâce à la finesse de cette composante. Il est également possible de caractériser seulement la couche synthétisée, en diminuant la tension d'accélération des électrons jusqu'à disparition du pic H3. Il faut néanmoins que le film CVD ait une épaisseur d'au moins quelques microns.

III.3.3.3 Zone proche de l'énergie de bande interdite (UV profond)

Le principe théorique exposé précédemment est très simplificateur car, tout comme d'autres matériaux semi-conducteurs tels que le silicium ou le germanium, le diamant possède une bande interdite dite indirecte. Cela signifie que dans le diagramme de bande qui représente l'énergie E en fonction du moment k de l'électron, le pied de la bande de conduction est décalé par rapport au maximum de la bande de valence selon l'axe des moments (voir Figure 45).

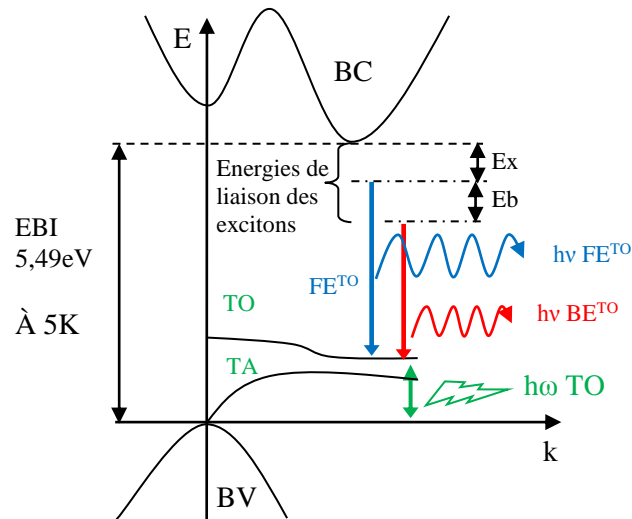


Figure 45 : Schéma des recombinaisons de l'exciton libre (FE) et de l'exciton lié (BE) au travers de la bande interdite indirecte du diamant, assistée par un phonon TO. E_x : énergie de liaison des excitons, E_b : énergie de liaison entre l'impureté et l'exciton libre, $h\omega$: énergie du phonon de conservation du moment.

La probabilité de voir se réaliser la transition directe bande à bande présentée dans le cas (b) de la Figure 43 est donc nulle. Afin de conserver le moment de l'électron, la transition doit se faire via deux étapes différentes : l'émission d'un photon fournit la quasi-totalité de l'énergie tandis que le moment requis est apporté par la production d'un phonon (vibration du réseau). L'énergie de ce phonon (quelques meV) est faible par rapport à celle de l'émission radiative dans le cas du diamant.

La recombinaison de ces excitons libres à travers la bande interdite, génère donc finalement une émission lumineuse d'énergie (E) proche de celle de l'EBI qui est donnée par la formule suivante : $E_{BI} - E_x - h\omega$. Des excitons peuvent également être localisés dans les niveaux donneurs et accepteurs du matériau comme par exemple ceux créés par le bore ou le phosphore dans le diamant. L'énergie du photon est donnée par la formule : $E_{BI} - E_x - E_b - h\omega$. Ces excitons liés peuvent être observés dans la région d'énergie proche de la bande interdite lorsque le matériau est de bonne qualité [284-286].

Il existe par ailleurs divers types de phonons selon la vibration du réseau considérée [281]. Brièvement on distingue les phonons optiques et acoustiques selon l'oscillation mise en jeu.

Enfin, selon la direction de propagation dans le réseau cristallin, les phonons optiques et acoustiques peuvent être « transverses » ou « longitudinaux ».

L'analyse des spectres de CL dans la région proche de l'EBI est donc riche en informations pour déterminer la nature et la quantité des impuretés (le dopage) ainsi que la qualité d'un monocristal de diamant. Ainsi, plus l'intensité lumineuse liée aux excitons dans cette zone est importante, meilleure est la qualité cristalline.

Un spectre de la zone excitonique à haute énergie d'un échantillon de diamant non intentionnellement dopé au bore est présenté sur la Figure 46. Il montre la présence de plusieurs pics dont deux particulièrement intéressants : le FE^{TO} et le BE^{TO} .

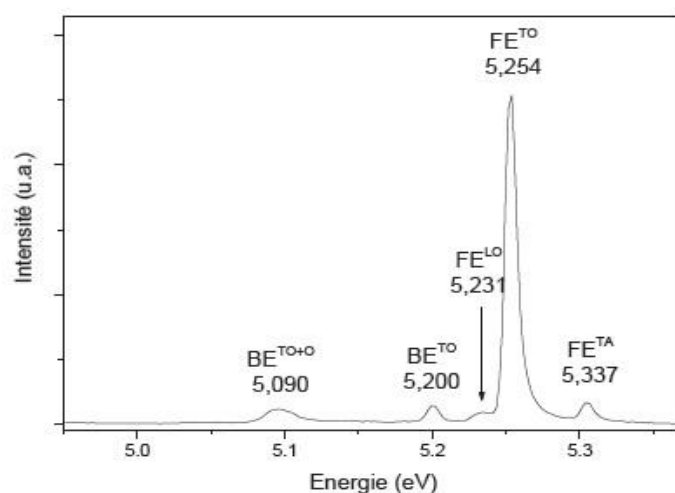


Figure 46 : Spectre de cathodoluminescence de la zone excitonique d'une couche de diamant orientée (111) non intentionnellement dopée au bore, pris avec une tension d'accélération des électrons à 10kV [282].

Grâce à ces deux pics, il a été démontré qu'il était possible d'estimer la quantité de bore dans les couches monocristallines en fonction de leur rapport d'intensité ou de leur position. Quatre gammes de concentrations ont été mises en évidence [215].

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

La Figure 47 présente l'évolution de la position du BE^{TO} en fonction de la concentration de bore dans les films pour les orientations cristallines (100) et (111). Ces 2 orientations semblent suivre la même tendance. Cependant, le faible nombre de points étudiés selon l'axe cristallographique (111) ne permet pas de conclure. Nous allons donc utiliser les résultats obtenus selon l'orientation (100) pour étudier ces différentes zones [215].

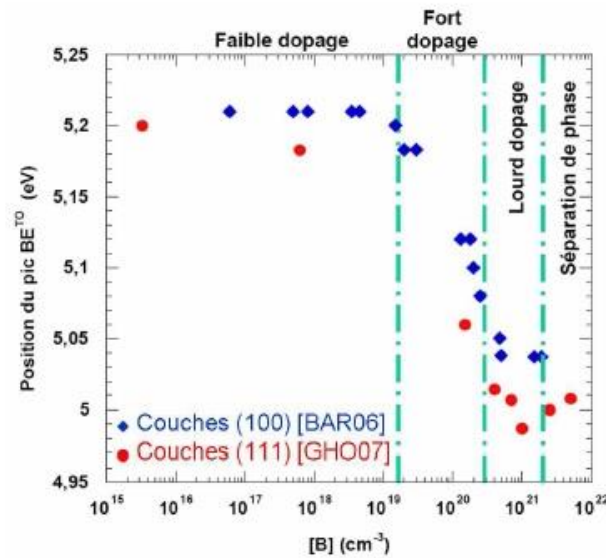


Figure 47 : Comparaison des positions du BE^{TO} dans les couches homoépitaxiées d'orientation (100) et (111) en fonction du dopage au bore [215, 287].

❖ Zone de faible dopage

Pas d'évolution de la position de BE^{TO} en fonction de la concentration de bore dans les couches, cette non évolution étant attribuée au fait qu'à faible dopage, il n'y a pas d'interaction électronique entre les atomes de bore. Le pic BE^{TO} est alors à la position de 5,20 eV. Kawarada *et al.*, (1993) [288] ont démontré que dans cette zone, il existait une relation linéaire entre le rapport des intensités du BE^{TO} et FE^{TO} . Kasu *et al.*, (2004) [284] se sont alors basés sur ce résultat pour définir une équation permettant de déterminer la concentration de bore dans des films homoépitaxiés (100) dans le cas de mesures de cathodoluminescence à 13 K:

$$N_a = 6 \times 10^{16} \frac{I[BE^{TO}]}{I[FE^{TO}]}$$

Avec N_a : la concentration effective des atomes de bore accepteurs dans la couche (cm^{-3}).

La Figure 48 montre la courbe de calibration de $\frac{I[BE^{TO}]}{I[FE^{TO}]}$ reporté par Barjon *et al.*, (2011) [289] en fonction de la concentration de bore déterminée par SIMS sur des monocristaux de diamant dopé au bore. L'étude montre que des concentrations de bore dans la plage 10^{13} - 10^{19} $at.cm^{-3}$ peuvent être mesurées par CL. Au-delà d'une concentration égale à $1,5 \times 10^{19}$ cm^{-3} l'erreur augmente, confirmant ainsi la limite d'utilisation de l'équation de Kasu *et al.*, (2004) [284].

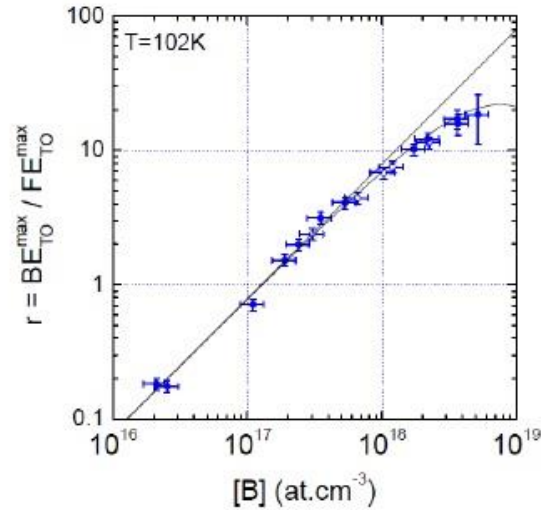


Figure 48 : Courbe de calibration, donnant le rapport de l'intensité des excitons liés (relatifs au bore) par l'intensité des excitons libres en fonction de la concentration de bore [289].

En plus de la mesure du dopage. La largeur à mi-hauteur du pic FE^{TO} peut aussi donner des informations quant à la qualité cristalline des échantillons. Plus cette largeur est faible, plus l'échantillon est de bonne qualité. Par exemple, la largeur à mi-hauteur du pic FE^{TO} pour une couche de diamant (100) est généralement de 5 meV [290], alors que la couche (111) possède une largeur à mi-hauteur d'environ 10 meV [291].

En revanche, lorsque la concentration de bore augmente dans les couches, cette largeur à mi-hauteur augmente aussi de quelques meV indépendamment de la qualité cristalline du matériau.

❖ Zone de fort dopage

Au-delà d'une concentration de $1,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, une interaction électronique entre les atomes de bore modifie les caractéristiques des excitons libres et liés. Néanmoins, le décalage en énergie de l'exciton lié entre 5,20 et 5,03 eV permet alors de déterminer la concentration de bore à travers l'équation rapportée par Baron *et al.*, (2006) [287].

$$E(BE^{TO}) = 5,211 - 0,112 \log \frac{[B]}{1,5 \times 10^{19}}$$

❖ Zone de lourd dopage

La position du BE^{TO} est inchangée, vers 5,03 eV, pour les couches (100) [292], alors qu'elle continue de diminuer pour les couches (111). En revanche, une diminution de l'intensité de ce pic est observée selon les deux orientations.

❖ Zone de séparation de phase

Cette zone n'est observée que dans le cas des échantillons (111) pour lesquels des concentrations supérieures à $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ peuvent être obtenues. Il a été observé dans ces conditions une augmentation de la position en énergie du BE^{TO} .

III.3.3.4 Observations des dislocations dans le diamant par cathodoluminescence

La CL permet également d'observer la propagation des dislocations au sein des couches homoépitaxiées. En effet, grâce aux recombinaisons excitoniques qui se produisent lors de la création de paires électrons/trous induites par l'interaction entre le faisceau électronique incident et le diamant, il y a génération d'une émission lumineuse et une image peut être obtenue en intégrant l'énergie des excitons libres. La présence d'une dislocation conduit à la recombinaison de ces excitons et donc à un contraste dans l'image qui est illustré sur la Figure 49 dans laquelle la propagation des dislocations d'un substrat HPHT à travers deux couches CVD peut être visualisée.

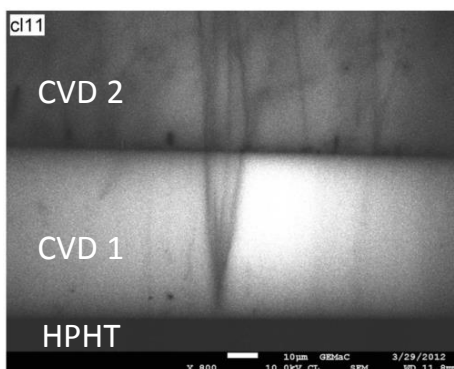


Figure 49 : Images en cathodoluminescence de la propagation des dislocations (lignes sombres) entre couches CVD successives [293].

III.3.3.5 Instrumentation

La cathodoluminescence est associée à un microscope électronique à balayage (MEB) dont le faisceau d'électrons primaires sert de source d'excitation. Le principe d'imagerie repose sur le balayage d'un échantillon par un faisceau d'électrons focalisés ($\sim 10 \text{ nm}$) et sur la détection synchronisée des électrons secondaires (ou rétro-diffusés) qui en résultent. L'interaction électron-matière produit aussi de nombreuses émissions (électrons Auger, photons X, ...) et parmi elles le rayonnement de cathodoluminescence.

Les microscopes utilisés dans ce travail ont été un JEOL840 à filament de tungstène présent sur le site du GEMaC et un ZEISS EVO MA-15 avec filament de LaB_6 au LSPM, couplé à un système cathodoluminescence Horiba-Jobin-Yvon. Leurs caractéristiques sont les suivantes (voir Figure 50) :

- Accélération des électrons : 2 keV à 45 keV

- Cryogénie : 5 K - 300 K
- Courant de faisceau : pA à μ A
- Résolution Images ES : 50 nm

Les photons produits sont collectés par une portion de miroir parabolique percé d'une ouverture permettant de laisser passer les électrons incidents. Le faisceau est collimaté vers la sortie optique du microscope (hublot) dès lors que la zone émettant les photons est au foyer du miroir de collection. Le boîtier à injection achromatique (miroirs métalliques) placé en sortie du système permet de refocaliser le faisceau sur la fente d'entrée du monochromateur. Cette adaptation achromatique permet de s'assurer que les réglages effectués sont valables pour toutes les longueurs d'ondes et offre ainsi la possibilité de comparer quantitativement l'émission de bord de bande aux bandes de défauts.

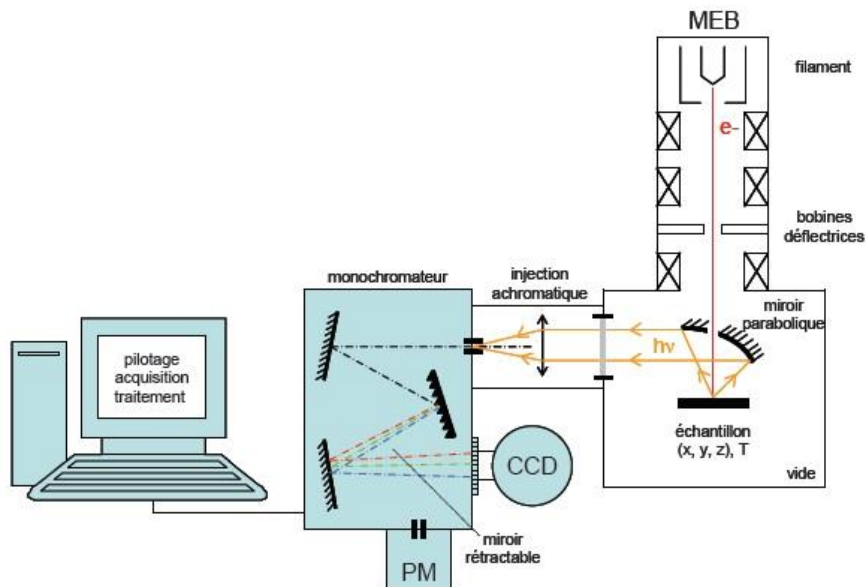


Figure 50 : Schéma indicatif du spectromètre utilisé pour les analyses par CL.

L'analyse spectrale se fait grâce à un monochromateur (TRIA550). Pour séparer les différentes longueurs d'onde de la lumière, on utilise un réseau de diffraction en réflexion. Le niveau de résolution augmente avec le nombre de traits par mm (600 ou 1800) (résolution typique de 0,07 nm avec le réseau 1800 traits/mm et des fentes de 0,075 mm). La résolution spectrale dépend également de l'ouverture de la fente d'entrée. La limite inférieure de la largeur des fentes est de 10 μ m. On couvre au total un domaine spectral allant de 190 nm jusqu'à 1100 nm (limite de la détection de la caméra CCD).

La lumière dispersée par le monochromateur est analysée grâce aux photodétecteurs en silicium de la caméra CCD, utilisée ici comme un ensemble linéaire de 1024 fentes verticales. Chacune de ces colonnes de photodétecteurs (25 μ m x 6.4 mm) permet de mesurer le flux lumineux. La caméra CCD est refroidie à l'azote liquide afin de diminuer le bruit électronique et d'augmenter ainsi le rapport signal sur bruit. L'échantillon est monté sur un support en cuivre qui peut être refroidi jusqu'à -268°C soit 5 K au niveau de l'équipement du GEMaC.

III.4 Mesures de résistivité par la méthode des quatre pointes

Compte tenu de l'application visée durant cette thèse, il est important d'être en mesure d'évaluer les caractéristiques électriques des films de diamant. L'objectif étant la réalisation de substrats de diamant fortement dopés, une grandeur caractéristique et pertinente est leur résistivité. En effet, à partir de cette grandeur, si l'on connaît les dimensions géométriques de la structure à réaliser, il sera alors possible d'en évaluer leur résistance et de s'assurer ainsi qu'elle est bien inférieure et négligeable par rapport à celle du composant actif.

III.4.1 Principe

Le système de mesure est constitué de quatre contacts régulièrement espacés qui viennent prendre appui sur l'échantillon analysé. Un courant I est alors imposé entre les pointes extrêmes et il produit une différence de potentiel V que l'on vient mesurer entre les deux pointes intérieures (Figure 51(a))

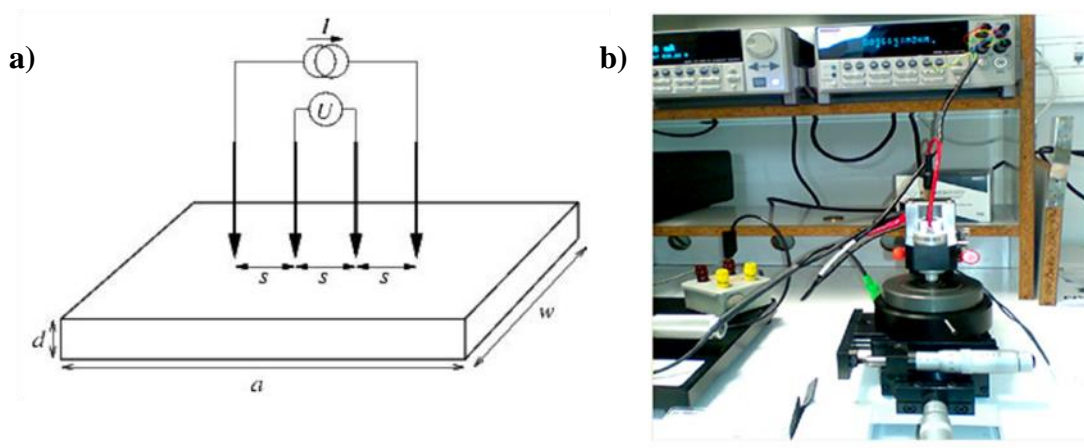


Figure 51 : (a) Schéma illustrant le principe de la mesure de résistivité par un banc quatre pointes et (b) photo de la plateforme de test I-V et C-V.

La résistivité électrique de la couche est alors donnée par l'expression suivante :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V}{I} \cdot d \quad (\Omega \cdot \text{cm})$$

Avec : d : épaisseur du film

ρ : résistivité électrique ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)

V : tension produite

I : courant appliqué

III.4.2 Dispositif expérimental

Les mesures de résistivité des films de diamant dopé au bore ont été réalisées au GEMaC avec un banc quatre pointes de type Keithley 4200 équipé de 5 sondes (commutables en source ou mesure) dont une photographie est présentée dans la Figure 51(b).

Les 4 pointes sont en ligne et espacées de 0,5 mm chacune. Le courant imposé peut être ajusté selon la résistance du matériau caractérisé. A partir de la résistivité mesurée, il est alors possible d'estimer la concentration de bore dans le film, sur la base des résultats reportés dans la littérature [294].

CONCLUSION

Au cours de ma thèse, la croissance de films de diamant monocristallin intrinsèque et dopé au bore a été effectuée dans des réacteurs de type Bell jar dont une description détaillée a été présentée dans la première partie de ce chapitre.

Au cours de ce chapitre, nous avons exposé les différentes étapes de préparation des substrats avant croissance. Enfin, dans le but d'évaluer la qualité des films ainsi produits et leurs taux de dopage, un large éventail de techniques de caractérisation a été utilisé (SIMS, MCBL, Raman et Topographie synchrotron), soit au LSPM soit par le biais de collaborations avec des laboratoires nationaux et internationaux. Les principes fondamentaux et une description complète de ces techniques ont été apportés dans ce chapitre. La plupart de ces techniques sont relativement simples à mettre en œuvre (excepté le SIMS et la CL) et non destructives. Elles font toutefois appel à des notions complexes concernant les défauts dans le diamant et leur structure.

CHAPITRE III : Inflexion de la direction de propagation des dislocations par structuration des substrats d'orientation (100)

INTRODUCTION

Au cours de cette dernière décennie, plusieurs verrous technologiques permettant le développement de composants « tout diamant » ont été levés, en particulier la possibilité de faire croître des films épais fortement dopés au bore sur des monocristaux de diamant d'orientation (111) et d'orientation (100) permettant ainsi le développement de composants verticaux. En dépit d'avancées importantes, les performances des composants réalisés à partir des films de diamant restent néanmoins loin des capacités théoriques du matériau notamment en raison de la densité élevée de dislocations dites « traversantes ». Celles-ci conduisent à une augmentation du courant de fuite dès que le diamètre du composant dépasse quelques centaines de micromètres et réduit le champ de claquage maximal [295].

Le développement de dispositifs électroniques à base de diamant conçus pour fonctionner à haute puissance reste donc fortement entravé par la présence de ces défauts, et plusieurs techniques ont été développées pour tenter d'en diminuer la densité. En particulier, des traitements de surface avant croissance ont permis d'éliminer l'endommagement du polissage mécanique. On peut citer des traitements de gravure *in situ* avant croissance par plasma H₂/O₂ [138], de gravure *ex situ* par plasma ICP-RIE ou de polissage mécano-chimique (CMP) [142]. Ces méthodes limitent voire annihilent la formation de nouvelles dislocations à la reprise d'épitaxie mais néanmoins, les dislocations directement issues du substrat perdurent et se propagent inévitablement dans le sens de la croissance. Ainsi, même si une technique consistant à utiliser un masquage sélectif des défauts réalisé à partir d'un film discontinu de platine a été développée [234], son efficacité reste limitée puisqu'elle ne permet de diminuer la densité de défauts étendus que d'un facteur 4 à 6 conduisant typiquement à des densités relativement élevées de dislocations allant de 10⁴ à 10⁶ cm⁻² (thèse M. Naamoun [293]).

Ainsi, il est absolument primordial de continuer à développer de nouvelles techniques dans le but d'abaisser encore la densité de dislocations dans les films de diamant. Dans ce contexte, il a été montré dans la littérature que pour des désorientations de substrats supérieures à 10°, les dislocations traversantes peuvent être déviées [296, 297]. En partant de ce concept, nous avons développé dans ce travail une nouvelle stratégie reposant sur l'utilisation de substrats en forme de pyramide dont les faces latérales forment un angle d'au moins 20° avec la face supérieure. L'utilisation de tels substrats avait déjà montré son efficacité pour améliorer la morphologie de films de diamant monocristallin intrinsèque pendant la croissance de films épais sur des cristaux d'orientation (100) [166] mais également pour infléchir la direction de propagation des dislocations. Néanmoins, limiter leur émergence à la surface reste un problème entier comme nous le montrerons dans la première partie de ce chapitre.

Dans une seconde partie, nous nous focaliserons plus spécifiquement sur les moyens de contrôle de la direction de propagation des dislocations dans le diamant en utilisant des conditions de croissance optimisées sur des substrats en forme de pyramide. L'effet de la puissance micro-onde/pression sera en particulier discuté et une attention particulière sera accordée à l'évolution de la morphologie des pyramides afin d'élaborer une stratégie pour synthétiser un matériau à faible densité de dislocations. Nous montrerons finalement par des

caractérisations de cathodoluminescence la validité du procédé pour réduire notablement la densité de dislocations.

I. PREPARATION DES SUBSTRATS HPHT EN FORME DE PYRAMIDE

La majeure partie des substrats HPHT utilisés lors de ce travail sont des échantillons de type *Ib*, de dimensions $3 \times 3 \times 1,5 \text{ mm}^3$, dont les 6 faces sont orientées suivant les directions (100) (cf. Figure 52(a)). En partant de ces surfaces, des substrats de forme pyramidale ont été préparés par polissage de telle sorte que leurs faces latérales soient inclinées par rapport à la direction $\langle 100 \rangle$ d'un angle de 20° comme illustré sur les Figure 52(b) et Figure 52(c). Le sommet de la pyramide a une dimension de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$. Les angles et les dimensions des pyramides ont été mesurés par microscopie confocale à balayage laser.

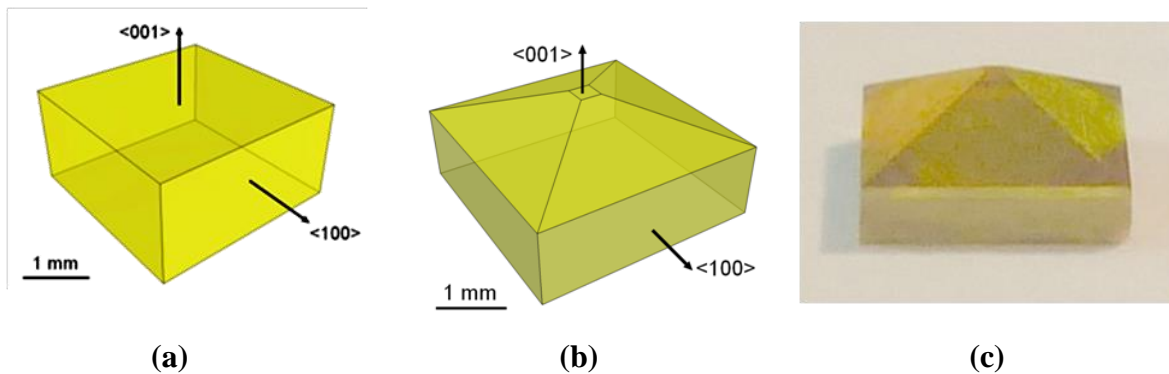


Figure 52 : (a) Schéma du substrat initial avant polissage. (b) Schéma des substrats polis en forme de pyramide avec une désorientation de 20° par rapport à la direction $\langle 100 \rangle$. (c) photographie du substrat réalisé.

II. CROISSANCE DE DIAMANT INTRINSEQUE SUR SUBSTRAT EN FORME DE PYRAMIDE

La première partie de ce travail a été dédiée à l'étude de la croissance de diamant intrinsèque en partant des conditions optimisées utilisant de hautes densités de puissance [144]. Celles-ci comprennent un couple puissance/pression de $3,4\text{kW}/240\text{mbar}$, une température de substrat de 850°C et une concentration en méthane égale à 5%. Dans ces conditions, les vitesses de croissance des différents plans cristallographiques (100), (110), (111) et (113) sont bien connues et permettent de remonter aux paramètres de croissance $\alpha = 1,8$, $\beta = 1,1$ et $\gamma = 4$, paramètres permettant de décrire l'évolution de la forme du substrat au cours de la croissance lorsque celui-ci n'est constitué que de faces (100), (110), (111) et (113) [162, 298].

II.1. Evolution de la forme des cristaux

Afin de suivre l'évolution de la morphologie de la pyramide, trois étapes de croissance successives ont été réalisées conduisant à des films d'épaisseur 90, 270 et $500 \mu\text{m}$. Les

images optiques correspondantes sont présentées sur la Figure 53. Une représentation graphique 3D est également présentée pour avoir une meilleure vue de l'évolution de la forme du cristal.

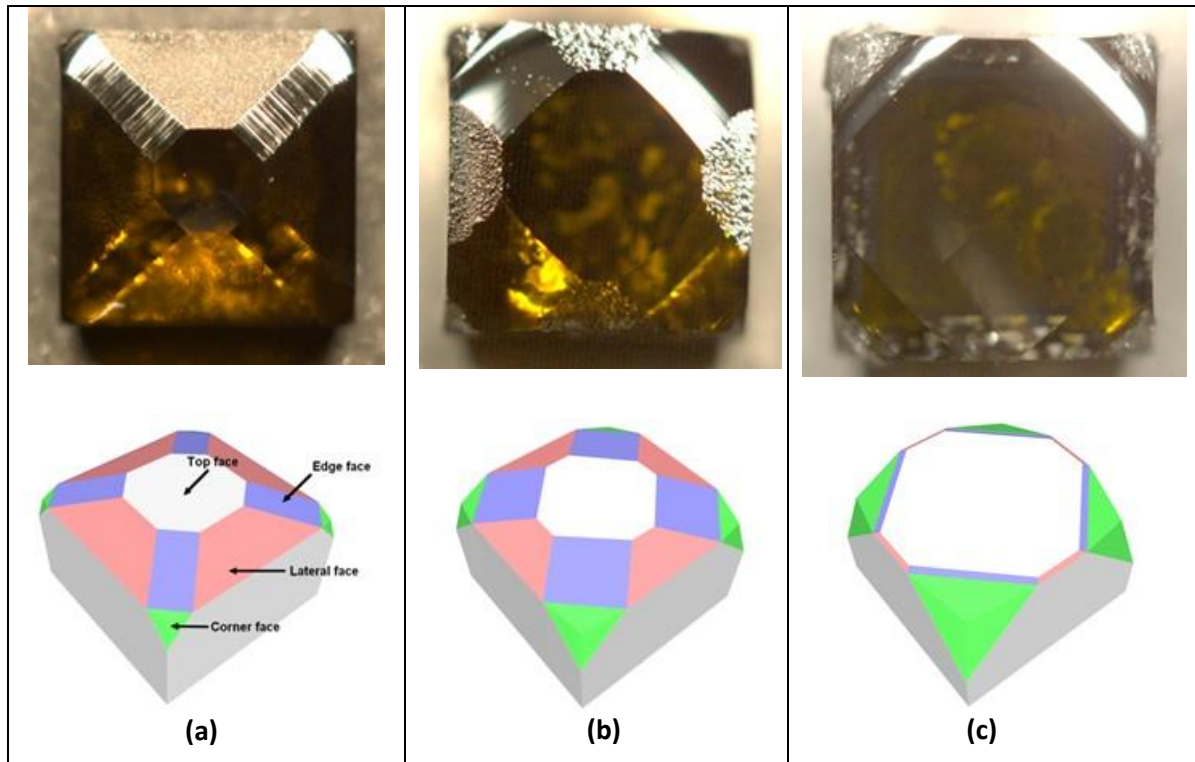


Figure 53 : Images optiques et représentations 3D de l'échantillon orienté (100) obtenu sur un substrat de forme pyramidale après 3 croissances successives. L'épaisseur totale de la couche CVD est de (a) 90 μm , (b) 270 μm et (c) 500 μm .

On observe clairement que les faces latérales initiales (couleur rose sur la représentation 3D), qui présentaient un angle de 20° selon la direction $\langle 100 \rangle$ avec la face supérieure orientée (100) de la pyramide, disparaissent en faveur d'un élargissement de la face supérieure (couleur blanche). On remarque également qu'au cours de la croissance, ces faces deviennent rugueuses montrant une morphologie en «écailles de poisson» (Figure 54(a) et (b)), l'apparition de cette rugosité pouvant expliquer la forte vitesse de croissance de ces faces qui présentent un grand nombre de sites d'incorporation des espèces. De nouvelles faces sont également formées au niveau des arêtes de la pyramide (couleur bleue), ces faces présentant une morphologie relativement lisse même si des stries parallèles sont clairement mises en évidence. Ces faces ne présentent pas une orientation cristalline définie contrairement aux faces de couleur verte présentes dans les coins de l'échantillon et qui sont orientées (113). Les faces de couleur bleue tendent également à disparaître rapidement au fil de la croissance et la forme finale du cristal CVD n'est pas différente de celle obtenue lorsque nous utilisons un substrat de forme cubique. Les faces orientées (113) possédant une vitesse de croissance relativement faible [161] sont toujours présentes au niveau des coins du cristal même après plusieurs centaines de micromètres de dépôt.

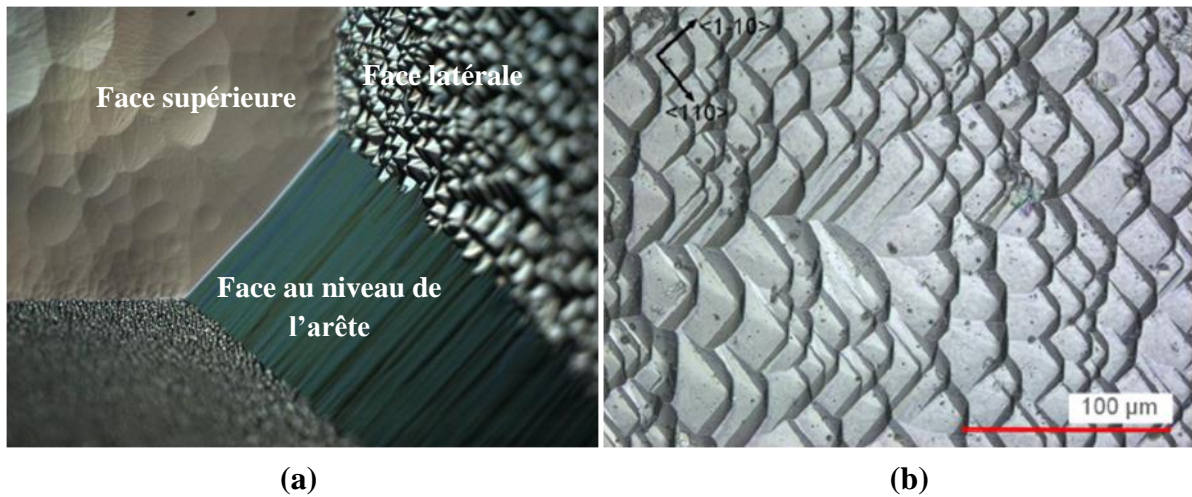


Figure 54 : (a) Images obtenues par microscope optique des différentes faces présentes lors d'une croissance sur substrat pyramidal orienté (100) d'épaisseur $270 \mu\text{m}$, (b) agrandissement par microscopie à balayage laser de la face orientée (110) qui présente une morphologie en écaille de poisson.

Les faces nouvellement créées sont légèrement incurvées en particulier à proximité des coins du cristal. Cette courbure pourrait être liée au gradient de température inhérent à la forme initiale du substrat puisque le centre de la face supérieure de la pyramide se retrouve plus proche du plasma que les quatre faces latérales. Par ailleurs, la vitesse de croissance des faces latérales proche des coins du cristal semble être freinée par la formation de macles et autres défauts dans les coins. Néanmoins, ces macles n'empiètent jamais sur la face supérieure comme c'est le cas lorsque l'on part de cristaux cubiques. On obtient ainsi, après croissance d'un film épais et disparition complète de la pyramide, une très bonne morphologie de surface comme l'atteste le cliché optique présenté sur la Figure 55 après la croissance d'un film de $750 \mu\text{m}$ d'épaisseur sur un substrat pyramidal.

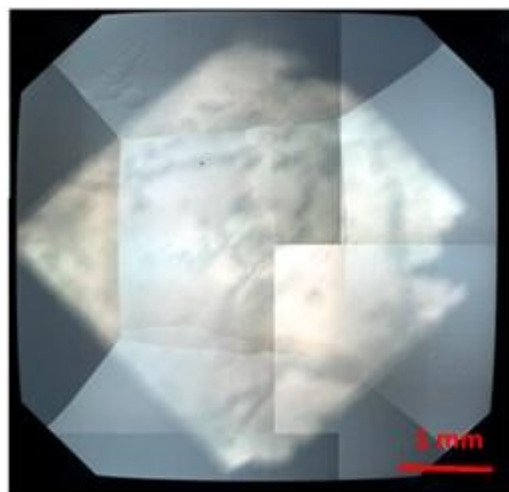


Figure 55 : Photo d'un film CVD de $750 \mu\text{m}$ d'épaisseur réalisé sur un substrat en forme de pyramide orientée (100) .

II.2 Caractérisation d'une pyramide en coupe après croissance et calcul des vitesses de croissance

Une lamelle de 1 mm d'épaisseur a été découpée dans l'échantillon présenté précédemment et sur lequel trois croissances successives ont été réalisées. Cette découpe a été faite par laser le long de la direction (100) et les faces latérales ont ensuite été polies. Le résultat est présenté sur la Figure 56.

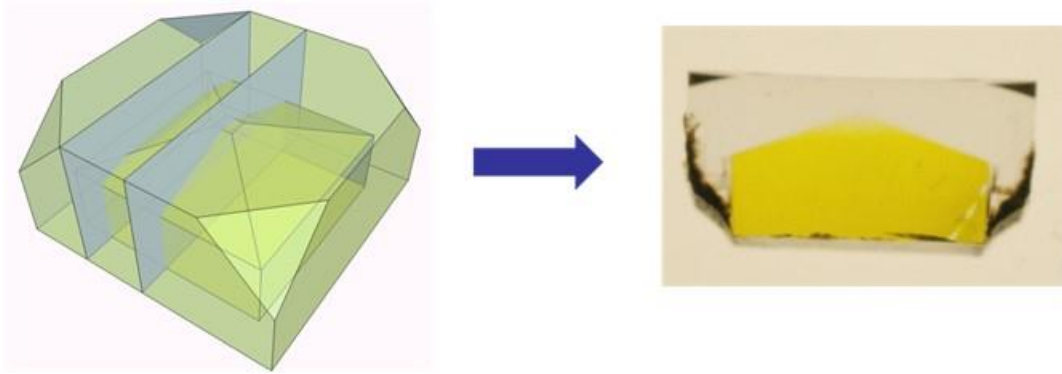


Figure 56 : Schéma de la découpe laser de la couche CVD réalisée sur substrat en forme de pyramide orienté (100) (plans en bleu clair) et à droite, lamelle de 1mm d'épaisseur obtenue après découpe.

Cette lamelle a été ensuite caractérisée par imagerie de photoluminescence sous lumière UV avec une longueur d'onde d'excitation de 225 nm (DiamondView™). Le résultat est présenté sur la Figure 57.

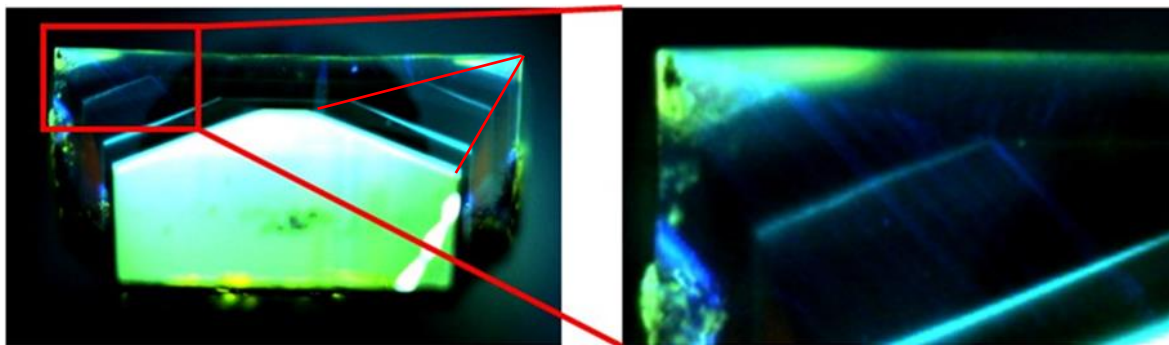


Figure 57 : Image de photoluminescence obtenue par DiamondView de la lamelle découpée par laser sur un substrat en forme de pyramide orientée (100) après 3 croissances successives et grossissement du coin du cristal montrant les lignes bleues relatives aux dislocations.

La présence des lignes bleues parallèles à la surface sur l'image de photoluminescence met clairement en évidence les deux interruptions de croissance. Ces luminescences sont liées à l'incorporation d'impuretés (essentiellement le bore et l'azote) lors de la reprise d'épitaxie [220]. On peut également noter la présence de lignes bleues orientées quasiment perpendiculairement à la surface des faces inclinées de la pyramide et qui correspondent aux

lignes de propagation des dislocations comme on le décrira plus en détail dans le paragraphe suivant.

A partir de cette image, il est alors possible d'évaluer les vitesses de croissance des faces inclinées et supérieure de la pyramide. On constate que les faces inclinées disparaissent rapidement (lignes rouges sur la Figure 57). Selon le schéma de la Figure 58, le déplacement de la face inclinée D_{lat} est donné par :

$$D_{lat} = \sqrt{D_{norm}^2 + D^2} \times \sin(20 + \theta) \quad \text{Équation 1}$$

Avec D , l'élargissement de la face supérieure ; D_{norm} l'épaisseur du film au niveau de la face supérieure ; et θ , l'angle que forment les 2 secteurs de croissance normaux et latéraux. Cet angle est donné par la relation suivante :

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{D_{norm}}{D}\right) \quad \text{Équation 2}$$

Pour l'échantillon considéré, la vitesse de croissance de la face latérale V_{lat} a ainsi été calculée et est égale à $32,5 \mu\text{m/h}$. La vitesse de croissance de la face supérieure étant égale à $13,5 \mu\text{m/h}$, l'épaisseur minimale requise pour que les faces inclinées disparaissent, c'est-à-dire pour que la face supérieure atteigne les bords du cristal, doit être égale à $490 \mu\text{m}$ ce qui est en bon accord avec l'image présentée dans la Figure 53(c). Notons enfin que pour les conditions de croissance utilisées, l'angle θ vaut 10° .

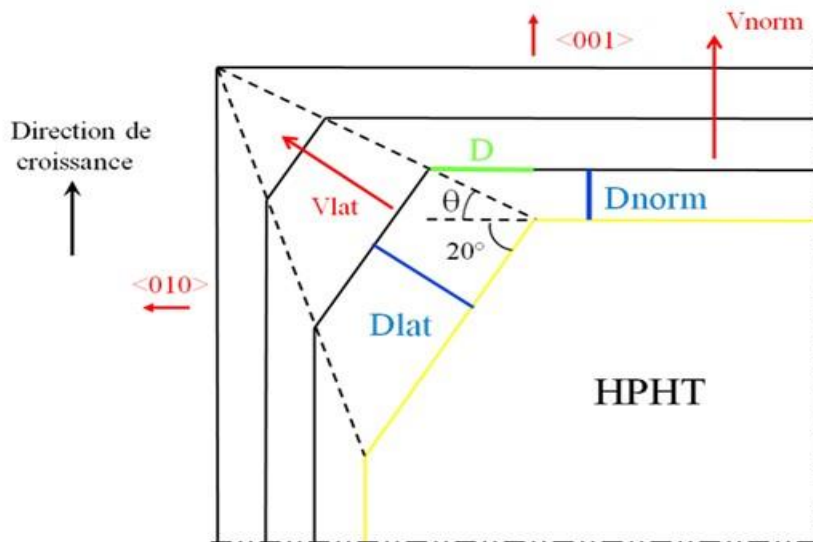


Figure 58 : Vue transverse représentant l'évolution de la forme pyramidale pendant la croissance et illustrant la disparition de la face latérale inclinée à mesure que le film s'épaissit.

II.3 Impact de la désorientation sur la direction de propagation des dislocations

A partir du grossissement des images de photoluminescence présenté dans la Figure 57, il est possible de mettre en évidence la présence de lignes de luminescence bleue inclinées qui

correspondent aux dislocations [299, 300], montrant ainsi que la présence des faces latérales inclinées de 20° permet de modifier la direction de propagation des dislocations.

Pour compléter ces observations, une technique beaucoup plus efficace pour visualiser la présence de dislocations et leur direction de propagation dans le diamant, la topographie des rayons X, a été mise en œuvre. Elle consiste à traverser l'ensemble du cristal par un rayonnement X très puissant et à imprimer l'image sur un détecteur ou un papier photosensible rendant ainsi les dislocations contenues dans le matériau visibles comme cela a été décrit dans le chapitre 2. Cette méthode nécessitant un appareillage complexe [256], les caractérisations ont été réalisées avec un rayonnement synchrotron dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Dr Kasu de l'université de Saga. Une des images ainsi obtenue est présentée sur la Figure 59 et montre clairement que la majorité des dislocations sont issues de celles présentes initialement dans le substrat. Par ailleurs, elle confirme que l'utilisation d'un substrat de forme pyramidale permet de dévier la direction de propagation des dislocations. Elles se propagent alors selon une direction cristalline (110) puisqu'elles forment un angle de 45° par rapport à la face supérieure, ce qui est en accord avec les résultats reportés par Davies *et al.*, (2011) [301].

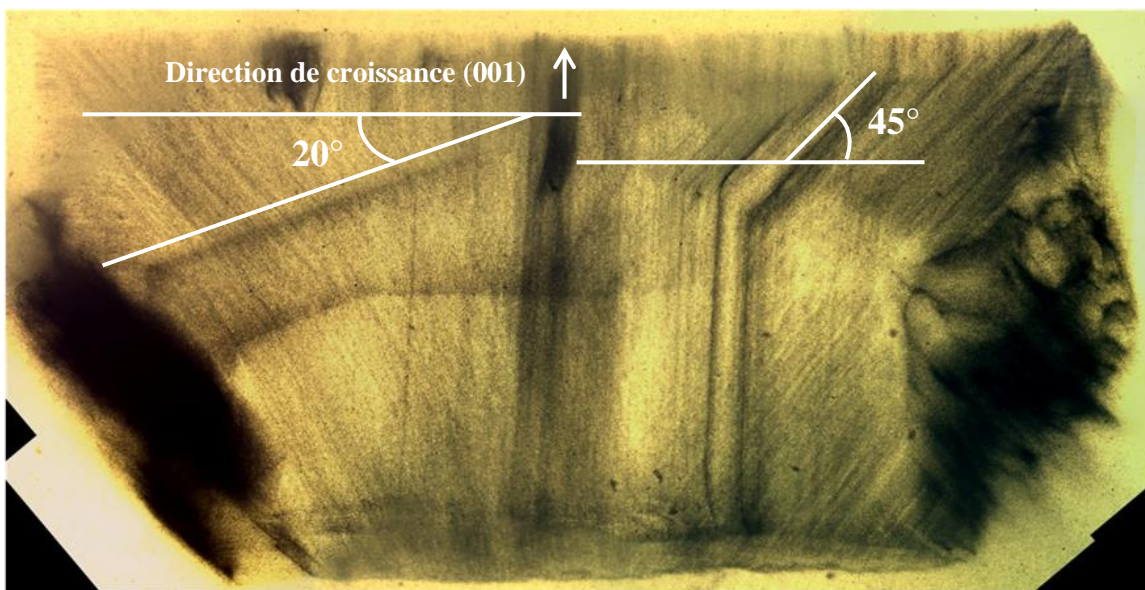


Figure 59 : Image par topographie aux rayons X de la lame complète obtenus après découpe laser le long de la direction (100) dans la section transverse de la couche CVD réalisée sur substrat en forme de pyramide orientée (100).

Ces observations ont été confirmées par des caractérisations par cathodoluminescence, réalisées en collaboration avec le GEMaC (cf. Figure 60). Les dislocations se propagent selon une direction cristalline (110) (cf. Figure 60(b)) mais néanmoins, cette technique de caractérisation met en évidence que cette modification n'est que temporaire. En effet, lorsque la face supérieure de la pyramide s'élargit et vient intercepter la ligne de dislocation inclinée qui se propage, la dislocation reprend alors une direction de propagation perpendiculaire à la

surface supérieure (cf. flèche bleue sur la Figure 60(a)) annulant ainsi l'effet bénéfique de la forte désorientation du substrat sur la déviation des dislocations.

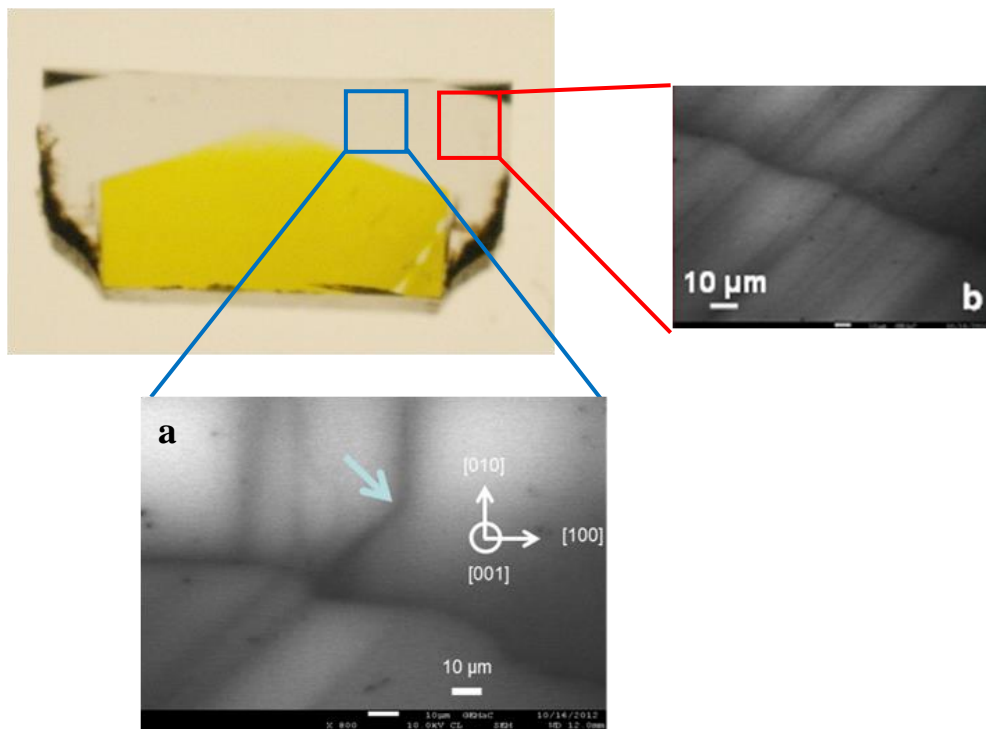


Figure 60 : (a) Image CL du changement de direction de propagation des dislocations lorsqu'elles rencontrent le front de croissance et (b) image par cathodoluminescence du bord de l'échantillon montrant les lignes de dislocations (en noire) infléchies vers la direction (110) qui traversent une interface CVD-CVD.

De manière à confirmer l'émergence des dislocations à la surface du film CVD, un échantillon de 750 μm d'épaisseur a été réalisé en une seule étape dans le but de limiter au maximum la formation de défauts liés aux reprises d'épitaxie. A l'issue de la croissance, un plasma de révélation des dislocations par gravure H_2/O_2 [302] a été réalisé de manière à pouvoir en estimer la densité puis, le film CVD a été séparé du substrat pour obtenir une couche autosupportée qui a pu être caractérisée par imagerie de photoluminescence et biréfringence.

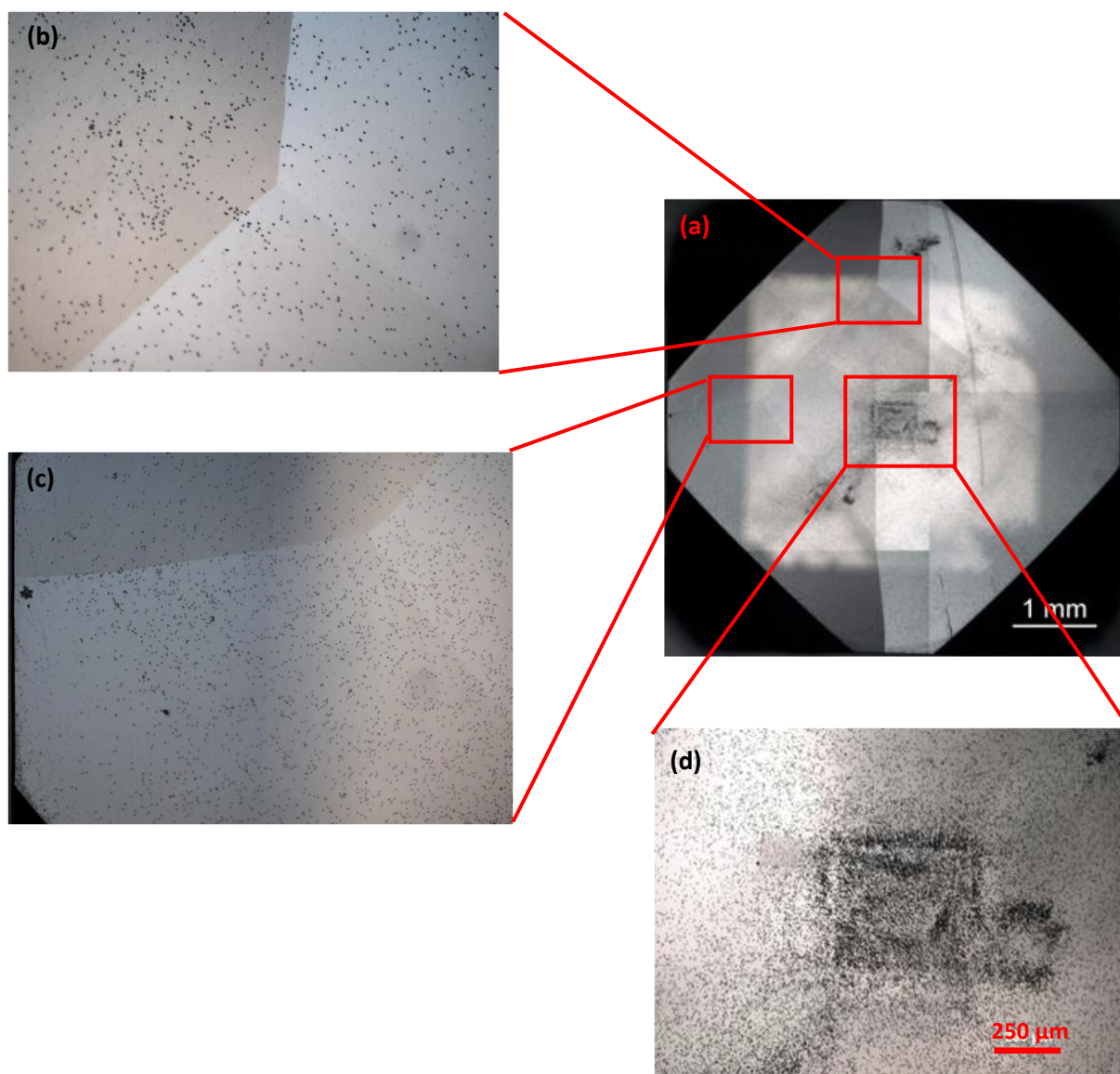


Figure 61 : (a) Images par microscopie à balayage laser du film CVD de 750 μm d'épaisseur après un plasma H_2/O_2 qui révèle les figures de gravure. Une densité de figures de gravure importante est observée au centre de la surface (d), tandis qu'elle est faible loin du centre (b,c).

La morphologie de surface du film après plasma de gravure est présentée sur la Figure 61. La partie centrale présente une très forte densité de dislocations. Cette zone correspond aux dislocations qui se sont propagées à partir du sommet de la pyramide, perpendiculairement à la surface (Figure 61(d)). Une forte contrainte est également induite comme le confirme la caractérisation par biréfringence du film autosupporté présentée sur la Figure 62(c). Le reste de l'échantillon présente une densité de figure de gravure plus réduite qui reste tout de même élevée puisqu'elle est de l'ordre de 10^5 cm^{-2} montrant ainsi que, même si elles sont déviées, les dislocations finissent par émerger à la surface du cristal lorsque la face supérieure de la pyramide s'élargit et vient intercepter la ligne de dislocation inclinée. Néanmoins, le film autosupporté obtenu est parfaitement transparent comme le montre la Figure 62(a) et aucune

luminescence rouge relative à la présence de centres liés à l'azote n'est identifiée (Figure 62(b)).

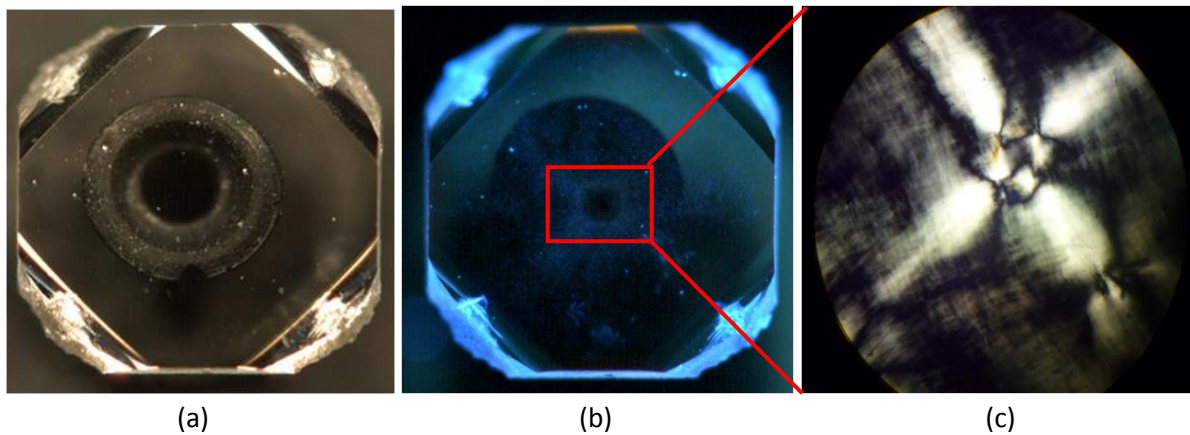


Figure 62 : (a) Images par DiamondView de la couche CVD autosupportée provenant d'un substrat de forme pyramidale orientée (100) avec une désorientation de 20° (la figure circulaire au centre correspond au porte-substrat du DiamondView), (b) image en fluorescence de la couche CVD autosupportée montrant la présence du carré au centre (c) ; image agrandie du centre du cristal obtenue par biréfringence.

A travers cette étude, on comprend donc que si l'on souhaite conserver l'inclinaison des dislocations tout au long de la croissance, il est impératif de contrôler la vitesse d'élargissement de la face supérieure. En se référant à nouveau au schéma présenté sur la Figure 58, on peut remarquer que cette vitesse est liée à l'angle θ . Dans les conditions de croissance utilisées pour le dernier échantillon présenté, un angle $\theta = 10^\circ$ a été calculé ce qui correspond à un élargissement très rapide de la pyramide. Une simple construction géométrique comme celle montrée sur la Figure 63 permet de mieux prédire la rencontre entre le front de croissance élargi et les lignes de dislocations.

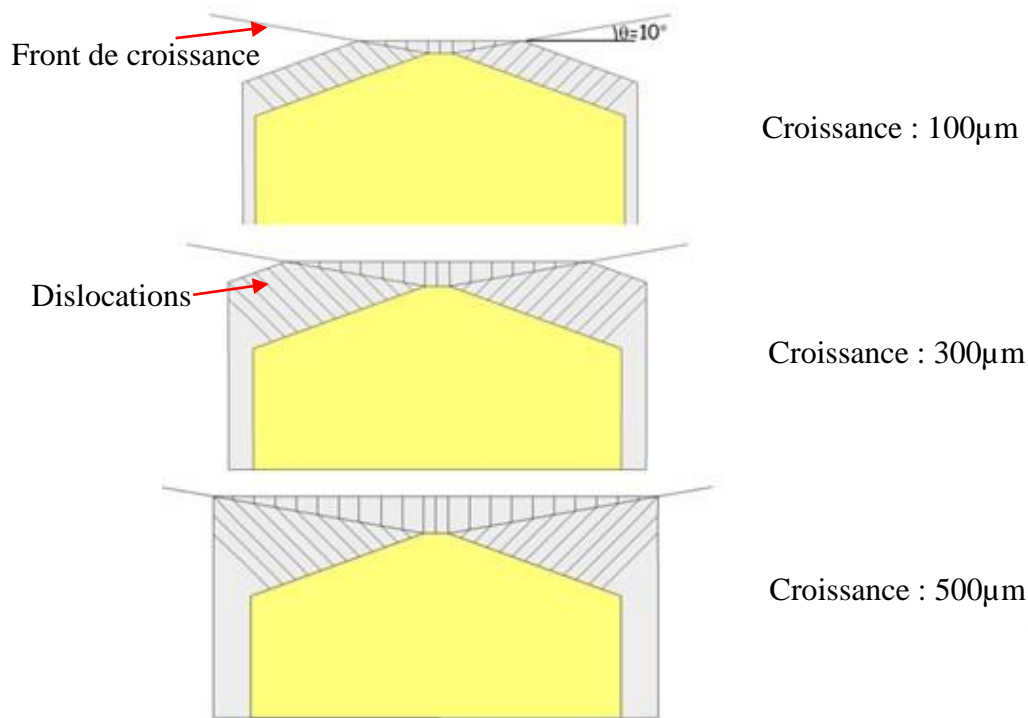


Figure 63 : Construction géométrique permettant de visualiser l'évolution de la morphologie du cristal de diamant pour un angle θ de 10° à différentes épaisseurs. Les dislocations croisent rapidement le front de croissance et se propagent à nouveau vers la face supérieure.

Ainsi, sur cette figure on constate que le bénéfice de l'utilisation d'un substrat de forme pyramidale disparaît très vite puisque les lignes de dislocations rencontrent très rapidement le front de croissance qui s'élargit. Au contraire, s'il était possible de parvenir à un angle θ supérieur ou égal à l'angle d'inclinaison des dislocations (45°), celles-ci ne rencontreraient jamais le front de croissance et pourraient être confinées dans un secteur latéral. Cette stratégie est illustrée sur la Figure 64.

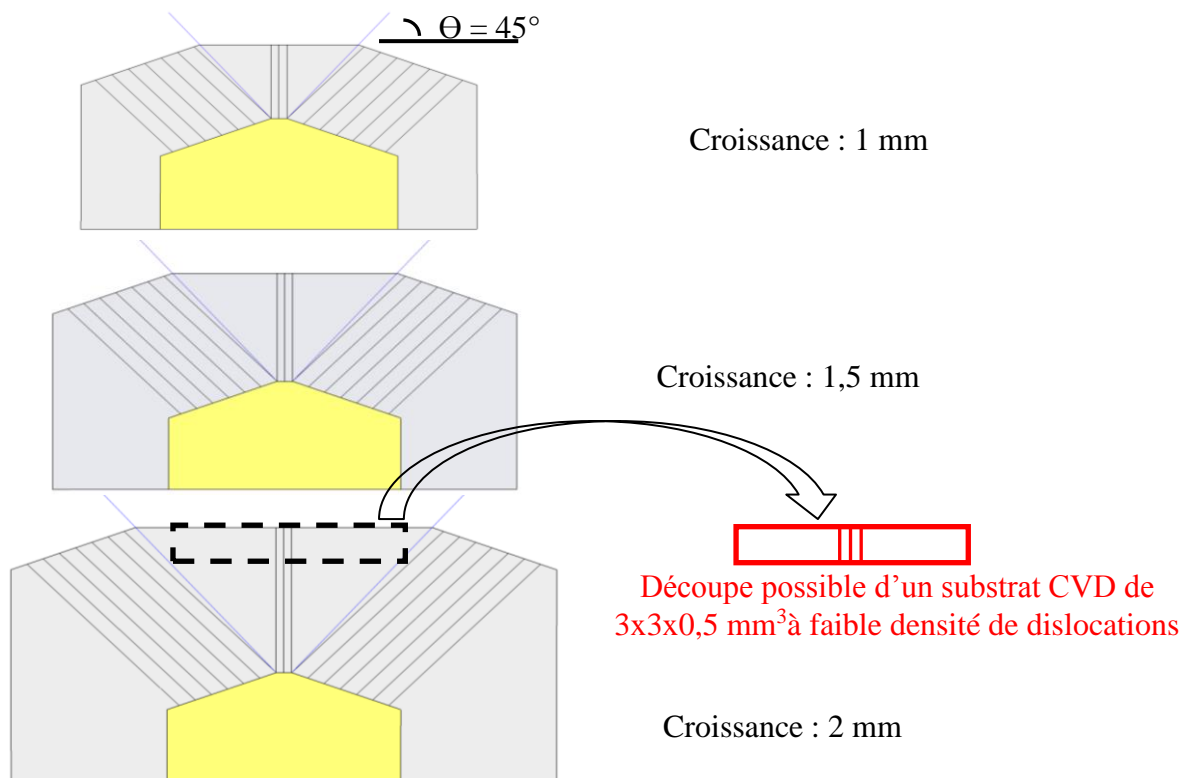


Figure 64 : Construction géométrique permettant de visualiser l'évolution de la morphologie du cristal de diamant pour un angle θ de 45° à différentes épaisseurs. Les dislocations ne rencontrent jamais le front de croissance et elles restent inclinées selon l'orientation (110).

Dans ces conditions, la croissance de 2 mm de diamant permettrait d'obtenir, par découpe laser, un film CVD à faible densité de dislocations. On notera toutefois que plus l'angle est élevé au-delà de 45° , plus la forme pyramidale mettra longtemps à disparaître. L'obtention d'une plaque de diamant large nécessitera des durées de croissance d'autant plus longues. Nous nous sommes donc attachés dans la suite de ce travail à déterminer s'il était possible, en modifiant les conditions de croissance, de contrôler et d'obtenir une valeur de θ la plus proche possible de 45° par valeur supérieure.

III. OPTIMISATION DES CONDITIONS DE CROISSANCE POUR LE CONTROLE DE LA DIRECTION DE PROPAGATION DES DISLOCATIONS

L'angle θ étant directement relié aux vitesses de croissance de la face supérieure et des faces inclinées de la pyramide, les paramètres retenus pour en modifier la valeur ont été la densité de puissance micro-onde injectée, l'introduction d'azote dans la phase gazeuse, impureté bien connue pour fortement modifier les vitesses de croissance [303] et l'introduction de bore dans la phase gazeuse. Une augmentation de la température du substrat n'a pas été retenue comme paramètre car elle conduit bien souvent à la formation de macles et de défauts non-épitaxiés [145, 304]. En plus de la densité de puissance initialement utilisée pour la croissance de

diamant présentée précédemment (3,4kW/240mbar), deux densités de puissance ont été choisies avec introduction de différentes concentrations d'azote ou de bore dans la phase gazeuse. Cela nous a ainsi conduits à 7 conditions de croissance, résumées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Résumé des conditions de croissance utilisées pour modifier et contrôler θ . La concentration de CH_4 était de 5% et le flux total de gaz de 200 sccm.

| | Puissance/Pression | | Azote (N/H)gaz | | | Diborane (B/C)gaz | |
|-------------|--------------------|-------------|------------------|--------|------|-------------------|---------|
| | 2,4kW/140mbar | 3kW/200mbar | Non intentionnel | 2,5ppm | 5ppm | 300ppm | 1200ppm |
| Condition 1 | | X | X | | | | |
| Condition 2 | | X | | | X | | |
| Condition 3 | X | | X | | | | |
| Condition 4 | X | | | X | | | |
| Condition 5 | X | | | | X | | |
| Condition 6 | X | | | | | X | |
| Condition 7 | X | | | | | | X |

De manière à limiter le plus possible les dérives potentielles des paramètres de croissance, en particulier la température du substrat qui reste difficile à maîtriser de manière parfaite sur de longs temps de dépôt, les durées de croissance ont été limitées à 24 h. A l'issue de chacune de ces croissances, les valeurs de θ ont été déterminées et elles sont reportées sur la Figure 65.

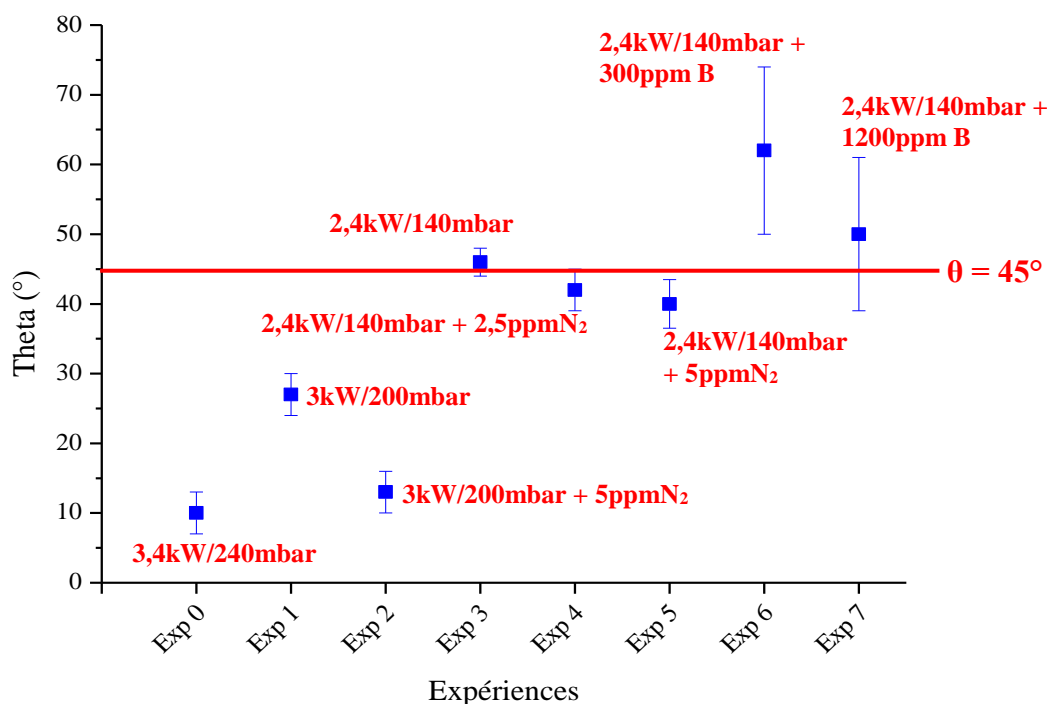


Figure 65 : Evolution de l'angle θ en fonction des 8 conditions de croissance définies précédemment.

Il ressort de cette étude que l'un des paramètres clé pour moduler la valeur de θ est le couple puissance micro-onde -pression. Plus celui-ci est élevé, plus le rapport entre la vitesse de croissance selon la direction (100) et selon la direction des faces inclinées diminue conduisant ainsi à une diminution de la valeur de θ .

Une explication possible pour cet effet est la suivante : à forte densité de puissance les espèces précurseurs (hydrogène atomique et radicaux méthyles) sont produites en plus grande quantité et dans la mesure où les surfaces inclinées présentent une plus grande quantité de sites actifs disponibles pour leur incorporation (du fait d'une plus grande densité de marches) elles voient leur vitesse augmenter plus rapidement que les faces (100) exactes. Ainsi, seules les conditions de croissance utilisant un couple de puissance micro-onde – pression plus faible (2,4 kW/140 mbar) ont permis d'obtenir des valeurs de θ proche de 45° .

On peut également remarquer sur Figure 65 que l'adjonction de plus de bore dans la phase gazeuse ne modifie pas fondamentalement la valeur de θ , néanmoins sa présence permet de maintenir l'angle θ supérieur à 45° quelque soit la densité de puissance utilisée. L'utilisation des conditions 6 et 7 n'a pas été retenue car les vitesses de croissance sont faibles (l'élargissement de la face supérieure est insuffisant) (cf. Figure 66) et le procédé est difficile à contrôler lors des croissances longues.

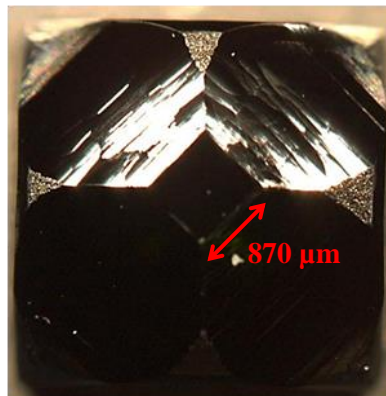


Figure 66 : Image optique d'une couche de diamant dopée au bore (B/C)_{gaz}= 300 ppm après 250 heures de croissance, épaisseur 515 µm.

L'ajout d'azote quant à lui diminue systématiquement la valeur de θ pour les deux densités de puissance utilisées et cette diminution est d'autant plus grande que la quantité d'azote ajoutée dans la phase gazeuse est élevée. A l'heure actuelle, il nous est difficile d'expliquer clairement cette tendance mais à la vue de ces résultats, seule la condition faible densité de puissance sans ajout d'azote a pu être retenue par la suite pour l'épaissement des films.

III.1 Croissance d'un film épais et impact sur l'évolution de l'angle θ .

La croissance d'un film épais de diamant a alors été réalisée sur un substrat en forme de pyramide (désorientation de 20°) à partir de la condition de croissance définie précédemment. L'objectif principal étant la validation de cette stratégie de croissance, la durée de croissance a

été volontairement limitée à 170 heures. Une photographie optique de cet échantillon est présentée dans la Figure 67.

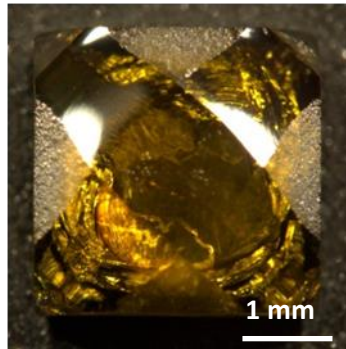


Figure 67 : Photographie de l'échantillon réalisé à 2,4kW/140mbar pendant 170 heures de croissance.

La couche présente une morphologie très lisse sans aucun défaut avec une surface supérieure égale à 1,6 mm de côté pour une épaisseur déposée de 350 μm . En prenant en compte ces dimensions, il apparaît que l'angle θ est beaucoup plus faible que celui escompté puisqu'il n'est ici que de 15°. Dans le but d'évaluer la densité et la distribution des dislocations, un plasma H_2/O_2 de révélation des défauts étendus a été réalisé et la morphologie de surface observée (Figure 68).

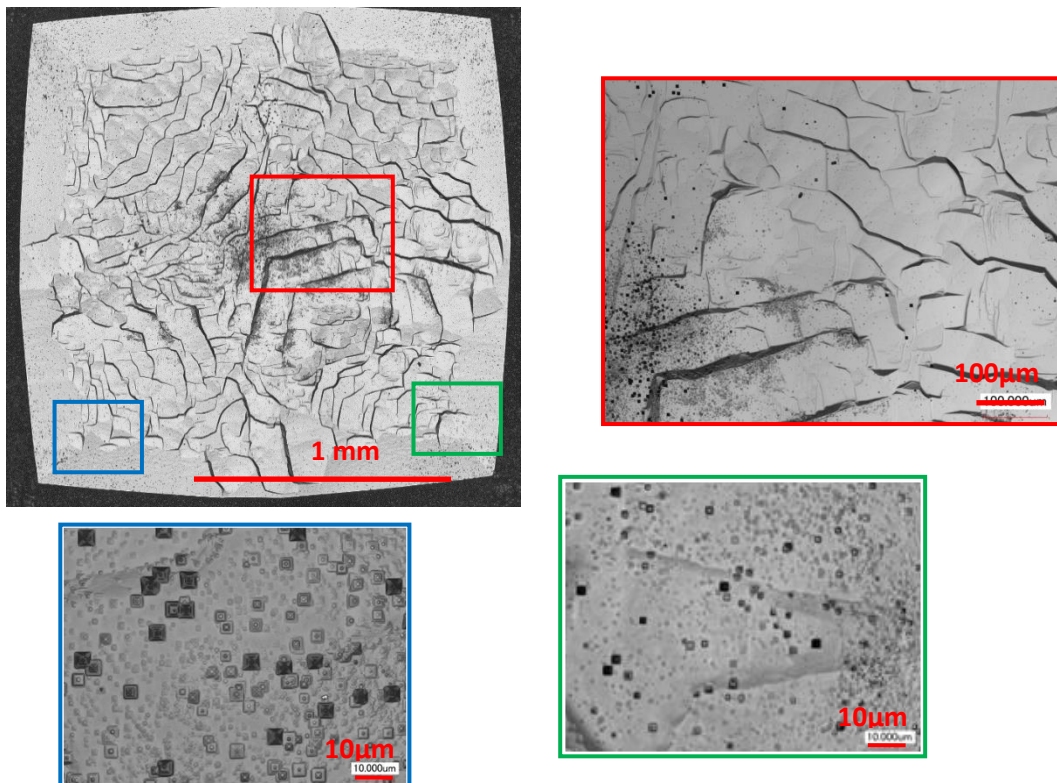


Figure 68 : Image par microscope confocal à balayage laser de la face supérieure ainsi que l'agrandissement de différentes zones permettant d'estimer la densité de figures de gravure.

Comme précédemment, une forte densité de dislocations est présente au centre de l'échantillon et l'on peut noter qu'il y a également des dislocations sur les bords de la face supérieure, confirmant ainsi que l'angle θ n'est pas suffisant pour que les dislocations se propageant le long de la direction (110) ne viennent intercepter la face supérieure. Cette expérience met ainsi en avant la difficulté à maîtriser des conditions de croissance qui permettent de maintenir l'angle θ constant sur des longs temps de dépôt. L'un des paramètres difficiles à maîtriser est la position du sommet de l'échantillon par rapport au plasma. En effet, au fur et à mesure que le film CVD s'épaissit, la face supérieure pénètre de plus en plus dans le plasma ce qui peut avoir des répercussions sur la croissance et en particulier sur les vitesses de croissance des différentes faces. C'est ce qui a motivé par la suite, une étude de l'évolution de l'angle θ en fonction du positionnement de l'échantillon par rapport au plasma.

IV. EFFET DE LA POSITION DU SUBSTRAT PAR RAPPORT AU PLASMA SUR L'ANGLE θ

Dans cette étude, nous nous sommes placés dans des conditions de croissance plus favorables à l'obtention d'un angle θ supérieur à 45° en travaillant à plus faible densité de puissance micro-onde. Ainsi, les différents essais ont été menés avec le couple de puissance-pression 2,2 kW/120 mbar. Deux positions d'échantillon différentes par rapport au plasma ont été définies comme l'illustre la Figure 69.

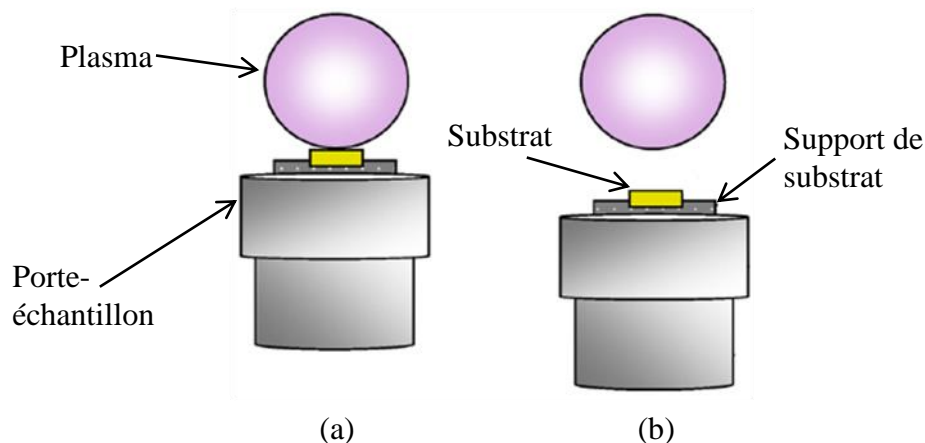


Figure 69 : Positions possibles du substrat par rapport au plasma durant la croissance a) à la limite du plasma et b) à l'extérieur du plasma [215].

Des dépôts d'une durée de 24h ont été réalisés, la position « limite du plasma » étant la position habituellement utilisée. Les résultats sont présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Comparaison des valeurs de vitesses, épaisseurs minimales requises pour faire disparaître la forme pyramidale et angle du front de croissance, pour deux positions différentes du substrat par rapport au plasma.

| Position par rapport au plasma | V _{norm} (μm/h) | V _{lat} (μm/h) | $\frac{V_{lat}}{V_{norm}}$ | Epaisseur min avant disparition des faces latérales (μm) | Angle θ (°) |
|--------------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------------|--|--------------------|
| A la limite du plasma | 1,8±0,1 | 2,6±0,1 | 1,44 | 1470 | 36±3 |
| A l'extérieur du plasma | 3,2±0,2 | 4,2±0,25 | 1,30 | 1840 | 43±5 |

A partir du tableau ci-dessus, on constate que le rapport des vitesses de croissance des faces latérales et de la face supérieure est plus faible lorsque le substrat est en position dite « à l'extérieur du plasma ». Par conséquent l'épaisseur minimale requise pour élargir au maximum la face supérieure est plus importante tout comme l'angle θ . Aussi, même s'il est très difficile de donner une explication, on pense qu'à cette position la différence de température entre la face supérieure et les faces inclinées est plus importante, ce qui induit une différence entre les vitesses de croissance des faces latérales et de la face orientée (100) plus grande par rapport à la position dite « à la limite du plasma ».

On montre ici que la position du substrat par rapport au plasma joue un rôle fondamental et que la position « à l'extérieur du plasma » présente le meilleur compromis entre vitesse de croissance élevée et angle θ proche de 45°. Bien évidemment, au fur et à mesure que l'épaisseur de l'échantillon va augmenter, l'angle θ va avoir tendance à diminuer. Suite à cette étude, un 2^{ème} échantillon épais a alors été réalisé en positionnant l'échantillon à l'extérieur du plasma.

IV.1 Croissance d'un film épais en position éloignée du substrat.

Une croissance de 220h a alors été réalisée en utilisant un couple puissance-pression de 2,2 kW/120 mbar et en positionnant le substrat « à l'extérieur du plasma ». Une photographie de l'échantillon à l'issue de la croissance est présentée Figure 70.

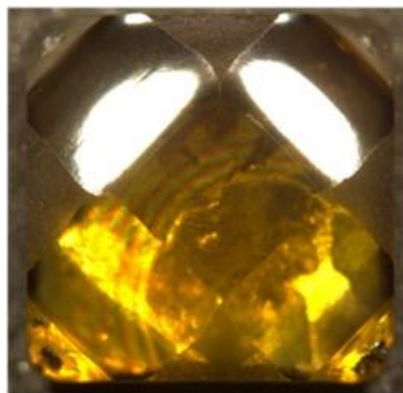


Figure 70 : Photographie de l'échantillon réalisé à 2,2 kW/120 mbar et en position « à l'extérieur du plasma ».

La morphologie du film obtenu est là encore exempte de défauts et la face supérieure présente une surface dont les côtés sont égaux à 1,5mm pour une épaisseur déposée de 485 μ m.

A partir de ces dimensions géométriques, un angle θ de 38° est estimé. On peut donc remarquer que même si l'on n'a pas été en mesure de conserver un angle rigoureusement supérieur à 45° pendant toute la croissance, la diminution de la densité de puissance associée à une baisse de la position par rapport au substrat permet tout de même d'en limiter la baisse.

De manière à évaluer l'effet de la croissance sur la densité de dislocations le film CVD a été soumis à un plasma de gravure H₂/O₂ pour révéler les défauts avant toute autre caractérisation. Les images prises par microscopie confocale à balayage laser sont présentées Figure 71.

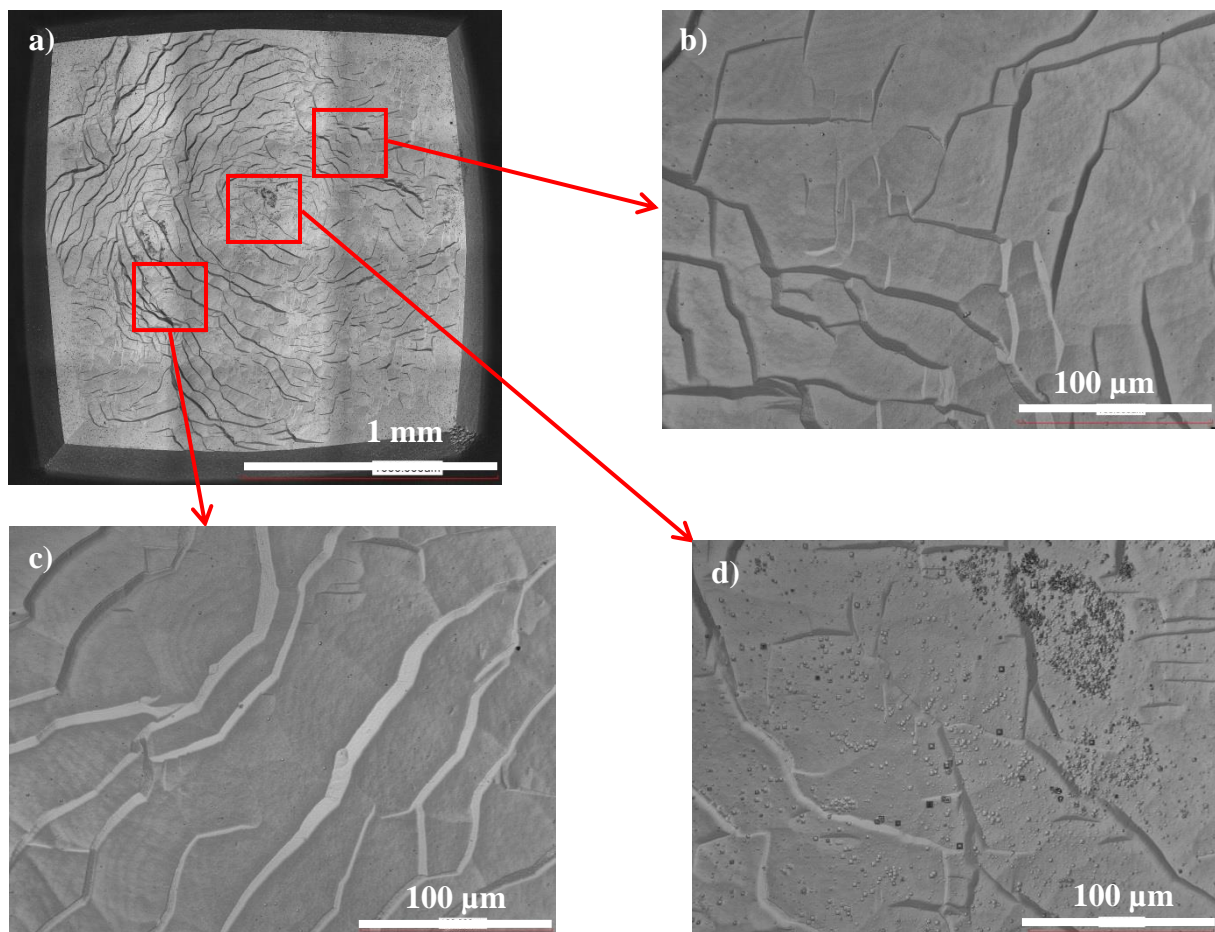


Figure 71 : Image par microscope confocal à balayage laser (a) de la face supérieure orientée (100) ainsi que l'agrandissement (b) et (c) des zones exempts d'etch pits et (d) de la zone centrale avec la présence d'etch pits.

Comme précédemment, on observe une densité importante de figures de gravures au centre de l'échantillon (cf. Figure 71(d)). Par contre, même si l'angle θ est légèrement inférieur à 45°, il semble toutefois suffisamment élevé pour maintenir la direction des dislocations selon l'orientation (110) pendant un temps suffisant puisque ces figures de gravure disparaissent complètement lorsque l'on s'éloigne du centre (cf. Figure 71(b) et (c)). De manière à

confirmer cette première analyse, une caractérisation par cathodoluminescence a alors été réalisée.

V. ANALYSE PAR CATHODOLUMINESCENCE

Une lame transversale de 1mm d'épaisseur, obtenue après découpe laser de l'échantillon dans le sens de la hauteur et polissage des faces latérales, a été analysée par cathodoluminescence au sein du LSPM.

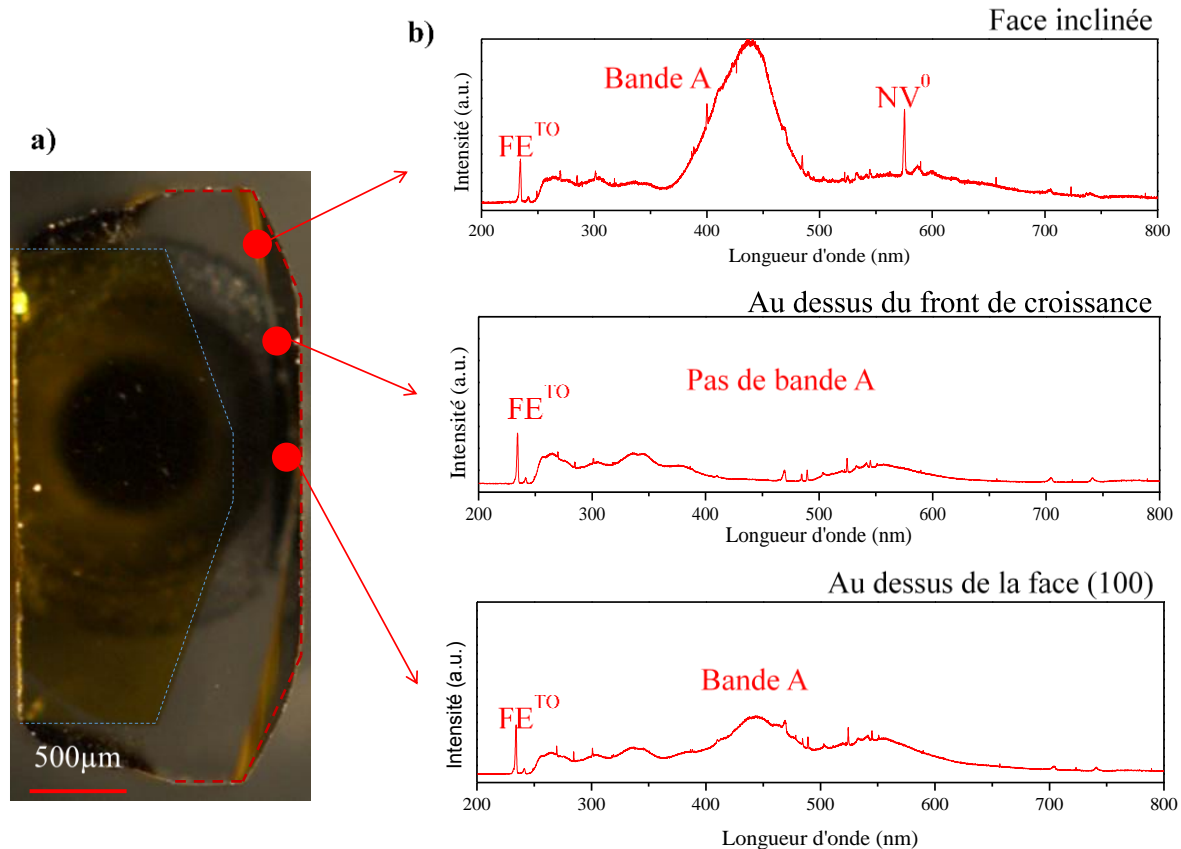


Figure 72 : (a) Photographie optique de la lame, (b) spectres de cathodoluminescence à l'extrémité de la face inclinée (spectre du haut), au milieu de la face inclinée initiale (spectre du milieu), au-dessus de la face supérieure orientée (100) (spectre du bas).

Trois spectres de cathodoluminescence (entre 200 et 750 nm) réalisés sur différentes zones de l'échantillon sont présentés sur la Figure 72. On note l'émission liée à des recombinaisons excitoniques principalement par assistance de phonons Transverse Optique (noté FE^{TO}) mais aussi des luminescences liées aux défauts, en particulier la bande A centrée autour 400 nm connue pour être liée à la présence de dislocations dans le matériau [305]. Elle constitue donc une bonne évaluation de la qualité cristalline du matériau.

Le spectre noté (a) réalisé à l'extrémité de la face inclinée, juste sur le bord de l'échantillon, est très largement dominé par la bande A. On y remarque par ailleurs la présence d'une

luminescence située à 575 nm et correspondant à la présence du centre coloré NV^0 . En effet, nous constatons généralement une incorporation d'azote résiduel plus importante en bord d'échantillon ce qui est confirmé ici. Le spectre noté (c) réalisé dans la partie de l'échantillon situé au-dessus du sommet de la pyramide présente également une bande de luminescence bleue même si elle est moins intense que précédemment. En revanche si on observe le spectre noté (b) et situé dans la partie pour laquelle il y a eu un élargissement latéral de la face supérieure, il est frappant de remarquer qu'aucune luminescence bleue n'apparaît. Ce premier résultat laisse supposer une densité de dislocations bien moindre dans cette région comme le suggérait l'analyse à partir des figures de gravures réalisée précédemment.

De manière à affiner cette analyse, des images de cathodoluminescence ont également été réalisées. Le principe repose sur l'observation de l'émission lumineuse liée aux recombinaisons des excitons FE^{TO} à 235 nm sur une zone de l'échantillon. Les dislocations se comportent comme des chemins de recombinaison non radiatifs très efficaces ce qui se traduit par l'apparition de zones sombres. Les images sont présentées sur la Figure 73.

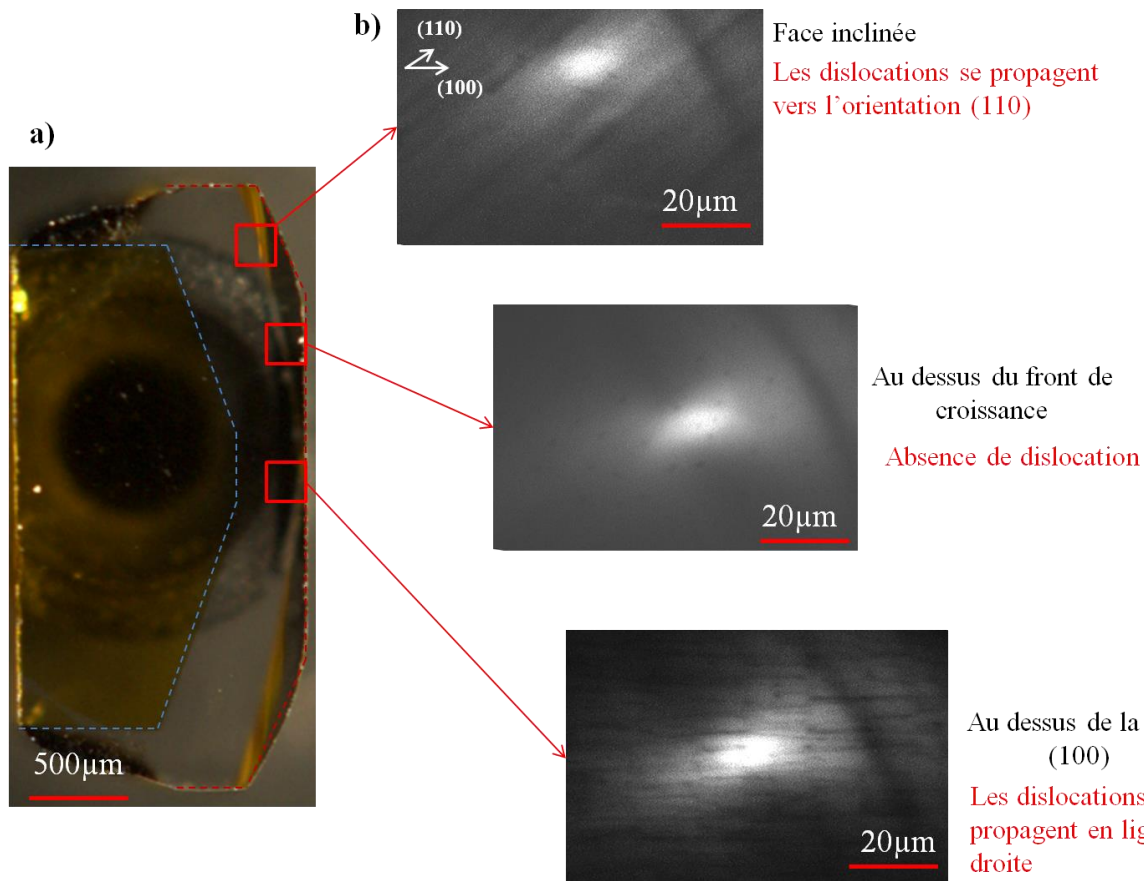


Figure 73 :(a) Photographie optique de la lame, (b) images de cathodoluminescence acquises à l'extrémité de la face inclinée, dans la zone élargie latéralement, et directement au-dessus du sommet de la pyramide.

Les images acquises viennent confirmer les spectres obtenus précédemment (cf. Figure 72). Ainsi, on observe à l'extrémité de la face inclinée des dislocations infléchies selon

l'orientation (110) qui ne croisent jamais le front de croissance entre la face inclinée et la face supérieure et qui, par conséquent, gardent la même trajectoire. La zone située au-dessus du sommet de la pyramide présente des dislocations qui se propagent en ligne droite, en suivant la direction de croissance (100). Enfin, la zone située dans la région élargie latéralement ne présente quant à elle aucune dislocation détectable en CL. A partir de ces résultats, on peut proposer un schéma de propagation des dislocations pour ces conditions de croissance. Il est présenté Figure 74.

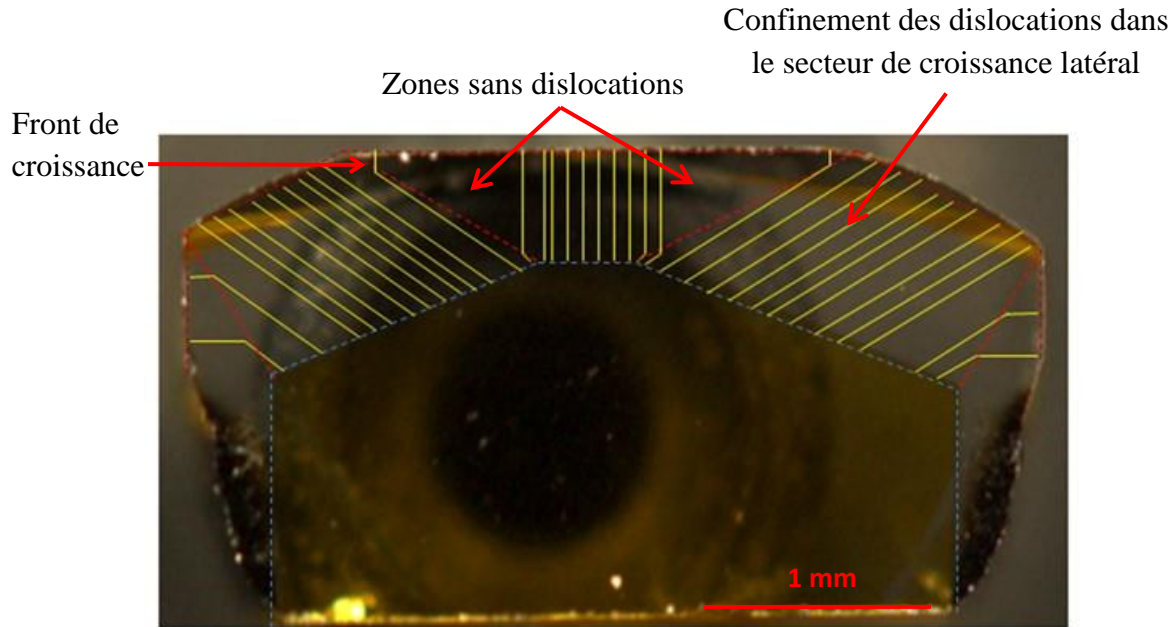


Figure 74 : Schéma du mécanisme de propagation des dislocations dans le diamant CVD intrinsèque avec un angle θ égal à 38° .

Ainsi, même si l'angle θ obtenu est légèrement inférieur à 45° , cette expérience valide très clairement que l'utilisation d'un substrat pyramidal associé à l'utilisation de conditions de croissance maintenant un angle θ supérieur à 45° doit permettre d'obtenir une zone de matériau qui s'élargit au fur et à mesure et ne présente pas de dislocations. Les dislocations formées à partir du substrat restent ainsi confinées dans un secteur de croissance latéral. Ces résultats sont donc extrêmement prometteurs même si l'on n'a pas encore été en mesure de réaliser la croissance d'un film épais de près de 1,5 à 2 mm afin d'obtenir après découpe un film CVD autosupporté quasi exempt de dislocations.

CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons présenté un procédé d'infléchissement et de confinement des dislocations que nous avons développé et optimisé. Cette étude innovante et originale a permis de lever plusieurs verrous scientifiques et technologiques qui ouvrent la voie à la réalisation de films de diamant monocristallin à faible densité de défauts.

Dans cette optique, des films de diamant intrinsèque ont été réalisés sur des substrats en forme de pyramide dans les conditions optimisées (3,4 kW/240 mbar). Ces croissances ont montré

qu'il est possible de réaliser un film très épais (de l'ordre du mm) d'une haute qualité cristalline avec une morphologie de surface finale meilleure que celle obtenue avec un substrat conventionnel. La forme pyramidale disparaît rapidement au bout de quelques centaines de microns déposés.

En parallèle de ces résultats, une analyse par topographie des rayons X et CL a permis de mettre en évidence l'impact de cette forme pyramidale sur la direction de propagation des dislocations qui sont infléchies de 45° et qui se propagent selon une direction (110). Toutefois il est apparu que lorsque les dislocations rencontrent le front de croissance de la face supérieure qui s'élargit, elles reprennent leur propagation selon la direction $\langle 100 \rangle$ faisant perdre le bénéfice de la croissance sur une surface pyramidale de ce point de vue. La représentation géométrique de l'évolution de la forme du cristal nous a alors permis d'élaborer une stratégie visant à réduire l'apparition des dislocations dans le secteur supérieur du cristal. Ainsi en maintenant des angles θ proches de 45° par valeur supérieure, il semble possible d'éviter la rencontre entre les dislocations inclinées et le front de croissance de la face supérieure qui s'élargit.

La dernière partie de ce chapitre avait pour objectif de déterminer les conditions expérimentales permettant de contrôler cet angle en jouant en particulier sur la densité de puissance micro-onde utilisée et sur la position de l'échantillon par rapport au plasma.

Enfin, une croissance de près de $500 \mu\text{m}$ d'épaisseur a pu être réalisée et a permis de montrer un confinement des dislocations dans les secteurs latéraux inclinés et une quasi absence de dislocations dans les zones supérieures élargies latéralement de l'échantillon. Il reste toutefois difficile de maintenir ces angles élevés pendant des durées de croissance très longues et nous n'avons pour le moment pas été en mesure de synthétiser des plaques de diamant autosupportées larges sans dislocations. Néanmoins la technique développée dans ce travail constitue une première qui pourra être exploitée à l'avenir. Cette exploitation passera nécessairement par un travail important d'ingénierie en particulier concernant le positionnement précis du sommet de l'échantillon en croissance par rapport au plasma.

Chapitre IV : Croissance de films épais de diamant dopé au bore sur substrat de diamant HPHT orienté- (111) par MPACVD

INTRODUCTION

Les récents progrès dans le contrôle de la croissance du diamant, à la fois par des techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [154] et par des techniques de croissance Haute Pression-Haute Température (HPHT) [306] ont conduit à la synthèse de films fortement dopés au bore sur l'orientation (100) avec une épaisseur de quelques centaines de micromètres ouvrant ainsi la voie à la fabrication de composants unipolaires verticaux [307].

Néanmoins, à l'heure actuelle, le dopage de type n en utilisant le phosphore souffre d'une efficacité d'incorporation faible et d'un fort taux de compensation sur cette orientation conventionnelle [197, 200]. Ainsi, le développement de composants bipolaires présentant de fortes densités de courant ne peut pas encore être envisagé même si des résultats prometteurs montrant une amélioration de l'incorporation du phosphore en sites substitutionnels ont été récemment publiés [308]. *A contrario*, l'activité et l'incorporation des donneurs phosphore est beaucoup plus élevée si on utilise des substrats orientés (111). Malheureusement la croissance sur cette orientation est en proie à la formation de macles et de défauts cristallins qui complique davantage la croissance de films épais de haute qualité et réduit fortement les propriétés électroniques, sans compter par ailleurs, la faible disponibilité de substrats de bonne qualité cristalline.

Au cours des dernières années, la croissance de films de diamant monocristallin dopés au bore sur orientation cristalline (111) concernait principalement des films de très faibles épaisseurs ($< 1\mu\text{m}$) avec des vitesses de croissance extrêmement faibles. De fait, aucune structure verticale permettant la réalisation de composant bipolaire de puissance « tout diamant » n'a encore été démontrée et c'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail. L'objectif est d'ouvrir la possibilité de synthèse de films épais de diamant dopé au bore sur orientation (111).

La réalisation de composants de puissance bipolaires verticaux repose en partie sur la capacité à synthétiser des cristaux de diamant épais fortement dopés au bore qui pourront servir de substrats aux couches actives du composant. Bien entendu, un certain nombre de contraintes existe concernant la qualité cristalline et les propriétés électriques de ce substrat. La qualité cristalline devra être suffisamment élevée pour permettre la reprise d'épitaxie de couches actives de bonne qualité sur ce substrat et le dopage suffisamment élevé pour limiter au maximum la résistance électrique du substrat.

Il sera donc nécessaire de trouver des conditions de croissance qui permettent de limiter la formation de défauts non-épitaxiés, ou de faces cristallines indésirables, mais qui garantissent tout de même une vitesse de croissance élevée. C'est l'objet de ce chapitre dans lequel est détaillé le cheminement scientifique qui m'a permis d'obtenir de manière reproductible des films épais de diamant monocristallin dopé au bore sur orientation (111) présentant une qualité et un dopage élevés, associés à une vitesse de croissance permettant ainsi de conserver des temps de croissance raisonnables.

L'orientation (111) n'étant pas classique, nous décrivons dans une première partie, l'ensemble des substrats utilisés. Dans une 2^{ème} partie, nous nous focaliserons sur le travail d'optimisation des conditions de croissance qui a été réalisé en vue d'obtenir des films de diamant CVD épais intrinsèques, puis dopés au bore sur cette orientation.

La troisième partie est consacrée aux propriétés des films obtenus qui ont été caractérisés par différentes techniques telles que la Cathodoluminescence, l'analyse SIMS et la spectroscopie Raman. Enfin, la dernière partie est dédiée à la réalisation d'une structure constituée d'un empilement bipolaire.

I. SUBSTRATS (111)

I.1 Choix des substrats et caractéristiques

La plupart des diamants synthétiques HPHT produits sont de type *Ib* et contiennent une quantité d'impuretés élevée (100 à 1000 ppm d'azote) qui leur confère une coloration jaune caractéristique. Ces monocristaux sont plutôt destinés à des applications mécaniques (outils de coupe). Ils sont disponibles avec des formes variables et sont généralement d'orientation (100). Les monocristaux HPHT orientés selon la direction (111) sont beaucoup plus rares et coûteux et seul un nombre restreint d'entreprises les commercialisent.

Lors de ce travail de thèse deux sources d'approvisionnement différentes de substrats HPHT (111) ont été utilisées : l'une provenant de la société *Sumitomo Electric Industries* et l'autre provenant d'un institut de recherche russe (*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy*) avec lequel nous avons collaboré.

Il est à noter que cette orientation est particulièrement dure mécaniquement et impossible à polir selon une orientation exacte. Pour cette raison une légère désorientation (1 à 2°) est nécessairement adoptée lorsqu'un polissage est nécessaire. Il est également possible d'obtenir des monocristaux (111) préparés par clivage à partir d'un monocristal de plus grande taille.

Nous avons utilisé à la fois des monocristaux clivés et des monocristaux polis dans nos études. Par ailleurs certains cristaux épais (1,5mm) acquis auprès de la société *Sumitomo Electric Industries* ont été découpés par laser en 2 substrats identiques puis polis par l'entreprise *AlmaxEasylab*.

I.2 Etude des substrats clivés

Dans un premier temps nous avons considéré les surfaces clivées de diamant dans la mesure où elles permettent de disposer d'une surface a priori mieux orientée par rapport à la direction (111) et où elles sont plus facilement disponibles. Ainsi il serait avantageux de pouvoir réaliser une croissance CVD directement sur une surface clivée sans polissage préalable.

Le clivage est relativement aisé car les plans (111) sont des plans denses dans le diamant. Pour initier le clivage d'un substrat, *Sumitomo Electric Industries* utilise un laser YAG afin de réaliser des traits d'amorce parallèles au plan (111) comme cela est présenté sur la Figure 75. Ces amorces permettent de faciliter et guider le clivage du diamant.

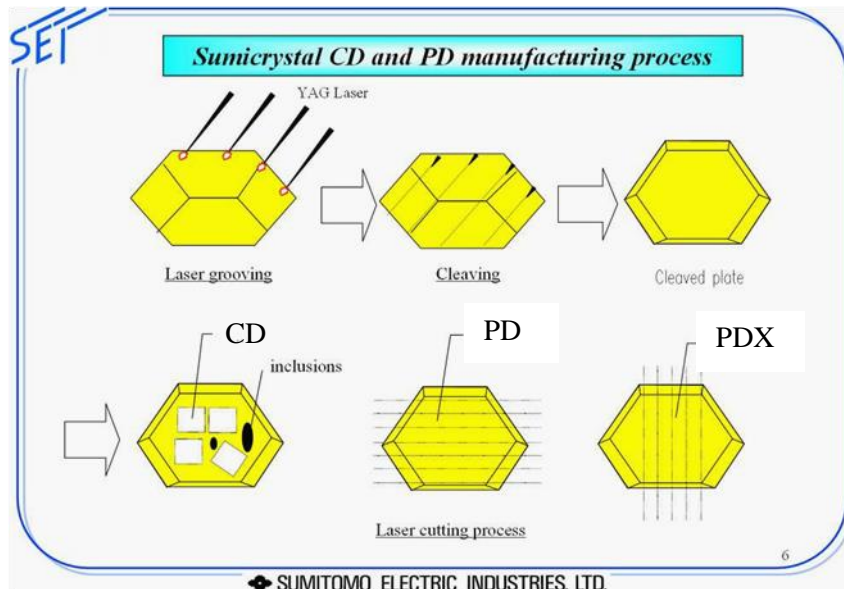


Figure 75 : Technique de clivage des plans (111) utilisée par Sumitomo. Les dénominations commerciales CD, PD et PDX désignent les différentes formes et orientations de découpe des substrats [<http://www.prodiamond.de>] dans le cas d'un monocristal obtenu dans des conditions de croissance qui favorisent la formation de faces orientées (100).

Une machine de clivage utilisant une pointe ou une lame vient ensuite appliquer une pression localisée sur les traits d'amorce réalisés précédemment au laser. Cette pression provoque la propagation de la fissure le long du plan cristallin (111).

Après clivage, des plaques de différentes épaisseurs sont obtenues, sur lesquelles une découpe des bords des substrats est réalisée au laser. Il existe différentes formes de substrats : CD, PD, PDX (cf. Figure 75) qui permettent d'optimiser soit la qualité du substrat en éliminant les zones où des inclusions sont présentes (dénomination CD), soit le volume de matière par rapport au germe synthétisé (dénominations PD et PDX). Pour nos croissances, notre choix s'est porté vers des substrats carrés de type CD.

Les substrats de diamant clivés ont des surfaces très rugueuses à l'échelle macroscopique. En effet, le clivage ne se fait pas uniformément entre deux plans atomiques sur l'ensemble de leur surface. Les images optiques présentées sur la Figure 76 montrent la présence de larges stries liées à la technique de clivage du diamant sur cette orientation.

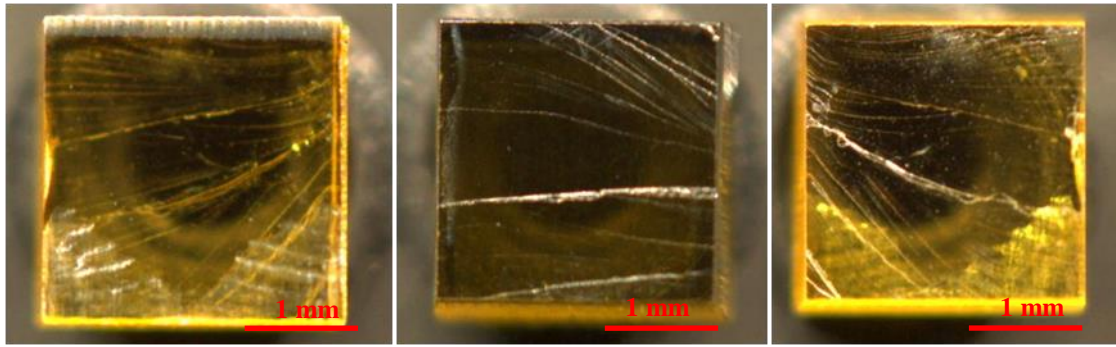
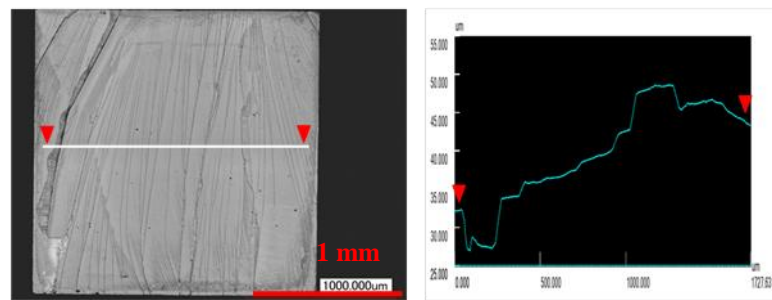
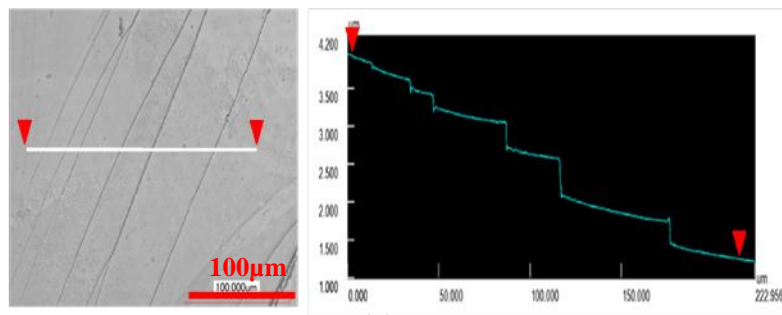


Figure 76 : Substrats de diamant HPHT orientés (111) obtenus par clivage.

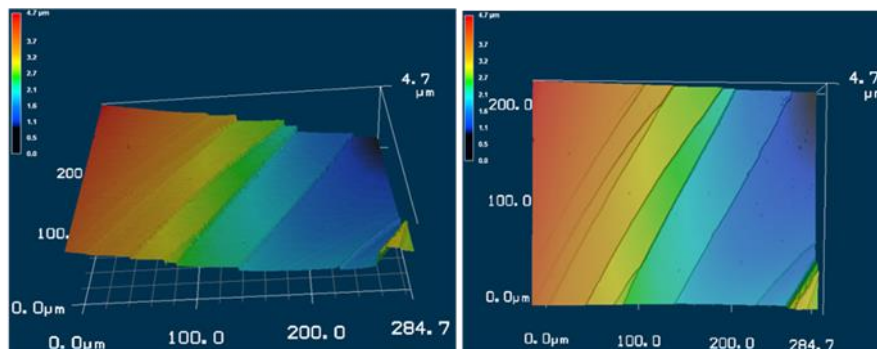
A l'échelle du mm^2 , plusieurs sauts de clivage pouvant avoir jusqu'à une dizaine de micromètres de hauteur sont observés (Figure 77(a)). Lorsque l'on observe ces substrats à une échelle inférieure, de l'ordre de la centaine de micromètres, on constate que ces paliers sont composés d'une succession de marches moins hautes ($< 1 \mu\text{m}$) organisées en escalier et espacées par des zones relativement planes à l'échelle d'observation (Figure 77(b) et Figure 77(c)).



(a)



(b)



(c)

Figure 77 : Profil et image au microscope confocal laser d'une surface de diamant clivé (2 mm^2) montrant plusieurs sauts de clivage.

Ainsi les surfaces clivées de diamant offrent localement (μm^2) les meilleures surfaces pour la croissance. Cependant, à plus grande échelle, des irrégularités macroscopiques dues au clivage apparaissent et dégradent la qualité des surfaces. La forte rugosité des surfaces clivées semble peu compatible avec la croissance CVD. L'alternative à ces problèmes pourrait être l'utilisation de surfaces polies.

I.3 Etude des substrats polis

Le polissage mécanique de la surface d'un substrat de diamant est extrêmement difficile particulièrement si l'on veut atteindre des rugosités très faibles. Toutes les orientations ne sont pas polies de la même façon. Il existe des directions préférentielles selon les différents plans cristallins [309], compte tenu de la dureté différente de chaque orientation cristallographique. En effet, le module d'Young des plans (100), (110) et (111) est de 1050, 1165 et 1207 GPa, respectivement [16] et par conséquent, la difficulté de polissage n'est pas la même selon l'orientation. Pour comprendre cet écart, il faut tenir compte du nombre d'atomes de carbone par unité de surface. La face (111) contient la plus grande densité d'atomes et de liaisons covalentes des trois faces, ce qui explique sa plus grande dureté [309, 310]. De ce fait, il est impossible de polir un substrat selon l'orientation exacte (111). Une désorientation de quelques degrés doit être introduite.

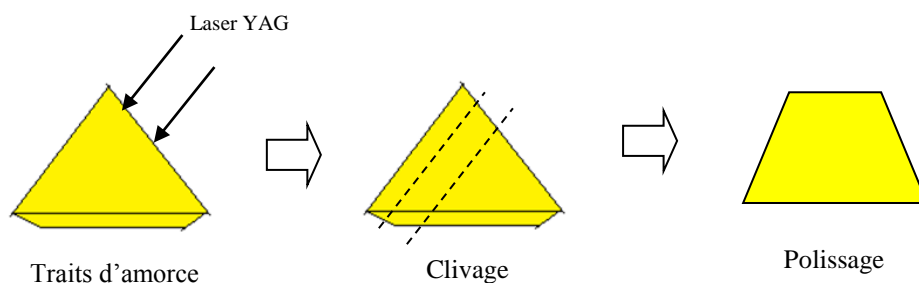
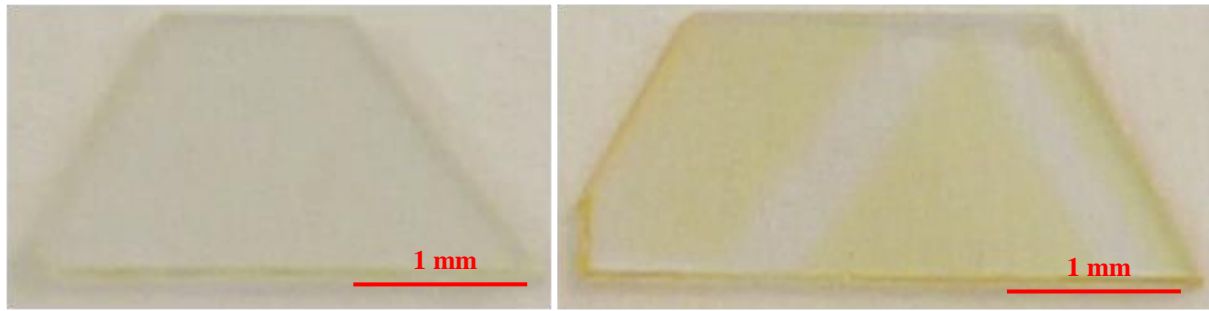
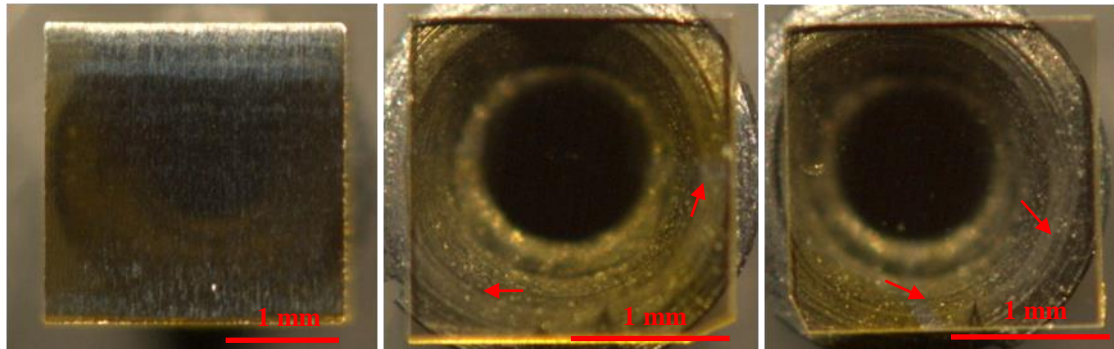


Figure 78 : Substrat en forme de trapèze obtenu dans le cas d'un monocristal réalisé dans des conditions de croissance qui favorisent la formation de faces orientées (111) [43].

Les substrats polis obtenus à partir d'un monocristal avec plusieurs faces orientées (111) (cf. Figure 78), fournis par l'Institut de Géologie et Minéralogie de Novosibirsk (*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy*, IGM) [179] sont présentés dans la Figure 79(a), ainsi que les substrats carrés fournis par *Sumitomo electric industries* (cf. Figure 79(b)). Les images montrent une surface lisse à l'échelle macroscopique, avec des zones bien délimitées incolores ou légèrement jaunes à côté d'autres zones de coloration jaune assez forte. La différence de teinte entre ces zones provient de l'inhomogénéité de l'incorporation d'azote lors du processus de croissance HPHT liée à la présence de secteurs de croissance (voir § I.4).



(a)



(b)

Figure 79 : Photographies de substrats polis de diamant orientés (111) de, (a) *Sobolev Institute of Geology and Mineralogy*, et (b) *Sumitomo electric industries*.

Les surfaces polies de certains substrats de diamant *Sumitomo electric industries* sont par ailleurs couvertes de rayures périodiques, parallèles entre elles et orientées selon l'une des directions de polissage préférentielles (cf. Figure 80). Contrairement au clivage, le polissage, quand il est bien réalisé, est homogène sur l'ensemble de la surface des substrats. Néanmoins, des rayures dues au polissage mécanique apparaissent et peuvent être plus ou moins larges et plus ou moins profondes selon la qualité du polissage.

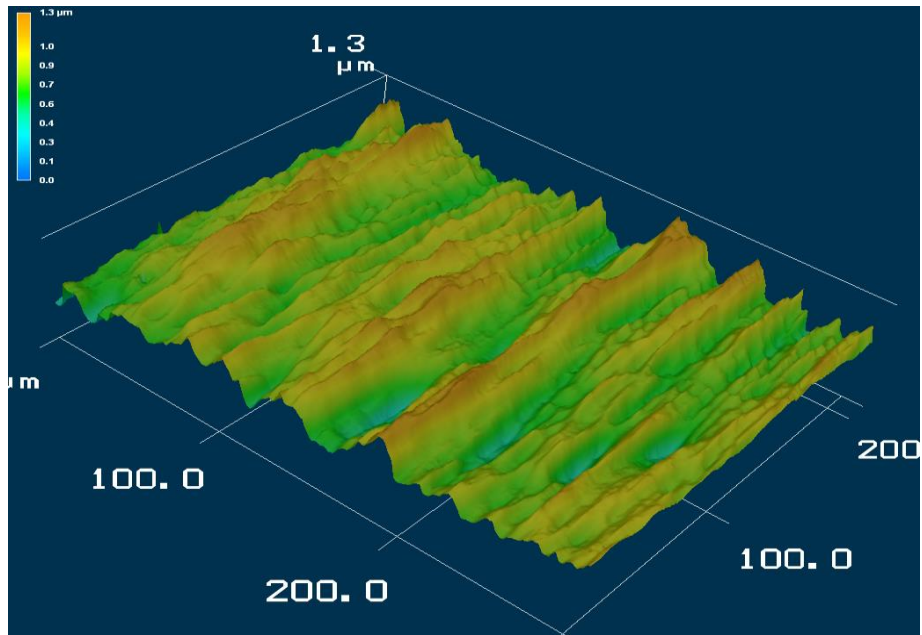


Figure 80 : Vue en 3D par Microscope confocal à balayage laser d'une surface de 200x250 μm^2 d'un substrat poli (111).

Contrairement aux substrats clivés, les substrats polis présentent donc une meilleure surface pour la croissance au niveau macroscopique même si ce polissage diffère potentiellement d'un substrat à l'autre.

I.4 Secteurs de croissance dans les substrats HPHT (111)

Après croissance par procédé haute pression haute température, on obtient un cristal de diamant de quelques mm^3 bien facetté. Cette croissance, réalisée à partir d'un cristal de diamant appelé germe, s'effectue majoritairement suivant deux directions privilégiées : les directions [100] et [111]. La Figure 81 présente l'évolution de ces plans à partir du cristal germe ainsi que les zones de transition entre ces plans : les plans (110) et (311), dans le cas des conditions de croissance qui favorisent la formation de face orientée (100) et (111).

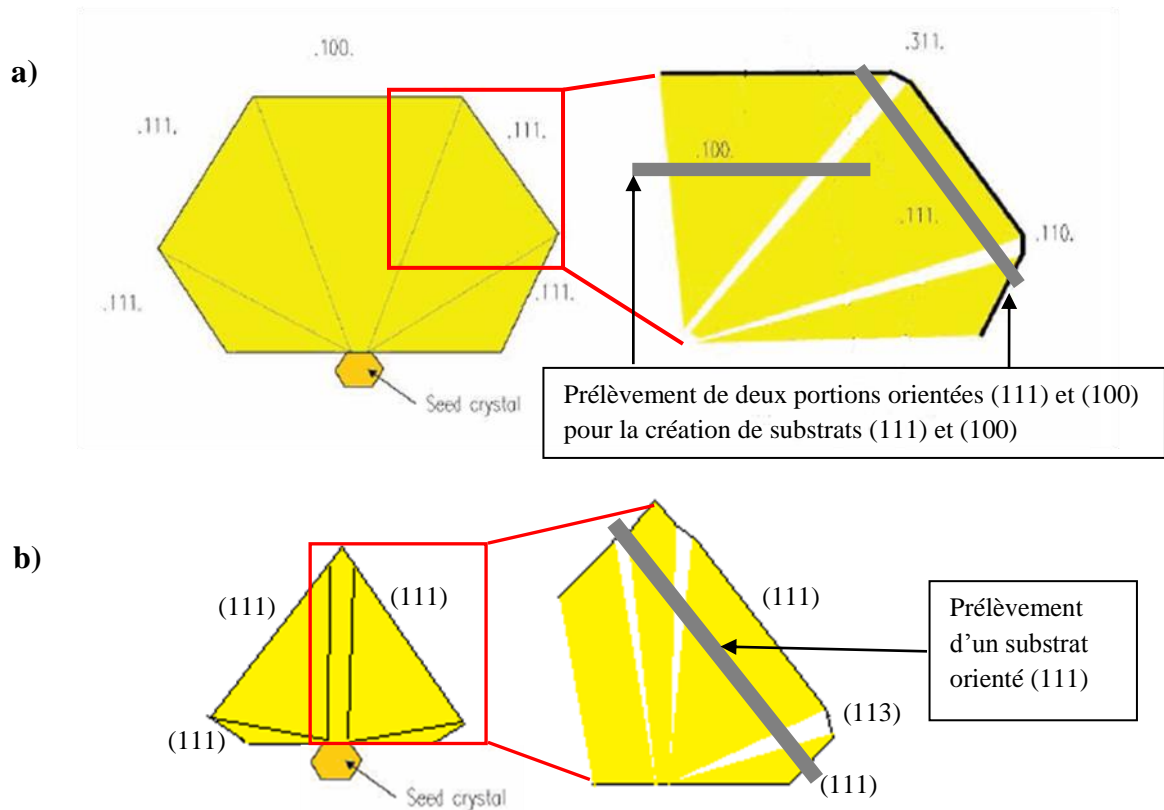


Figure 81 : Evolution des différents plans de croissance à partir du cristal germe dans le processus HPHT et agrandissement de la zone de transition entre ces plans, (a) dans le cas des conditions de croissance qui favorisent la formation de faces orientées (100) [<http://www.prodiamond.de>] et (b) dans des conditions de croissance qui favorisent la formation de faces orientées (111) [43].

La Figure 82 présente le plan de découpe d'une plaque selon l'orientation (111) sur un cristal de diamant, ainsi que les secteurs de croissance pouvant apparaître suite à la découpe de plusieurs substrats orientés (111) sur cette plaque. On constate ainsi qu'il est difficile de définir l'orientation cristallographique des faces latérales des substrats découpés qui peut être très variable d'un substrat à l'autre.

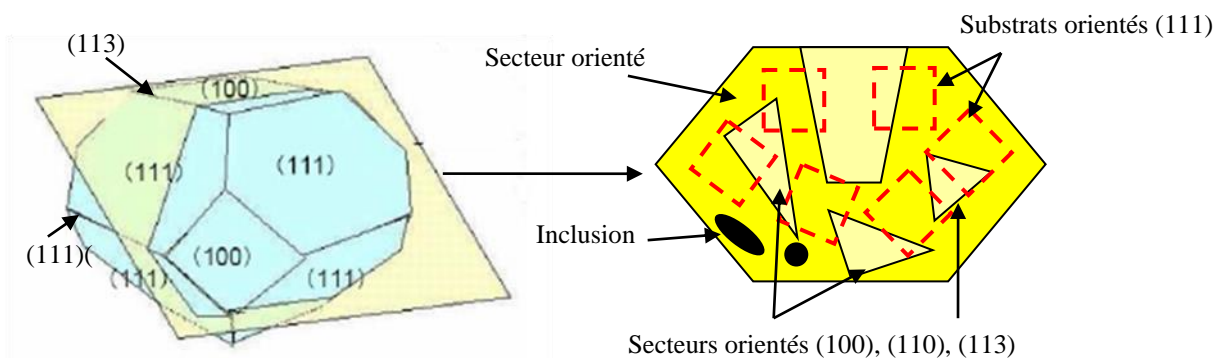


Figure 82 : Plan de découpe des substrats orientés (111) sur monocristal obtenu dans des conditions de croissance qui favorisent la formation de faces orientées (100) et exemple de secteurs de croissance.

La différence de couleur résulte de la dépendance sectorielle de l'incorporation d'azote, qui est plus grande dans les plans cristallins (111) que dans les plans (100) et enfin dans les plans (110) [311]. D'autres éléments tel que le Ni et/ou le Co, utilisés en tant que catalyseur lors de la croissance HPHT peuvent également être présents dans ces substrats. Par ailleurs, les secteurs de croissance présentent des directions de croissance différentes qui influent localement sur la qualité structurale du matériau. La présence des secteurs de croissance est ainsi propice à l'apparition de contraintes et à la formation de dislocations au cours de la croissance [300, 312].

L'inhomogénéité de la qualité cristalline peut être appréciée à l'échelle du substrat. La Figure 83 présente les images de photoluminescence obtenues avec le DiamondView™ sur certains substrats HPHT orientés (111) clivés et polis utilisés lors de cette étude. Les conditions d'éclairage et le temps d'acquisition (0,6s) ont été maintenues identiques pour tous les échantillons.

Les images sont dominées par une luminescence jaune-vert provenant de défauts liées à l'incorporation d'azote [313, 314]. Dans certains cas, une luminescence bleu est observée. Cette luminescence pourrait provenir de la recombinaison de paires donneur-accepteur (azote-bore) causée par le dopage involontaire par des impuretés de bore [315].

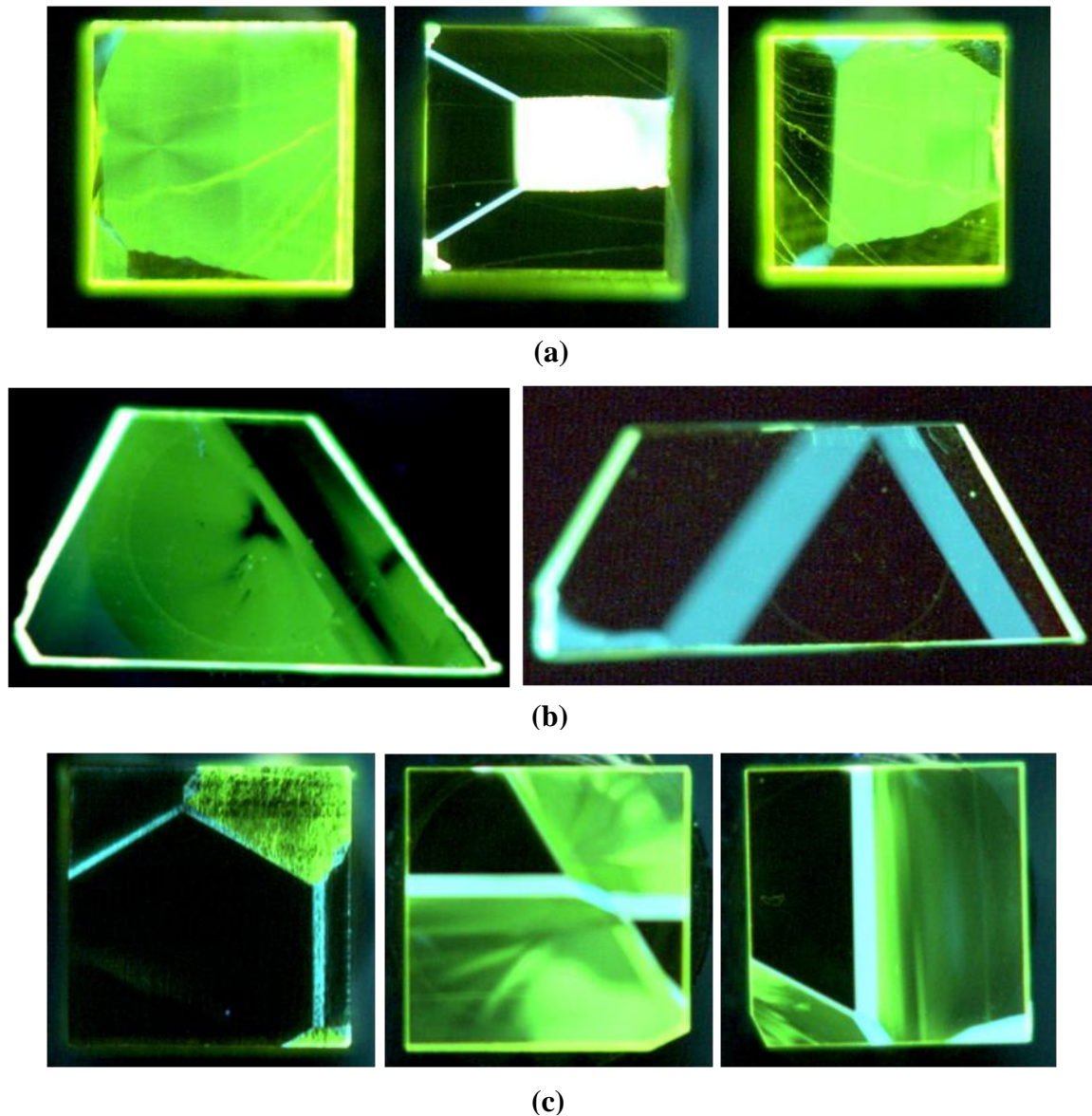


Figure 83 : Images de photoluminescence des substrats de diamant HPHT orientés (111) obtenues sous excitation UV, (a) clivés, (b) polis Sobolev IGM et (c) polis Sumitomo.

Ainsi, on montre ici que les substrats utilisés sont loin d'être parfaits mais néanmoins, compte-tenu de la faible disponibilité de ce type de substrat, toute l'étude de l'optimisation du procédé a été faite à partir de ces derniers. Il faut noter cependant que les substrats Sobolev IGM présentent une plus faible incorporation d'impureté, une meilleure morphologie de surface et une qualité cristalline supérieure [180]. C'est sur ces derniers que l'optimisation de la croissance de films CVD épais a commencée.

II. OPTIMISATION DE LA CROISSANCE INTRINSEQUE SUR ORIENTATION (111)

II.1 Prétraitement des substrats

Avant croissance, chaque substrat a été préparé en suivant le procédé optimisé et utilisé pour la croissance de films de diamant épais sur orientation (100). Ainsi, un nettoyage en solution acide, suivi par une succession de bains ultrasons (voir chapitre II) a été réalisé. Les substrats sont ensuite soumis à un plasma micro-onde d'hydrogène-oxygène *in situ* de manière à diminuer les contraintes et éliminer les défauts de surface [138]. Le mélange gazeux est constitué de 2 % d'oxygène dans l'hydrogène. Les couples puissance micro-onde / pression injectés sont 2000-3000 W / 175-225 mbar tandis que la température du substrat est maintenue aux environs de 1100 °C.

Cette étape de prétraitement dont la durée peut varier de 90 à 120 min [316] est immédiatement suivie d'un plasma d'hydrogène pur permettant ainsi de renouveler la phase gazeuse et d'éliminer l'oxygène puis de l'étape de dépôt de diamant sans mise à l'air du réacteur et sans extinction du plasma. Nous verrons dans la suite de cette étude que la durée du traitement de gravure semble influencer de manière importante sur la rugosité finale des films de diamant synthétisés. En effet, la Figure 84 présente une image prise par microscope confocal à balayage laser d'un substrat orienté (111) poli Sobolev et clivé Sumitomo, après un plasma de gravure de 90 minutes et on observe des figures de gravure triangulaires caractéristiques des substrats orientés (111) qui sont liées à la présence de défauts étendus dans le cristal. La surface reste relativement lisse avec une faible densité de figures de gravure sur le substrat Sobolev contrairement au substrat Sumitomo. Ce qui suggère une plus faible densité de dislocation [180].

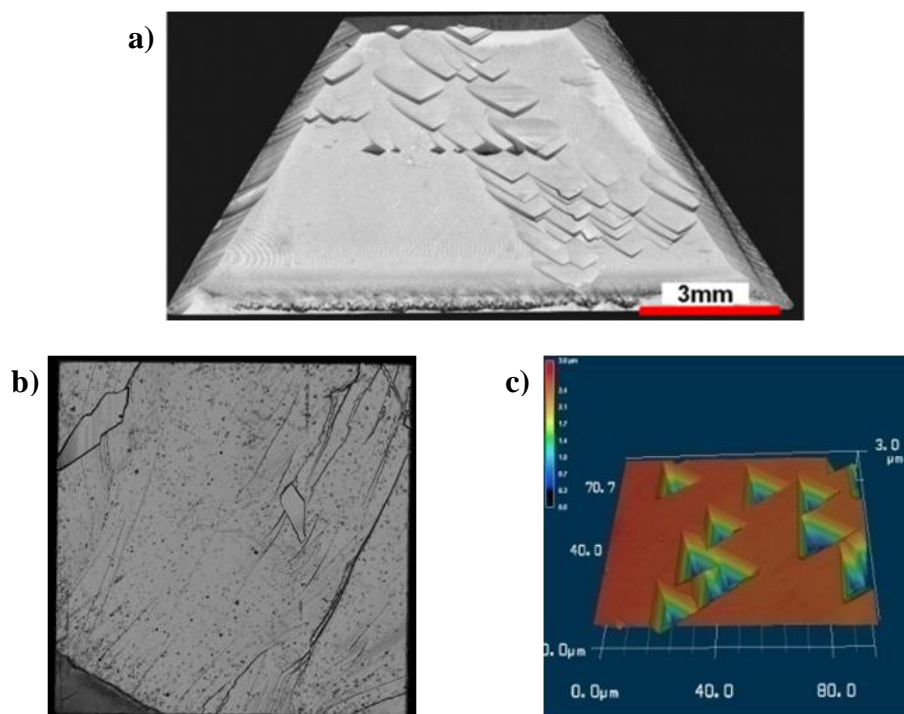


Figure 84 : Image obtenue par microscopie confocale à balayage laser après gravure H_2/O_2 d'un, (a) Substrat poli Sobolev IGM et (b) Substrat clivé Sumitomo. (c) profil 3D de la surface mettant en évidence la présence de figures de gravure triangulaires caractéristiques d'une orientation (111) sur le substrat clivé Sumitomo.

II.2 Formation de macles sur les surfaces (111)

Bien que des surfaces atomiquement lisses aient déjà été obtenues sur l'orientation (111), l'épaisseur des films reste généralement limitée à quelque microns avec des vitesses de croissance très faibles [317]. De plus, des macles apparaissent au cours de la croissance et constituent un des défauts cristallins majeur et extrêmement répandu sur cette orientation. Ainsi, ces macles ont une forte incidence sur les morphologies des films de diamant et altèrent les propriétés physiques et électriques des monocristaux. Selon l'orientation du plan de maillage par rapport à l'orientation initiale (111), deux types de macles peuvent exister : les macles de pénétration et les macles de contact [318].

La macle prend ainsi naissance sur un plan cristallin, en général le plan (111), puis s'étend jusqu'à pénétrer une autre face cristalline (en général le plan (100)). Certaines conditions de croissance favorisent fortement l'apparition de ce type de défauts comme nous le verrons par la suite [319, 320]. L'étude théorique réalisée par Butler *et al.*, (2008) [321] montre que les espèces de croissance arrivant à la surface (111) ont environ 50% de chance d'être incorporées dans une macle ou un défaut d'empilement plutôt que dans un plan orienté de manière épitaxiale. Il existe toutefois lors de la croissance une compétition entre la vitesse de croissance de la macle et celle de la face qui lui a donné naissance [322]. Ainsi si on se place dans des conditions où la macle a une vitesse de développement faible, elle sera rapidement « rattrapée » par la face parente et ne pourra se développer à la surface du cristal.

Ces conditions sont réunies lorsque le rapport des vitesses de croissance entre les faces (100) et les faces (111) désigné par le paramètre $\alpha = \sqrt{3} \frac{V_{(100)}}{V_{(111)}}$ est très faible ou en tout cas inférieur à 1,5 [94]. Cela peut être obtenu dans des conditions de faible sursaturation (faible concentration de méthane) et température élevée (qui joue un rôle majeur sur la diffusion de surface) comme nous le verrons par la suite.

II.3 Etude des conditions de croissance

Afin d'évaluer l'effet des conditions de croissance sur la morphologie des films, les paramètres suivants ont été utilisés au sein du réacteur dédié à la croissance de diamant intrinsèque (Tableau 9). Le couple puissance micro-onde-pression a été gardé constant et égal à 3500 W / 250 mbar, ce qui correspond à la valeur optimale utilisée pour les croissances sur orientation (100). Les substrats polis Sobolev IGM ont été utilisés pour ces croissances.

Tableau 9 : Conditions de croissance et caractéristiques des couches CVD intrinsèques.

| Echantillons | EI1 | EI2 | EI3 | EI4 | EI5 |
|----------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Température (°C) | 930 ± 30 | 985 ± 30 | 975 ± 30 | 980 ± 30 | 980 ± 30 |
| Quantité de N ₂ (ppm) | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 |

| | | | | | |
|--------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------|
| Quantité d'O₂(%) | 0 | 0 | 0 | 0,5 | 0 |
| Quantité de CH₄(%) | 4 | 4 | 4 | 4 | 2 |
| Vitesse de croissance (µm/h) | 12 | 19,5 | 22,5 | 13 | 6 |
| Épaisseur (µm) | 215 | 205 | 370 | 340 | 115 |
| Rugosité Ra (nm) | 1600 | 1750 | 4400 | 2330 | 140 |
| Rugosité Rq (nm) | 1990 | 2100 | 5300 | 2980 | 170 |
| Paramètre α | 2,2 ± 0,2 | 1,5 ± 0,2 | 1,9 ± 0,2 | 2,1 ± 0,2 | <<1,5* |

*Valeur du paramètre α n'a pas pu être mesurée en raison d'une vitesse de croissance extrêmement faible sur un substrat orienté (100) dans ces conditions.

La Figure 85 illustre l'ensemble des images prises par microscope confocal à balayage laser des différentes croissances épaisses réalisées lors de cette étude. La plupart des films (EI1 à EI4) ont une surface rugueuse avec un maillage important qui conduit à un aspect polycristallin. Cependant, l'échantillon EI5 réalisé à haute température et faible concentration en méthane (en anglais HT-LM pour *High Temperature-Low Methane*) présente une surface relativement lisse malgré une épaisseur supérieure à 100 µm. La rugosité mesurée sur une surface de 50×50 µm² de l'échantillon EI5 est réduite d'au moins un ordre de grandeur (voir Tableau 9).

Dans les conditions HT-LM, la vitesse de croissance est réduite (6 µm/h) mais reste compatible avec la croissance de films épais dans un délai raisonnable.

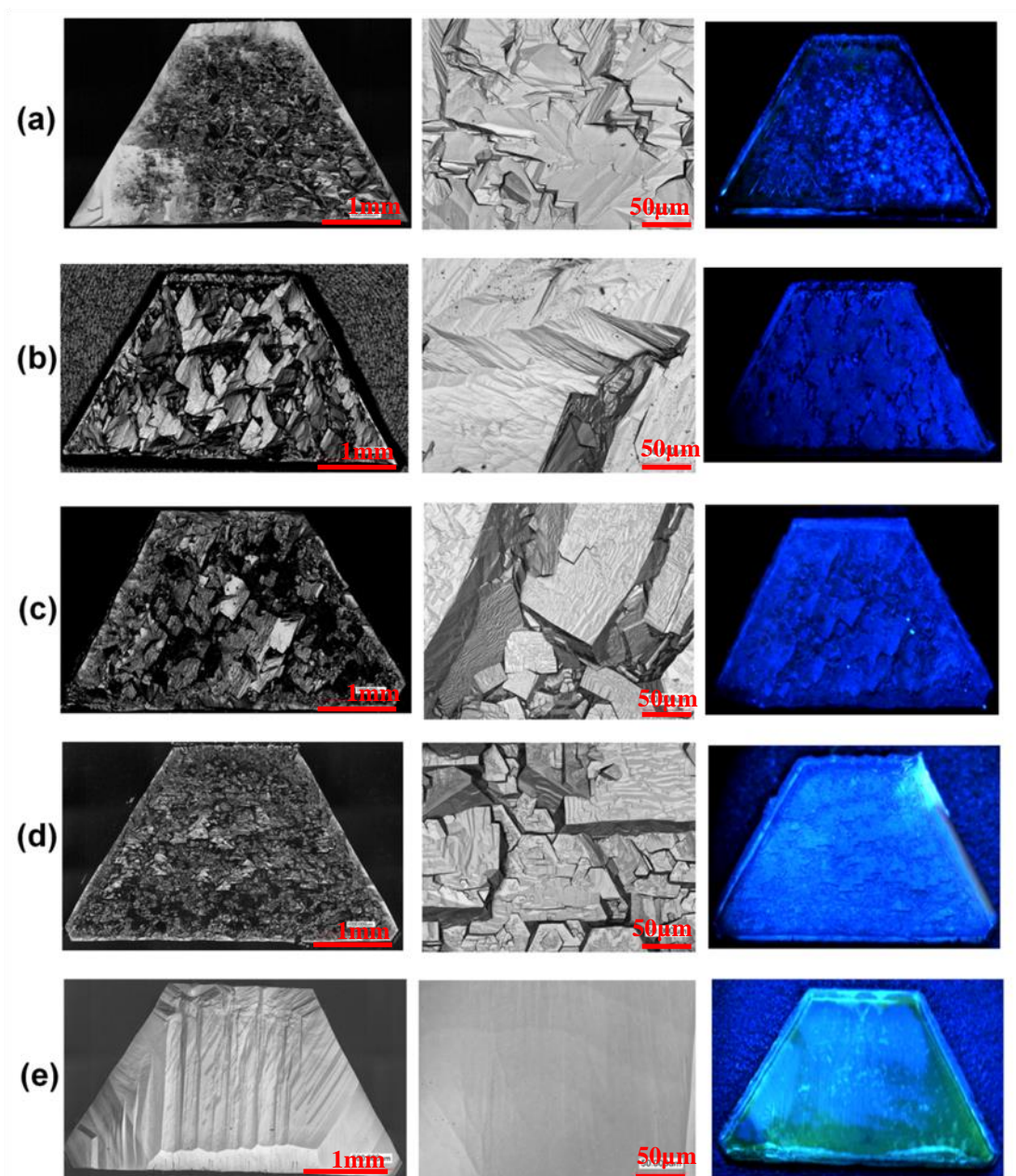


Figure 85 : Images à gauche et au milieu, prises par microscope confocal à balayage laser et images à droite prises par DiamondView™ sous lumière UV des films de diamant (a) EI1, (b) EI2, (c) EI3, (d) EI4 et (e) EI5 (voir le Tableau 9 pour les conditions de croissance).

En imagerie de photoluminescence (DiamondView) (cf. Figure 85), tous les films présentent une luminescence bleue induite par les contraintes et les défauts étendus dans le diamant. Toutefois le film EI5 présente une luminescence bleue beaucoup plus faible comparée aux autres échantillons (cf. Figure 85(e)). Il convient de noter qu'aucune luminescence rouge relative à la présence d'azote n'est observée, malgré la meilleure efficacité d'incorporation de cette impureté sur l'orientation cristalline (111). Ceci est confirmé par l'analyse Raman faite à température ambiante avec une longueur d'onde d'excitation de 488 nm (cf. Figure 86) qui ne montre aucune émission des centres NV⁰ ou NV⁻ à 575 nm et 637 nm respectivement, excepté

bien sûr pour la croissance (EI3) qui a été réalisée en ajoutant de l'azote. Dans ce cas, une faible émission est détectée (voir la zone agrandie de la Figure 86).

La large ligne de base observée sur le spectre Raman de la Figure 86 pour le film HT-LM est due à la luminescence provenant du substrat du dessous. Cette luminescence apparaît en raison de la plus faible épaisseur de ce film.

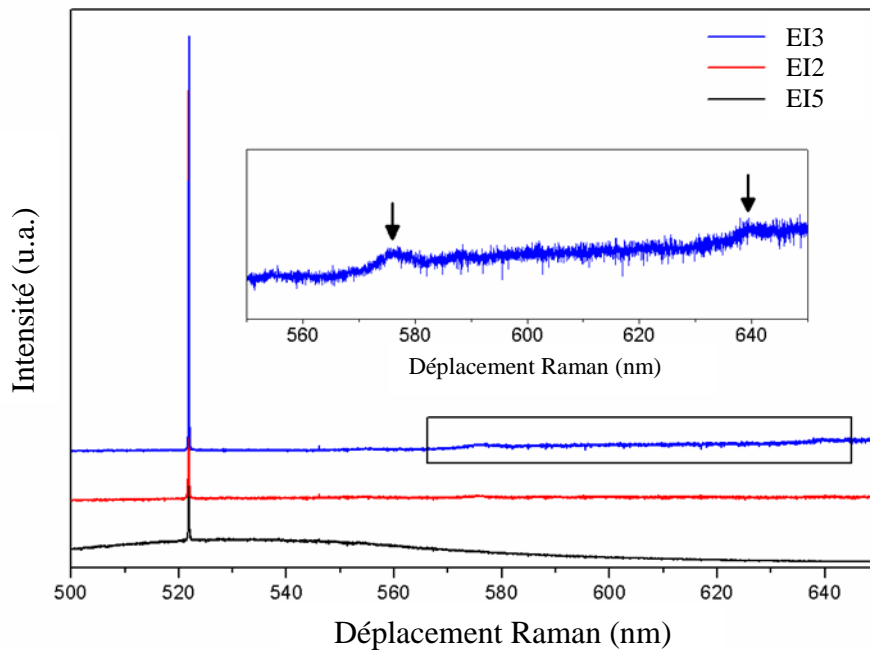


Figure 86 : Spectres Raman à 488 nm des films de diamant sur substrats orientés (111). Les spectres ont été normalisés en intensité par rapport au pic Raman du diamant et déplacés verticalement pour plus de clarté. Le spectre de EI3 est agrandi entre 550 nm et 650 nm. Les flèches montrent les centres d'émissions NV0 et NV-.

Les spectres Raman obtenus avec un faisceau incident de longueur d'onde 632 nm sont présentés sur la Figure 87 et les données extraites de ces spectres sont données dans le Tableau 10. Le spectre du film EI5 (HT-LM) présente la même allure que ceux des autres films, avec un pic Raman du diamant étroit et une contrainte relativement faible à en juger par sa position (environ 1332 cm^{-1}), particulièrement si on le compare avec le film issu de la croissance basse température et concentration en méthane élevé (EI1).

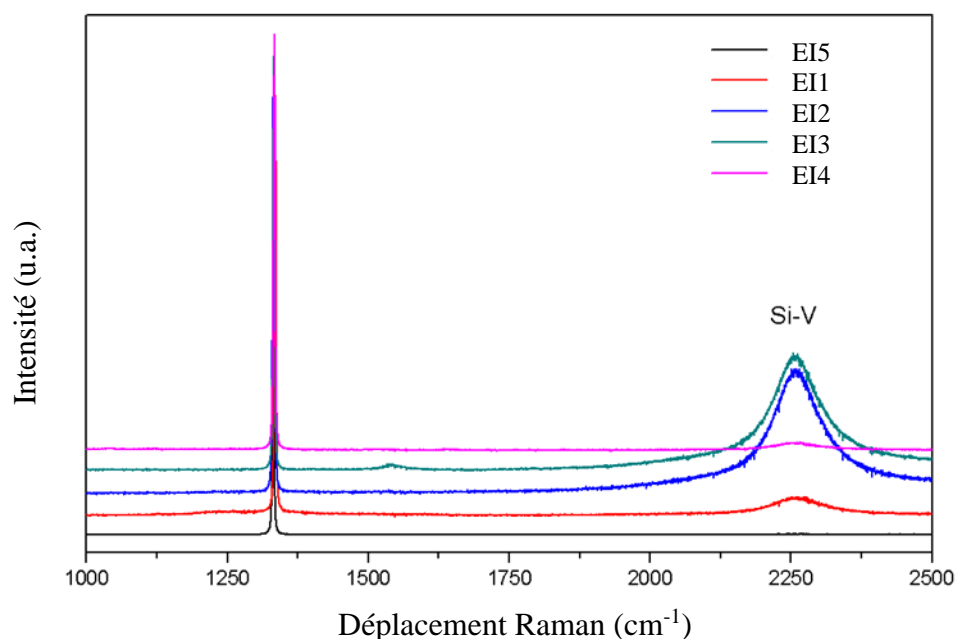


Figure 87 : Spectres Raman à 633 nm des films de diamant sur substrats orientés (111). Les spectres ont été normalisés en intensité par rapport au pic Raman du diamant et déplacés verticalement pour plus de clarté.

Tableau 10 : Résumé des résultats obtenus des spectres Raman à 633 nm.

| Référence des échantillons | EI1 | EI2 | EI3 | EI4 | EI5 |
|---|--------|-------------------|---------------|-----------------|---------------------------------|
| Paramètres modifié | | Haute température | Ajout d'azote | Ajout d'oxygène | Faible concentration en méthane |
| Largeur à mi-hauteur du pic Raman (cm ⁻¹) | 3,6 | 3,9 | 3,1 | 3,7 | 2,2 |
| Position du pic Raman (cm ⁻¹) | 1335,2 | 1332,2 | 1332,5 | 1333,5 | 1331,6 |

La largeur à mi-hauteur des pics Raman du diamant varie de 3 à 4 cm⁻¹ pour les films de faible qualité et diminue à 2,2 cm⁻¹ pour le film EI5 (HT-LM). Cette valeur est remarquablement basse pour un film CVD sur orientation (111) mais légèrement plus élevé que les valeurs typiques obtenues pour nos films de diamant épais sur substrats orientés (100) (environ 1,6 à 1,8 cm⁻¹). Par ailleurs, les spectres Raman montrent un large pic à 2250 cm⁻¹ (737 nm) liés à la luminescence des centres Si-V [313], qui provient des fenêtres en quartz du réacteur. Cette incorporation de silicium est particulièrement prononcée pour les échantillons EI2 et EI3 probablement du fait de la présence de défauts de surface dans ces films qui ont cru sous conditions non optimisées.

Une plus faible luminescence Si-V est observée sur l'échantillon EI4 issue de la croissance avec ajout d'oxygène. L'addition de ce gaz, responsable d'une diminution de la vitesse de croissance (voir Tableau 9) en raison probablement d'une efficacité de gravure plus importante, est éventuellement également responsable de la réduction de l'incorporation de silicium même si les mécanismes sont encore assez mal compris. Quant à la croissance en présence d'une faible quantité d'azote dans la phase gazeuse, en plus de la présence du pic Raman relatif au Si-V, le spectre Raman montre un autre pic dont l'origine est incertaine à 1540 cm^{-1} (701 nm) mais qui est probablement lié à l'azote [175].

L'évolution du paramètre α suivant les conditions de croissance a également été déterminée. Les résultats sont reportés dans le Tableau 9. L'augmentation de la température entraîne une diminution du paramètre α de 2,2 à 1,5 ($\pm 0,2$) mais n'a pas permis à elle seule d'obtenir une morphologie de surface lisse. L'ajout de petites quantités d'azote ou d'oxygène a eu pour effet d'augmenter la valeur de ce paramètre à environ 2. Seule l'association d'une température élevée et d'une faible quantité de méthane conduit à une forte diminution du paramètre α , ce qui est en cohérence totale avec ce qui a été rapporté précédemment dans la littérature [146, 323, 324]. On note toutefois que la croissance sur substrats orientés (100) est pratiquement inhibée dans ces conditions [325] et qu'il n'est pas possible de donner une valeur précise du paramètre α . L'utilisation de ces conditions pourrait être la clé pour obtenir une bonne morphologie lors des croissances de diamant dopé bore sur substrat orienté (111).

II.4 Evaluation de la qualité cristalline des films intrinsèques (111)

Pour avoir une meilleure idée de la qualité du film HT-LM, une analyse par cathodoluminescence a été effectuée et le spectre obtenu est comparé à celui d'un film de diamant sur orientation conventionnelle (100) (échantillon référencé EI10). Les spectres obtenus dans les mêmes conditions pour ces deux échantillons sont présentés dans la Figure 88 pour la gamme UV-Visible et dans la Figure 89 pour la région excitonique. Les valeurs caractéristiques extraites à partir de ces spectres sont données dans le Tableau 11.

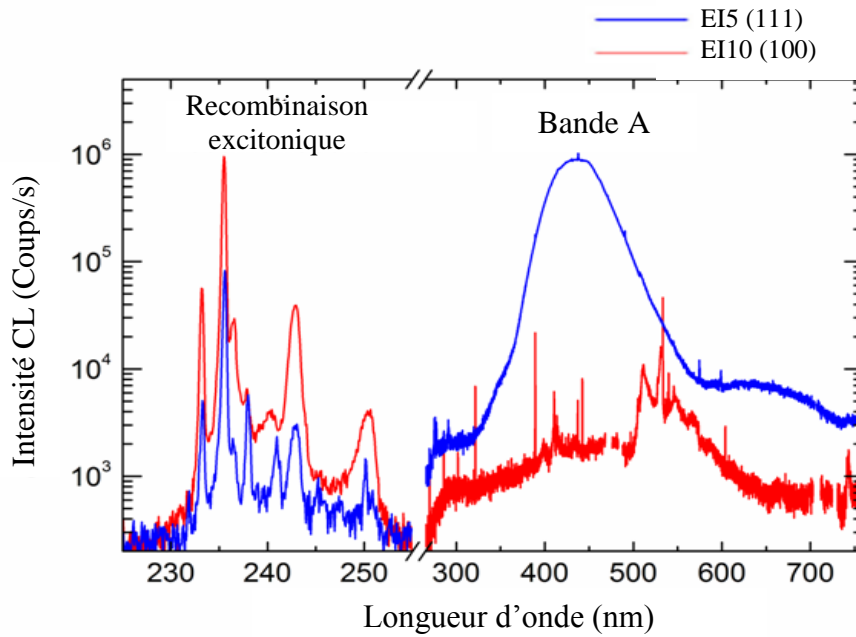


Figure 88: Spectre en haute résolution sur toute la gamme UV-Visible des films de diamant intrinsèques EI5 (HT-LM) sur orientation (111) et EI10 sur orientation (100). Les artefacts dus aux diffractions d'ordre supérieur ont été supprimés pour plus de clarté. (Acquisition J. Barjon, GEMaC)

Le spectre du film EI10 est dominé par la raie d'émission des excitons libres (FE) et des excitons liés au niveau accepteur du bore (BE) autour de 230 nm montrant ainsi la très bonne qualité des films obtenus sur cette orientation. Pour le film EI5, même si les raies caractéristiques des recombinaisons excitoniques sont présentes, une luminescence centrée à 435 nm (bande A) existe et elle est supérieure d'un ordre de grandeur à celle produite par les excitons libres. La détection de cette bande A indique généralement la présence de dislocations et de défauts structuraux dans le diamant [305]. Par ailleurs, l'intensité de la recombinaison des excitons libres est 20 fois plus élevée dans le film de diamant sur orientation (100) ce qui est en bon accord avec l'observation précédente mettant en avant la présence de défauts structuraux à l'intérieur du film de diamant sur orientation (111).

Enfin, tous les pics excitoniques du spectre sur le film de diamant (111) sont légèrement déplacés vers les basses énergies (cf. Figure 89), ce qui indique une diminution de l'énergie de la bande interdite probablement liée à la présence de contraintes résiduelles internes [326]. Ces données soulignent que, malgré une bonne morphologie de surface, la qualité cristalline du film EI5 est inférieure à celle du film de diamant obtenu sur orientation classique (100).

L'analyse du spectre de cathodoluminescence montre aussi qu'il n'y a aucune luminescence des centres NV⁰ à 575 nm et Si-V à 737 nm sur les deux films de diamant, en bon accord avec les résultats précédents de l'analyse par spectroscopie Raman et DiamondView.

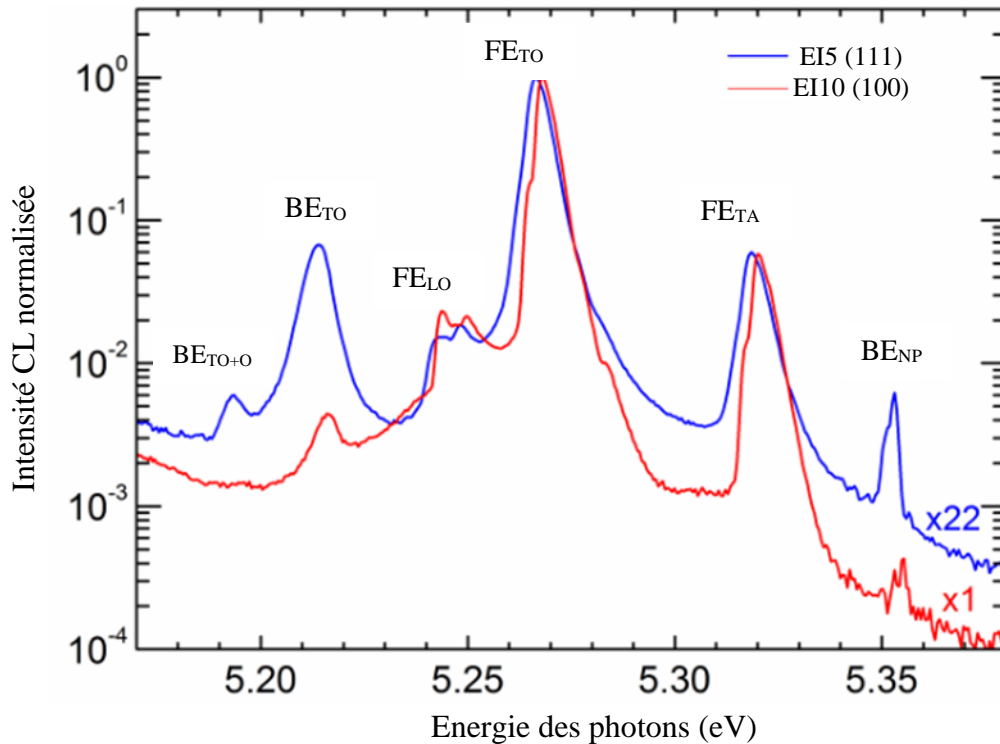


Figure 89 : Spectre de Cathodoluminescence dans la région excitonique des films de diamant intrinsèques EI5 (HT-LM) sur orientation (111) et EI10 sur orientation (100). BE et FE se réfère à l’exciton lié au niveau accepteur du bore et exciton libre, respectivement. Les recombinaisons des excitons assistées par phonons sont dénommées LO, TO, TO + O and TA. NP indique l’absence d’assistance par phonons. Les artefacts dûs aux diffractions d’ordre supérieur ont été supprimés pour plus de clarté. (Acquisition J. Barjon, GEMaC)

En ce qui concerne les impuretés, la quantité de bore incorporée peut être estimée à partir du rapport entre les recombinaisons BE_{TO} et FE_{TO} [289] (voir Figure 89 et le Tableau 11). Le niveau d’incorporation du bore est nettement plus important dans le film de diamant EI5 que dans le film EI10 ce qui n’est pas surprenant compte tenu de l’efficacité d’incorporation de dopants connue pour être plus élevée sur l’orientation (111).

Tableau 11 : Données extraites des spectres de Cathodoluminescence des films de diamant haute qualité sur orientation (100) dans les conditions de croissance du LSPM et sur orientation (111) dans les conditions de haute température et faible concentration en méthane.

| Référence de l’échantillon | EI10 | EI5 |
|--|---|-----------------------|
| Orientation cristalline | (100) dans les conditions standards de croissance du LSPM | (111) condition HT-LM |
| Raie d’émission principale | Exciton libre (5,27 eV) | Bande A (435 nm) |
| Intensité excitonique FE_{TO} (a.u.) | 1 | 0,05 |

| | | |
|---|--------------------|--------------------|
| Largeur à mi-hauteur FE_{T0} (meV) | 4,4 | 5,5 |
| Energie FE_{T0max} (meV) | 5,266 | 5,268 |
| Concentration en bore (cm⁻³) | 6×10^{13} | 2×10^{15} |

II.5 Influence du temps de gravure sur la morphologie des films

Afin d'améliorer encore la qualité des films intrinsèques synthétisés dans des conditions HT-LM, nous avons procédé à une optimisation de l'étape de gravure préalable des substrats par plasma H₂/O₂. Deux durées de gravure ont été utilisées (voir Tableau 12).

Tableau 12 : Conditions de gravure et de croissance des couches CVD intrinsèques.

| | Echantillons | EI5 | EI6 |
|--------------------------------------|--|-------------------|-------------------|
| Gravure | Gravure H₂/O₂ | 2% O ₂ | 2% O ₂ |
| | Temps de gravure | 90 min | 15 min |
| | DPMO | 3kW/200mbar | 3kW/200mbar |
| Croissance | Quantité de CH₄(%) | 2 | 2 |
| | Température (°C) | 980 ± 30 | 980 ± 30 |
| | DPMO | 3,5kW/250mbar | 3,5kW/250mbar |
| Epaisseurs | | 115 | 35 |
| Vitesses de croissance (µm/h) | | 6 | 5,4 |
| Ra (nm) | | 140 | 20 |
| Rq (nm) | | 170 | 24 |

Les images obtenues par microscope confocal à balayage laser sur les dépôts issus de ces conditions de croissance sont présentées dans la Figure 90. Comme on peut le voir, l'échantillon EI6 présente une surface beaucoup moins rugueuse que celle de l'échantillon EI5 et possède la meilleure morphologie même si bien sûr, l'épaisseur de ce film est plus faible que celle de l'échantillon EI5 (cf. Tableau 12). L'analyse Raman a montré un pic du diamant qui se situe à 1331,7 cm⁻¹ avec une largeur à mi-hauteur égal à 2,1 cm⁻¹ comparable à celle obtenue pour le film précédent. Il est à noter qu'aucune luminescence relative à NV⁰, NV⁻, ou SiV n'est observée sur l'agrandissement du spectre entre 2000 cm⁻¹ et 5000 cm⁻¹ (cf. Figure 91).

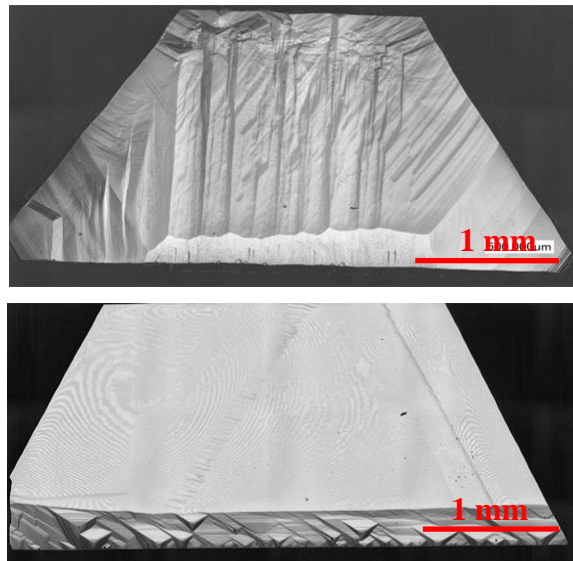


Figure 90 : Photo par microscope confocal à balayage laser de l'échantillon (a) EI5 et (b) EI6.

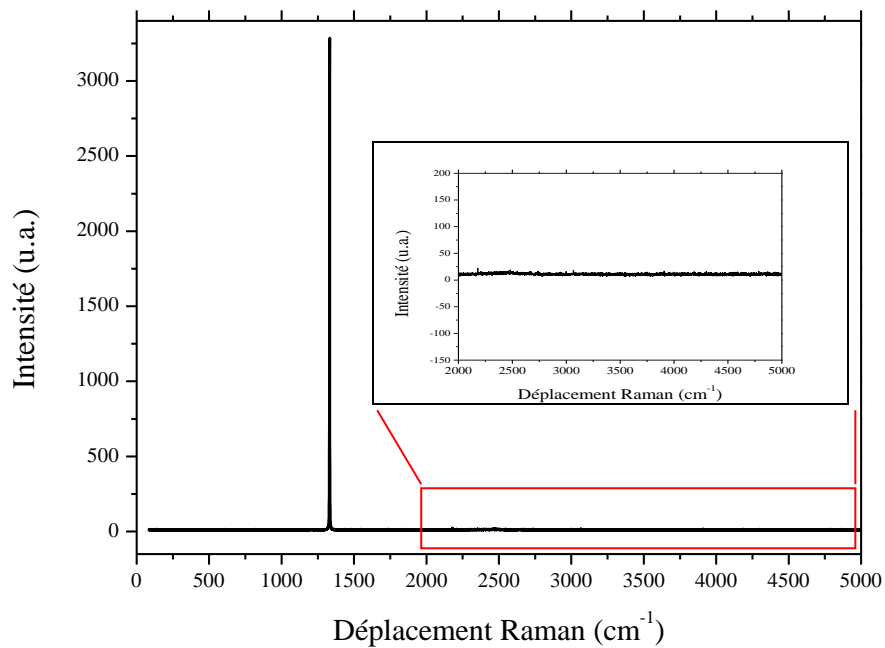


Figure 91 : Spectres Raman à 488 nm à température ambiante du film de diamant EI6 sur substrat orienté (111). Le spectre est agrandi entre 2000 cm^{-1} et 5000 cm^{-1} .

Ainsi, une réduction de la rugosité, associée à une meilleure morphologie de surface, est obtenue lorsque le substrat est soumis à un prétraitement de gravure par un plasma H_2/O_2 plus court.

A l'issue de cette étude portant sur la croissance par dépôt chimique en phase vapeur de films épais de diamant intrinsèque sur substrats polis Sobolev IGM orientés (111), nous avons montré que l'utilisation de conditions de croissance mettant en jeu une température élevée (voisine de 1000°C) et une faible concentration en méthane (< 2 %) conduit à une faible valeur du paramètre α et inhibe le développement des macles et de défauts cristallins qui surviennent fréquemment sur cette orientation. Des films avec une morphologie de surface lisse et une épaisseur supérieure à 100 μm ont été obtenus avec succès pour la première fois, et avec une vitesse de croissance de 6 $\mu\text{m/h}$. Nous avons ensuite cherché à optimiser ces conditions de croissance sur des substrats Sumitomo dans un réacteur dédié au dopage bore mais, dans une première étape, sans ajout intentionnel de diborane.

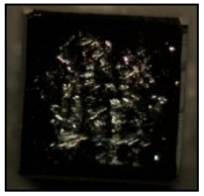
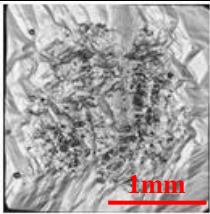
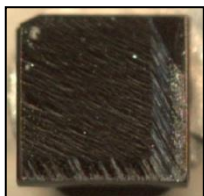
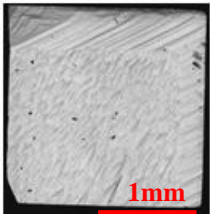
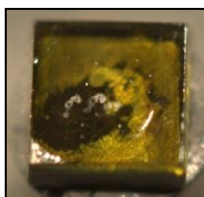
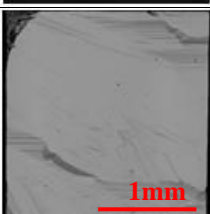
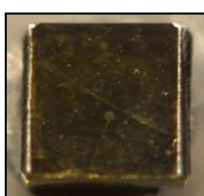
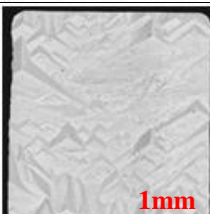
III. OPTIMISATION DE LA CROISSANCE DE COUCHES FAIBLEMENT DOPEES BORE (P-)

Les croissances ont été réalisées dans le réacteur commercial de type Bell-Jar du LSPM dédié classiquement au dopage bore sur des substrats Sumitomo. Dans un premier temps, aucun ajout intentionnel de diborane n'a été fait car la concentration en bore résiduel dans cette chambre est très élevée. Les paramètres de croissance ont été choisis sur la base des résultats précédents qui ont montré l'importance d'utiliser de hautes températures et de faibles pourcentages de méthane. Toutefois, dans ce réacteur spécifique, l'utilisation d'un couple puissance micro-onde – pression aussi élevée que 3,5 kW – 250 mbar n'est pas possible et les conditions de croissance ont été modifiées. Deux concentrations en méthane ont été utilisées ainsi que deux valeurs de températures. Enfin trois valeurs de couple puissance microonde – pression ont été choisies de manière à modifier la densité de puissance microonde même si celle-ci restera dans tous les cas inférieure à celle utilisée pour le matériau intrinsèque. L'ensemble de ces conditions est résumé dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Conditions de croissance sans ajout de bore intentionnel.

| Echantillons | A | B | C | D |
|--------------------------------------|---------------------------------|----------------|-------------|----------------|
| % CH ₄ | 1,5 | 1,5 | 0,5 | 0,5 |
| Densité de puissance | 2,75kW/170mbar | 2,75kW/220mbar | 3kW/200mbar | 2,75kW/170mbar |
| Température (°C) | 1040 ± 30 | 1040 ± 30 | 1040 ± 30 | 1250 ± 30 |
| (B/C) _{phase gazeuse} (ppm) | 0 (non intentionnellement dopé) | | | |

Tableau 14 : Images par microscope confocal à balayage laser et principales caractéristiques des films obtenus lors des croissances sans ajout intentionnel de diborane dans la phase gazeuse.

| Echantillons | Image optique | Image microscope laser | E (μm) | V ($\mu\text{m/h}$) | Raman FWHM (cm^{-1}) | Ra (nm) | Rq (nm) |
|--------------|---|---|---------------------|-----------------------|---------------------------------|---------|---------|
| A |  |  | 36 | 1,5 | - | 950 | 1170 |
| B |  |  | 19 | 1,8 | 4,2 | 80 | 100 |
| C |  |  | 12 | 1 | 2,1 | 130 | 160 |
| D |  |  | 22 | 0,85 | 1,9 | 240 | 310 |

*E : épaisseur déposée, V : vitesse de croissance

Les morphologies obtenues à l'issue de ces croissances sont présentées dans le Tableau 14. L'échantillon A, réalisé à 2750W/170mbar, à haute température (1040°C) et à 1,5% de CH_4 présente beaucoup de macles et de défauts de surface et ce particulièrement au centre de l'échantillon. La rugosité de surface de cet échantillon est très élevée.

En augmentant la pression (échantillon B) et par conséquent la densité de puissance microonde, la morphologie de surface est grandement améliorée ainsi que la vitesse de croissance qui passe de $1,5 \mu\text{m/h}$ à $1,8 \mu\text{m/h}$. Néanmoins, la qualité cristalline reste perfectible (large pic Raman).

Nous avons par la suite réduit la concentration de CH_4 (échantillon C) ce qui a conduit à une forte amélioration de la qualité cristalline mais aux dépens de la vitesse de croissance, et cela malgré un couple puissance microonde – pression plus élevé.

Enfin, une température très élevée (1250°C) a été utilisée (échantillon D). La température du substrat influence fortement les cinétiques de dépôt et par conséquent les vitesses de croissance qui passent en fait par un maximum qui dépend des conditions expérimentales [327, 328]. Malgré une augmentation importante de cette dernière, le fait de réduire la concentration en espèces carbonées dans la décharge divise par deux la vitesse de croissance par rapport à la première croissance, ce qui n'est pas souhaitable lorsque l'on veut obtenir des films épais même si bien sûr, la qualité cristalline est encore une fois améliorée. La largeur à mi-hauteur (1,9 cm⁻¹) se rapproche de celle obtenue pour des films homoépitaxiés sur orientation (100).

Nous montrons ainsi qu'il est possible de définir des conditions de croissance permettant d'inhiber la formation de macles et de défauts cristallins et d'obtenir des films avec une morphologie de surface lisse et une qualité cristalline élevée telle que l'on peut la qualifier par spectroscopie Raman pour des films dopés au bore. L'utilisation de très faibles concentrations en méthane (0,5%) permet certes d'avoir une meilleure qualité cristalline mais au détriment de la vitesse de croissance ce qui n'est pas en adéquation avec notre objectif de croissance de films épais. Aussi, pour la suite de l'étude, nous nous sommes donc focalisés sur les conditions de croissance correspondant à l'échantillon B (2750W/220mbar) permettant de trouver un compromis entre bonne morphologie de surface et vitesse de croissance compatible avec l'obtention de films épais. Une étude en fonction de la concentration de bore introduite dans la phase gazeuse a alors été menée.

IV. OPTIMISATION DE LA CROISSANCE DE COUCHES FORTEMENT DOPEES AU BORE (P+)

Sur la base des résultats précédents, nous avons vu qu'il est nécessaire de travailler à haute température et faible pourcentage de méthane afin d'obtenir de bonnes morphologies sur (111). Toutefois la faible teneur en méthane conduit à des vitesses de dépôt très faibles même lorsque la densité de puissance micro-onde est élevée. Puisqu'il a été suggéré que les morphologies de surface sont améliorées par la présence de bore [329, 330], nous avons cherché à augmenter au maximum la concentration en méthane pour parvenir à maintenir des vitesses compatibles avec notre objectif de synthèse de couches p+ épaisses.

Il est à noter toutefois que les teneurs en diborane et en méthane sont liées par le rapport $(B/C)_{\text{gaz}}$ qui est le paramètre pertinent pour accéder aux efficacités de dopage. Celui-ci est calculé via la formule suivante :
$$\left(\frac{B}{C}\right)_{\text{gaz}} = \frac{2 \times \left(\frac{B}{H}\right)_{\text{Bouteille}} \times D_{B_2H_6}}{D_{CH_4}}$$
, avec $D_{B_2H_6}$: débit du diborane, D_{CH_4} : débit du méthane et $\left(\frac{B}{H}\right)_{\text{Bouteille}}$ la concentration en diborane dans la bouteille (le facteur 2 tient au fait que la molécule de diborane contient 2 atomes de bore). Par conséquent nous avons tâché de maintenir ce paramètre constant en modifiant les 2 autres.

IV.1 Effet de la variation de la concentration en méthane à $(B/C)_{\text{gaz}}$ constant

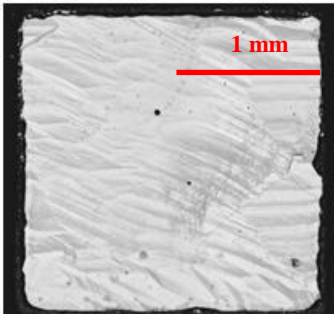
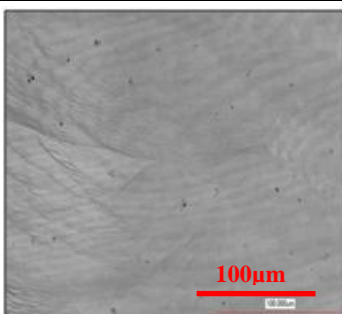
Dans cette étude, nous avons évalué l'effet de l'augmentation de la concentration en méthane sur les morphologies et les vitesses de croissance des couches monocristallines de diamant sur orientation cristalline (111). En utilisant un couple de pression/puissance micro-onde constant (220mbar/2750W), une température de substrat d'environ 1250 °C et une concentration en bore dans la phase gazeuse $\left(\frac{B}{C}\right)_{\text{gaz}} = 1500$ ppm, plusieurs films ont été réalisés en utilisant des substrats Sumitomo pour des ajouts de CH₄ dans une gamme allant de 1 à 3%. On notera que pour maintenir constant le rapport bore/carbone, le débit de diborane doit être augmenté conjointement à celui du méthane. Les conditions de croissance sont détaillées dans le Tableau 15.

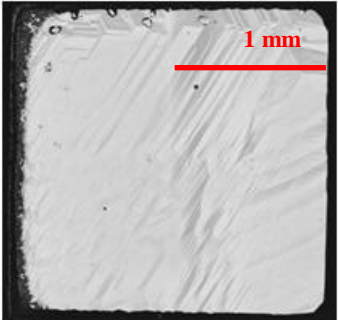
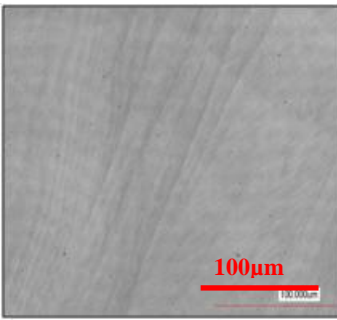
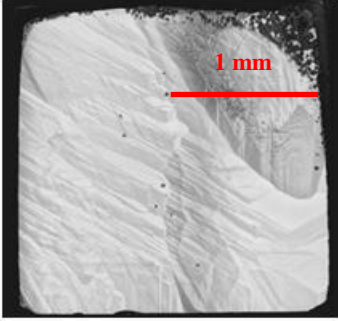
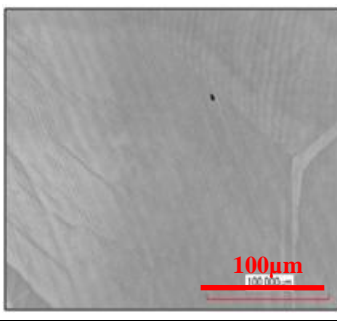
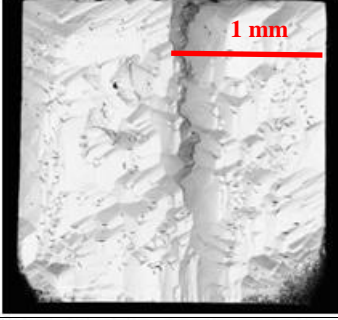
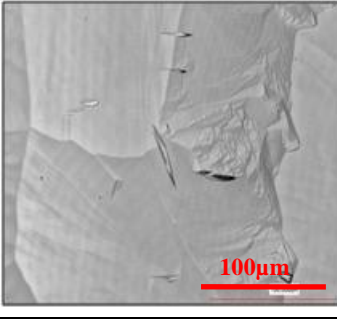
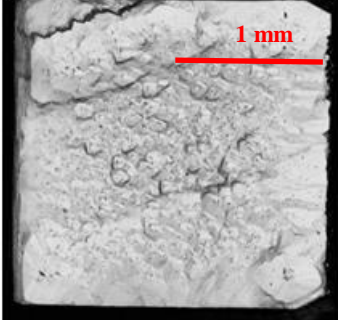
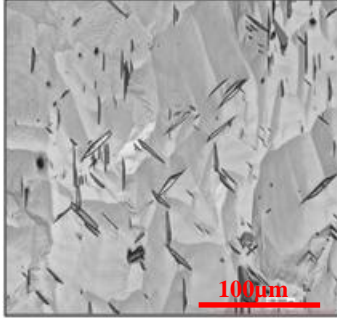
Tableau 15 : Conditions de croissance des films monocristallins dopés au bore sur orientation (111) avec variation de la concentration de méthane dans la phase gazeuse.

| ECHANTILLONS | E | F | G | H | I |
|---------------------------------------|----------------|------|---|------|-----|
| % CH ₄ | 1 | 1,5 | 2 | 2,5 | 3 |
| DCH ₄ (sccm) | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| DB ₂ H ₆ (sccm) | 0,5 | 0,75 | 1 | 1,25 | 1,5 |
| (B/C) _{phase gazeuse} (ppm) | 1500 | | | | |
| Densité de puissance | 2,75kW/220mbar | | | | |
| Température (°C) | 1250±30 | | | | |

A l'issue de ces différentes croissances, les morphologies de surfaces observées au microscope confocal à balayage laser, les épaisseurs déposées (E), la vitesse de croissance (V) et la rugosité de surface sont présentées dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Image par microscope confocal à balayage laser des croissances avec ajout de diborane dans la phase gazeuse.

| | Image par MCBL | Agrandissement | E (µm) | V (µm/h) | Ra (nm) | Rq (nm) |
|---|---|---|--------|----------|---------|---------|
| E |  |  | 22 | 0,95 | 180 | 210 |

| | | | | | | |
|----------|---|---|----|------|-----|-----|
| F |  |  | 29 | 1,25 | 85 | 105 |
| G |  |  | 33 | 1,45 | 240 | 290 |
| H |  |  | 53 | 2,3 | 320 | 375 |
| I |  |  | 90 | 4,3 | 280 | 360 |

L'observation en MCBL des films montre qu'au-delà de 2% de concentration en méthane dans la phase gazeuse, la morphologie de surface des films commence à se dégrader avec l'apparition de microfissures sur les échantillons H et I. Pour des concentrations inférieures à 2 %, les films présentent tous un aspect lisse et sont dépourvus de défauts non épitaxiés.

Comme attendu la vitesse de croissance augmente fortement avec la concentration en méthane (cf. Figure 92). Ainsi à 3% de méthane, des vitesses de croissance allant jusqu'à 4,3 $\mu\text{m}/\text{h}$ sont obtenues contre 1,25 $\mu\text{m}/\text{h}$ à 1,5 % de méthane. Par ailleurs, on peut observer que l'augmentation de la vitesse semble quasi-linéaire pour les 3 concentrations de CH_4 les plus faibles avant d'augmenter de façon exponentielle au-delà de 2,5%. Cette brusque augmentation est probablement à relier à la dégradation de la morphologie de surface qui conduit vraisemblablement à une incorporation plus efficace des radicaux carbonés. Notons

enfin que l'augmentation de la concentration en méthane au-delà de 3% dans la phase gazeuse, pour les conditions présentées ici, conduit à l'apparition de suies dans le plasma et à une forte instabilité de la décharge limitant la durée des dépôts.

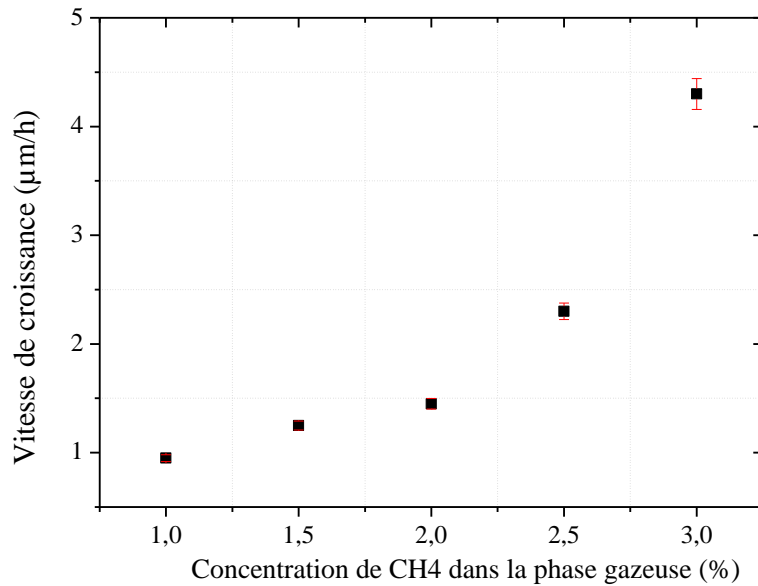


Figure 92 : Vitesse de croissance des films de diamant monocristallin dopé au bore en fonction de la concentration en méthane dans la phase gazeuse pour $\left(\frac{B}{C}\right)_{\text{gaz}} = 1500$ ppm (calcul d'erreur, voir Chapitre II § I.2.4).

L'analyse des films par spectroscopie Raman est présentée sur la Figure 93.

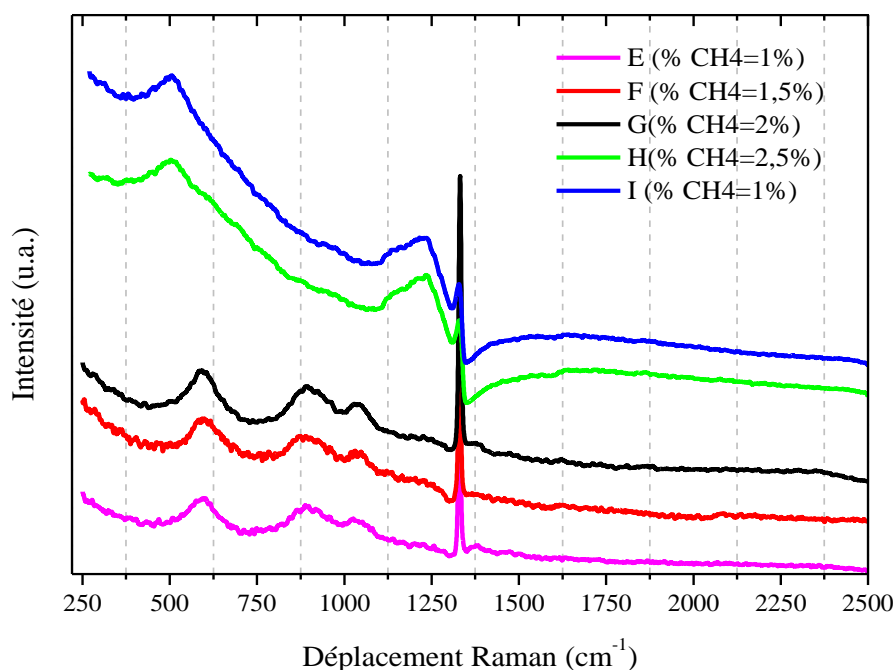


Figure 93 : Spectres Raman à 632 nm des films E, F, G, H et I pour différentes concentrations en méthane dans la phase gazeuse. (Pour des raisons de lisibilité, les spectres ont été décalés verticalement).

Comme on l'a décrit dans le chapitre 2, l'incorporation de bore dans le diamant conduit à l'apparition de l'effet Fano. Il se caractérise par une dissymétrie de la ligne de base et d'un déplacement du pic Raman du diamant vers les faibles fréquences [271]. Par ailleurs, à fort dopage on observe généralement la présence de larges bandes dans la gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 1300 cm^{-1} .

Lorsque le taux de méthane augmente ($> 2\%$), on observe un renforcement de cet effet et des bandes larges associées qui suggère une augmentation de la teneur en bore incorporée dans les films. Toutefois même à faible teneur en méthane, l'effet Fano est visible indiquant que le dopage reste important (l'effet Fano apparaît pour des concentrations de bore supérieures à $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [307]). On notera l'absence des bandes D et G relatives à la phase graphite ainsi que la luminescence liée aux centres Si-V, localisée à 2270 cm^{-1} pour une excitation de 632 nm.

Cette augmentation du dopage avec la concentration en méthane est en accord avec les résultats de Okushi *et al.*, (2001) [331] et Baron *et al.*, (2006) [332]. Elle peut être associée à l'augmentation de la vitesse de croissance des films. En effet, il a été rapporté qu'une impureté de bore adsorbée à la surface du diamant a une probabilité de désorption élevée [333]. Par conséquent, une vitesse de croissance augmentée, par le biais d'une désorientation ou dans notre cas d'une augmentation de la teneur en méthane, peut permettre au bore de se trouver rapidement incorporé dans la maille cristalline avant qu'il ait pu être désorbé. Nous

attribuons la variation du bore incorporé à la désorientation des faces orientées (111) ainsi que l'augmentation de la concentration en méthane dans la phase gazeuse qui peuvent contribuer à une modification des probabilités d'adsorption/désorption et du taux de couverture.

La qualité cristalline des films de diamant a également été évaluée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic Raman (FWHM pour, *Full Width at Half Maximum*). Dans le cas de monocristaux fortement dopés aux bore synthétisés au LSPM sur orientation cristalline (100), des largeurs à mi-hauteur de 1,6 à 5,3 cm^{-1} ont été rapportées par Issaoui *et al.*, (2011) [307]. Les mesures de largeur à mi-hauteur sur les substrats orientés (111) dans notre étude sont présentées sur la Figure 94. La FWHM augmente avec la concentration en méthane passant de 4,9 à 20,1 cm^{-1} . Cette tendance peut indiquer une diminution de la qualité du matériau [262, 334] mais elle est également due en partie à un élargissement lié à l'effet Fano important à fort dopage [335].

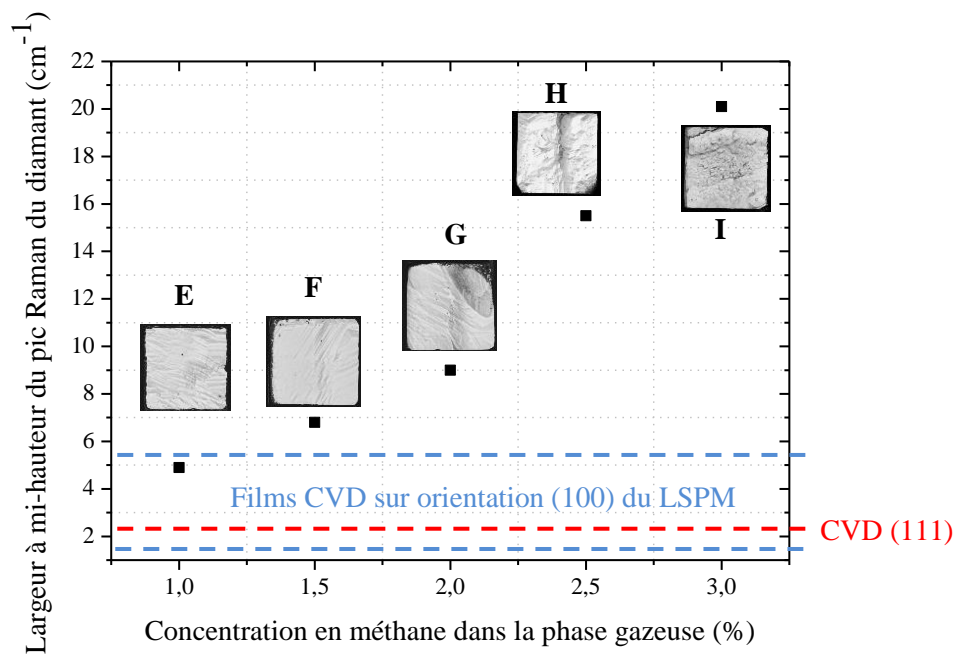


Figure 94 : Evolution de la largeur à mi-hauteur du pic Raman du diamant des films E, F, G, H et I en fonction de la concentration de CH_4 dans la phase gazeuse (2,75kW/220mbar/1250°C/(B/C)gaz=1500ppm).

Afin de mieux distinguer ces 2 contributions, la FWHM a été reportée en fonction de la concentration en bore mesurée par SIMS (collaboration avec le GEMaC) pour les échantillons F et G (cf. Figure 95). Ces résultats sont comparés à ceux obtenus sur la croissance non intentionnellement dopé (n.i.d) sur orientation (111) et aux couches dopées bore sur orientation (100) réalisés au LSPM [307]. On constate bien que la teneur en bore mesurée par SIMS est très élevée et supérieure à celle obtenue sur (100) avec des valeurs allant de 2 à $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ tout en suivant une tendance analogue avec le dopage. Ainsi, cette absence de discontinuité entre les résultats sur ces 2 orientations suggère que la contribution des défauts

liés à la croissance sur (111) est négligeable sur l'élargissement du pic Raman en comparaison à l'augmentation du dopage.

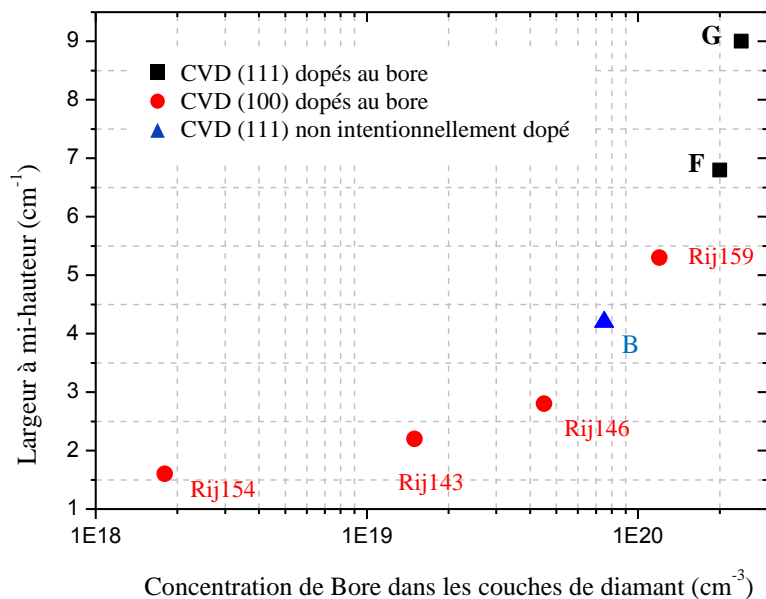


Figure 95 : Evolution de la largeur à mi-hauteur du pic Raman du diamant en fonction de la concentration de bore mesurée par SIMS (F. Jomard, GEMaC), des films dopés au bore sur orientation (111) (2,75kW/220mbar/(B/C)gaz=1500ppm), en comparaison avec des résultats obtenus pour des films CVD non intentionnellement dopés au bore sur orientation (111) (2,75kW/220mbar/(B/C)gaz=0) ainsi que des films CVD dopés bore sur orientation (100) (2,4kW/140mbar/(B/C)gaz(Rij154)=120ppm, (B/C)gaz(Rij143)=800ppm, (B/C)gaz(Rij146)=5000ppm, (B/C)gaz(Rij159)=6000ppm).

Pour avoir une meilleure idée de la qualité des films F et G, une analyse par cathodoluminescence a été effectuée au LSPM et les spectres obtenus sont comparés à celui d'un film de diamant dopé au bore sur orientation conventionnelle (100) (Rij143) réalisé à 2,4 kW / 140 mbar, 5 % CH₄, et 800 ppm B/C dans la phase gazeuse (Thèse R. Issaoui [307]). Les résultats sont présentés dans les Figure 96 et Figure 97.

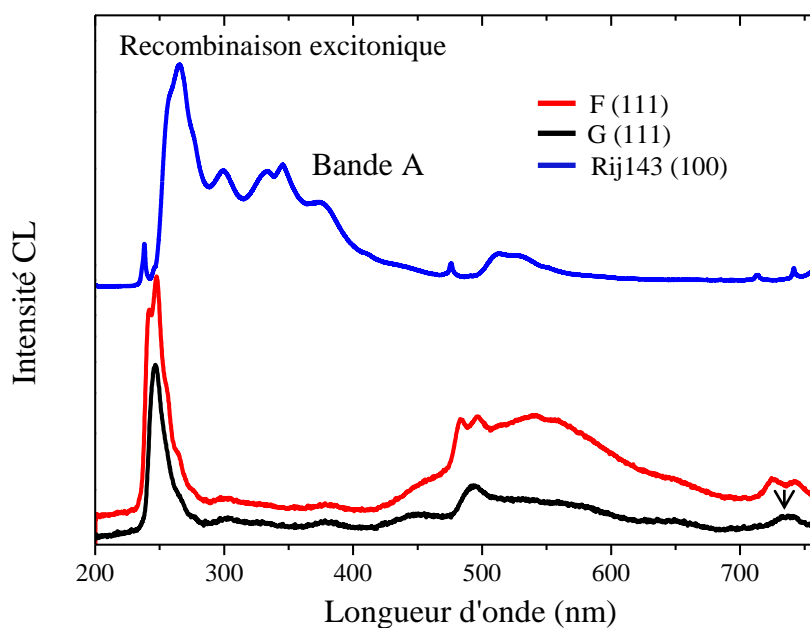


Figure 96 : Spectre de cathodoluminescence sur toute la gamme UV-Visible des films de diamant dopés au bore F et G sur orientation (111) et Rij143 sur orientation (100).

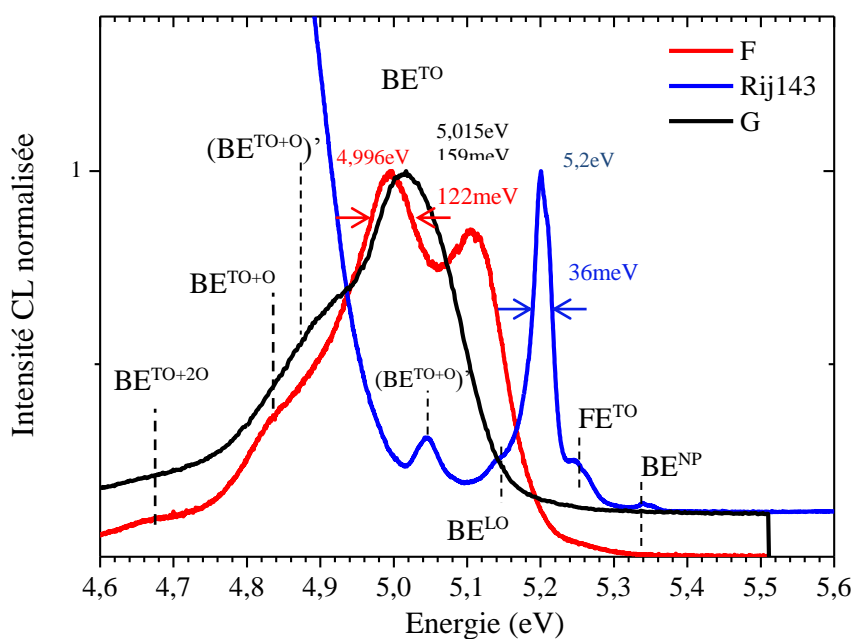


Figure 97 : Spectres de Cathodoluminescence dans la région excitonique des films de diamant G et F sur orientation (111) et Rij143 sur orientation (100).

Les spectres sont dominés par la recombinaison des excitons liés au niveau accepteur du bore avec assistance par des phonons transverses optiques (BE^{TO}), ce qui confirme la bonne qualité

cristalline. Pour l'échantillon (100) (RIJ143) ce pic est situé à une énergie d'environ 5,2 eV. Par ailleurs la recombinaison des excitons libres (FE^{TO}) est également visible (épaulement vers 5,25 eV). Le rapport d'intensité de ces deux émissions ne permet pas d'estimer le niveau de dopage, car au-delà d'une concentration de bore de $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, la relation utilisée classiquement pour les films faiblement dopés [284] ne s'applique plus. En effet, une interaction électronique entre les atomes de bore modifie les caractéristiques des excitons libres et liés et au-delà de cette concentration, l'erreur augmente comme le montre la courbe de calibration rapporté par Barjon *et al.*, (2011) [289] dans le chapitre 2. Néanmoins, pour des concentrations $1,5 \times 10^{19} < [B] < 6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ($5,20 < BE^{TO} < 5,03 \text{ eV}$), le décalage en énergie de l'exciton lié BE^{TO} permet alors d'estimer la concentration de bore des couches homoépitaxiales à l'aide de la relation rapportée par Baron *et al.*, (2006) [287] :

$$E(BE^{TO}) = 5,211 - 0,112 \log \frac{[B]}{1,5 \times 10^{19}} \text{ (eV)}$$

Ainsi, le niveau de dopage estimé par CL est $1,9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ce qui est proche de la valeur mesurée par SIMS ($1,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).

Pour les échantillons sur orientation (111), le pic d'émission BE^{TO} est fortement décalé vers les faibles énergies et très élargi. La présence d'un doublet caractéristique est d'ailleurs visible pour l'échantillon F [291, 336]. Ce décalage et cet élargissement est typique d'un très fort dopage en bore [287]. Ainsi, des analyses plus approfondies et sur plus d'échantillons sont nécessaires pour conclure sur la mesure du dopage par CL sur cette orientation.

Par ailleurs lorsqu'on observe les spectres obtenus dans l'UV-visible (cf. Figure 96), on constate que l'échantillon réalisé sur substrat orienté (100) présente de fortes luminescences entre 250 et 450 nm. Celles-ci sont liées à des défauts ponctuels ou étendus comme on l'a déjà souligné précédemment. De manière surprenante les 2 échantillons faits sur substrats orientés (111) présentent des luminescences relativement modérées dans cette gamme spectrale. Cela souligne que ces couches épitaxiées sont d'une qualité cristalline comparable sinon supérieure à celle de l'échantillon sur orientation (100).

Il convient de noter que l'analyse du spectre de cathodoluminescence montre qu'il n'y a aucune luminescence des centres NV^0 à 575 nm, mais on observe la présence d'un pic Si-V (737 nm) [169] sur le film G seulement (flèche noire), cette impureté étant probablement issue des parties en quartz du réacteur.

En conclusion, pour un rapport (B/C) dans la phase gazeuse de 1500 ppm, une concentration de CH_4 de 1,5% permet d'obtenir une bonne qualité cristalline. Sachant que l'efficacité d'incorporation du dopant est connue pour être plus élevée sur l'orientation cristalline (111) nous avons tenté d'évaluer l'effet de la diminution de la concentration en diborane pour une concentration de CH_4 constante et égale à 1,5%.

IV.2 Effet de la variation du rapport B/C à concentration en méthane constante

Dans cette partie, nous avons évalué l'effet de $\left(\frac{B}{C}\right)_{\text{gaz}}$ sur la morphologie et les vitesses de croissance des couches monocristallines de diamant sur orientation cristalline (111). En utilisant le même couple de pression/puissance micro-onde (220mbar/2750W) (excepté pour l'échantillon O où une diminution de la puissance micro-onde au cours de la croissance liée à une défaillance du générateur a été observée), une température de substrat d'environ 1250 °C et une concentration en méthane constante fixée à 1,5 % qui représente le meilleur compromis.

Le rapport $(B/C)_{\text{gaz}}$ a ensuite été varié entre 750 et 1500 ppm. On notera par ailleurs que l'un des échantillons a été synthétisé sur un substrat clivé, paramètre que l'on n'avait pas encore pris en compte dans les études précédentes. L'ensemble des conditions de croissance est résumé dans le Tableau 17.

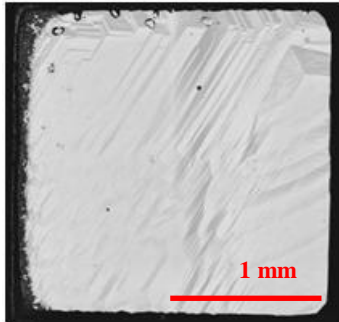
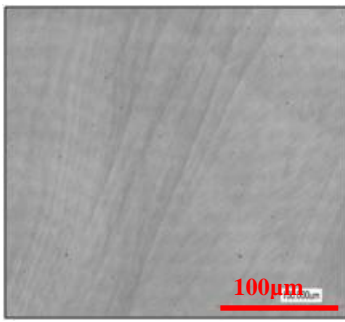
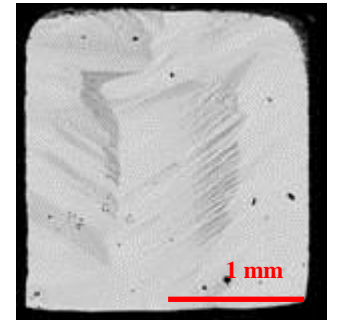
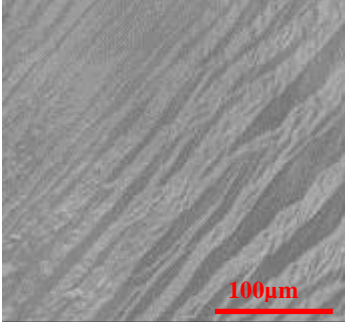
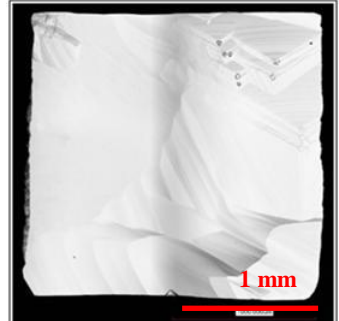
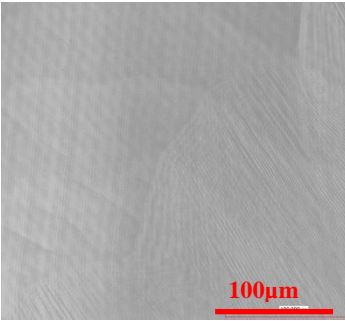
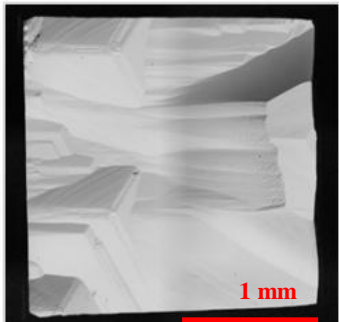
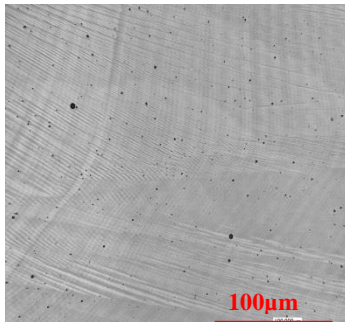
Tableau 17 : Conditions de croissance des films monocristallins dopés au bore sur orientation (111) à méthane constant avec variation du rapport $\left(\frac{B}{C}\right)_{\text{gaz}}$ dans la phase gazeuse.

| Echantillons | F | J | Q (substrat clivé) | O |
|--|----------------|------|--------------------|---------------|
| % CH ₄ | 1,5 | | | |
| D _{CH₄} (sccm) | 3 | | | |
| (B/C) _{phase gazeuse} (ppm) | 1500 | 1000 | 750 | 750 |
| D _{B₂H₆} (sccm) | 0,75 | 0,50 | 0,38 | |
| Densité de puissance | 2,75kW/220mbar | | | 2,2kW/220mbar |
| Température (°C) | 1250 ± 30 | | | |

Les morphologies des surfaces observées par MCBL, les épaisseurs déposées, et la rugosité de surface sont présentées dans le Tableau 18.

On constate que dans tous les cas, il est possible de conserver une bonne morphologie de surface sans défauts non épitaxiés apparents lorsque la concentration en méthane est maintenue à 1,5 %, et ce quelle que soit la quantité de diborane introduite entre 750 et 1500 ppm. Par ailleurs la couche épitaxiée réalisée sur un substrat clivé ne semble pas présenter de dégradation particulière de la morphologie en comparaison avec des surfaces polies.

Tableau 18 : Image par microscope confocal à balayage laser des croissances avec le rapport (B/C) dans la phase gazeuse.

| | Image par MCBL | Agrandissement | Epaisseur (μm) | Vitesse (μm/h) | Ra (nm) | Rq (nm) |
|---|---|---|----------------|----------------|---------|---------|
| F |  |  | 29 | 1,25 | 85 | 105 |
| J |  |  | 34 | 1,50 | 100 | 125 |
| O |  |  | 22 | 1,35 | 240 | 285 |
| Q |  |  | 24 | 1,50 | 390 | 465 |

Les vitesses de croissance montrent une évolution avec l'augmentation de la teneur en diborane. Ainsi, elle reste constante à 1,5 μm/h pour une concentration en bore dans la phase gazeuse égale à 750 et 1000 ppm mais diminue pour une concentration en bore de 1500 ppm. La majorité des études rapportées montre que la vitesse de croissance décroît avec l'addition de bore dans la phase plasma [337-339]. L'origine de cette tendance est encore mal comprise.

Ces études rapportent souvent un éventuel effet du changement de la chimie du plasma, d'une accumulation de bore qui limite alors le mouvement des atomes de carbone et donc la vitesse de croissance ou de réactions de surface qui limitent le processus de croissance. La vitesse de croissance diminue également pour l'échantillon O mais cette dernière est due à une baisse de 20% de la puissance micro-onde au cours de la croissance liée à une défaillance du générateur.

La concentration en bore dans les couches a été évaluée par mesure SIMS et son évolution est représentée sur la Figure 98(a). Celle-ci semble linéaire avec la concentration en diborane dans la phase gazeuse.

L'évolution de l'efficacité de dopage (ED) a été calculée et représentée dans la Figure 98(b) en fonction du rapport $\left(\frac{B}{C}\right)_{\text{gaz}}$. La grandeur (ED) est définie par l'équation :

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

Avec $[B]_{\text{diamant}}$: la concentration de bore dans le film mesurée par SIMS et $[C]_{\text{diamant}}$: le nombre d'atomes de carbone dans le diamant. Cette dernière sera considérée comme constante et égale à $1,763 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, compte tenu de la faible concentration de bore par rapport à celle du carbone dans le diamant.

On observe que l'efficacité de dopage est très supérieure à celle obtenue sur orientation (100) [340]. Par ailleurs la concentration en bore ne semble pas saturer pour un pourcentage de $\text{CH}_4=1,5\%$, ce qui indique qu'il serait possible d'incorporer des quantités encore supérieures alors même qu'une limite existe pour l'orientation (100). On remarque également, que pour un rapport $\left(\frac{B}{C}\right)_{\text{gaz}} = 1500 \text{ ppm}$ et une concentration en méthane en phase gazeuse égale à 2%, nous nous rapprochons d'une efficacité de dopage de 90%. Cette tendance confirme les résultats rapportés dans la littérature concernant la facilité d'incorporation des impuretés sur l'orientation (111) [341].

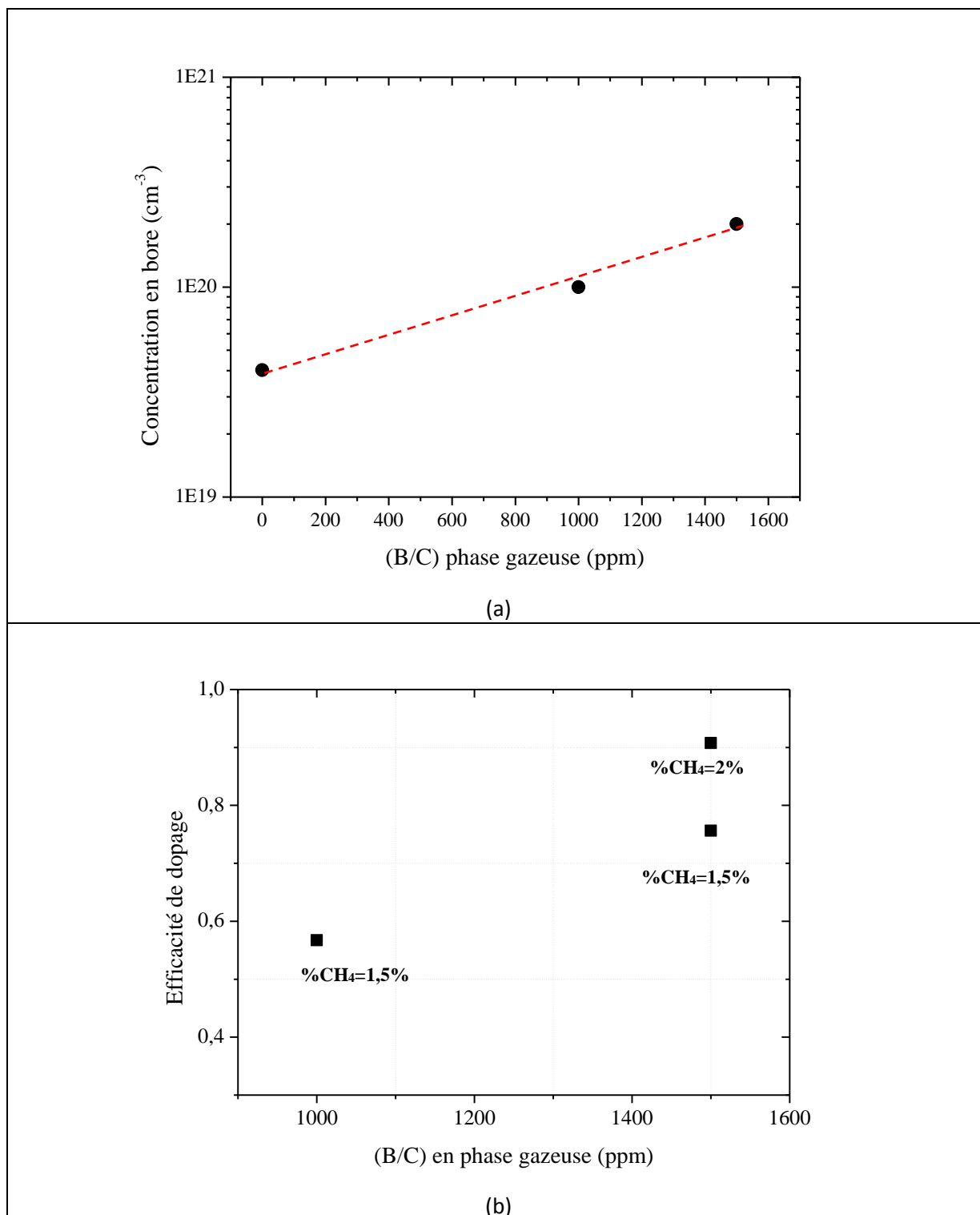


Figure 98 : (a) Evolution de la concentration en bore mesurée par SIMS (F. Jomard, GEMaC) dans les couches (111) à 1,5% en CH_4 et (b) Efficacité de dopage en fonction de la concentration de bore en phase gazeuse pour deux concentrations en méthane (films J et F (1,5%) et film G (2%)).

Une analyse par spectroscopie Raman a également été menée sur ces 4 échantillons. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 99. Sur les différents spectres présentés, aucun pic relatif à l'apparition de la phase graphitique et à la luminescence des centres Si-V ne sont

observés. Ces pics seraient en effet attendus à des valeurs de 1350 cm^{-1} , 1570 cm^{-1} et 2270 cm^{-1} respectivement. Par ailleurs, on peut noter d'une part, la présence de l'effet Fano pour les 4 échantillons et, d'autre part, la présence d'autres pics Raman situés entre 500 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} dont l'intensité augmente avec la valeur du dopage [273]. Mermoux *et al.*, (2006) [212] avait observé qu'au-delà d'un dopage de $3 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$, les spectres Raman sont modifiés et présentent une forte augmentation de la diffusion électronique à basse fréquence et l'apparition des pics situés à 500 et 1225 cm^{-1} , comme c'est le cas de l'échantillon O. Cet échantillon présente un niveau de dopage élevé malgré un rapport $\left(\frac{B}{C}\right)_{\text{gaz}} = 750\text{ppm}$. Ce résultat est dû à une diminution de la densité de puissance micro-onde indépendamment de notre contrôle, ce qui conduit à une augmentation des phases non diamant, du niveau de dopage [7] et une diminution de la vitesse de croissance (Tableau 18). La croissance de cet échantillon n'étant pas été faite avec des conditions de contrôle satisfaisantes nous n'avons pas été plus loin dans sa caractérisation.

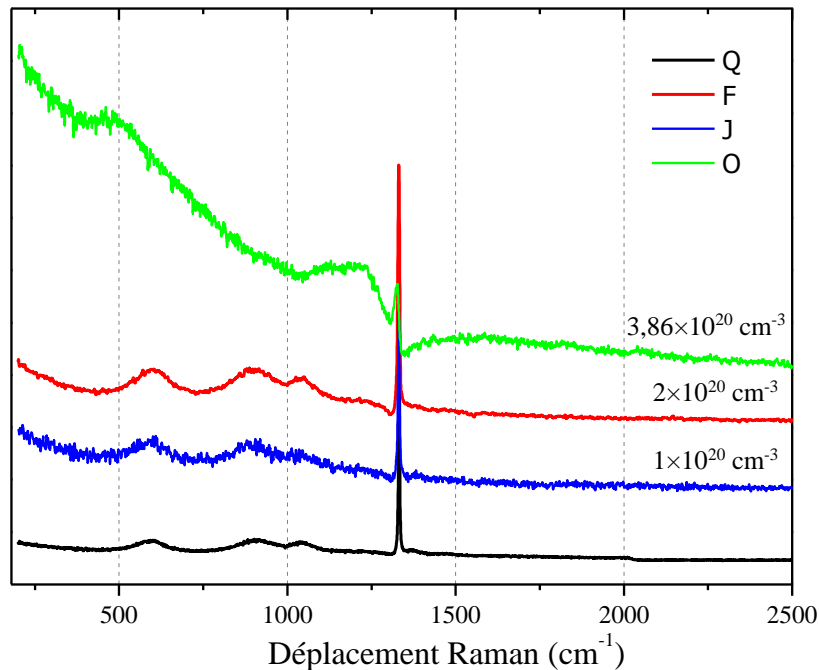


Figure 99 : Spectres Raman à 632 nm des films J, O, Q et F pour différentes rapport de $\left(\frac{B}{C}\right)_{\text{gaz}}$ dans la phase gazeuse. (Pour des raisons de lisibilité, les spectres ont été décalés verticalement).

La position du pic Raman du diamant des 3 films J, Q et F est présentée sur la Figure 100. Ce dernier subit un déplacement vers les basses fréquences quand la concentration de bore est augmentée. Ce phénomène a été déjà observé dans d'autres études [214, 273]. Il peut être associé à l'apparition des contraintes dans le matériau [342, 343], ou à l'augmentation de l'effet Fano à concentration en bore élevée [344, 345]. Par ailleurs, le pic Raman à 1332 cm^{-1} s'élargit avec l'incorporation de bore dans les films.

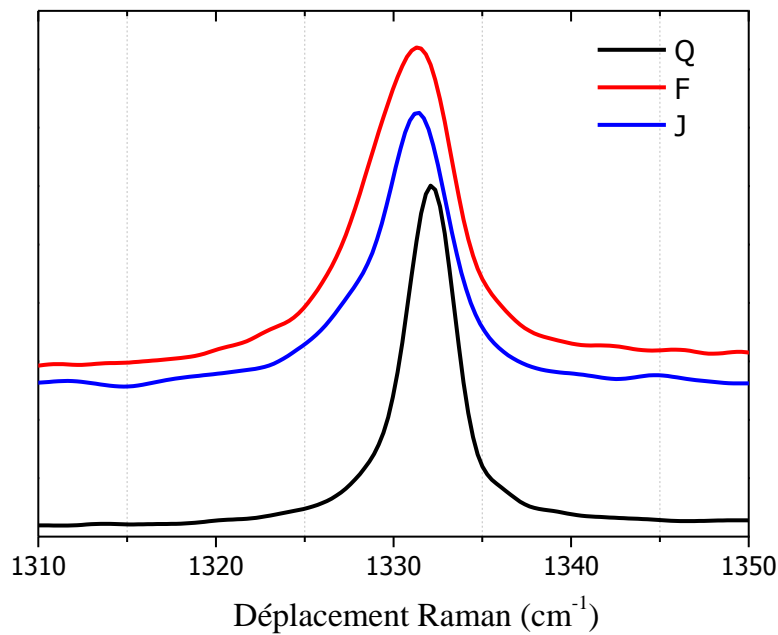


Figure 100 : Zoom sur le pic Raman caractéristique du diamant des échantillons Q, J et F.

La largeur à mi-hauteur du pic diamant a été estimée et les valeurs correspondant aux différents échantillons sont reportées dans le Tableau 19. L'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic Raman en fonction du dopage estimé par SIMS a également été reportée sur la Figure 101 et montre que les échantillons synthétisés ici suivent à nouveau la même tendance que ceux précédemment préparés sur (100). Ainsi, l'élargissement du pic Raman du diamant est lié à une augmentation du dopage et non à une dégradation de la qualité du matériau.

Tableau 19 : Largeur à mi-hauteur du pic Raman du diamant à différents niveaux de dopage des films.

| Référence des échantillons | F | J | Q |
|---|------|------|-----|
| $\left(\frac{B}{C}\right)_{\text{gaz}}$ (ppm) | 1500 | 1000 | 750 |
| Largeur à mi-hauteur du pic Raman (cm ⁻¹) | 6,8 | 3,7 | 3,7 |

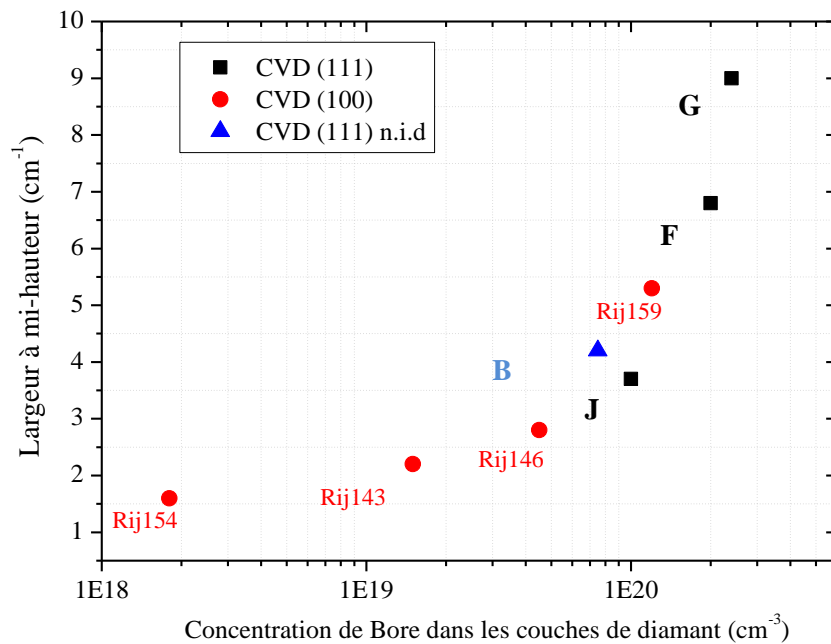


Figure 101 : Evolution de la largeur à mi-hauteur du pic Raman du diamant en fonction de la concentration de bore mesurée par SIMS des couches J (%CH₄=1,5%), F(%CH₄=1,5%) et G(%CH₄=2%) (2,75kW/220mbar/(B/C)gaz(J)=1000ppm, (B/C)gaz(F)=1500ppm, (B/C)gaz(G)=1500ppm), en comparaison avec des résultats obtenus pour des films CVD non intentionnellement dopés (n.i.d) sur orientation (111) (2,75kW/220mbar/(B/C)gaz=0/1,5%CH₄) et dopés au bore sur orientation (100) (2,4kW/140mbar/4%CH₄) Rij154(120ppm), Rij143(800ppm), Rij146(5000ppm) et Rij159(6000ppm).

L'échantillon J a également été caractérisé par cathodoluminescence au LSPM et le spectre correspondant est représenté sur la Figure 102.

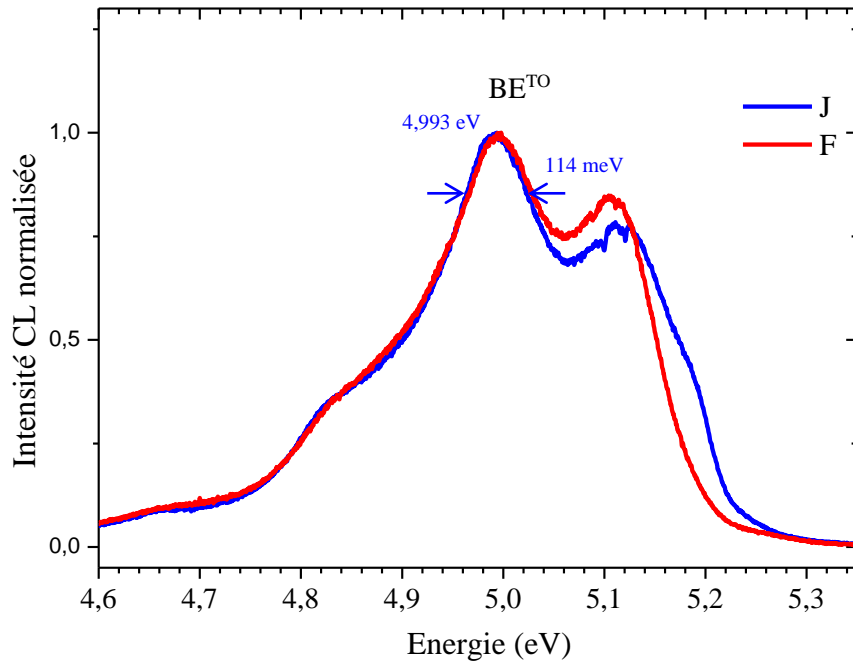


Figure 102 : Spectres de cathodoluminescence dans la région excitonique des films de diamant J et F sur orientation (111).

Le spectre du film J présente un doublet caractéristique comme pour le film F. Le pic d'émission BE^{TO} du film J est fortement décalé vers les faibles énergies, ce qui indique une diminution de l'énergie de la bande interdite compte tenu du niveau de dopage élevé. Le décalage du pic BE^{TO} du film J est proche de celui du pic BE^{TO} du film F mais la largeur à mi-hauteur est légèrement inférieure.

La position et la largeur à mi-hauteur du pic BE^{TO} des films B, J, F et G ont été reportées sur les courbes de tendance rapportées par Baron *et al.*, (2006) [287] et Ghodbane *et al.*, (2010) [215] (cf. Figure 103). La FWHM du pic BE^{TO} en fonction de la concentration en bore de nos films suit la même tendance que celle observée dans la littérature pour différents types de films, à savoir que plus la concentration en bore dans les films augmente et plus le pic BE^{TO} s'élargit. Cependant, les couches J, F et G présentent une FWHM généralement plus élevée même si leur morphologie est bonne. Des mesures de diffraction par rayons X en haute résolution devront être menées pour tenter de fournir plus d'explication à cette tendance.

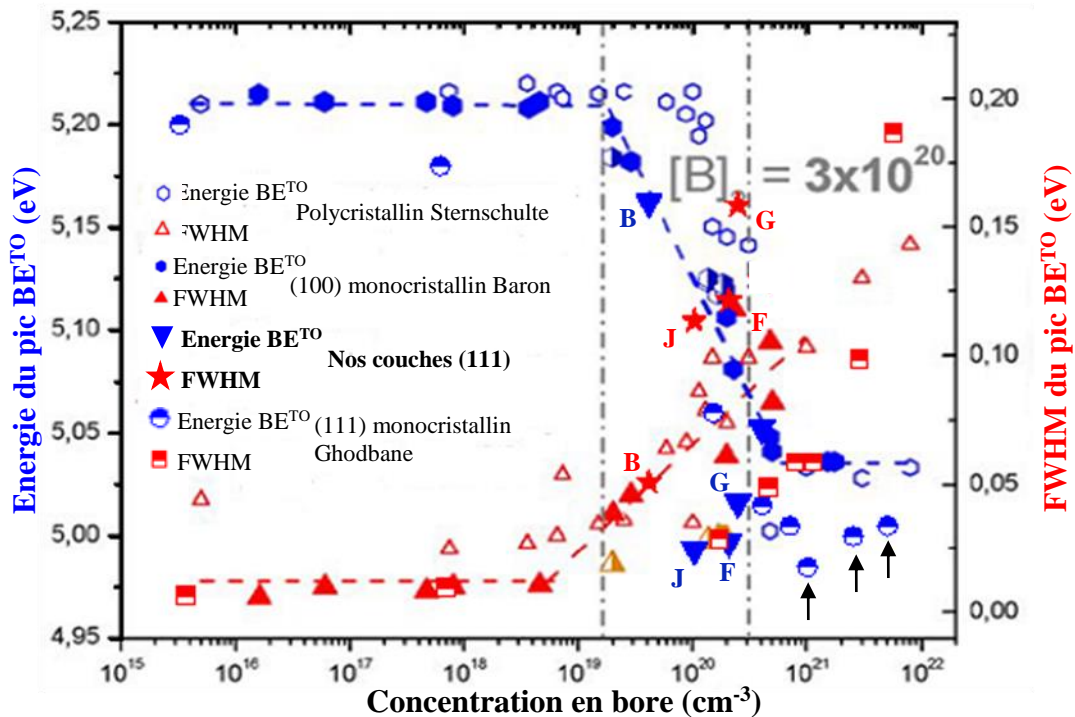


Figure 103 : Comparaison des positions et la largeur à mi-hauteur des pics BE^{TO} de nos résultats avec ceux obtenus dans la littérature [215, 287, 292].

On remarque également que plus le dopage augmente plus l'énergie du pic BE^{TO} augmente pour les films J, F et G. Le même résultat est observé pour les films de Ghodbane *et al.*, (2010) pour des concentrations en bore supérieures à 10^{21} cm^{-3} (indiquées par des flèches noires). Ce comportement a été attribué à la précipitation d'une partie des atomes de bore en dehors des sites de dopage du diamant [215]. D'autres caractérisations sont nécessaires pour déterminer ce mécanisme.

Enfin, la Figure 104 montre le profil de concentration en bore obtenu par SIMS du film B dopé à une concentration de $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Ces données nous ont permis de valider la très bonne uniformité du dopage dans la direction de croissance jusqu'à une profondeur de $2,3 \mu\text{m}$.

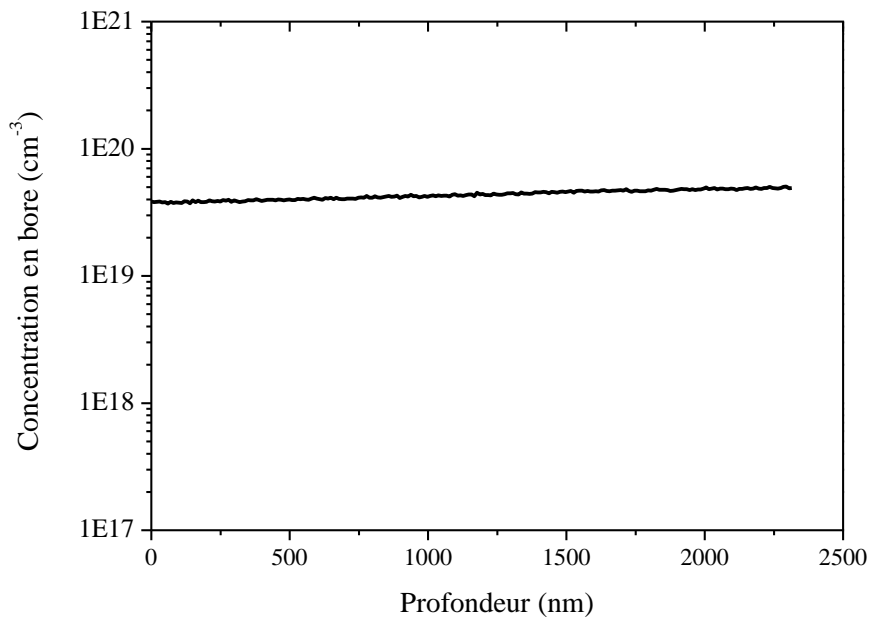


Figure 104 : Profil SIMS de l'échantillon B pour une épaisseur de 2,3 μm . (F. Jomard, GEMaC).

Les études précédentes ont permis de définir une fenêtre de paramètres de croissance permettant d'allier à la fois une bonne qualité cristalline, une bonne morphologie de surface et une vitesse de croissance suffisamment élevée pour envisager le dépôt de films épais. La diminution de la concentration de bore dans la phase gazeuse permet d'une part, l'amélioration la qualité cristalline et, d'autre part, d'augmenter la vitesse de croissance toute en retardant l'apparition des suies dans le réacteur, autorisant ainsi des temps de dépôt compatibles avec l'obtention de films épais. Ainsi, pour un rapport $\left(\frac{B}{C}\right)_{\text{gaz}}$ dans la phase gazeuse inférieur ou égal à 1500 ppm, une fenêtre de concentration en méthane entre 1,5% et 2% dans la phase gazeuse, associée à un couple pression/puissance 220-250mbar/2750W et un temps de gravure de 15 min, des films de plusieurs dizaines de microns fortement dopés peuvent être obtenus.

V. SYNTHÈSE DE FILMS ÉPAIS DOPÉS AU BORE ET EMPILEMENT

A partir des conditions de croissance définies précédemment, une croissance longue a été réalisée avec 1,5% de méthane et un rapport $\left(\frac{B}{C}\right)_{\text{gaz}} = 1500$ ppm en phase gazeuse. Un film de 110 μm d'épaisseur a ainsi été obtenu (cf. Figure 105). La couche présente une morphologie de surface relativement lisse sans macles et sans fissures. Elle est exempte de pyramides de croissance ou de cristallites non épitaxiales. Les analyses SIMS donnent une valeur du taux de dopage égal à $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Néanmoins, une partie de la surface présente des motifs en forme d'écaillés de poisson tandis que l'autre partie est lisse. Ce phénomène résulte probablement de

la désorientation du substrat induite lors du polissage (substrat poli), désorientation qui disparaît progressivement au cours de la croissance au fur et à mesure que le film s'épaissit.

L'analyse par spectroscopie Raman montre un pic diamant à 1332 cm^{-1} avec une largeur à mi-hauteur égale à $6,3\text{ cm}^{-1}$. Il n'y a pas de bandes relatives à la présence de phase graphite ni de luminescence liée aux centres Si-V.

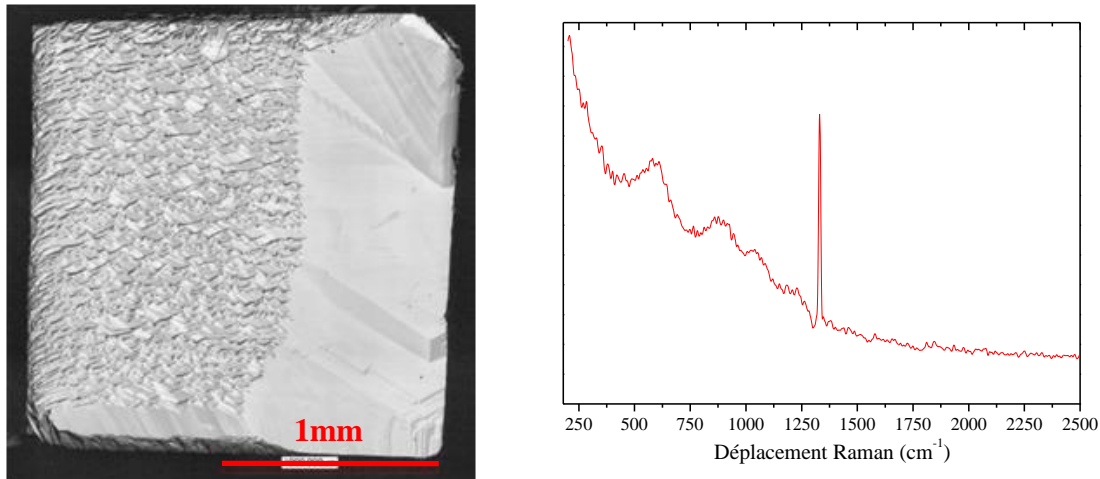


Figure 105 : A gauche, image par microscope confocal à balayage laser d'un film de diamant dopé au bore sur orientation (111) avec une épaisseur de $110\text{ }\mu\text{m}$ et A droite, le spectre Raman du film à 633 nm .

L'obtention de films dopés au bore épais sur cette orientation constitue une première et représente l'une des briques technologiques nécessaires au développement de composants bipolaires verticaux tout diamant. La réalisation de ces films dopés au bore sur orientation (111) s'inscrit dans le cadre du développement de composants bipolaires à structure verticale et il nous est donc apparu important de mesurer la résistivité électrique à partir d'un banc quatre pointes (collaboration avec le GEMaC) (film J). La valeur obtenue est de $3,8 \pm 1,8\text{ Ohm.cm}$ à température ambiante. Cette valeur comporte une erreur importante et n'est pas caractéristique de notre échantillon, d'une part parce que la surface réduite de l'échantillon a rendu la prise de contact difficile avec les pointes et, d'autre part, cette valeur de résistivité sans dépôt préalable de contact électrique correspond à une valeur de dopage de 5×10^{17} à $5 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$. Or la concentration en bore mesurée par SIMS est de $1 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$. D'autres mesures sur un nouvel appareil avec des pointes plus fines sont prévues prochainement.

VI. REALISATION D'UN EMPILEMENT BIPOLAIRE P/N

Des essais de fabrication d'empilements *p/n* sur orientation (111) ont été réalisés dans les réacteurs de croissance du LSPM et du GEMaC (M. Pinault-Thaury). L'objectif est ici de s'assurer que les morphologies des films obtenus dans nos conditions de croissance

permettent une reprise d'épitaxie convenable pour obtenir un dopage de type n . Nous nous sommes donc focalisés uniquement sur la croissance d'une couche p la plus faiblement dopée possible, étant entendu que lorsque l'on souhaitera réaliser un composant bipolaire vertical, cette couche faiblement dopée sera déposée sur un film CVD autosupporté orienté (111) fortement dopé au bore et qui aura été préalablement poli. Ainsi, dans cette étude préliminaire, nous sommes partis d'un substrat de diamant HPHT et avons déposé un premier film dopé de type p sans ajout de diborane dans la phase gazeuse avant de procéder au dépôt d'une seconde couche dopée de type n au phosphore. La Figure 106 présente le schéma descriptif de l'empilement des couches p et n .

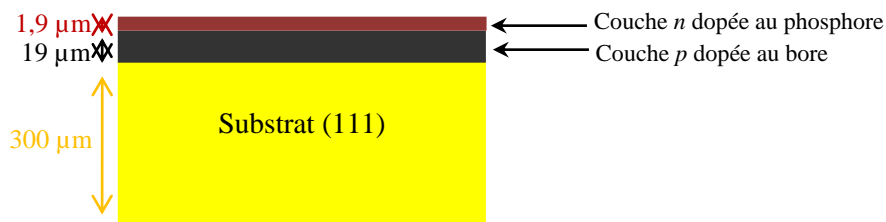


Figure 106 : Représentation schématique de la jonction p/n en diamant réalisée sur substrat orienté (111).

Les conditions de croissance des deux films sont indiquées ci-dessous :

- 2750W/220mbar, 1,5 % de méthane, un rapport $\left(\frac{B}{C}\right)_{\text{gaz}}$ en phase gazeuse de 0 ppm pour le film dopé de type p au bore.
- 400W/50mbar, 0,05 % de méthane, un rapport $\left(\frac{P}{C}\right)_{\text{gaz}}$ en phase gazeuse de 100 ppm pour le film dopé de type n .

L'épaisseur de la couche dopée au bore est de 19 μm , tandis que celle de la couche dopée au phosphore est 1,9 μm . Les profils de dopage obtenus par SIMS sont donnés sur la Figure 107.

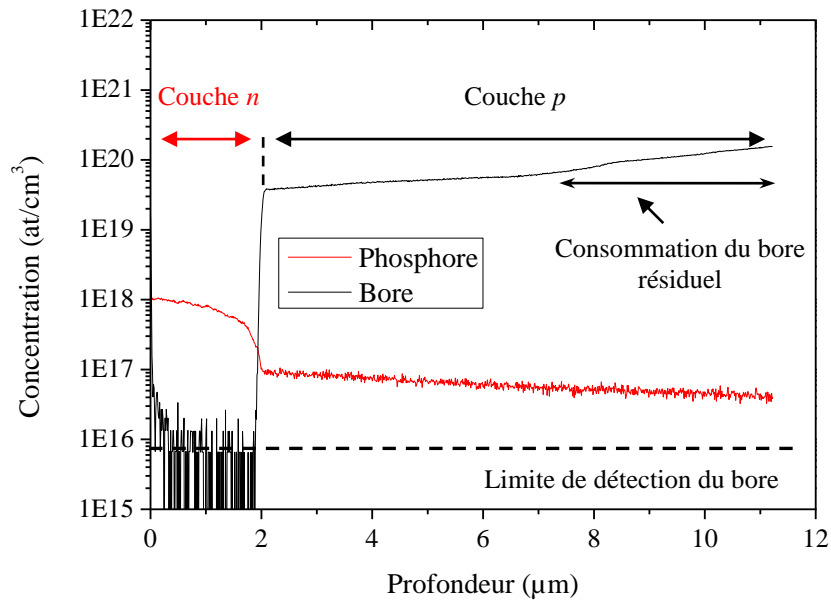


Figure 107 : Profils SIMS de la jonction *p/n* en diamant sur orientation (111).

Les concentrations en dopants ont ainsi été déterminées avec un niveau de dopage moyen mesuré égal à $7,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour la couche dopée au bore et $7,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour la couche dopée au phosphore.

Le film dopé *p* présente une faible concentration résiduelle moyenne en phosphore de l'ordre de $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. La présence de phosphore au sein de la couche dopée au bore réalisée dans un réacteur dédié au dopage au bore est un artefact dû au résiduel de phosphore au sein du SIMS au cours de l'analyse de la jonction *p/n*. Par ailleurs, le profil de dopage de la couche *p* présente une accumulation en bore sur les quatre premiers microns de croissance et fini par se stabiliser dans les dix derniers microns. Ceci est probablement lié à la variation de la teneur en bore résiduelle dans la chambre au cours du dépôt (aucun ajout intentionnel de diborane dans ce cas). L'ajout intentionnel de bore dans la phase gazeuse permettra à terme d'imposer une concentration fixe du dopant en fonction du temps et par conséquent éviter ce genre de phénomène.

Si l'on s'intéresse maintenant plus précisément au profil de dopage de la couche dopée *n*, on peut remarquer que ce dernier augmente rapidement pour atteindre une concentration en dopant proche de $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, comparable à ce qui est rapporté dans la littérature [173, 346]. La reprise d'épitaxie de la couche dopée *n* s'est faite de façon optimale sans inter-diffusion entre les deux films CVD et avec une concentration relativement homogène.

Des essais électriques afin de mesurer le facteur de redressement ainsi qu'une caractérisation par EBIC pour déceler les zones de charge sont maintenant nécessaires pour valider le profil.

CONCLUSION

Ce chapitre avait pour objectif de déterminer une fenêtre de conditions expérimentales pour la croissance de films épais dopés au bore sur orientation cristalline (111) par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde.

Trois caractéristiques sont fréquemment rencontrées dans la croissance de film de diamant sur cette orientation. La première est l'apparition de fissures lors de la croissance. Des fissures spontanées qui apparaissent en raison des contraintes de tension existant dans les couches épitaxiées [168]. La seconde est la présence de défauts de structure (phase graphite, défauts d'empilement, macles) qui peuvent être mises en évidence par microscope électronique à transmission ou par spectroscopie Raman [171, 172, 347]. Enfin, de faibles vitesses de croissance sont généralement obtenues sur cette orientation. L'ensemble de cette étude a permis de lever plusieurs de ces verrous qui ouvrent ainsi la voie à la réalisation de structures verticales « tout diamant » sur orientation (111).

L'influence de différents paramètres de dépôt tels que la concentration de bore et de méthane dans le mélange gazeux, la température de dépôt, l'ajout d'azote et d'oxygène et le traitement de surface des substrats ont été étudiées. Afin d'assurer une vitesse de croissance relativement élevée (entre 1,5 et 6 $\mu\text{m/h}$) ainsi qu'une bonne qualité cristalline du diamant et une bonne morphologie de surface, nous avons été amenés à utiliser des concentrations en méthane relativement élevées pour cette orientation cristalline ($\left(\frac{[\text{CH}_4]}{[\text{H}_2]_{\text{gaz}}}\right) = 1 \text{ à } 3 \%$) associées à une température de croissance également élevée (typiquement de 1250 °C) qui inhibe la présence de défauts en particulier les macles connues pour avoir une probabilité de formation élevée sur cette orientation spécifique. Des films avec des taux de dopage allant de quelques 10^{19}cm^{-3} à 10^{20}cm^{-3} , et présentant une excellente qualité cristalline ont été obtenus avec des vitesses de croissance assez élevées sur cette orientation cristalline ($> 1,5 \mu\text{m.h}^{-1}$ pour les couches dopées au bore et $> 5 \mu\text{m.h}^{-1}$ pour les couches intrinsèques).

Des films de diamant fortement dopés au bore de plus de 100 μm d'épaisseur et des premiers empilements *p/n* ont ainsi pu être produits ce qui constitue une brique importante dans la voie au développement de composants verticaux bipolaires.

Conclusion générale

Mes travaux de thèse ont reposé principalement sur la maîtrise du procédé de croissance de diamant monocristallin afin d'une part, de réaliser des films épais de diamant monocristallin dopés au bore sur orientation (111) et d'autre part, de contrôler la direction de propagation des dislocations. Le procédé utilisé est un procédé de croissance CVD assisté par plasma micro-onde de type « *bell-jar* » développé en collaboration entre le LSPM et la société PLASSYS Bestek.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente un l'état de l'art des outils et repères bibliographiques sur lesquels repose mon travail. Dans la première partie de ce chapitre, la structure du diamant ainsi que quelques propriétés exceptionnelles du diamant ont été présentées. La synthèse de diamant par différentes techniques et notamment par CVD a ensuite été résumée. Il a été montré, dans ce contexte, que la compréhension de la physico-chimie des plasmas hydrogène/méthane a été une clé pour réussir la croissance de monocristaux épais de bonne qualité qui nécessite l'utilisation de hautes densités de puissance micro-onde. La croissance de diamant sur des substrats non diamant sans relation d'épitaxie a ensuite été brièvement présentée avant d'aborder également la croissance hétéroépitaxiée qui fait l'objet actuellement de nombreuses investigations. Puis, une attention particulière a été portée à la croissance sur substrat de diamant monocristallin qui a été le cœur de mon travail de thèse. La sélection des substrats appropriés pour la croissance a été présenté et quelques techniques de préparation de ces substrats avant croissance ont été brièvement présentées notamment celle développées au LSPM. Les paramètres appropriés pour obtenir des films épais de diamant monocristallin ont été résumés et un état de l'art sur la croissance intrinsèque sur orientation (100) et (111) a été présenté. Dans la suite de ce chapitre, différents types de dopage du diamant ont été décrits sur les deux orientations cristallines (100) et (111), mais seuls les dopages de type *p* par le bore et de type *n* par le phosphore ont été traités en détail. L'avant dernière partie de ce chapitre résume les efforts importants réalisés pour diminuer le taux de dislocation dans le diamant CVD à travers le développement de substrats quasiment exempts de dislocation ou par le développement de techniques de préparation de la surface avant croissance. L'utilisation de techniques de blocage des dislocations appliquées dans le cas du GaN et transposées au cas du diamant ainsi que des techniques de structuration de la surface ont également été présentées. Enfin, l'intérêt de réaliser des couches épaisses fortement dopées au bore sur orientation (111) et de diminuer le taux de dislocations dans les films CVD, notamment pour l'électronique de puissance, a été illustré par différents exemples de composants dans ce domaine.

Dans le deuxième chapitre, les réacteurs *bell-jar* dédiés à la croissance de films de diamant monocristallin dopé au bore ou intrinsèque par procédé de dépôt CVD assisté par plasma micro-onde ont été présentés ainsi que le protocole expérimental de préparation des substrats adopté avant toute croissances. Par la suite, je me suis attaché à expliquer le principe théorique de chaque technique expérimentale de caractérisation utilisée, plus particulièrement dans le cadre de l'évaluation de la qualité et de la pureté des films de diamant.

Le troisième chapitre a été consacré spécifiquement à l'optimiser des conditions de croissance afin d'obtenir des cristaux d'orientation (100) avec une faible densité de dislocations. Dans

cette optique, des films de diamant intrinsèque ont été réalisés sur des substrats en forme de pyramide dans nos conditions de croissance optimisées en termes de densité de puissance microonde (3,4 kW/240 mbar). Ces croissances ont montré qu'il était possible de réaliser des films très épais (de l'ordre du mm) d'une haute qualité cristalline avec une morphologie de surface finale meilleure que celle obtenue avec un substrat conventionnel. Les macles habituellement observées sur les arêtes du cristal lors de la croissance de films épais sur substrats cubiques n'empiètent jamais sur la face supérieure. Au cours de la croissance, l'apparition de nouvelles faces cristallines ont été observées et identifiées au moyen du modèle de croissance géométrique 3D développé précédemment au LSPM. En parallèle de ces résultats, une analyse par topographie des rayons X et cathodoluminescence a été réalisée et a permis de mettre en évidence l'impact de cette forme pyramidale sur la direction de propagation des dislocations qui s'infléchissent de 45° et se propagent alors selon une direction (110). Toutefois, lorsque les dislocations rencontrent le front de croissance de la face supérieure qui s'élargit, elles reprennent leur propagation selon la direction de croissance $\langle 100 \rangle$ et le bénéfice de l'utilisation d'une pyramide disparaît. Néanmoins, une stratégie visant à contrôler la vitesse d'élargissement de la face supérieure de manière à retarder la rencontre des dislocations avec la face supérieure a été développée. Il a été montré en particulier qu'un angle θ (qui définit la position du front de croissance par rapport à la face orientée (100)) maintenu à une valeur proche de 45° par valeur supérieure, permet d'éviter la rencontre entre les dislocations inclinées et le front de croissance de la face supérieure qui s'élargit. Une croissance suffisamment longue permettrait ainsi de synthétiser des plaques de diamant autosupportées de quelques mm^2 sans dislocations. La dernière partie de ce chapitre a été consacrée à la détermination des conditions expérimentales permettant de contrôler cet angle ce qui a pu être fait à travers la densité de puissance micro-onde utilisée, l'ajout d'azote dans la phase gazeuse et la position de l'échantillon par rapport au plasma. Une croissance de près de $500 \mu\text{m}$ d'épaisseur a pu être ainsi réalisée et l'analyse par cathodoluminescence a permis de montrer un confinement des dislocations dans les secteurs latéraux inclinés et une quasi absence de dislocations dans les zones supérieures élargies latéralement. Cependant, il est extrêmement difficile de maintenir l'angle θ à une valeur supérieure à 45° pendant des durées de croissance très longues et un travail allant dans ce sens doit maintenant être mené en contrôlant notamment de manière plus précise la position de l'échantillon par rapport au plasma tout au long de la croissance. Néanmoins la technique développée durant ce travail constitue une brique essentielle qui pourra être exploitée à l'avenir.

L'objectif du chapitre IV de ce mémoire été la croissance de films épais sur orientation (111). Dans un premier temps, les substrats utilisés présentant différents états de surface ont été caractérisés et ceux présentant les meilleures caractéristiques ont été utilisés pour initier l'optimisation de la croissance de diamant CVD sur orientation (111), orientation connue pour difficilement faire croître une couche de haute qualité en raison de la formation aisée de macles. Pour éviter leur formation, les conditions de croissance ont été choisies de manière à réduire autant que possible la valeur du paramètre α reliant $V(111)$ et $V(100)$, ce qui a pu être obtenu en combinant l'utilisation d'une température de dépôt élevée (980°C) et une faible concentration en méthane (2%). Une couche de plus de $100\mu\text{m}$ d'épaisseur a ainsi été obtenue avec une vitesse de croissance de $6 \mu\text{m/h}$ et une morphologie de surface sans macles ni

fissures. L'analyse par spectroscopie Raman et cathodoluminescence confirme la bonne qualité cristalline des films CVD, avec l'absence des luminescences des centres NV⁰ et Si-V. La réduction du temps de gravure H₂/O₂ des substrats de 90 min à 15 min a permis d'améliorer la morphologie de surface avec une réduction d'un facteur 7 de la rugosité de surface. La deuxième partie de ce chapitre est consacré à l'optimisation des conditions de croissance sur orientation (111) pour obtenir des films de diamant épais fortement dopé au bore. Il est ainsi montré que l'ajout de bore dans la phase gazeuse nécessite un ajustement de la concentration en méthane de manière à conserver de bonnes morphologies associées à des vitesses de croissance compatibles avec l'obtention de films épais. La qualité cristalline des films obtenus a été validée par la présence d'excitons liés BE^{TO}, ainsi qu'une luminescence relativement modérée liées aux défauts (ponctuels ou étendus) en comparaison avec un film dopé au bore sur orientation (100). Les films obtenus présentent une morphologie de surface sans aucuns défauts, pour des concentrations en bore allant de 750 ppm à 1500 ppm et sur substrats polis ou clivés. De plus, le dopage dans les films obtenus a été montré comme étant homogène en volume. Un film dopé au bore d'une épaisseur supérieure à 100 μm a été obtenue pour la première fois sur cette orientation avec un niveau de dopage estimé à 2×10²⁰ cm⁻³. Compte tenu de ces résultats prometteurs, la pertinence de l'utilisation de ces films fortement dopés au bore pour le développement de composants bipolaires a été évaluée en mesurant le profil de dopage d'une jonction *p/n* réalisée en collaboration avec le GEMaC. La reprise d'épitaxie de la couche dopée *n* s'est faite de façon optimale et sans inter-diffusion entre les deux films CVD (*p* et *n*) avec une concentration relativement homogène. Ainsi ces résultats constituent une première à l'échelle mondiale car à notre connaissance de telles études sur des cristaux de plus de 100 μm d'épaisseur sur orientation (111) n'ont pas été menées auparavant.

Ainsi, dans ce manuscrit nous avons montré que l'optimisation des conditions de croissance du diamant CVD permet d'une part, de réaliser des films épais de diamant intrinsèque ou dopé au bore d'une épaisseur supérieure à 100 μm sur orientation (111) à des vitesses de croissance supérieure à 1,5μm/h et, d'autre part, de réduire la densité des dislocations au sein des films homoépitaxiés. L'ensemble de ces résultats est très prometteur, même si certaines questions restent encore ouvertes. Par exemples, il conviendrait :

- Qu'un travail d'ingénierie soit réalisé pour permettre un positionnement précis du sommet de l'échantillon en croissance par rapport au plasma afin de maintenir l'angle θ supérieur à 45° pendant des croissances longues.
- D'étudier l'effet de l'utilisation d'une faible quantité d'oxygène dans la phase gazeuse durant la croissance de film épais sur orientation (111) sur la formation de suies afin de pouvoir travailler à de plus haute densité de puissance et d'améliorer encore les vitesses de croissance.
- D'étudier l'influence de différents traitements de surface avant croissance sur substrat orienté (111), tels qu'un polissage CMP ou un plasma ICP (initié durant cette thèse) pour améliorer la qualité cristalline des films CVD.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] <http://www4.unfccc.int/submissions/INDC/Submission%20Pages/submissions.aspx>.
- [2] <http://www.assemblee-nationale.fr/14/ta/ta0575.asp>.
- [3] <http://www.cre.fr/>.
- [4] https://library.e.abb.com/public/dad7ca9190c22595c1257a150028dd17/ABB_BROCHURE_V6_PRINT.pdf.
- [5] <http://www.mitsubishielectric.com/news/2013/pdf/0326-a.pdf>.
- [6] 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, *Journal of Crystal Growth*, 291 (2006) 533-539.
- [7] J. Achard, F. Silva, R. Issaoui, O. Brinza, A. Tallaire, H. Schneider, K. Isoird, H. Ding, S. Koné, M.A. Pinault, F. Jomard, A. Gicquel, Thick boron doped diamond single crystals for high power electronics, *Diamond and Related Materials*, 20 (2011) 145-152.
- [8] M.A. Pinault-Thaury, B. Berini, I. Stenger, E. Chikoidze, A. Lusson, F. Jomard, J. Chevallier, J. Barjon, High fraction of substitutional phosphorus in a (100) diamond epilayer with low surface roughness, *Applied Physics Letters*, 100 (2012) 192109.
- [9] H. Umezawa, K. Ikeda, N. Tatsumi, K. Ramanujam, S.-i. Shikata, Device scaling of pseudo-vertical diamond power Schottky barrier diodes, *Diamond and Related Materials*, 18 (2009) 1196-1199.
- [10] I. Takayuki, H. Yuto, T. Kohei, K. Hiromitsu, M. Toshiharu, O. Masahiko, T. Daisuke, M. Tsubasa, O. Hideyo, Y. Satoshi, H. Mutsuko, Diamond Junction Field-Effect Transistors with Selectively Grown n + -Side Gates, *Applied Physics Express*, 5 (2012) 091301.
- [11] T. Makino, S. Tanimoto, Y. Hayashi, H. Kato, N. Tokuda, M. Ogura, D. Takeuchi, K. Oyama, H. Ohashi, H. Okushi, S. Yamasaki, Diamond Schottky-pn diode with high forward current density and fast switching operation, *Applied Physics Letters*, 94 (2009) 262101.
- [12] H. Liu, D.S. Dandy, *Diamond chemical vapor deposition: nucleation and early growth stages*, Elsevier 1996.
- [13] M.A. Prelas, G. Popovici, L.K. Bigelow, *Handbook of industrial diamonds and diamond films*, CRC Press 1997.
- [14] K.E. Spear, J.P. Dismukes, *Synthetic diamond: emerging CVD science and technology*, John Wiley & Sons 1994.
- [15] F. Bénédict, M.B. Assouar, P. Kirsch, D. Monéger, O. Brinza, O. Elmazria, P. Alnot, A. Gicquel, Very high frequency SAW devices based on nanocrystalline diamond and aluminum nitride layered structure achieved using e-beam lithography, *Diamond and Related Materials*, 17 (2008) 804-808.
- [16] R.H. Telling, C.J. Pickard, M.C. Payne, J.E. Field, Theoretical Strength and Cleavage of Diamond, *Physical Review Letters*, 84 (2000) 5160-5163.
- [17] H.O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes, Processing, Properties and Applications*, Noyes publications New York:, 1993.
- [18] J.E. Field, *The properties of natural and synthetic diamond*, Academic Press 1992.
- [19] J. Achard, R. Issaoui, A. Tallaire, F. Silva, J. Barjon, F. Jomard, A. Gicquel, Freestanding CVD boron doped diamond single crystals: A substrate for vertical power electronic devices?, *physica status solidi (a)*, 209 (2012) 1651-1658.

- [20] A. Collins, Colour centres in diamond, *Journal of Gemmology*, 18 (1982) 37-75.
- [21] L. Massi, Étude des défauts dans les diamants bruns et les diamants riches en hydrogène, Université de Nantes, France, 2006, pp. 372, page 331.
- [22] C.A. Klein, T.M. Hartnett, C.J. Robinson, Critical-point phonon frequencies of diamond, *Physical Review B*, 45 (1992) 12854.
- [23] A. Fiori, J. Bousquet, D. Eon, F. Omnes, E. Bellet-Amalric, E. Bustarret, Boron-doped superlattices and Bragg mirrors in diamond, *Applied Physics Letters*, 105 (2014) 081109.
- [24] J. Walker, Optical absorption and luminescence in diamond, *Reports on Progress in Physics*, 42 (1979) 1605.
- [25] A. Mainwood, Electronic band structure of diamond, *Properties and Growth of Diamond*, INSPEC Publications 1994, pp. 3-8.
- [26] A. Mainwood, Optical constants of diamond in, *Properties and Growth of Diamond*, (1994).
- [27] S.J. Rashid, A. Tajani, L. Coulbeck, M. Brezeanu, A. Garraway, T. Butler, N.L. Rupesinghe, D.J. Twitchen, G.A.J. Amaratunga, F. Udrea, P. Taylor, M. Dixon, J. Isberg, Modelling of single-crystal diamond Schottky diodes for high-voltage applications, *Diamond and Related Materials*, 15 (2006) 317-323.
- [28] J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikström, D.J. Twitchen, A.J. Whitehead, S.E. Coe, G.A. Scarsbrook, High carrier mobility in single-crystal plasma-deposited diamond, *Science*, 297 (2002) 1670-1672.
- [29] C. Nebel, Electronic properties of CVD diamond, *Semiconductor Science and Technology*, 18 (2003) S1.
- [30] L. Reggiani, S. Bosi, C. Canali, F. Nava, S. Kozlov, Hole-drift velocity in natural diamond, *Physical Review B*, 23 (1981) 3050.
- [31] J.P. Lagrange, A. Deneuve, E. Gheeraert, Activation energy in low compensated homoepitaxial boron-doped diamond films¹, *Diamond and Related Materials*, 7 (1998) 1390-1393.
- [32] P.-N. Volpe, Réalisation de composants unipolaires en diamant pour l'électronique de puissance, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2009.
- [33] S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, Phosphorus-doped chemical vapor deposition of diamond, *Diamond and Related Materials*, 9 (2000) 935-940.
- [34] D. Electrochemistry, by A. Fujishima, Y. Einaga, TN Rao, DA Tryk, Elsevier-BKC, Tokyo, 2005.
- [35] M. Yoshimura, K. Honda, T. Kondo, R. Uchikado, Y. Einaga, T.N. Rao, D. Tryk, A. Fujishima, Factors controlling the electrochemical potential window for diamond electrodes in non-aqueous electrolytes, *Diamond and related materials*, 11 (2002) 67-74.
- [36] Z. Salmi, A. Lamouri, P. Decorse, M. Jouini, A. Boussadi, J. Achard, A. Gicquel, S. Mahouche-Chergui, B. Carbonnier, M.M. Chehimi, Grafting polymer-protein bioconjugate to boron-doped diamond using aryl diazonium coupling agents, *Diamond and Related Materials*, 40 (2013) 60-68.
- [37] F. Bundy, H. Hall, H. Strong, R. Wentorf, Man-made diamonds, *nature*, 176 (1955) 51-55.
- [38] F. Bundy, H. Strong, R. Wentorf, Methods and mechanisms of synthetic diamond growth, *Chem. Phys. Carbon*, 10 (1973) 213-263.

- [39] F. Bundy, W. Bassett, M. Weathers, R. Hemley, H. Mao, A. Goncharov, The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994, *Carbon*, 34 (1996) 141-153.
- [40] 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, *Diamond and Related Materials*, 16 (2007) 1486-1489.
- [41] B. Deljanin, M. Alessandri, A. Peretti, M. Åström, A. Katrusha, NDT breaking the 10 carat barrier: World record faceted synthetic diamonds investigated.
- [42] http://www.wtocrd.be/en/Fundamental/Fundamental_research.html.
- [43] A.F. Khokhryakov, Y.N. Palyanov, I.N. Kupriyanov, Y.M. Borzdov, A.G. Sokol, J. Härtwig, F. Masiello, Crystal growth and perfection of large octahedral synthetic diamonds, *Journal of Crystal Growth*, 317 (2011) 32-38.
- [44] H. Sumiya, K. Harano, K. Tamasaku, HPHT synthesis and crystalline quality of large high-quality (001) and (111) diamond crystals, *Diamond and Related Materials*, 58 (2015) 221-225.
- [45] G. Woods, The “type” terminology for diamond, *Properties and Growth of Diamond*, INSPEC, (1995).
- [46] R.C. Burns, A.I. Chumakov, S.H. Connell, D. Dube, H.P. Godfried, J.O. Hansen, J. Hartwig, J. Hozowska, F. Masiello, L. Mkhonza, M. Rebak, A. Rommevaux, R. Setshedi, P. Van Vaerenbergh, HPHT growth and x-ray characterization of high-quality type IIa diamond, *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 21 (2009) 364224.
- [47] I. Gordon Davies, *Properties and growth of diamond*, INSPEC, the Institution of Electrical Engineers, 1994/1994.
- [48] D.K. Mishra, X. Tian, T. Soga, T. Jimbo, M. Sharon, Diamond synthesized at room temperature by pulsed laser deposition in vacuum, *Japanese journal of applied physics*, 42 (2003) L1164.
- [49] G.S. Ristić, M.S. Trtica, Diamond synthesis by lasers: recent progress, *Química Nova*, 35 (2012) 1417-1422.
- [50] X.-Z. Zhao, R. Roy, K.A. Cherian, A. Badzian, Hydrothermal growth of diamond in metal–C–H₂O systems, (1997).
- [51] A. Szymanski, E. Abgarowicz, A. Bakon, A. Niedbalska, R. Salacinski, J. Sentek, Diamond formed at low pressures and temperatures through liquid-phase hydrothermal synthesis, *Diamond and Related Materials*, 4 (1995) 234-235.
- [52] M. Ibn Charaa, Etude de la synthèse du diamant sur silicium par PVD assistée aux ions : nouveaux processus de germination et croissance, 1996, pp. [11], 135 p.
- [53] T.R. Anthony, Metastable synthesis of diamond, *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*, Springer 1990, pp. 133-158.
- [54] A. Gicquel, K. Hassouni, F. Silva, J. Achard, CVD diamond films: from growth to applications, *Current Applied Physics*, 1 (2001) 479-496.
- [55] A. Gicquel, P. Bradu, From natural to synthetic diamond, (1997).
- [56] 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, *Journal of applied physics*, 83 (1998) 7504-7521.

- [57] K. Hassouni, T. Grotjohn, A. Gicquel, Self-consistent microwave field and plasma discharge simulations for a moderate pressure hydrogen discharge reactor, *Journal of Applied Physics*, 86 (1999) 134-151.
- [58] K. Hassouni, F. Silva, A. Gicquel, Modelling of diamond deposition microwave cavity generated plasmas, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43 (2010) 153001.
- [59] A. Gicquel, M. Chenevier, Y. Breton, M. Petiau, J. Booth, K. Hassouni, Ground state and excited state H-atom temperatures in a microwave plasma diamond deposition reactor, *Journal de physique III*, 6 (1996) 1167-1180.
- [60] K. Hassouni, O. Leroy, S. Farhat, A. Gicquel, Modeling of H₂ and H₂/CH₄ moderate-pressure microwave plasma used for diamond deposition, *Plasma chemistry and plasma processing*, 18 (1998) 325-362.
- [61] A. Gicquel, N. Derkaoui, C. Rond, F. Benedic, G. Cicala, D. Moneger, K. Hassouni, Quantitative analysis of diamond deposition reactor efficiency, *Chemical Physics*, 398 (2012) 239-247.
- [62] A. Gicquel, F. Silva, C. Rond, N. Derkaoui, O. Brinza, J. Achard, G. Lombardi, A. Tallaire, A. Michau, M. Wartel, Ultra-fast deposition of diamond by plasma enhanced CVD, *Comprehensive Hard Materials*, edited by VK Sarin (Elsevier, 2014), 3 (2012) 217-268.
- [63] G. Lombardi, Diagnostics spectroscopiques d'espèces carbonées et modélisation physico-chimique de plasmas micro-ondes dans les mélanges H₂/CH₄ et Ar/H₂/CH₄ utilisés pour le dépôt de diamant, Université Paris Sud-Paris XI, 2003.
- [64] K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada, N. Koshino, High rate synthesis of diamond by dc plasma jet chemical vapor deposition, *Applied Physics Letters*, 52 (1988) 437-438.
- [65] M. Cappelli, T. Owano, B. Dischler, C. Wild, *Low Pressure Synthetic Diamond*, 1998, 59-84, Springer, Berlin.
- [66] M.H. Loh, M.A. Cappelli, Diamond synthesis in supersonic direct-current arcjet plasma at subtorr pressures, *Surface and Coatings Technology*, 54 (1992) 408-413.
- [67] P.W. May, Diamond thin films: a 21st-century material, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 358 (2000) 473-495.
- [68] M. Cappelli, M. Prelas, *Handbook of Industrial Diamond and Diamond Films*, Handbook of Industrial Diamond and Diamond Films, (1998).
- [69] G.W. Faris, E.A. Brinkman, J.B. Jeffries, Density measurements in a DC arcjet using scanned beam deflection tomography, *Opt. Express*, 7 (2000) 447-460.
- [70] Y.A. Mankelevich, N. Suetin, M. Ashfold, W. Boxford, A. Orr-Ewing, J. Smith, J. Wills, Chemical kinetics in carbon depositing dc-arc jet CVD reactors, *Diamond and Related Materials*, 12 (2003) 383-390.
- [71] N. Ohtake, Y. Kuriyama, M. Yoshikawa, H. Obana, M. Kito, H. Saito, Development of an arc-discharge plasma apparatus for the high-rate synthesis of diamond, *Bulletin of the Japan Society of Precision Engineering*, 25 (1991) 5-10.
- [72] G.V.e. Janssen, W.J.P. Schaminee, J.J.D. Vollenberg, W. Giling, L.J. Seal, M, RAPID SINGLE CRYSTALLINE DIAMOND GROWTH BY ACETYLENE-OXYGEN FLAME DEPOSITION, *Journal of Crystal Growth* 104 (1990) 752—757.
- [73] <http://wooldridge.engin.umich.edu/facilities/>.

- [74] E. Meeks, R.J. Kee, D.S. Dandy, M.E. Coltrin, Computational simulation of diamond chemical vapor deposition in premixed $C_2H_2/O_2/H_2$ and CH_4/O_2 -strained flames, *Combustion and flame*, 92 (1993) 144-160.
- [75] K. Ravi, Combustion synthesis: is it the most flexible of the diamond synthesis processes?, *Diamond and Related Materials*, 4 (1995) 243-249.
- [76] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, N. Setaka, Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas, *Journal of Materials Science*, 17 (1982) 3106-3112.
- [77] P.K. Bachmann, W. van Enckevort, Diamond deposition technologies, *Diamond and Related Materials*, 1 (1992) 1021-1034.
- [78] Y. Ando, Y. Yokota, T. Tachibana, A. Watanabe, Y. Nishibayashi, K. Kobashi, T. Hirao, K. Oura, Large area deposition of $<100>$ -textured diamond films by a 60-kW microwave plasma CVD reactor, *Diamond and Related Materials*, 11 (2002) 596-600.
- [79] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, N. Setaka, Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma, *Journal of Crystal Growth*, 62 (1983) 642-644.
- [80] P.K. Bachmann, Microwave plasma CVD and related techniques for low pressure diamond synthesis, *Thin Film Diamond*, Springer 1994, pp. 31-53.
- [81] P. Bachmann, W. Drawl, D. Knight, R. Weimer, R. Messier, Diamond Nucleation and Growth in Bell Jar Microwave Plasma CVD Reactor,' Extended abstracts: Diamond and Diamond-like Materials Synthesis," GH Johnson, A. Badzian, and M. Geis, eds., MRS, Pittsburgh, (1988) 99.
- [82] M. Fünér, C. Wild, P. Koidl, Novel microwave plasma reactor for diamond synthesis, *Applied Physics Letters*, 72 (1998) 1149-1151.
- [83] M. Nagatsu, A. Ito, N. Toyoda, H. Sugai, Characteristics of ultrahigh-frequency surface-wave plasmas excited at 915 MHz, *Japanese journal of applied physics*, 38 (1999) L679.
- [84] H. Toyota, S. Nomura, Y. Takahashi, S. Mukasa, Submerged synthesis of diamond in liquid alcohol plasma, *Diamond and Related Materials*, 17 (2008) 1902-1904.
- [85] T. Yoshiyuki, T. Hiromichi, N. Shinfuku, M. Shinobu, I. Toru, O. Shinya, Synthesis of Diamond Using In-Liquid Plasma Chemical Vapor Deposition, *Japanese journal of applied physics*, 48 (2009) 031601.
- [86] S. Nomura, H. Toyota, Sonoplasma generated by a combination of ultrasonic waves and microwave irradiation, *Applied Physics Letters*, 83 (2003) 4503-4505.
- [87] Y. Harada, R. Hishinuma, C. Terashima, H. Uetsuka, K. Nakata, T. Kondo, M. Yuasa, A. Fujishima, Rapid growth of diamond and its morphology by in-liquid plasma CVD, *Diamond and Related Materials*, (2015).
- [88] N. Shinfuku, T. Hiromichi, M. Shinobu, T. Yoshiyuki, M. Tsunehiro, K. Ayato, Y. Hiroshi, Discharge Characteristics of Microwave and High-Frequency In-Liquid Plasma in Water, *Applied Physics Express*, 1 (2008) 046002.
- [89] A. Van der Drift, Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers, *Philips Res. Rep.*, 22 (1967) 267-288.
- [90] L. Jiang, P. Wang, Z. Xiu, G. Chen, X. Lin, C. Dai, G. Wu, Interfacial characteristics of diamond/aluminum composites with high thermal conductivity fabricated by squeeze-casting method, *Materials Characterization*, 106 (2015) 346-351.
- [91] N. Vaissière, Synthèse de films de diamant de haute qualité cristalline pour la réalisation de dosimètres pour la radiothérapie, *École normale supérieure de Cachan-ENS Cachan*, 2014.

- [92] A.K. Mallik, N. Dandapat, S. Chakraborty, A.K. Mandal, J. Ghosh, M. Unnikrishnan, S. Bysakh, V.K. Balla, Characterizations of microwave plasma CVD grown polycrystalline diamond coatings for advanced technological applications, *Processing And Application Of Ceramics*, 8 (2014) 69-80.
- [93] Z.Q. Xie, J. Bai, Y.S. Zhou, Y. Gao, J. Park, T. Guillemet, L. Jiang, X.C. Zeng, Y.F. Lu, Control of crystallographic orientation in diamond synthesis through laser resonant vibrational excitation of precursor molecules, *Scientific reports*, 4 (2014).
- [94] C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Müller-Sebert, P. Koidl, Oriented CVD diamond films: twin formation, structure and morphology, *Diamond and Related Materials*, 3 (1994) 373-381.
- [95] K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate, T. Horiuchi, Synthesis of diamonds by use of microwave plasma chemical-vapor deposition: Morphology and growth of diamond films, *Physical Review B*, 38 (1988) 4067.
- [96] A.K. Mallik, S. Bysakh, K.S. Pal, N. Dandapat, B.K. Guha, S. Datta, D. Basu, Large area deposition of polycrystalline diamond coatings by microwave plasma CVD, *Transactions of the indian ceramic society*, 72 (2013) 225-232.
- [97] T. Izak, O. Babchenko, M. Varga, S. Potocky, A. Kromka, Low temperature diamond growth by linear antenna plasma CVD over large area, *physica status solidi (b)*, 249 (2012) 2600-2603.
- [98] M.W. Geis, Diamond transistor performance and fabrication, *Proceedings of the IEEE*, 79 (1991) 669-676.
- [99] J. Vandersande, *Properties and Growth of Diamond*. 1994, Cité page, 9.
- [100] R. Hessmer, M. Schreck, S. Geier, B. Stritzker, Correlation between breakdown voltage and structural properties of polycrystalline and heteroepitaxial CVD diamond films, *Diamond and Related Materials*, 3 (1994) 951-956.
- [101] M. Werner, R. Locher, W. Kohly, D. Holmes, S. Klose, H. Fecht, The diamond Irvin curve, *Diamond and Related Materials*, 6 (1997) 308-313.
- [102] V. Polyakov, A. Rukovishnikov, N. Rossukanyi, A. Krikunov, V. Ralchenko, A. Smolin, V. Konov, V. Varnin, I. Teremetskaya, Photodetectors with CVD diamond films: Electrical and photoelectrical properties photoconductive and photodiode structures, *Diamond and Related Materials*, 7 (1998) 821-825.
- [103] B.R. Stoner, G. Ma, S. Wolter, W. Zhu, Y.-C. Wang, R. Davis, J. Glass, Epitaxial nucleation of diamond on β -SiC via bias-enhanced microwave plasma chemical vapor deposition, *Diamond and Related Materials*, 2 (1993) 142-146.
- [104] A. Chavanne, *Heteroepitaxie du diamant sur iridium*, Université Versailles-St Quentin en Yvelines, 2010, pp. 1 vol. (195 p.).
- [105] P. Ascarelli, S. Fontana, Dissimilar grit-size dependence of the diamond nucleation density on substrate surface pretreatments, *Applied Surface Science*, 64 (1993) 307-311.
- [106] O.A. Williams, O. Douhéret, M. Daenen, K. Haenen, E. Ōsawa, M. Takahashi, Enhanced diamond nucleation on monodispersed nanocrystalline diamond, *Chemical Physics Letters*, 445 (2007) 255-258.
- [107] H.-A. Mehedi, J. Achard, D. Rats, O. Brinza, A. Tallaire, V. Mille, F. Silva, C. Provent, A. Gicquel, Low temperature and large area deposition of nanocrystalline diamond films with distributed antenna array microwave-plasma reactor, *Diamond and Related Materials*, 47 (2014) 58-65.

- [108] S. Yugo, T. Kimura, T. Muto, Effects of electric field on the growth of diamond by microwave plasma CVD, *Vacuum*, 41 (1990) 1364-1367.
- [109] S. Koizumi, T. Murakami, T. Inuzuka, K. Suzuki, Epitaxial growth of diamond thin films on cubic boron nitride {111} surfaces by dc plasma chemical vapor deposition, *Applied Physics Letters*, 57 (1990) 563-565.
- [110] S. Saada, S. Barrat, E. Bauer-Grosse, Silicon substrate preparation for epitaxial diamond crystals, *Diamond and Related Materials*, 10 (2001) 300-305.
- [111] B. Williams, J. Glass, Characterization of diamond thin films: Diamond phase identification, surface morphology, and defect structures, *Journal of Materials Research*, 4 (1989) 373-384.
- [112] J.C. Arnault, S. Saada, S. Delclos, L. Rocha, L. Intiso, R. Polini, A. Hoffman, S. Michaelson, P. Bergonzo, Surface Science Contribution to the BEN Control on Si (100) and 3C-SiC (100): Towards Ultrathin Nanocrystalline Diamond Films, *Chemical vapor deposition*, 14 (2008) 187-195.
- [113] R. Brescia, M. Schreck, S. Gsell, M. Fischer, B. Stritzker, Transmission electron microscopy study of the very early stages of diamond growth on iridium, *Diamond and Related Materials*, 17 (2008) 1045-1050.
- [114] M. Schreck, F. Hörmann, H. Roll, J.K.N. Lindner, B. Stritzker, Diamond nucleation on iridium buffer layers and subsequent textured growth: A route for the realization of single-crystal diamond films, *Applied Physics Letters*, 78 (2001) 192-194.
- [115] T.B. Massalski, H. Okamoto, P. Subramanian, L. Kacprzak, Binary alloy phase diagrams. vol. 3, ASM International, 1990, (1990) 628-629.
- [116] F. Hörmann, M. Schreck, B. Stritzker, First stages of diamond nucleation on iridium buffer layers, *Diamond and Related Materials*, 10 (2001) 1617-1621.
- [117] M. Schreck, T. Bauer, S. Gsell, F. Hörmann, H. Bielefeldt, B. Stritzker, Domain formation in diamond nucleation on iridium, *Diamond and Related Materials*, 12 (2003) 262-267.
- [118] H. Bensalah, I. Stenger, G. Sakr, J. Barjon, R. Bachelet, A. Tallaire, J. Achard, N. Vaissiere, K.H. Lee, S. Saada, J.C. Arnault, Mosaicity, dislocations and strain in heteroepitaxial diamond grown on iridium, *Diamond and Related Materials*, 66 (2016) 188-195.
- [119] S. Gsell, T. Bauer, J. Goldfuß, M. Schreck, B. Stritzker, A route to diamond wafers by epitaxial deposition on silicon via iridium/yttria-stabilized zirconia buffer layers, *Applied Physics Letters*, 84 (2004) 4541-4543.
- [120] A. Yutaka, K. Takashi, S. Kazuhiro, S. Atsuhito, Epitaxial Lateral Overgrowth of Diamonds on Iridium by Patterned Nucleation and Growth Method, *Japanese journal of applied physics*, 51 (2012) 090101.
- [121] K.H. Lee, S. Saada, J.-C. Arnault, R. Moalla, G. Saint-Girons, R. Bachelet, H. Bensalah, I. Stenger, J. Barjon, A. Tallaire, J. Achard, Epitaxy of iridium on SrTiO₃/Si (001): A promising scalable substrate for diamond heteroepitaxy, *Diamond and Related Materials*, 66 (2016) 67-76.
- [122] M. Schreck, 3.11 - Single Crystal Diamond Growth on Iridium A2 - Sarin, Vinod K, *Comprehensive Hard Materials*, Elsevier, Oxford, 2014, pp. 269-304.

- [123] H. Aida, S.-W. Kim, K. Ikejiri, Y. Kawamata, K. Koyama, H. Kodama, A. Sawabe, Fabrication of freestanding heteroepitaxial diamond substrate via micropatterns and microneedles, *Applied Physics Express*, 9 (2016) 035504.
- [124] T. Yoshikawa, H. Kodama, S. Kono, K. Suzuki, A. Sawabe, Wafer bowing control of free-standing heteroepitaxial diamond (100) films grown on Ir (100) substrates via patterned nucleation growth, *Thin Solid Films*, 594 (2015) 120-128.
- [125] D. Takeuchi, S. Koizumi, T. Makino, H. Kato, M. Ogura, H. Ohashi, H. Okushi, S. Yamasaki, Negative electron affinity of diamond and its application to high voltage vacuum power switches, *physica status solidi (a)*, 210 (2013) 1961-1975.
- [126] H. Kato, M. Wolfer, C. Schreyvogel, M. Kunzer, W. Müller-Sebert, H. Obloh, S. Yamasaki, C. Nebel, Tunable light emission from nitrogen-vacancy centers in single crystal diamond PIN diodes, *Applied Physics Letters*, 102 (2013) 151101.
- [127] K. Hiroyuki, N. Hitoshi, M. Tsubasa, K. Hiromitsu, O. Masahiko, M. Toshiharu, S. Shozo, T. Daisuke, Y. Satoshi, Electronic properties of diamond Schottky barrier diodes fabricated on silicon-based heteroepitaxially grown diamond substrates, *Applied Physics Express*, 8 (2015) 104103.
- [128] D. Takeuchi, T. Makino, H. Kato, M. Ogura, N. Tokuda, T. Matsumoto, D. Kuwabara, H. Okushi, S. Yamasaki, Free exciton luminescence from a diamond p-i-n diode grown on a substrate produced by heteroepitaxy, *physica status solidi (a)*, 211 (2014) 2251-2256.
- [129] A. Sawabe, H. Fukuda, T. Suzuki, Y. Ikuhara, T. Suzuki, Interface between CVD diamond and iridium films, *Surface Science*, 467 (2000) L845-L849.
- [130] C. Stehl, M. Fischer, S. Gsell, E. Berdermann, M. Rahman, M. Traeger, O. Klein, M. Schreck, Efficiency of dislocation density reduction during heteroepitaxial growth of diamond for detector applications, *Applied Physics Letters*, 103 (2013) 151905.
- [131] K. Ichikawa, H. Kodama, K. Suzuki, A. Sawabe, Dislocation in heteroepitaxial diamond visualized by hydrogen plasma etching, *Thin Solid Films*, (2016).
- [132] Y. Kato, H. Umezawa, S. Shikata, X-ray topographic study of a homoepitaxial diamond layer on an ultraviolet-irradiated precision polished substrate, *Acta Physica Polonica A*, 125 (2014) 969-971.
- [133] H. Umezawa, Y. Kato, H. Watanabe, A.M. Omer, H. Yamaguchi, S.-i. Shikata, Characterization of crystallographic defects in homoepitaxial diamond films by synchrotron X-ray topography and cathodoluminescence, *Diamond and Related Materials*, 20 (2011) 523-526.
- [134] K. Kusakabe, A. Sobana, K.-I. Sotowa, T. Imato, T. Tsubota, Electrical properties of boron-doped diamond films synthesized by MPCVD on an iridium substrate, *Diamond and Related Materials*, 12 (2003) 1396-1401.
- [135] T. Tsubota, T. Fukui, T. Saito, K. Kusakabe, S. Morooka, H. Maeda, Surface morphology and electrical properties of boron-doped diamond films synthesized by microwave-assisted chemical vapor deposition using trimethylboron on diamond (100) substrate, *Diamond and Related Materials*, 9 (2000) 1362-1368.
- [136] http://www.e6.com/wps/wcm/connect/E6_Content_EN/Home/Materials+and+products/Single+crystal+synthetic+diamond/.

- [137] O. Brinza, *Stratégies pour la croissance de cristaux de diamant par CVD assisté par plasma micro-onde*, 2009, pp. 1 vol.(165-A111p.).
- [138] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, R.S. Sussmann, A. Gicquel, E. Rzepka, Oxygen plasma pre-treatments for high quality homoepitaxial CVD diamond deposition, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 201 (2004) 2419-2424.
- [139] M. Yamamoto, T. Teraji, T. Ito, Improvement in the crystalline quality of homoepitaxial diamond films by oxygen plasma etching of mirror-polished diamond substrates, *Journal of Crystal Growth*, 285 (2005) 130-136.
- [140] T. Teraji, M. Hamada, H. Wada, M. Yamamoto, T. Ito, High-quality homoepitaxial diamond (100) films grown under high-rate growth condition, *Diamond and Related Materials*, 14 (2005) 1747-1752.
- [141] C. Tavares, S. Koizumi, H. Kanda, Effects of RIE treatments for {111} diamond substrates on the growth of P-doped diamond thin films, *physica status solidi (a)*, 202 (2005) 2129-2133.
- [142] J. Achard, A. Tallaire, V. Mille, M. Naamoun, O. Brinza, A. Boussadi, L. William, A. Gicquel, Improvement of dislocation density in thick CVD single crystal diamond films by coupling H₂/O₂ plasma etching and chemo-mechanical or ICP treatment of HPHT substrates, *physica status solidi (a)*, 211 (2014) 2264-2267.
- [143] J. Achard, A. Tallaire, R. Sussmann, F. Silva, A. Gicquel, The control of growth parameters in the synthesis of high-quality single crystalline diamond by CVD, *Journal of Crystal Growth*, 284 (2005) 396-405.
- [144] 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, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40 (2007) 6175-6188.
- [145] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, R.S. Sussmann, A. Gicquel, Homoepitaxial deposition of high-quality thick diamond films: effect of growth parameters, *Diamond and Related Materials*, 14 (2005) 249-254.
- [146] O. Brinza, J. Achard, F. Silva, X. Bonnin, P. Barroy, K.D. 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, *physica status solidi (a)*, 205 (2008) 2114-2120.
- [147] A. Tallaire, *Croissance de monocristaux de diamant par dépôt chimique en phase vapeur pour des applications en électronique de puissance*, 2005, pp. 266 p.
- [148] A. Bolshakov, V. Ralchenko, V. Yurov, A. Popovich, I. Antonova, A. Khomich, E. Ashkinazi, S. Ryzhkov, A. Vlasov, A. Khomich, High-rate growth of single crystal diamond in microwave plasma in CH₄/H₂ and CH₄/H₂/Ar gas mixtures in presence of intensive soot formation, *Diamond and Related Materials*, 62 (2016) 49-57.
- [149] 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, *physica status solidi (a)*, 208 (2011) 2023-2027.
- [150] G.S. Gildenblat, S. Grot, C. Hatfield, C. Wronski, A. Badzian, T. Badzian, R. Messier, High temperature Schottky diodes with boron-doped homoepitaxial diamond base, *Materials research bulletin*, 25 (1990) 129-134.

- [151] G. Janssen, W. Van Enckevort, W. Vollenberg, L. Giling, Characterization of single-crystal diamond grown by chemical vapour deposition processes, *Diamond and Related Materials*, 1 (1992) 789-800.
- [152] T. Borst, O. Weis, Boron-Doped Homoepitaxial Diamond Layers: Fabrication, Characterization, and Electronic Applications, *physica status solidi (a)*, 154 (1996) 423-444.
- [153] C.-F. Chen, S.-H. Chen, T.-M. Hong, T.-C. Wang, Boron-doped diamond films using trimethylborate as a dopant source in methane-carbon dioxide gas mixtures, *Diamond and Related Materials*, 3 (1994) 632-637.
- [154] R. Issaoui, J. Achard, F. Silva, A. Tallaire, A. Tardieu, A. Gicquel, M.A. Pinault, F. Jomard, Growth of thick heavily boron-doped diamond single crystals: Effect of microwave power density, *Applied Physics Letters*, 97 (2010) 182101.
- [155] H. Nagasaka, Y. Teranishi, Y. Kondo, T. Miyamoto, T. Shimizu, Growth Rate and Electrochemical Properties of Boron-Doped Diamond Films Prepared by Hot-Filament Chemical Vapor Deposition Methods, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 14 (2016) 53-58.
- [156] P. Azadfar, M. Ghoranneviss, S.M. Elahi, N. Farhadyar, A. Salar Elahi, Growth of boron-doped diamond nanoclusters using the HFCVD technique, *Journal of Crystal Growth*, 415 (2015) 166-169.
- [157] 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, *physica status solidi (a)*, 202 (2005) 2059-2065.
- [158] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, O. Brinza, A. Gicquel, Growth of large size diamond single crystals by plasma assisted chemical vapour deposition: Recent achievements and remaining challenges, *Comptes Rendus Physique*, 14 (2013) 169-184.
- [159] G. Bogdan, K. De Corte, W. Deferme, K. Haenen, M. Nešládek, Thick single crystal CVD diamond prepared from CH₄-rich mixtures, *physica status solidi (a)*, 203 (2006) 3063-3069.
- [160] T. Teraji, T. Ito, Homoepitaxial diamond growth by high-power microwave-plasma chemical vapor deposition, *Journal of Crystal Growth*, 271 (2004) 409-419.
- [161] 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, *Journal of Crystal Growth*, 310 (2008) 187-203.
- [162] F. Silva, J. Achard, X. Bonnin, O. Brinza, A. Michau, A. Secroun, K. De Corte, S. Felton, M. Newton, A. Gicquel, Single crystal CVD diamond growth strategy by the use of a 3D geometrical model: Growth on (113) oriented substrates, *Diamond and Related Materials*, 17 (2008) 1067-1075.
- [163] S. Nad, Y. Gu, J. Asmussen, Growth strategies for large and high quality single crystal diamond substrates, *Diamond and Related Materials*, 60 (2015) 26-34.
- [164] A. Chayahara, Y. Mokuno, Y. Horino, Y. Takasu, H. Kato, H. Yoshikawa, N. Fujimori, The effect of nitrogen addition during high-rate homoepitaxial growth of diamond by microwave plasma CVD, *Diamond and Related Materials*, 13 (2004) 1954-1958.
- [165] T. Bauer, M. Schreck, B. Stritzker, Homoepitaxial diamond layers on off-axis Ib HPHT substrates: Growth of thick films and characterisation by high-resolution X-ray diffraction, *Diamond and Related Materials*, 15 (2006) 472-478.

- [166] A. Tallaire, 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, *Diamond and Related Materials*, 33 (2013) 71-77.
- [167] S. Nad, J. Asmussen, Analyses of single crystal diamond substrates grown in a pocket substrate holder via MPACVD, *Diamond and Related Materials*, 66 (2016) 36-46.
- [168] M. Mermoux, B. Marcus, A. Crisci, A. Tajani, E. Gheeraert, E. Bustarret, Micro-Raman scattering from undoped and phosphorous-doped (111) homoepitaxial diamond films: Stress imaging of cracks, *Journal of Applied Physics*, 97 (2005) 043530.
- [169] M. Mermoux, B. Marcus, A. Crisci, A. Tajani, E. Gheeraert, E. Bustarret, Internal stresses in {111} homoepitaxial CVD diamond, *Diamond and Related Materials*, 13 (2004) 329-334.
- [170] A. Tajani, M. Mermoux, B. Marcus, E. Bustarret, E. Gheeraert, S. Koizumi, Strains and cracks in undoped and phosphorus-doped{111} homoepitaxial diamond films, *physica status solidi (a)*, 199 (2003) 87-91.
- [171] I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, K. Ping Loh, S. Hishita, H. Haneda, T. Ando, Suppression of surface cracks on (111) homoepitaxial diamond through impurity limitation by oxygen addition, *Applied Physics Letters*, 73 (1998) 2675-2677.
- [172] M. Kasu, T. Makimoto, W. Ebert, E. Kohn, Formation of stacking faults containing microtwins in (111) chemical-vapor-deposited diamond homoepitaxial layers, *Applied Physics Letters*, 83 (2003) 3465.
- [173] A. Tajani, C. Tavares, M. Wade, C. Baron, E. Gheeraert, E. Bustarret, S. Koizumi, D. Araujo, Homoepitaxial{111}-oriented diamond pn junctions grown on B-doped Ib synthetic diamond, *physica status solidi (a)*, 201 (2004) 2462-2466.
- [174] I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, K.P. Loh, H. Haneda, T. Ando, Hydrogen incorporation control in high quality homoepitaxial diamond (111) growth, *Diamond and Related Materials*, 8 (1999) 1291-1295.
- [175] A. Tallaire, J. Achard, A. Boussadi, O. Brinza, A. Gicquel, I.N. Kupriyanov, Y.N. Palyanov, G. Sakr, J. Barjon, High quality thick CVD diamond films homoepitaxially grown on (111)-oriented substrates, *Diamond and Related Materials*, 41 (2014) 34-40.
- [176] K.-A. Chiu, J.-S. Tian, Y.-H. Wu, C.-Y. Peng, L. Chang, Stress reduction of (111) homoepitaxial diamond films on nickel-coated substrate, *Surface and Coatings Technology*, 259, Part B (2014) 358-362.
- [177] K.-A. Chiu, P.-H. Wu, C.-Y. Peng, J.-S. Tian, L. Chang, Homoepitaxial growth and stress analysis of (111) diamond film with embedded gold islands, *Vacuum*, 118 (2015) 104-108.
- [178] N. Tokuda, M. Ogura, T. Matsumoto, S. Yamasaki, T. Inokuma, Influence of substrate misorientation on the surface morphology of homoepitaxial diamond (111) films, *physica status solidi (a)*, (2016) n/a-n/a.
- [179] Y.N. Palyanov, Y.M. Borzdov, A.F. Khokhryakov, I.N. Kupriyanov, A.G. Sokol, Effect of Nitrogen Impurity on Diamond Crystal Growth Processes, *Crystal Growth & Design*, 10 (2010) 3169-3175.
- [180] A.F. Khokhryakov, Y.N. Palyanov, Revealing of dislocations in diamond crystals by the selective etching method, *J. Cryst. Growth*, 293 (2006) 469-474.

- [181] J. Michl, T. Teraji, S. Zaiser, I. Jakobi, G. Waldherr, F. Dolde, P. Neumann, M.W. Doherty, N.B. Manson, J. Isoya, Perfect alignment and preferential orientation of nitrogen-vacancy centers during chemical vapor deposition diamond growth on (111) surfaces, *Applied Physics Letters*, 104 (2014) 102407.
- [182] E. Neu, P. Appel, M. Ganzhorn, J. Miguel-Sánchez, M. Lesik, V. Mille, V. Jacques, A. Tallaire, J. Achard, P. Maletinsky, Photonic nano-structures on (111)-oriented diamond, *Applied Physics Letters*, 104 (2014) 153108.
- [183] M.A. Pinault, J. Barjon, T. Kociniewski, F. Jomard, J. Chevallier, The n-type doping of diamond: Present status and pending questions, *Physica B: Condensed Matter*, 401-402 (2007) 51-56.
- [184] 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*, 176 (2011) 1401-1408.
- [185] S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, H. Ozaki, T. Inuzuka, Growth and characterization of phosphorous doped {111} homoepitaxial diamond thin films, *Applied Physics Letters*, 71 (1997) 1065-1067.
- [186] M. Nesládek, K. Haenen, J. D'Haen, S. Koizumi, H. Kanda, N-type P-doped polycrystalline diamond, *physica status solidi (a)*, 199 (2003) 77-81.
- [187] E. Gheeraert, N. Casanova, A. Tajani, A. Deneuville, E. Bustarret, J. Garrido, C. Nebel, M. Stutzmann, n-Type doping of diamond by sulfur and phosphorus, *Diamond and Related Materials*, 11 (2002) 289-295.
- [188] H. Kato, S. Yamasaki, H. Okushi, Growth and characterization of phosphorus-doped diamond using organophosphorus gases, *physica status solidi (a)*, 202 (2005) 2122-2128.
- [189] T. Kociniewski, J. Barjon, M.A. Pinault, F. Jomard, A. Lusson, D. Ballutaud, O. Gorochoy, J.M. Laroche, E. Rzepka, J. Chevallier, C. Saguy, n-type CVD diamond doped with phosphorus using the MOCVD technology for dopant incorporation, *physica status solidi (a)*, 203 (2006) 3136-3141.
- [190] T. Grotjohn, D. Tran, M. Yaran, S. Demlow, T. Schuelke, Heavy phosphorus doping by epitaxial growth on the (111) diamond surface, *Diamond and Related Materials*, 44 (2014) 129-133.
- [191] G. Frangieh, M.A. Pinault, J. Barjon, F. Jomard, J. Chevallier, Incorporation of arsenic in diamond grown by chemical vapor deposition, *physica status solidi (a)*, 205 (2008) 2207-2210.
- [192] J. Barjon, F. Jomard, S. Morata, Arsenic-bound excitons in diamond, *Physical Review B*, 89 (2014) 045201.
- [193] T. Miyazaki, H. Okushi, A theoretical study of a sulfur impurity in diamond, *Diamond and related materials*, 10 (2001) 449-452.
- [194] M. Nishitani-Gamo, C. Xiao, Y. Zhang, E. Yasu, Y. Kikuchi, I. Sakaguchi, T. Suzuki, Y. Sato, T. Ando, Homoepitaxial diamond growth with sulfur-doping by microwave plasma-assisted chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, 382 (2001) 113-123.
- [195] S.A. Kajihara, A. Antonelli, J. Bernholc, Impurity incorporation and doping of diamond, *Physica B: Condensed Matter*, 185 (1993) 144-149.
- [196] H. Kato, S. Yamasaki, H. Okushi, n-type doping of (001)-oriented single-crystalline diamond by phosphorus, *Applied Physics Letters*, 86 (2005) 222111.

- [197] H. Kato, D. Takeuchi, N. Tokuda, H. Umezawa, S. Yamasaki, H. Okushi, Electrical activity of doped phosphorus atoms in (001) n-type diamond, *physica status solidi (a)*, 205 (2008) 2195-2199.
- [198] T. Nakai, O. Maida, T. Ito, Characterization of phosphorus-doped homoepitaxial (1 0 0) diamond films grown using high-power-density MWPCVD method with a conventional quartz-tube chamber, *Applied Surface Science*, 254 (2008) 6281-6284.
- [199] G. Frangieh, M.A. Pinault, J. Barjon, T. Tillocher, F. Jomard, J. Chevallier, Phosphorus incorporation and activity in (100)-oriented homoepitaxial diamond layers, *physica status solidi (a)*, 206 (2009) 2000-2003.
- [200] M.A. Pinault-Thaury, T. Tillocher, D. Kobor, N. Habka, F. Jomard, J. Chevallier, J. Barjon, Phosphorus donor incorporation in (100) homoepitaxial diamond: Role of the lateral growth, *J. Cryst. Growth*, 335 (2011) 31-36.
- [201] M.A. Pinault-Thaury, I. Stenger, F. Jomard, J. Chevallier, J. Barjon, A. Traore, D. Eon, J. Pernot, Electrical activity of (100) n-type diamond with full donor site incorporation of phosphorus, *physica status solidi (a)*, 212 (2015) 2454-2459.
- [202] M. Hasegawa, T. Teraji, S. Koizumi, Lattice location of phosphorus in n-type homoepitaxial diamond films grown by chemical-vapor deposition, *Applied Physics Letters*, 79 (2001) 3068-3070.
- [203] 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*, 176 (2011) 1401-1408.
- [204] I. Sakaguchi, N. Mikka, Y. Kikuchi, E. Yasu, H. Haneda, T. Suzuki, T. Ando, Sulfur: A donor dopant for n-type diamond semiconductors, *Physical Review B*, 60 (1999) R2139.
- [205] R. Kalish, A. Reznik, C. Uzan-Saguy, C. Cytermann, Is sulfur a donor in diamond?, *Applied Physics Letters*, 76 (2000) 757-759.
- [206] M. Nishitani-Gamo, E. Yasu, C. Xiao, Y. Kikuchi, K. Ushizawa, I. Sakaguchi, T. Suzuki, T. Ando, Sulfur-doped homoepitaxial (001) diamond with n-type semiconductive properties, *Diamond and Related Materials*, 9 (2000) 941-947.
- [207] J. Garrido, C. Nebel, M. Stutzmann, E. Gheeraert, N. Casanova, E. Bustarret, Electrical and optical measurements of CVD diamond doped with sulfur, *Physical Review B*, 65 (2002) 165409.
- [208] K. Nakazawa, M. Tachiki, H. Kawarada, A. Kawamura, K. Horiuchi, T. Ishikura, Cathodoluminescence and Hall-effect measurements in sulfur-doped chemical-vapor-deposited diamond, *Applied physics letters*, 82 (2003) 2074-2076.
- [209] H. Zhou, Y. Yokoi, H. Tamura, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, N. Mikka, T. Ando, Quantum chemical calculations of sulfur doping reactions in diamond CVD, *Japanese Journal of Applied Physics*, 40 (2001) 2830.
- [210] H. Katayama-Yoshida, T. Nishimatsu, T. Yamamoto, N. Orita, Codoping method for the fabrication of low-resistivity wide band-gap semiconductors in p-type GaN, p-type AlN and n-type diamond: prediction versus experiment, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13 (2001) 8901.
- [211] A. Lazea, Y. Garino, T. Teraji, S. Koizumi, High quality p-type chemical vapor deposited {111}-oriented diamonds: Growth and fabrication of related electrical devices, *physica status solidi (a)*, 209 (2012) 1978-1981.

- [212] M. Mermoux, F. Jomard, C. Tavarès, F. Omnès, E. Bustarret, Raman characterization of boron-doped {111} homoepitaxial diamond layers, *Diamond and Related Materials*, 15 (2006) 572-576.
- [213] K. Sato, T. Iwasaki, M. Shimizu, H. Kato, T. Makino, M. Ogura, D. Takeuchi, S. Yamasaki, M. Hatano, Fabrication of diamond lateral p–n junction diodes on (111) substrates, *physica status solidi (a)*, 212 (2015) 2548-2552.
- [214] K. Ushizawa, K. Watanabe, T. Ando, I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, Y. Sato, H. Kanda, Boron concentration dependence of Raman spectra on {100} and {111} facets of B-doped CVD diamond, *Diamond and Related Materials*, 7 (1998) 1719-1722.
- [215] S. Ghodbane, F. Omnès, C. Agnès, A cathodoluminescence study of boron doped {111}-homoepitaxial diamond films, *Diamond and Related Materials*, 19 (2010) 273-278.
- [216] A. Deneuve, C. Baron, S. Ghodbane, C. Agnès, Highly and heavily boron doped diamond films, *Diamond and Related Materials*, 16 (2007) 915-920.
- [217] S.N. Demlow, R. Rechenberg, T. Grotjohn, The effect of substrate temperature and growth rate on the doping efficiency of single crystal boron doped diamond, *Diamond and Related Materials*, 49 (2014) 19-24.
- [218] 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, *physica status solidi (a)*, 209 (2012) 1750-1753.
- [219] R. Monflier, K. Isoird, A. Cazarre, J. Tasseli, A. Serval, J. Achard, D. Eon, Diodes Schottky diamant fonctionnant à 200° C, (2015).
- [220] 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, *Diamond and Related Materials*, 20 (2011) 875-881.
- [221] P.M. Martineau, S.C. Lawson, A.J. Taylor, S.J. Quinn, D.J. Evans, M.J. Crowder, Identification of synthetic diamond grown using chemical vapor deposition (CVD), *Gems & Gemology*, 40 (2004) 2-25.
- [222] H. Sumiya, K. Tamasaku, Large defect-free synthetic type IIa diamond crystals synthesized via high pressure and high temperature, *Japanese journal of applied physics*, 51 (2012) 090102.
- [223] Y. Mokuno, Y. Kato, N. Tsubouchi, A. Chayahara, H. Yamada, S. Shikata, A nitrogen doped low-dislocation density free-standing single crystal diamond plate fabricated by a lift-off process, *Applied Physics Letters*, 104 (2014) 252109.
- [224] 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*, 21 (2009) 364205.
- [225] P. Martineau, M. Gaukroger, K. Guy, S. Lawson, D. Twitchen, I. Friel, J. Hansen, G. Summerton, T. Addison, R. Burns, High crystalline quality single crystal chemical vapour deposition diamond, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21 (2009) 364205.
- [226] P.-N. Volpe, P. Muret, F. Omnes, J. Achard, F. Silva, O. Brinza, A. Gicquel, Defect analysis and excitons diffusion in undoped homoepitaxial diamond films after polishing and oxygen plasma etching, *Diamond and Related Materials*, 18 (2009) 1205-1210.

- [227] J. Achard, F. Silva, O. Brinza, X. Bonnin, V. Mille, R. Issaoui, M. Kasu, A. Gicquel, Identification of etch-pit crystallographic faces induced on diamond surface by H₂/O₂ etching plasma treatment, *physica status solidi (a)*, 206 (2009) 1949-1954.
- [228] M. Bernard, A. Deneuille, L. Ortega, K. Ayadi, P. Muret, Electron cyclotron resonance oxygen plasma etching of diamond, *Diamond and Related Materials*, 13 (2004) 287-291.
- [229] C.L. Lee, E. Gu, M.D. Dawson, I. Friel, G.A. Scarsbrook, Etching and micro-optics fabrication in diamond using chlorine-based inductively-coupled plasma, *Diamond and Related Materials*, 17 (2008) 1292-1296.
- [230] F. De Theije, O. Roy, N. van Der Laag, W. Van Enckevort, Oxidative etching of diamond, *Diamond and Related Materials*, 9 (2000) 929-934.
- [231] Y. Yao, Y. Ishikawa, Y. Sugawara, H. Yamada, A. Chayahara, Y. Mokuno, Fast removal of surface damage layer from single crystal diamond by using chemical etching in molten KCl + KOH solution, *Diamond and Related Materials*, 63 (2016) 86-90.
- [232] Y. Kato, H. Umezawa, S.-i. Shikata, M. Touge, Effect of an ultraflat substrate on the epitaxial growth of chemical-vapor-deposited diamond, *Applied Physics Express*, 6 (2013) 025506.
- [233] J. Achard, A. Tallaire, V. Mille, M. Naamoun, O. Brinza, A. Boussadi, L. William, A. Gicquel, Improvement of dislocation density in thick CVD single crystal diamond films by coupling H₂/O₂ plasma etching and chemo-mechanical or ICP treatment of HPHT substrates, *physica status solidi (a)*, 211 (2014) 2264-2267.
- [234] M. Naamoun, A. Tallaire, 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, *Diamond and Related Materials*, 58 (2015) 62-68.
- [235] P.A. GICQUEL, H. MEHEDI, V. MILLE, J. Achard, O. BRINZA, M. NAAMOUN, Procédé de formation d'un monocristal de matériau à partir d'un substrat monocristallin, Google Patents WO2015197632 A1, 2015.
- [236] N. Fujita, A.T. Blumenau, R. Jones, S. Öberg, P.R. Briddon, Core reconstructions of the $\langle 100 \rangle$ edge dislocation in single crystal CVD diamond, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 204 (2007) 2211-2215.
- [237] O. Svensk, M. Ali, L. Riuttanen, P. Törmä, S. Sintonen, S. Suihkonen, M. Sopanen, H. Lipsanen, Fabrication of GaN structures with embedded network of voids using pillar patterned GaN templates, *Journal of Crystal Growth*, 370 (2013) 42-45.
- [238] M. Naamoun, A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, L. William, P. Doppelt, A. Gicquel, Influence of surface misorientation of HPHT diamond substrates on crystal morphologies and threading dislocations propagation, *physica status solidi (a)*, 210 (2013) 1985-1990.
- [239] S. Shikata, Single crystal diamond wafers for high power electronics, *Diamond and Related Materials*, 65 (2016) 168-175.
- [240] K. Hassouni, S. Farhat, C. Scott, A. Gicquel, Modeling species and energy transport in moderate pressure diamond deposition H₂ plasmas, *Journal de Physique III*, 6 (1996) 1229-1243.
- [241] A. Gicquel, E. Anger, M. Ravet, D. Fabre, G. Scatena, Z. Wang, Diamond deposition in a bell-jar reactor: influence of the plasma and substrate parameters on the microstructure and growth rate, *Diamond and Related Materials*, 2 (1993) 417-424.

- [242] F. Silva, K. Hassouni, X. Bonnin, A. Gicquel, Microwave engineering of plasma-assisted CVD reactors for diamond deposition, *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 21 (2009) 364202.
- [243] F. Silva, X. Bonnin, J. Scharpf, A. Pasquarelli, Microwave analysis of PACVD diamond deposition reactor based on electromagnetic modelling, *Diamond and Related Materials*, 19 (2010) 397-403.
- [244] A. Tallaire, A.T. Collins, D. Charles, J. Achard, R. Sussmann, A. Gicquel, M.E. Newton, A.M. Edmonds, R.J. Cruddace, Characterisation of high-quality thick single-crystal diamond grown by CVD with a low nitrogen addition, *Diamond and Related Materials*, 15 (2006) 1700-1707.
- [245] 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, *Diamond and Related Materials*, 16 (2007) 1278-1281.
- [246] A. Collins, P. Spear, The 1.40 eV and 2.56 eV centres in synthetic diamond, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 16 (1983) 963.
- [247] S.C. Lawson, H. Kanda, K. Watanabe, I. Kiflawi, Y. Sato, A.T. Collins, Spectroscopic study of cobalt-related optical centers in synthetic diamond, *Journal of applied physics*, 79 (1996) 4348-4357.
- [248] V. Nadolinny, A. Yelisseyev, J. Baker, D. Twitchen, M. Newton, B. Feigelson, O. Yuryeva, Mechanisms of nitrogen aggregation in nickel-and cobalt-containing synthetic diamonds, *Diamond and Related Materials*, 9 (2000) 883-886.
- [249] O. Brinza, Stratégies pour la croissance de cristaux de diamant par CVD assisté par plasma micro-onde, Paris 13, 2009.
- [250] C. Welbourn, M. Cooper, P. Spear, De Beers natural versus synthetic diamond verification instruments, G&G, 1996.
- [251] D. Takeuchi, H. Watanabe, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, Defects in Device Grade Homoepitaxial Diamond Thin Films Grown with Ultra-Low CH₄/H₂ Conditions by Microwave-Plasma Chemical Vapor Deposition, *physica status solidi (a)*, 174 (1999) 101-115.
- [252] <http://www.lrmh.fr/Microscopie-electronique-a.html>.
- [253] 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, *Diamond and Related Materials*, 5 (1996) 338-344.
- [254] G. Champier, B. Baudalet, Application de la topographie par diffraction des rayons X à l'étude des métaux, *Revue de Physique Appliquée*, 3 (1968) 311-320.
- [255] H. Klapper, X-ray topography of organic crystals, *Organic Crystals I: Characterization*, Springer 1991, pp. 109-162.
- [256] A. Lang, Topographic methods for studying defects in diamonds, *Diamond and Related Materials*, 2 (1993) 106-114.
- [257] T. Tuomi, K. Naukkarinen, P. Rabe, Use of synchrotron radiation in X-ray diffraction topography, *physica status solidi (a)*, 25 (1974) 93-106.
- [258] E. GIACOBINO, *Optique des milieux matériels*, Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales, (1993) A1080-1081.

- [259] G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure. Vol. 2: Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules, Molecular spectra and molecular structure. Vol. 2: Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules, by G. Herzberg. New York: Van Nostrand, Reinhold, 1945, 1 (1945).
- [260] B. Chase, Fourier transform Raman spectroscopy, *Analytical Chemistry*, 59 (1987) 881A-890A.
- [261] J. BARBILLAT, D. BOUGEARD, G. BUNTINX, M. DELHAYE, P. DHAMELINCOURT, F. FILLAUX, *Spectrométrie Raman, Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 9 (1999) 1-31.
- [262] S.J. Harris, A.M. Weiner, S. Praver, K. Nugent, Diamond film quality: Effects of gas phase concentrations on the Raman spectra, *J. Appl. Phys.*, 80 (1996) 2187-2194.
- [263] T. Bauer, M. Schreck, H. Sternschulte, B. Stritzker, High growth rate homoepitaxial diamond deposition on off-axis substrates, *Diamond and Related Materials*, 14 (2005) 266-271.
- [264] V. Ralchenko, E. Obratsova, K. Korotushenko, A. Smolin, S. Pimenov, V. Pereverzev, Stress in thin diamond films on various materials measured by microRaman spectroscopy, *MRS Proceedings*, Cambridge Univ Press, 1995, pp. 153.
- [265] I. Vlasov, V. Ralchenko, E. Obratsova, A. Smolin, V. Konov, Stress mapping of chemical-vapor-deposited diamond film surface by micro-Raman spectroscopy, *Applied Physics Letters*, 71 (1997) 1789-1791.
- [266] L. Bergman, R. Nemanich, Raman and photoluminescence analysis of stress state and impurity distribution in diamond thin films, *Journal of Applied physics*, 78 (1995) 6709-6719.
- [267] S.A. Stuart, S. Praver, P. Weiser, Growth-sector dependence of fine structure in the first-order Raman diamond line from large isolated chemical-vapor-deposited diamond crystals, *Applied Physics Letters*, 62 (1993) 1227-1229.
- [268] E. Anastassakis, A. Cantarero, M. Cardona, Piezo-Raman measurements and anharmonic parameters in silicon and diamond, *Physical Review B*, 41 (1990) 7529.
- [269] H. Herchen, M. Cappelli, M. Landstrass, M. Plano, M. Moyer, First-order Raman scattering in homoepitaxial chemical vapor deposited diamond at elevated temperatures, *Thin Solid Films*, 212 (1992) 206-215.
- [270] E. Gheeraert, P. Gonon, A. Deneuve, L. Abello, G. Lucazeau, Effect of boron incorporation on the "quality" of MPCVD diamond films, *Diamond and Related Materials*, 2 (1993) 742-745.
- [271] F. Pruvost, E. Bustarret, A. Deneuve, Characteristics of homoepitaxial heavily boron-doped diamond films from their Raman spectra, *Diamond and Related Materials*, 9 (2000) 295-299.
- [272] J.W. Ager III, W. Walukiewicz, M. McCluskey, M.A. Plano, M.I. Landstrass, Fano interference of the Raman phonon in heavily boron-doped diamond films grown by chemical vapor deposition, *Applied Physics Letters*, 66 (1995) 616-618.
- [273] M. Bernard, C. Baron, A. Deneuve, About the origin of the low wave number structures of the Raman spectra of heavily boron doped diamond films, *Diamond and Related Materials*, 13 (2004) 896-899.
- [274] A.M. Zaitsev, *Optical properties of diamond, a data handbook*, édité par Springer, Chapitre 4 (2001) 90.

- [275] R. Pfeiffer, H. Kuzmany, P. Knoll, S. Bokova, N. Salk, B. Günther, Evidence for trans-polyacetylene in nano-crystalline diamond films, *Diamond and Related Materials*, 12 (2003) 268-271.
- [276] G. Prudon, Etude de la sensibilité et de la résolution en profondeur lors de l'analyse par SIMS, Thèse de doctorat : INSA de Lyon, (1990).
- [277] C. Baron, M. Wade, A. Deneuve, E. Bustarret, T. Kociniowski, J. Chevalier, C. Uzan-Saguy, R. Kalish, J. Butler, Excitonic recombinations and energy levels of highly boron doped homoepitaxial diamond films before and after hydrogenation, *Diamond and Related Materials*, 14 (2005) 350-354.
- [278] J. Barjon, M.A. Pinault, T. Kociniowski, F. Jomard, J. Chevallier, Cathodoluminescence as a tool to determine the phosphorus concentration in diamond, *physica status solidi (a)*, 204 (2007) 2965-2970.
- [279] K. Haenen, A. Lazea, J. Barjon, J. D'Haen, N. Habka, T. Teraji, S. Koizumi, V. Mortet, P-doped diamond grown on (110)-textured microcrystalline diamond: growth, characterization and devices, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21 (2009) 364204.
- [280] R. Joshi, K. Schoenbach, C. Molina, W. Hofer, Studies of electron-beam penetration and free-carrier generation in diamond films, *Journal of Applied Physics*, 74 (1993) 1568-1574.
- [281] M.O. Ali, *Elementary Solid State Physics*, Addison-Wesley, 1975.
- [282] C. Agnes, *Boron doped diamond for bioelectronics: Biocompatibility and Functionalization*, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009.
- [283] I. Kiflawi, A. Lang, Linearly polarized luminescence from linear defects in natural and synthetic diamond, *Philosophical Magazine*, 30 (1974) 219-223.
- [284] M. Kasu, M. Kubovic, A. Aleksov, N. Teofilov, Y. Taniyasu, R. Sauer, E. Kohn, T. Makimoto, N. Kobayashi, Influence of epitaxy on the surface conduction of diamond film, *Diamond and Related Materials*, 13 (2004) 226-232.
- [285] E. Gheeraert, *Défauts de structure et impuretés dans les couches minces de diamant élaborées par dépôt chimique en phase vapeur*, 1992.
- [286] A. Tajani, *Propriétés structurales, électroniques et optiques des couches minces de diamant dopées n*, Grenoble I, 2003.
- [287] C. Baron, M. Wade, A. Deneuve, F. Jomard, J. Chevallier, Cathodoluminescence of highly and heavily boron doped (100) homoepitaxial diamond films, *Diamond and Related Materials*, 15 (2006) 597-601.
- [288] H. Kawarada, H. Matsuyama, Y. Yokota, T. Sogi, A. Yamaguchi, A. Hiraki, Excitonic recombination radiation in undoped and boron-doped chemical-vapor-deposited diamonds, *Physical Review B*, 47 (1993) 3633.
- [289] J. Barjon, T. Tillocher, N. Habka, O. Brinza, J. Achard, R. Issaoui, F. Silva, C. Mer, P. Bergonzo, Boron acceptor concentration in diamond from excitonic recombination intensities, *Physical Review B*, 83 (2011) 073201.
- [290] M. Kadri, D. Araujo, M. Wade, A. Deneuve, E. Bustarret, Effect of oxygen on the cathodoluminescence signal from excitons, impurities and structural defects in homoepitaxial (100) diamond films, *Diamond and Related Materials*, 14 (2005) 566-569.

- [291] C. Tavares, F. Omnès, J. Pernot, E. Bustarret, Electronic properties of boron-doped {111}-oriented homoepitaxial diamond layers, *Diamond and Related Materials*, 15 (2006) 582-585.
- [292] H. Sternschulte, T. Albrecht, K. Thonke, R. Sauer, M. Griebner, M. Grasserbauer, Cathodoluminescence Studies of Bound Excitons and Near Band Gap Emission Lines in Boron-and Phosphorus-Doped CVD-Diamonds, *MRS Proceedings*, Cambridge Univ Press, 1996, pp. 693.
- [293] M. Naamoun, Mécanisme de formation et de propagation des dislocations au sein de diamant CVD monocristallin et développement de stratégies visant à réduire leur densité, 2013, pp. 1 vol. (193 p.).
- [294] J. Barjon, N. Habka, C. Mer, F. Jomard, J. Chevallier, P. Bergonzo, Resistivity of boron doped diamond, *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 3 (2009) 202-204.
- [295] H. Umezawa, N. Tatsumi, Y. Kato, S.-i. Shikata, Leakage current analysis of diamond Schottky barrier diodes by defect imaging, *Diamond and Related Materials*, 40 (2013) 56-59.
- [296] T. Bauer, M. Schreck, J. Härtwig, X.H. Liu, S.P. Wong, B. Stritzker, Structural defects in homoepitaxial diamond layers grown on off-axis Ib HPHT substrates, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 203 (2006) 3056-3062.
- [297] 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*, 281 (2011) 012026.
- [298] 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*, 310 (2008) 187-203.
- [299] F.K. de Theije, O. Roy, N.J. van der Laag, W.J.P. van Enckevort, Oxidative etching of diamond, *Diam. Relat. Mat.*, 9 (2000) 929-934.
- [300] A. Secroun, O. Brinza, A. Tardieu, J. Achard, F. Silva, X. Bonnin, K. De Corte, A. Anthonis, M.E. Newton, J. Ristein, P. Geithner, A. Gicquel, Dislocation imaging for electronics application crystal selection, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 204 (2007) 4298-4304.
- [301] N. Davies, R. Khan, P. Martineau, M. Gaukroger, D. Twitchen, H. Dhillon, Effect of off-axis growth on dislocations in CVD diamond grown on {001} substrates, *Journal of Physics: Conference Series*, 281 (2011) 012026.
- [302] 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, *physica status solidi (a)*, 209 (2012) 1715-1720.
- [303] A. Tallaire, A. Collins, D. Charles, J. Achard, R. Sussmann, A. Gicquel, M. Newton, A. Edmonds, R. Cruddace, Characterisation of high-quality thick single-crystal diamond grown by CVD with a low nitrogen addition, *Diamond and Related Materials*, 15 (2006) 1700-1707.
- [304] A. Tallaire, M. Kasu, K. Ueda, T. Makimoto, Origin of growth defects in CVD diamond epitaxial films, *Diamond and Related Materials*, 17 (2008) 60-65.
- [305] S.B. Iyer, G. Ananthakrishna, B.M. Arora, J. Chandrasekhar, Vibronic model for band A emission in diamond, *Phys.Rev. B*, 55 (1997) 4093.
- [306] T. Teraji, M. Hamada, H. Wada, M. Yamamoto, K. Arima, T. Ito, High rate growth and electrical/optical properties of high-quality homoepitaxial diamond (100) films, *Diamond and Related Materials*, 14 (2005) 255-260.

- [307] R. Issaoui, Elaboration de films épais de diamant monocristallin dopé au bore par MPAVCD pour la réalisation de substrats de diamant P +, 2011, pp. 1 vol. (180 p.).
- [308] M.-A. Pinault-Thaury, B. Berini, I. Stenger, E. Chikoidze, A. Lusson, F. Jomard, J. Chevallier, J. Barjon, High fraction of substitutional phosphorus in a (100) diamond epilayer with low surface roughness, *Appl. Phys. Lett.*, 100 (2012) 192109.
- [309] S.E. Grillo, J.E. Field, F.M.v. Bouwelen, Diamond polishing: the dependency of friction and wear on load and crystal orientation, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33 (2000) 985.
- [310] S.E. Grillo, J.E. Field, The polishing of diamond, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 30 (1997) 202.
- [311] A.T.C. C.D. Clark, G.S. Woods, Absorption and luminescence spectroscopy, dans "The properties of natural and synthetic diamonds", Edition J.E. Field, Academic Press, 43 (1992).
- [312] 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, *Diamond and Related Materials*, 18 (2009) 683-697.
- [313] I.N. Kupriyanov, V.A. Gusev, Y.M. Borzdov, A.A. Kalinin, Y.N. Pal'yanov, Photoluminescence study of annealed nickel- and nitrogen-containing synthetic diamond, *Diamond and Related Materials*, 8 (1999) 1301-1309.
- [314] A.M. Zaitsev, Optical properties of diamond. A data handbook, Springer, (2001).
- [315] K. Watanabe, S.C. Lawson, J. Isoya, H. Kanda, Y. Sato, Phosphorescence in high-pressure synthetic diamond, *Diamond and Related Materials*, 6 (1997) 99-106.
- [316] 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, *physica status solidi (a)*, 209 (2012) 1715-1720.
- [317] N. Tokuda, H. Umezawa, S.-G. Ri, M. Ogura, K. Yamabe, H. Okushi, S. Yamasaki, Atomically flat diamond (111) surface formation by homoepitaxial lateral growth, *Diamond and Related Materials*, 17 (2008) 1051-1054.
- [318] M.A. Tamor, M.P. Everson, On the role of penetration twins in the morphological development of vapor-grown diamond films, *Journal of Materials Research*, 9 (1994) 1839-1849.
- [319] C. Findeling-Dufour, A. Vignes, A. Gicquel, MWPACVD diamond homoepitaxial growth: role of the plasma and the substrate parameters, *Diam. Relat. Mat.*, 4 (1995) 429-434.
- [320] C. Findeling-Dufour, A. Gicquel, Study for fabricating large area diamond single-crystal layers, *Thin Solid Films*, 308-309 (1997) 178-185.
- [321] J.E. Butler, I. Oleynik, A mechanism for crystal twinning in the growth of diamond by chemical vapour deposition, 2008.
- [322] C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Müller-Sebert, P. Koidl, Oriented CVD diamond films: twin formation, structure and morphology, *Diam. Relat. Mat.*, 3 (1994) 373-381.
- [323] C. Wild, P. Koidl, W. Müller-Sebert, H. Walcher, R. Kohl, N. Herres, R. Locher, R. Samlenski, R. Brenn, Chemical vapour deposition and characterization of smooth {100}-faceted diamond films, *Diamond and Related Materials*, 2 (1993) 158-168.
- [324] F. Silva, A. Gicquel, Structural characteristics of CVD diamond films versus nitrogen impurities coupled to other deposition parameters, *Proceedings of the fifth-International Symposium on Diamond Materials, Journal of Electrochemical Society*, 97-32 (1998) 99-125.

- [325] Y. Hoshino, H. Kato, T. Makino, M. Ogura, T. Iwasaki, M. Hatano, S. Yamasaki, Electrical properties of lateral p–n junction diodes fabricated by selective growth of n+ diamond, *physica status solidi (a)*, 209 (2012) 1761-1764.
- [326] N. Habka, J. Barjon, A. Lazea, K. Haenen, Stress in (110)-textured phosphorus-doped polycrystalline diamond studied by Raman and cathodoluminescence spectroscopies, *Journal of Applied Physics*, 107 (2010) 103531.
- [327] I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, K.P. Loh, H. Haneda, T. Ando, Homoepitaxial growth and hydrogen incorporation on the chemical vapor deposited (111) diamond, *Journal of Applied Physics*, 86 (1999) 1306-1310.
- [328] E. Kondoh, T. Ohta, T. Mitomo, K. Ohtsuka, Surface reaction kinetics of gas-phase diamond growth, *Journal of Applied Physics*, 73 (1993) 3041-3046.
- [329] E.M. Wilks, The cleavage surfaces of type I and type II diamonds, *Philosophical Magazine*, 3 (1958) 1074-1080.
- [330] S.R. Sails, D.J. Gardiner, M. Bowden, J. Savage, S. Haq, Stress and crystallinity in $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, and $\langle 111 \rangle$ oriented diamond films studied using Raman microscopy, *Applied Physics Letters*, 65 (1994) 43-45.
- [331] H. Okushi, High quality homoepitaxial CVD diamond for electronic devices, *Diam. Relat. Mat.*, 10 (2001) 281-288.
- [332] C. Baron, Contribution à l'estimation de paramètres physiques à l'aide de modèles d'ordre réduit, Poitiers, 2006.
- [333] M. Ogura, H. Kato, T. Makino, H. Okushi, S. Yamasaki, Misorientation-angle dependence of boron incorporation into (001)-oriented chemical-vapor-deposited (CVD) diamond, *Journal of Crystal Growth*, 317 (2011) 60-63.
- [334] R. Issaoui, Elaboration de films épais de diamant monocristallin dopé au bore par MPAVCD pour la réalisation de substrats de diamant P+, Paris 13, 2011.
- [335] U. Fano, Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts, *Physical Review*, 124 (1961) 1866-1878.
- [336] P. Dean, Bound excitons and donor-acceptor pairs in natural and synthetic diamond, *Physical Review*, 139 (1965) A588.
- [337] R. Ramamurti, M. Becker, T. Schuelke, T. Grotjohn, D. Reinhard, J. Asmussen, Synthesis of boron-doped homoepitaxial single crystal diamond by microwave plasma chemical vapor deposition, *Diamond and Related Materials*, 17 (2008) 1320-1323.
- [338] H. Maeda, K. Ohtsubo, M. Kameta, T. Saito, K. Kusakabe, S. Morooka, T. Asano, Growth behavior of boron-doped diamond in microwave plasma-assisted chemical vapor deposition using trimethylboron as the dopant source, *Diamond and related materials*, 7 (1998) 88-95.
- [339] C. Tavares Russo, Etude et réalisation de jonctions p/n en diamant, 2006, pp. 1 vol. (212 p.).
- [340] R. Issaoui, J. Achard, F. Silva, A. Tallaire, A. Tardieu, A. Gicquel, M. Pinault, F. Jomard, Growth of thick heavily boron-doped diamond single crystals: Effect of microwave power density, *Applied physics letters*, 97 (2010) 182101.

- [341] H. Kato, T. Makino, S. Yamasaki, H. Okushi, n-type diamond growth by phosphorus doping on (0 0 1)-oriented surface, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40 (2007) 6189-6200.
- [342] N. Ferreira, E. Abramof, E. Corat, V. Trava-Airoldi, Residual stresses and crystalline quality of heavily boron-doped diamond films analysed by micro-Raman spectroscopy and X-ray diffraction, *Carbon*, 41 (2003) 1301-1308.
- [343] P. Steven, J.N. Robert, Raman Spectroscopy of Diamond and Doped Diamond, *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362 (2004) 2537-2565.
- [344] F. Pruvost, A. Deneuve, Analysis of the Fano in diamond, *Diamond and Related Materials*, 10 (2001) 531-535.
- [345] K.E. Bennet, K.H. Lee, J.N. Kruchowski, S.-Y. Chang, M.P. Marsh, A.A. Van Orsow, A. Paez, F.S. Manciu, Development of conductive boron-doped diamond electrode: A microscopic, spectroscopic, and voltammetric study, *Materials*, 6 (2013) 5726-5741.
- [346] H. Kato, K. Oyama, T. Makino, M. Ogura, D. Takeuchi, S. Yamasaki, Diamond bipolar junction transistor device with phosphorus-doped diamond base layer, *Diamond and Related Materials*, 27-28 (2012) 19-22.
- [347] L. Sutcu, C. Chu, M. Thompson, R. Hauge, J. Margrave, M. D'Evelyn, Atomic force microscopy of (100),(110), and (111) homoepitaxial diamond films, *Journal of applied physics*, 71 (1992) 5930-5940.