

Films de diamant hétéroépitaxiés sur Ir/SrTiO /Si (001): une voie vers des substrats de plus grande taille Julien Delchevalrie

▶ To cite this version:

Julien Delchevalrie. Films de diamant hétéroépitaxiés sur Ir/SrTiO /Si (001): une voie vers des substrats de plus grande taille. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Paris Saclay (COmUE), 2019. Français. NNT: 2019SACLS383. tel-02400036

HAL Id: tel-02400036 https://theses.hal.science/tel-02400036

Submitted on 9 Dec 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.







Films de diamant hétéroépitaxiés sur Ir/SrTiO₃/Si (001): une voie vers des substrats de plus grande taille

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay préparée à l'Université Paris-Sud et au sein du CEA

Ecole doctorale n°575 Electrical, Optical, Bio-physics and Engineering (EOBE) Spécialité de doctorat : Electronique et Optoélectronique, Nano- et Microtechnologies

Thèse présentée et soutenue à Saclay, le 06 novembre 2019, par

JULIEN DELCHEVALRIE

Composition du Jury :

Pascal Aubert Professeur, Université Paris Saclay, C2N	Président
Patrice Raynaud Directeur de recherche, Université Toulouse, Laboratoire Laplace	Rapporteur
Ken Haenen Professeur, Université Hasselt, IMO-IMEC	Rapporteur
Enric Garcia Caurel Ingénieur de recherche, École Polytechnique, LPICM	Examinateur
Jean-Charles Arnault Directeur de recherche, CEA LIST, LCD	Directeur de thèse
Samuel Saada Ingénieur de recherche, CEA LIST, LCD	Encadrant de thèse
Frédéric Voiron Ingénieur, Murata Integrated Passive Solutions	Invité

« Quand tu prends confiance en la confiance, tu deviens confiant. »

Monsieur Jean-Claude Van Damme

Remerciements

Ce travail de thèse, qui n'est pas seulement le mien, a pu être mené à bien grâce à l'implication de nombreuses personnes. Il est donc maintenant temps de finaliser ce manuscrit de thèse à travers ces premières lignes pour les remercier.

Pour commencer, je remercie Jean-Charles Arnault et Samuel Saada pour la confiance que vous m'avez accordé pour mener à bien ce projet sur l'hétéroépitaxie. Je vous remercie également pour votre implication et votre disponibilité qui m'ont permis d'améliorer continuellement mon travail. Il est également important de saluer votre optimisme et votre patience, surtout pour la relecture des chapitres. Outre le côté professionnel, je souligne les très bons moments que nous avons partagés durant ces trois années. Je retiens particulièrement les points sportifs quotidiens avec Jean-Charles ainsi que les discussions (pas toujours très sérieuses) à Châtelet sur les aspects socio-économiques de la France avec Samuel, sans oublier la semaine au ski (ma première fois) où l'objectif de la piste noire à 15h a presque été atteint!

Bien évidemment, je remercie les membres du jury d'avoir accepté de se déplacer des 4 coins de la France, et de Belgique, pour juger mon travail de thèse ,Pascal Aubert pour avoir présidé cette soutenance, Ken Haenen et Patrice Raynaud pour avoir accepté d'être rapporteurs ainsi que Enric Garcia-Caurel et Frédéric Voiron pour avoir examiné mon travail avec soin. Vos remarques pertinentes m'ont permis de mieux établir les perspectives de l'hétéroépitaxie et de mieux comprendre certains points.

Ces remerciements vont également aux membres du projet DIAMWAFEL avec lesquels j'ai collaboré tout au long de ces 3 années. La liste est longue mais il est important de les nommer : Romain et Guillaume de l'INL, Julien, Ingrid, Marie-Amandine, Rémi et Solange du GEMaC, Jocelyn, Alexandre et Riadh du LSPM et enfin David de l'institut Néel. Forcément, je garde les partenaires de combat pour la fin, les collègues thésards, à savoir Lahcene et Juliette. Futurs docteurs avec qui j'ai partagé de très bons moments à Séville, aux réunions d'avancement ou encore tout simplement aux soirées de fin de ma thèse avec Lahcene qui, par 2 fois, a trouvé le courage de faire le déplacement Boulogne -> Gif-sur-Yvette (c'est à noter).

Remercions maintenant les collègues du Laboratoire Capteurs Diamant. Je commence par mon co-bureau (jusqu'à ce qu'il m'abandonne lâchement) Michal Pomorski, chercheur polonais de renommée mondiale et gynécologue à ses heures perdues. Premièrement, j'aimerais te remercier grandement pour les notions de polonais qui me permettront de survivre si je visite un jour ton pays : "J'ai une cuillère", "pokaz cycki !", "suka !". Partenaire de galère en fin de mois, je n'oublie pas les échanges de recettes pour mieux mettre la knacki en valeur, comme l'octo-knacki par exemple. Je remercie également mon nouveau co-bureau qui a succédé à Michou, à savoir le très fraîchement arrivé David. On n'a pas passé énormément de temps ensemble au labo mais ce fut "court et intense"! Cette thèse n'aurait pas du tout été la même sans le fraîchement quarantenaire Hugues (dit le pollueur de réacteurs) qui, maintenant l'a compris j'espère : physique > chimie. Je sais bien que la vie au labo n'est plus pareille depuis mon départ. Je te donne cependant un conseil : sèche donc tes larmes et continue à avancer, nous nous reverrons! Trêves de goguenardises, je tiens à te remercier pour tout. Sans toi, cette thèse n'aurait vraiment pas été la même. Je remercie également Christine, Céline, Emmanuel, Nicolas pour leur soutien, leur optimisme et leur bonne humeur quotidien mais aussi le biboloss Thibault, permanent-bébé pendant 2 ans au LCD qui m'a beaucoup aidé pour le montage de HURACAN 2. Pour finir, je n'oublie pas mon tuteur de fin d'études Jean-Paul Mazellier, sans qui je n'aurais pu faire cette thèse et Vincent Derycke pour les dépannages en MEB et lithographie électronique.

Cette aventure au CEA n'aurait pas eu le même goût sans les thésards et postdoc que je vais remercier par ordre de rencontre (sinon il y en a une qui va râler).

Tout d'abord, mon fils et coloc Cyrille Barbay que j'ai pris soin d'éduquer pendant 3 ans. A base de voyages, de Kaaris, de jardinage et de XBOX, ces années communes en labo et en coloc m'ont permis de mieux connaître un petit homme avec de nombreuses qualités : expressif, optimiste et bavard pour n'en citer que 3. Je me souviens encore quand je changeais tes couches étant petit et maintenant je suis fier de l'homme que tu es devenu, homme avec une belle barbe longue et soyeuse. Je me doute de la déception que tu as en ce qui concerne l'objectif Platine à Rocket League avant ma soutenance mais aie confiance, j'y arriverai.

Je remercie également ma fille d'une autre mère, Amélie la babtou. Je retiens bien sûr tes tournures de phrases "Ribery" (on comprend le choix de la filière scientifique et non littéraire). Malgré le fait d'avoir boudé pendant 6 mois (je t'excuse), j'ai partagé de très bons moments avec toi, notamment à Montpellier/Sommières/Nîmes où les doctoriales n'auraient pas été de même qualité sans toi.

Merci à Magda, devenue coloc en cours de route, avec qui j'ai partagé (et toujours encore aujourd'hui), de très bons moments. J'espère que les cours de français que l'on te donne avec Cyrille porteront leurs fruits! Même si j'ai confiance, étant donné que tu commences à placer des "tranquille" en milieu de phrase.

Merci à Cecilia qui, comme toute italienne digne de ce nom, pense encore que Rome > Paris. Mais tu finiras peut-être par enfin l'avouer, Paris n'a pas d'égal! "Che freddo" et "dai" sont tes maîtres mots. Attention au mélange des sons "u" et "ou", la fameuse phrase "j'ai mal au cou" prêtait à confusion. Merci d'avoir rendu meilleurs les retours en bus pour rejoindre Massy après chaque journée.

Je remercie maintenant Iza qui m'a beaucoup appris sur la forme des baguettes! Bon courage pour la suite, tu es la prochaine.

Vient ensuite Valentin, jeune thésard franco-belge encore plein d'énergie (ne t'en fais pas, ça changera d'ici 1 an) et l'une des belles rencontres de fin de parcours. Je pense pouvoir dire qu'il n'y a pas eu un jour sans fou rire depuis que l'on s'est rencontré. Maintenant finie la rigolade, tu es en 2ème année, faut carburer. Même si je ne doute pas de ta réussite future.

Je termine avec le jeune Padawan encore tout frais, Florent. Bien que l'on ait partagé seulement 6 mois au labo, cela a été un grand plaisir. Oh peuchère, j'ai cru que ça allait partir en biberine lorsque j'ai appris que tu étais marseillais (mais ça va, tu ne supportes pas l'OM). J'attends le moment où l'on se retrouvera dans un petit bar près du vieux port pour boire un petit pastaga (les deux dernières phrases sont à lire avec l'accent marseillais). Bon courage pour ces 3 années!

Ce paragraphe est dédié à tous mes petits potes qui m'ont soutenu pendant ces 3 ans. Merci à So et Mama pour ces soirées hebdomadaires. Partenaires jusqu'au bout, vous m'avez toujours accompagné dans les plans les plus foireux de Paris et ça c'est à noter. Merci à Simon, devenu coloc l'histoire de quelques mois, avec qui j'ai beaucoup évolué au cours de ces 3 années. Merci à Severin, avec qui j'ai refait le monde plus d'une fois jusqu'au bout de la nuit ("il est 5h mec, on devrait se coucher, demain on bosse" "t'inquiète, on n'a qu'une vie"). Et enfin je remercie Jean-Michel Shannon, rencontré grâce à l'intermédiaire de So. Tu m'as souvent retourné le cerveau mais c'était toujours pour mon bien. La liste est trop longue pour tous vous énumérer mais ne soyez pas jaloux, j'ai une pensée pour chacun d'entre vous.

Et enfin, les derniers mais non des moindres, je remercie mes parents. Premièrement pour m'avoir conçu puisque sans ça, pas de thèse, mais aussi pour m'avoir toujours soutenu dans mes choix. Je n'oublie bien sûr ni mes frères, dont je suis le modèle (avouez le), ni ma grand-mère qui m'ont toujours encouragé.

Table des figures

1.1	Domaines d'application de l'électronique de puissance dans le plan	
	fréquence-puissance apparente	7
1.2	Evolution du nombre de publications et de la taille des wafers dispo-	
	nibles pour le silicium au cours du temps [13]	9
1.3	Evolution du nombre de publications et de la taille des wafers dispo-	
	nibles pour le carbure de silicium au cours du temps	10
1.4	Diagramme fréquence-puissance de sortie pour différents semi-conducte	urs
	et les tubes électroniques [11]	11
1.5	Structures cristallines du diamant et du graphite [18]	12
1.6	Schéma de (a) l'homoépitaxie et (b) l'hétéroépitaxie	13
1.7	Diagramme de phase P-T du carbone [19]	13
1.8	Presses hydrauliques utilisées pour la synthèse de diamants HPHT [20]	14
1.9	Principe de fonctionnement de la croissance CVD du diamant [30]	15
1.10	Classification du diamant monocristallin selon les impuretés chimiques	
	qu'il contient [38]	18
1.11	Observation en METHR d'un réseau sans défaut (à gauche) et présen-	
	tant une dislocation (à droite) [50]	19
1.12	Croissance latérale réalisée sur un trou macroscopique fabriqué sur	
	un substrat de diamant monocristallin [52]	20
1.13	Observation en TEM de deux cristallites non épitaxiés sur une surface	
	de diamant (à gauche) Observation par MEB d'un défaut pyramidal	
	(à droite) [55]	20
1.14	Observation par MEB en section transverse d'un film de diamant po-	
	lycristallin réalisé au LCD	21
1.15	Principe de fabrication du diamant mosaïque pour l'augmentation en	
	taille des substrats [59]	22
1.16	Substrat de diamant "mosaïque" obtenu par Yamada et al. [59]	23
1.17	Stratégie de croissance proposée par S. Nad et al. pour l'élargissement	
	de substrats de diamant monocristallin [61]	23
1.18	Avantages du diamant hétéroépitaxié par rapport au diamant mono-	
	cristallin et polycristallin	24
1.19	Description des mécanismes pouvant se produire pendant la nucléa-	
	tion assistée par polarisation [57]	26
1.20	Représentation de la désorientation polaire (<i>tilt</i>) en (a) et de la déso-	
	rientation azimutale (<i>twist</i>) en (b) [13]	26

1.21	Images par MEB de films de diamant hétéroépitaxié sur (a) d'épais- seur 2,5 μ m sur SiC cubique [7], (b) d'épaisseur 260 nm sur iridium	07
	comparees a (c) un substrat de diamant HPH1	27
1.22	Evolution des désorientations azimutale ($\Delta \varphi$) et polaire ($\Delta \omega$ et $\Delta \chi$)	
	en fonction de l'épaisseur de films de diamant hétéroépitaxié sur (a)	
	silicium et (b) iridium/SrTiO ₃ [77] $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	28
1.23	Première observation par MEB d'une zone de nucléation contenant	
	des domaines [80]	29
1.24	Nombre de publications des quatre acteurs de la recherche sur le dia-	
	mant hétéroépitaxié sur iridium	30
1 25	Substrate de diamant hétéroénitavié autosupportée vendus par Au-	00
1.20	DiaTas [97]	20
1.00	Explosition do la contrainte thermines de disconstant en fonction de la	30
1.26	Evolution de la contrainte thermique du diamant en fonction de la	~ ~
	température de dépôt et de la nature du substrat [89]	32
1.27	(a) Photographie d'un wafer Ir/YSZ/Si (001) avec les flèches indi-	
	quant les deux lignes de mesure par Diffraction des Rayons X (DRX),	
	(b) les désorientations polaires et azimutales du film d'iridium obtenu	
	[90]	33
1.28	(a) Image HAADF-STEM en coupe transverse d'un film de SrTiO ₃ épi-	
	taxié sur Si par MBE [91] et (b) spectre DRX du film de SrTiO ₃ sur Si	
	(ω -scan autour de la réflexion (002) du SrTiO ₃	33
1.29	Photographie d'un wafer de SrTiO ₂ (40nm)/Si(500 μ m)(001) réalisé par	
1.2	l'INI	33
1 20	Penrésentation schématique d'un évanorateur à faissau d'électrons	00
1.50	(12)	24
1 01		34
1.31	Bati de depot d'indium au LCD compose d'un four de recuit sous	
	vide et d'un évaporateur à faisceau d'électrons	35
1.32	Représentation schématique du système MPCVD utilisé pour le BEN	
	[96]	37
1.33	Représentation schématique du système DCCVD utilisé par l'équipe	
	de A. Sawabe pour le BEN [82]	37
1.34	Evolution de la nature des substrats et de la taille des films de diamant	
	hétéroépitaxié sur iridium au LCD	40
1.35	Organigramme de la répartition des tâches des partenaires du projet	
	DIAMWAFEL	41
1.36	Densités de dislocations contenues dans des films de diamant homoé-	
1.00	pitaviá ráalisás par les méthodes HPHT et CVD comparáes au dia-	
	mant hátároánitaviá aur iridium [2]	10
1 07	Deprésentation adématique d'un substrat all suis [107]	42
1.37	Representation schematique d un substrat <i>off axis</i> [10/]	43
1.38	Observation par TEM demontrant la réduction de la densité de dislo-	
	cations dès les premiers microns d'un film de diamant hétéroépitaxié	
	sur Ir/YSZ/Si désorienté de 4° [109] \ldots	43

1.	39	Réalisation de micro-aiguilles de diamant hétéroépitaxié sur Ir/MgO avant le procédé ELO [112]	44
1.	40	FWHM du pic Raman du premier ordre du diamant (bleu) et du pic de diffraction du diamant (004) mesuré en DRX (rouge) en fonction	
		du taux de couverture des domaines	46
1.	41	Structure des premières diodes Schottky latérales réalisées pendant le projet DIAMWAFEL	47
2. 2.	1 2	Relation d'épitaxie entre le titanate de strontium et le silicium [113] Diagrammes RHEED suivant les directions <100> et <110> d'un film	51
2.	3	de SrTiO ₃ d'épaisseur de 35 nm épitaxié sur silicium réalisé à l'INL \therefore (a) Diffractogramme et (b) désorientation polaire d'un film de SrTiO ₃ épitaxié sur silicium, d'une épaisseur de 35 nm (ω -scan autour de la	52
2. 2.	4 5	réflexion (002) du SrTiO ₃)	52 52
2.	6	pour le SrTiO ₃ comparées à un dépôt d'iridium réalisé sur un substrat de SrTiO ₃ massif [93]	53
2.	7	de SrTiO ₃ /Si avec des epaisseurs de (a) 12nm, (b) 29nm et (c) 40nm pour le SrTiO ₃ [93]	54
		la position du thermocouple de type K [120]	55
2. 2.	8 9	Vue d'ensemble du canon M-EV Mini e-beam Evaporator Mantis Vitesse de dépôt de l'iridium en fonction de la distance substrat-barreau	55
2	10	d'après l'équation 2.1	56 57
2.	11	Schéma du système de découpe des pseudo-substrats utilisé au LCD	57
2.	12	Image MEB transverse d'une prédécoupe réalisée au LCD sur un échan- tillon de silicium épais de 500 <i>u</i> m	58
2.	13	Désorientations (a) polaire et (b) azimutale d'un film d'iridium dé-	50
2.	14	Images par MEB des dépôts 1, 2, 3 et 4 discutés ici (première colonne)	<i>.</i>
2.	15	et leurs FFT (deuxieme colonne)	60
		unterences de morphologie de surrace de ces films	01

2.16	Image par MEB d'un pseudo-substrat de Ir/SrTiO ₃ /Si (001) montrant	
	la contamination en poussière de la surface	63
2.17	Suivi du courant ionique correspondant au flux d'iridium au cours du	
	temps lors de la phase de dépôt [13]	64
2.18	(a) Analyse en DRX et (b) Observation par MEB d'un film d'iridium	
	déposé trop rapidement (2,9 nm/min)	65
2.19	(a) Vue isométrique et (b) Schéma montrant les angles des piquages	
	par rapport à la surface des échantillons de la nouvelle chambre HU-	
	RACAN 2	66
2.20	Deuxième version du bâti d'épitaxie d'iridium : HURACAN 2	66
2.21	Image thermique de la paroi externe de HURACAN 2 lors d'un dépôt	67
2.22	Dépôt d'iridium effectué sur un pseudo-substrat de SrTiO ₃ /Si prélevé	
	en périphérie de wafer	67
2.23	Image par MEB du pseudo-substrat de SrTiO ₃ /Si prélevé en périphé-	
	rie du wafer de deux pouces sur lequel a été déposé le film d'iridium	
	présenté en Figure 2.22	68
2.24	(a) Mesure XRR et (b) Désorientation polaire d'un film $SrTiO_3/Si$ réa-	
	lisé avec la nouvelle cellule d'évaporation de titane	68
2.25	Positions des pseudo-substrats de SrTiO ₃ /Si sur le wafer de départ	69
2.26	Images par MEB des films d'iridium obtenus pendant les sessions de	
	dépôts 5, 6, 7, 8, 9 et 10	71
2.27	Images par MEB des films d'iridium des dépôts 11, 12 et 13	72
2.28	Images AFM des films d'iridium des dépôts 11, 12 et 13 prises sur des	
	zones de 20x20 μ m ²	73
2.29	Image MEB du film d'iridium du dépôts 14	73
2.30	(a) Diffractogramme et (b) désorientation polaire des films d'iridium	
	obtenus pour les dépôts 11 et 14	74
2.31	(a) Modèle ellipsométrique simple représentant la multicouche Ir/SrTiOg	3/Si
	et (b) Simulation ellipsométrique de la variation du coefficient de ré-	
	flexion de l'ensemble Ir/SrTiO ₃ /Si en fonction de l'épaisseur de l'iri-	
	dium	75
2.32	Représentation schématique du système de réflectométrie laser ins-	
	tallé sur HURACAN 2	76
2.33	Evolution de l'intensité du signal laser mesurée par la photodiode	
	pendant un dépôt en fonction de l'épaisseur d'iridium déposé	77
2.34	Représentation schématique des configurations A et B	78
2.35	Evolution de l'intensité du signal collecté par réflectométrie laser en	
	fonction du temps dans la configuration A	78
2.36	Evolution de l'intensité du signal collecté par réflectométrie laser en	
	fonction du temps dans la configuration B	79
2.37	Représentation schématique du futur système de réflectométrie laser	
	sur HURACAN	79

2.38	Observations de sillons et de billes d'iridium après le procédé de nu- cléation du diamant hétéroépitaxié (BEN) sur un pseudo-substrat Ir/SrT	ГіО ₃ (001) 80
2.39	Observations par MEB d'un substrat Ir/SrTiO ₃ /Si (001) (a) avant et	
	(b) après traitement plasma H_2 sous polarisation	81
2.40	Analyses DRX d'un substrat Ir/SrTiO ₃ /Si (001) (a) avant et (b) après	
	traitement plasma H ₂ sous polarisation $\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	82
2.41	Film d'iridium de qualité movenne d'épaisseur 160 nm sur un pseudo-	
	substrat de $SrTiO_2/Si(001)$. Le film présente des zones qui semblent	
	(1) épitaxiées et (2) non épitaxiées	82
2.42	Observations par MEB de la morphologie du film d'iridium après les	
	étapes 1, 2, 3 et 4	84
2 43	Observations par MEB de la morphologie du film d'iridium polycris-	01
2.10	tallin de départ (en haut) après un recuit sous vide (au milieu) après	
	le plasma H ₂ couplé à une polarisation (en bas) ainsi que les vues en	
	coupe transverse correspondantes (à droite)	85
2 44	Analyses en DRX des films d'iridium polycristallin de départ après	00
2.11	un recuit sous vide secondaire et après l'exposition au plasma H ₂ cou-	
	nlé à une polarisation	86
2 45	Mesures en DRX sur une large fenêtre (J-scan pour différentes valeurs	00
2.43	de ϕ des films d'iridium polycristallin (a) de départ (b) après un requit	
	sous vide secondaire (c) après l'exposition au plasma Ha couplé à une	
	polarisation	87
2 46	Courbe de Williamson et Hall pour les films d'iridium polycristal-	07
2.40	lin de départ (an noir), après un requit sous vide (an bleu), après le	
	nit de depart (en noir), après un recuit sous vide (en bieu), après le	88
2 47	Analyzas DPX das trais pseudo substrats do SrTiQ. /Si(001)	80
2.47	Délamination des films d'iridium polycristallin dénosés sur un sub	09
2.40	$c_{trat} c_{r}$	
	tion ou plasma H, sous polarisation	90
		90
3.1	Le système DIADEME	97
3.2	Représentation schématique du système DIADEME	97
3.3	Représentation schématique du réacteur MPCVD DIADEME	98
3.4	Interface du programme LabVIEW pilotant le réacteur du système	
	DIADEME	99
3.5	Schéma descriptif du système de polarisation installé sur le réacteur	
	DIADEME [13]	99
3.6	Évolution du courant de polarisation mesuré pendant l'étape de BEN	
	en fonction de la position de la contre-électrode par rapport aux parois	
	du réacteur [13]	100
3.7	Schéma du système de réflectométrie laser installé sur le réacteur DIA-	
	DEME [138]	101

3.8	Etapes nécessaires à la croissance d'un film de diamant hétéroépitaxié sur iridium
3.9	Evolution de la température de la surface de l'échantillon mesurée par
	pyrométrie optique et de la consigne du taux de méthane injecté dans
	le réacteur pendant les trois étapes du procédé de BEN [93] 102
3.10	Photographie d'un plasma de H_2/CH_4 sans polarisation (à gauche) et
	avec polarisation à -307V (à droite) sur un substrat silicium de 2 pouces 104
3.11	Observations au MEB (a) de domaines sur l'iridium après l'étape de
	BEN et (b) observation au MEB sur exactement la même zone [13] 105
3.12	Observations au MEB de domaines pour des tensions d'accélération
	de 20 kV (à gauche) et de 0.5 kV (à droite) mettant en évidence les
	positions des nuclei de diamant après analyse d'image (en bleu) [13] . 106
3.13	Représentation schématique d'un domaine sur iridium [78] 106
3.14	Observations au MEB de domaines de forme (a) circulaire et (b) frac-
	tale obtenus au LCD durant la thèse de K. H. Lee [105]
3.15	Mécanismes de formation des domaines proposé par M. Schreck et al.
	[81]
3.16	(a) Image AFM d'un domaine, (b) Profil d'un bord de domaine de
	l'intérieur de celui-ci vers l'extérieur, (c) Schéma représentatif d'un
	bord de domaine proposé par M. Schreck et al. [81]
3.17	Observations au MEB de (a) sillons et de (b) billes d'iridium après
	l'étape de BEN [13]
3.18	Images TEM de billes d'iridium présentes après (a) l'étape de BEN et
	(b) l'étape de croissance [140]
3.19	Observations au MEB de la mousse de diamant formée sur la surface
	d'iridium après une étape de BEN [136] 109
3.20	Observation au MEB en coupe transverse mettant en évidence la struc-
	ture à trois dimensions de la mousse diamant formée sur la surface
	d'iridium après une étape de BEN [136] 109
3.21	Observations au MEB de la surface de l'iridium après l'étape de BEN
	mettant en évidement la formation de mousse de diamant pour une
	pression de 22mBar et un taux de CH ₄ de 6% [105] 110
3.22	Evolution de la température mesurée par pyrométrie optique et de
	l'intensité laser mesurée par le système de réflectométrie lors d'une
	étape de BEN effectuée à 22mBar [105]
3.23	Observations au MEB de la surface d'iridium d'un pseudo-substrat
	de Ir/SrTiO ₃ /Si(001) après le procédé de nucléation $\ldots \ldots \ldots \ldots 113$
3.24	Schéma représentatif de la stratégie 2 employée pour l'élargissement
	des substrats de diamant hétéroépitaxié
3.25	Observation au MEB du film d'iridium déposé sur un pseudo-substrat
	de SrTiO ₃ /Si(001) de 7x7mm ²

3.26	Photographie de la gaine cathodique obtenue lors de la mise en place
	de la stratégie 2
3.27	Principe de fonctionnement de l'ellipsométrie spectroscopique. E _{si} :
	composante perpendiculaire au plan d'incidence de l'onde incidente,
	E_{pi} : composante parallèle au plan d'incidence de l'onde incidente,
	E _{pr} : composante parallèle au plan d'incidence de l'onde réfléchie, E _{sr} :
	composante perpendiculaire au plan d'incidence de l'onde réfléchie 118
3.28	Ellipsomètre Horiba DeltaPsi 2 utilisé au LCD
3.29	Observations au MEB après l'étape de dépôt d'iridium (à gauche) et
	après le procédé de nucléation (à droite)
3.30	Intensités I_s (à gauche) et I_c (à droite) acquis par ellipsométrie avant
	et après l'étape de BEN en fonction de la longueur d'onde 121
3.31	Observations en AFM après l'étape de dépôt d'iridium (à gauche) et
	après l'étape de BEN (à droite)
3.32	Spectre XPS global effectué après le dépôt d'iridium
3.33	Spectres XPS des pics de photoémission normalisés Ir4d _{5/2} et C1s
	avant et après l'étape de BEN. Le spectre obtenu avant l'étape de BEN
	est normalisé par rapport au pic $Ir4d_{5/2}$ situé à 295,7 eV. Le spectre ob-
	tenu après l'étape de BEN est normalisé par rapport au pic C_{1s} situé à
	283,8 eV
3.34	Évolution du rapport des aires du pic C1s sur le pic Ir4d $_{5/2}$ en fonction
	de l'épaisseur équivalente de la couche homogène de carbone [57] 124
3.35	Comparaison du modèle représentant la rugosification de l'iridium
	sans formation de domaines et de la mesure réelle après l'étape de BEN126
3.36	Comparaison du modèle représentant la formation de domaines sans
	rugosification de surface de l'iridium et de la mesure réelle après l'étape
	de BEN
3.37	Modèle ellipsométrique simple représentant la surface de l'iridium
	après l'étape de BEN 128
3.38	Comparaison du modèle 3 et de la mesure réelle après l'étape de BEN 128
3.39	Observation au MEB de la surface d'iridium avant (à gauche) et après
	(à droite) le procédé de nucléation
3.40	Observation au MEB de la même zone de l'échantillon avant (à gauche)
	et après (à droite) le recuit sous air
3.41	Intensités I_s (à gauche) et I_c (à droite) acquis par ellipsométrie après
	le dépôt d'iridium, après le procédé de nucléation et après le recuit
	sous air en fonction de la longueur d'onde. Trois acquisitions réalisées
	après le procédé de nucléation et après le recuit sous air se superposent.131
4.1	Stratégie employée par le consortium du proiet ANR DIAMWAFEL
	pour la croissance de films épais de diamant hétéroépitaxié épais 135
	i i i i

4.2	Evolution de la largeur à mi-hauteur du pic Raman du 1 ^{er} ordre du	
	diamant pour un film hétéroépitaxié en fonction de son épaisseur [145]	137
4.3	Observations MEB de la surface du template hétéroépitaxié après 15h	
	de croissance	138
4.4	Analyses Raman d'un film de diamant hétéroépitaxié effectuées à des	
	longueurs d'onde d'excitation de 325 nm et 514 nm. Normalisations	
	réalisées par rapport aux pics situés à 1332,5 cm ⁻¹ pour λ =325 nm et	
	à 1450 cm ⁻¹ pour λ =514 nm	138
4.5	Analyses en Raman UV du template de diamant hétéroépitaxié de	
	taille 10x10 mm ² avec (a) la cartographie en FWHM et (b) la cartogra-	
	phie en position du pic diamant du premier ordre et (c) le pic diamant	
	du 1er ordre moyen	139
4.6	Diffractogramme (à gauche) et mesure de la mosaïcité selon la ré-	
	flexion (004) du diamant (à droite) du template de diamant hétéroépi-	
	taxié de taille $10 \times 10 \text{mm}^2$	140
4.7	Observation au MEB d'un template de diamant hétéroépitaxié épais	
	de 4,6 μ m de taille 5x5 mm ² : le diamant polycristallin présent sur	
	les bords (à gauche) et la partie centrale présentant un film continu (à	
1.0		141
4.8	Image realisee au microscope optique d'un film de diamant polycris-	1 4 0
4.0	tallin forme lors de l'epaississement d'un template de talle 5x5 mm ⁻ .	142
4.9	Strategie de detourage par gravure de type RIE	142
4.10	Image réalisée au microscope entique d'un template après déteurage	145
4.11	par gravuro PVD	1/13
4 1 2	Observation par MEB du diamant polycristallin formé sur le silicium	145
1.12	lors d'une reprise de croissance template	144
4 13	Observations par MEB du template de diamant hétéroépitaxié épais	111
1.10	de 6 μ m avant (à gauche) et après (à droite) détourage par découpe	
	laser	145
4.14	Observations par MEB d'un bord du template détouré présentant des	
	traces de vernis ayant réagi durant la découpe laser	145
4.15	Mise en évidence de la formation de cristallites lors de l'épaississe-	
	ment réalisé sur le substrat de diamant hétéroépitaxié détouré par dé-	
	coupe laser	146
4.16	Photographie de la scie à fil utilisée au LCD (à gauche) et image 3D	
	du porte-substrat réalisé (à droite)	147
4.17	Observation par MEB d'un film de diamant hétéroépitaxié avant (à	
	gauche) et après (à droite) détourage par scie à fil diamanté	147
4.18	Observation au MEB d'un coin d'un template détouré avec la scie à fil	
	diamanté	148

4.19	Observations par MEB de la surface (à gauche) et d'un bord (à droite)	
	du template 10x10 mm ² après détourage par l'utilisation de la scie à	
	fil diamanté	149
4.20	(a) Photographie macroscopique de l'échantillon et observations au	
	microscope optique (b) de l'ensemble et (c) de la morphologie de sur-	
	face de l'échantillon détouré avec la scie à fil diamanté après épaissis-	
	sement (500 μ m)	150
4.21	(a) Photographie avec la position des points de mesure 1 et 2 et (b.c)	
	analyses en Raman à λ =473 nm de l'échantillon détouré avec la scie à	
	fil diamanté après épaississement (500 μ m)	150
4.22	(a) Diffractogramme et (b) Mosaïcité selon le pic de diffraction (004)	
	du diamant du film de diamant hétéroépitaxié épais de 240 u m	152
4.23	Observations par MEB de la surface polie (à gauche) et en tranche (à	
	droite) du film de diamant hétéroépitaxié épais (173 μ m après détou-	
	rage et polissage). Le pseudo-substrat $Ir/SrTiO_2/Si(001)$ est toujours	
	présent.	152
4.24	Image par microscopie optique des contacts obmiques et Schottky réa-	10-
	lisés sur la couche faiblement dopée au bore. Les points rouges repré-	
	sentent les contacts Schottky ne fonctionnant pas.	153
4.25	Caractéristiques I-V de 15 diodes de 200 <i>u</i> m de diamètre à tempéra-	
	ture ambiante et sous vide (a) représentées en échelle linéaire et (b) en	
	échelle logarithmique	153
4.26	Caractéristiques C-V de 7 diodes sur l'échantillon	154
4.27	Représentation d'une diode Schottky verticale	154
4.28	Image optique (à gauche) et analyse en Raman (à droite) du substrat	
	de diamant autosupporté épais de 220 μ m	155
4.29	Schéma simplifié de la propagation des dislocations lors d'une crois-	
	sance "classique" (à gauche) et d'une croissance ELO (à droite)	156
4.30	Schéma en coupe transverse représentant le film de diamant hétéroé-	
	pitaxié obtenu. Les épaisseurs sont de : 300 nm pour l'iridium, 550 nm	
	pour la diamant 1, 85 nm pour l'or et 10 μ m pour le diamant 2 [147] .	156
4.31	Observations au MEB de la surface de diamant hétéroépitaxié épais	
	de 10 μ m révélant les <i>etch pits</i> dans les zones d'espacement des lignes	
	d'or ainsi que sur une zone recouvrant celle-ci [147]	157
4.32	Observations MEB (a) d'une première réalisation de motifs sur dia-	
	mant, (b) de la surface après une première croissance, (c) de la réali-	
	sation des micro-aiguilles, (d) d'une étape intermédiaire de la coales-	
	cence du diamant, (e) de la morphologie du diamant avec une coales-	
	cence complète [112]	158
4.33	Observations par MEB de motifs (a) carré et (b) en bande [98, 151]	158
4.34	(a) Observation TEM du plan (100) et (b) représentation schématique	
	de l'image [3]	159

4.35	Observations MEB de la morphologie de l'iridium polycristallin dé-	
	posé sur $Sr1iO_3/Si$ avant (à gauche) et après (à droite) le procédé de nucléation	160
4 36	Schéma représentant les étapes pécessaires à la publication sélective	100
4.50	du diamant hétéroépitaxié sur iridium	161
4.37	Observations par MEB de la surface de l'iridium (a) après le dépôt	
	d'un film monocristallin, (b) après le dépôt d'iridium polycristallin	
	par PVD et (c) après le procédé de nucléation	162
4.38	Observations par MEB après le procédé de nucléation de la surface	
	d'un film d'iridium polycristallin épais de 40nm (à gauche) et 80nm	
	(à droite)	163
Λ 1	Observations MEP do la surface de l'échantillen année 15h de graissense	172
A.1	Diffractogramme (à gauche) et messicité selen la réflection (004) du	175
A.2	diamant (à draite) du template de taille 10×10 mm ²	17/
Δ3	Analyses en Raman LIV du film de diamant hétéroépitavié de taille	1/4
11.0	$10 \times 10 \text{ mm}^2$ avec (à gauche) la cartographie en FWHM du pic diamant	
	du premier ordre et (à droite) le pic diamant du 1er ordre	174
B.1	Observations MEB (à gauche) et mosaïcité (à droite) du film $SrTiO_3$	
	sur Si désorienté de 6°	175
B.2	Observations MEB du film d'iridium obtenu sur un substrat $SrTiO_3/Si$	
	désorienté de 6° de taille 7x7 mm ² . Ce film présente des zones cor-	
	respondant (a) à un film d'iridium non épitaxié (b) contenant des	
	marches à la surface de l'iridium et (c) un film d'iridium épitaxié mais	4 -
DO	non totalement coalescé	176
В.З В.4	Analyse DKX du film d'iridium obtenu sur Sr Ii U_3 /Si désorienté de 6°	177
Б.4	Mosaicité des orientations (001) et (111) présents dans le film d'iri-	100
	alum obtenu sur Sr IIO_3/SI desoriente de 6°	1//

Liste des tableaux

1.1	Comparaison des propriétés électroniques du Si, 4H-SiC, GaN, GaAs	
	et du diamant [9, 11]	8
1.2	Comparaison du prix pour des wafers 2" de Si, 4H-SiC, GaN et GaAs .	10
1.3	Propriétés du diamant monocristallin intrinsèque à température am-	
	biante	16
1.4	Comparaison des propriétés thermiques et électroniques du diamant	
	monocristallin et polycristallin [57]	21
1.5	Comparaison du prix de substrats de diamant monocristallin de dif-	
	férentes tailles vendus par NDT	22
1.6	Méthodes de formation des premiers cristaux de diamant sur des hé-	
	térosubstrats	25
1.7	Comparaison de la qualité cristalline des films de diamant hétéroépi-	
	taxié d'épaisseurs 4 μ m pour des substrats de Si et de SiC et d'épais-	
	seur 10 μ m pour un substrat Ir	27
1.8	Caractéristiques des différents substrats utilisés pour le dépôt de films	
	d'iridium épitaxié	31
1.9	Désorientations polaires des films d'iridium obtenus par les différents	
	groupes de recherche	36
1.10	Paramètres expérimentaux de l'étape de BEN utilisés par les diffé-	
	rents groupes de recherche impliqués sur l'hétéroépitaxie du diamant	38
1.11	Désorientations azimutales (twist) des films de diamant hétéroépi-	
	taxié réalisés par les différents groupes	39
2.1	Epaisseurs des films d'iridium déposés en début de thèse	62
2.2	Pressions de travail mesurées lors de différents dépôts d'iridium réa-	
	lisés en début de thèse	63
2.3	Conditions des dépôts d'iridium (sessions 5 à 10)	70
2.4	Températures mesurées par pyrométrie optique lors des étapes 1, 2, 3	
	et 4	83
2.5	Déformations obtenues à partir des courbes de Williamson et Hall	
	pour les trois échantillons discutés dans cette partie	88
3.1	Paramètres du procédé de BEN sur des pseudo-substrats Ir/SrTiO ₃ /Si(00)1)
	de taille 7x7 mm ² [105]. Les paramètres critiques sont indiqués en	
	rouge avec les limites de la fenêtre expérimentale	95

3.2	Paramètres utilisés lors des 3 étapes composant le procédé de nucléa-
	tion hétéroépitaxique sur des pseudo-substrats de Ir/SrTiO ₃ /Si(001)
	de taille 7x7 mm ² [105] \ldots 104
3.3	Paramètres du procédé de nucléation appliqué aux pseudo-substrats
	de Ir/SrTiO ₃ /Si(001) de taille $10x10 \text{ mm}^2 \dots \dots$
3.4	Paramètres du procédé de nucléation utilisés pour la stratégie 2 116
3.5	Composition chimique, position et largeur à mi-hauteur des pics des
	éléments présents sur la surface de l'échantillon avant et après l'étape
	de BEN
3.6	Informations déduites des analyses réalisées en XPS, AFM et MEB
	avant et après le procédé de nucléation
3.7	Epaisseur et composition de la couche composant le modèle représen-
	tant la rugosification de l'iridium sans formation de domaines 126
3.8	Epaisseur et composition de la couche composant le modèle représen-
	tant la formation de domaines sans rugosification de surface
3.9	Epaisseur et composition des deux couches composant le modèle créé 128
4.1	Paramètres utilisés pour la croissance par MPCVD de "template" au
	LCD optimisés par K. H. Lee [105]
4.2	Caractérisation en DRX et Raman UV de templates 7x7 mm ² et 10x10
	mm ²

Liste des abréviations

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

ANR : Agence Nationale de la Recherche

AuDiaTec : Augsburg Diamond Technology GMBH

BEN : Bias Enhanced Nucleation (*français : nucléation assistée par polarisation*)

BOE : Buffered Oxide Etching (*français : oxyde gravant tamponné*)

CEA : Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives

CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique

CVD : Chemical Vapor Deposition (*français* : *dépôt chimique en phase vapeur*)

DCCVD : Direct-Current Chemical Vapor Deposition (*français* : *dépôt chimique en phase vapeur activé par décharge continue*)

DIADEME : DIAmond DEvelopment for Micro-Electronics

DRX : Diffractométrie de Rayons X

ELO : Epitaxial Lateral Overgrowth (*français : croissance latérale*)

FFT : Fast Fourier Transform (français : transformée de Fourier rapide)

FWHM : Full Width at Half Maximum (*français : largeur à mi-hauteur*)

GaN : Nitrure de gallium

HAADF-STEM : High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy

HFCVD : Hot-Filament Chemical Vapor Deposition (*français* : *dépôt chimique en phase activé par filaments chauds*)

HIRIS : Heteroepitaxial dIamond on iRIdium for doSimetry

HPHT : Haute Pression Haute Température

IAF : Institute Angewandte Festkörperphysik (*français : institut de physique du solide appliquée*)

ICP : Inductively Coupled Plasma reactive ion etching (*français : gravure par plasma à couplage inductif*)

INL : Institut des Nanotechnologies de Lyon

IPCMS : Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

LCD : Laboratoire Capteurs Diamant

LEED: Low-Energye Electron Diffraction (*français* : *diffraction d'électrons lents*)

LSPM : Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux

MBE : Molecular Beam Epitaxy (*français* : *Epitaxie par Jet Moléculaire*, *EJM*)

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MgO: Oxyde de magnésium

ML: MonoLayer (français : monocouche)

MPCVD : Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition (*français : dépôts chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde*)

Nd : YAG : Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet (*français : grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme*

NV: Nitrogen Vacancy (français : centre coloré azote-lacune)

RFCVD : Radio Frequency Chemical Vapor Deposition (*français* : *dépôt chimique en phase vapeur activé par plasma radiofréquence*)

RHEED : Reflection High-Energy Electron Diffraction (*français : diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante*)

Rugosité RMS : Root Mean Square roughness

SiV : Silicon-Vacancy (*français* : *centre coloré silicium-lacune*)

SrTiO₃ : Titanate de strontium

UHV : Ultra-High Vacuum (*français : ultra-vide*)

UPS : Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (*français : spectroscopie des photoélectrons UV*)

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy (*français* : *spectroscopie des photoélectrons* X)

XRR : X-ray Reflectivity (*français : réflectivité des rayons X*)

YSZ : Yttria-Stabilized Zirconia (français : zircone stabilisé à l'yttrium)

 α -Al₂O₃ : Oxyde d'aluminium hexagonal

 β -SiC : Carbure de silicium cubique

 φ : Désorientation azimutale (*anglais : twist*)

 ω : Désorientation polaire (*anglais : tilt*)

4H-SiC : Carbure de silicium hexagonal

Table des matières

Remer	ciemen	ts	iii
Table o	les figu	res	xvi
Liste d	es table	eaux x	viii
Liste d	es abré	viations	xix
Introd	uction §	zénérale	1
1 Con	ntexte e	t objectifs de l'étude	5
1.1	Intro	luction	6
1.2	Le dia	amant pour l'électronique de puissance	6
	1.2.1	Analyse globale du secteur de l'électronique de puissance	6
	1.2.2	Le diamant pour l'électronique de puissance	11
		1.2.2.1 Cristallographie du diamant	11
		1.2.2.2 Synthèse du diamant monocristallin	12
		1.2.2.3 Le diamant pour l'électronique de puissance	16
	1.2.3	Limitations du diamant monocristallin	17
		1.2.3.1 Les impuretés chimiques	17
		1.2.3.2 Les défauts structuraux	19
		1.2.3.3 Stratégies utilisées pour élargir les substrats de dia-	
		mant monocristallin commercialement disponibles	22
	1.2.4	Bilan	24
1.3	Etat d	le l'art de l'hétéroépitaxie du diamant sur iridium	25
	1.3.1	Méthodes de synthèse de films de diamant sur des hétérosub-	
		strats	25
	1.3.2	Choix des hétérosubstrats pour l'hétéroépitaxie du diamant	26
	1.3.3	Les acteurs de la recherche sur le diamant hétéroépitaxié sur	
		iridium	29
	1.3.4	Les étapes clés pour l'obtention d'un film de diamant hétéroé-	
		pitaxié	30
		1.3.4.1 Le choix du substrat pour le dépôt de films d'iridium :	
		une étape cruciale	30
		1.3.4.2 Méthodes de dépôt de films d'iridium	34

			1.3.4.3	Méthodes de nucléation du diamant hétéroépitaxié	
				sur iridium	36
		1.3.5	Le diama	ant hétéroépitaxié sur iridium au LCD : des domaines	
			au projet	t DIAMWAFEL	39
	1.4	Object	tifs de la tl	hèse et stratégies mises en œuvres	41
		1.4.1	Identifica	ation des verrous scientifiques liés à la synthèse du	
			diamant	hétéroépitaxié	41
		1.4.2	Stratégie	es mises en œuvre pour améliorer la qualité du dia-	
			mant hét	téroépitaxié	42
		1.4.3	Améliora	ation de la qualité et de la reproductibilité des dépôts	
			d'iridiun	n sur les pseudo-substrats de SrTiO ₃ /Si (001)	45
		1.4.4	L'ellipso:	métrie spectroscopique : un moyen de caractériser la	
			formatio	n des domaines?	45
		1.4.5	Nouvelle	es stratégies pour améliorer la qualité cristalline des	
			films épa	aissis de diamant hétéroépitaxié	45
		1.4.6	Elargisse	ement des substrats de diamant hétéroépitaxié	46
		1.4.7	Evaluati	on de la qualité cristalline du diamant hétéroépitaxié	
			épais pai	r la mesure des performances électroniques de diodes	
			Schottky	latérales	47
	1.5	Concl	usion		47
•	•	(1			
2	Ante		on de la	reproductibilite et de la qualite cristalline des films	40
2	d'iri	dium é	on de la epitaxié su	reproductibilite et de la qualite cristalline des films 1r SrTiO ₃ /Si (001)	49
2	d'iri 2.1	dium é Introd	on de la pitaxié su luction	reproductibilité et de la qualité cristalline des films $rr SrTiO_3/Si (001)$	49 50
2	d'iri 2.1 2.2	dium é Introd Améli	on de la pitaxié su luction . oration de	reproductibilité et de la qualité cristalline des films $r SrTiO_3/Si (001)$ e la reproductibilité des dépôts d'iridium sur des pseudo- $rO_2 /Si(001)$	49 50
2	d'iri 2.1 2.2	dium é Introd Améli substr	on de la pitaxié su luction oration de ats de SrT	reproductibilité et de la qualité cristalline des films ir SrTiO ₃ /Si (001) e la reproductibilité des dépôts d'iridium sur des pseudo- TiO ₃ /Si(001)	49 50 50
2	d'iri 2.1 2.2	dium é Introd Améli substr 2.2.1	on de la pitaxié su luction oration de ats de SrT Facteurs	reproductibilité et de la qualité cristalline des films ar SrTiO ₃ /Si (001) e la reproductibilité des dépôts d'iridium sur des pseudo- TiO ₃ /Si(001) limitant la reproductibilité des dépôts d'iridium	49 50 50 50
2	d'iri 2.1 2.2	dium é Introd Améli substr 2.2.1	on de la pitaxié su luction . oration de rats de SrT Facteurs 2.2.1.1	reproductibilité et de la qualité cristalline des films ar SrTiO ₃ /Si (001) :	49 50 50 50
2	d'iri 2.1 2.2	dium é Introd Améli substr 2.2.1	on de la pitaxié su luction . oration de rats de SrT Facteurs 2.2.1.1	reproductibilité et de la qualité cristalline des films ir SrTiO ₃ /Si (001) e la reproductibilité des dépôts d'iridium sur des pseudo- TiO ₃ /Si(001)	49 50 50 50 01) 50
2	d'iri 2.1 2.2	dium é Introd Améli substr 2.2.1	on de la pitaxié su luction . oration de ats de SrT Facteurs 2.2.1.1 2.2.1.2	reproductibilité et de la qualité cristalline des films ar SrTiO ₃ /Si (001) e la reproductibilité des dépôts d'iridium sur des pseudo- TiO ₃ /Si(001) limitant la reproductibilité des dépôts d'iridium Les étapes nécessaires pour l'obtention de films d'iri- dium épitaxiés sur des pseudo-substrats de SrTiO ₃ /Si(00 Analyse de la reproductibilité des dépôts	49 50 50 50 01) 50 59 62
2	d'iri 2.1 2.2	dium é Introd Améli substr 2.2.1	on de la pitaxié su luction oration de rats de SrT Facteurs 2.2.1.1 2.2.1.2 2.2.1.3 Nouvell	reproductibilité et de la qualité cristalline des films ar SrTiO ₃ /Si (001) e la reproductibilité des dépôts d'iridium sur des pseudo- $iO_3/Si(001)$	49 50 50 50 01) 50 59 62 65
2	d'iri 2.1 2.2	dium é Introd Améli substr 2.2.1	on de la pitaxié su luction oration de ats de SrT Facteurs 2.2.1.1 2.2.1.2 2.2.1.3 Nouvelle	reproductibilité et de la qualité cristalline des films ar SrTiO ₃ /Si (001) e la reproductibilité des dépôts d'iridium sur des pseudo- $iO_3/Si(001)$	49 50 50 50 01) 50 59 62 65
2	d'iri 2.1 2.2	dium é Introd Améli substr 2.2.1 2.2.2 2.2.3	on de la pitaxié su oration de ats de SrT Facteurs 2.2.1.1 2.2.1.2 2.2.1.3 Nouvelle Influence	reproductibilité et de la qualité cristalline des films ar SrTiO ₃ /Si (001) e la reproductibilité des dépôts d'iridium sur des pseudo- ïO ₃ /Si(001)	49 50 50 50 01) 50 59 62 65 67
2	d'iri 2.1 2.2	dium é Introd Améli substr 2.2.1 2.2.2 2.2.3	on de la pitaxié su luction oration de rats de SrT Facteurs 2.2.1.1 2.2.1.2 2.2.1.3 Nouvelle Influence bilité Bilan	reproductibilité et de la qualité cristalline des films ar SrTiO ₃ /Si (001) e la reproductibilité des dépôts d'iridium sur des pseudo- TiO ₃ /Si(001)	49 50 50 50 01) 50 59 62 65 67 69
2	d'iri 2.1 2.2	dium é Introd Améli substr 2.2.1 2.2.2 2.2.3 2.2.4 Caraci	on de la pitaxié su luction oration de ats de SrT Facteurs 2.2.1.1 2.2.1.2 2.2.1.3 Nouvelle Influence bilité Bilan	reproductibilité et de la qualité cristalline des films ar SrTiO ₃ /Si (001) e la reproductibilité des dépôts d'iridium sur des pseudo- $iO_3/Si(001)$ limitant la reproductibilité des dépôts d'iridium Les étapes nécessaires pour l'obtention de films d'iri- dium épitaxiés sur des pseudo-substrats de SrTiO ₃ /Si(00 Analyse de la reproductibilité des dépôts Causes de la non reproductibilité des dépôts e génération du bâti d'épitaxie d'iridium : HURACAN 2 e du pseudo-substrat de SrTiO ₃ /Si sur la reproducti- 	49 50 50 50 01) 50 59 62 65 67 69 69
2	d'iri 2.1 2.2 2.3	dium é Introd Améli substr 2.2.1 2.2.2 2.2.3 2.2.4 Carace	on de la pitaxié su luction oration de rats de SrT Facteurs 2.2.1.1 2.2.1.2 2.2.1.3 Nouvelle Influence bilité Bilan	reproductibilité et de la qualité cristalline des films ir SrTiO ₃ /Si (001) e la reproductibilité des dépôts d'iridium sur des pseudo- $iO_3/Si(001)$	49 50 50 50 01) 50 59 62 65 67 69 69 69
2	d'iri 2.1 2.2 2.3	dium é Introd Améli substr 2.2.1 2.2.2 2.2.3 2.2.4 Caract 2.3.1 2.3.2	on de la pitaxié su luction oration de ats de SrT Facteurs 2.2.1.1 2.2.1.2 2.2.1.3 Nouvelle Influence bilité Bilan térisation Caractér	reproductibilité et de la qualité cristalline des films Ir SrTiO ₃ /Si (001) e la reproductibilité des dépôts d'iridium sur des pseudo- ïO ₃ /Si(001)	49 50 50 50 50 59 62 65 67 69 69 69 69 73
	d'iri 2.1 2.2 2.3	dium é Introd Améli substr 2.2.1 2.2.2 2.2.3 2.2.4 Caract 2.3.1 2.3.2 2.3.3	on de la pitaxié su luction oration de rats de SrT Facteurs 2.2.1.1 2.2.1.2 2.2.1.3 Nouvelle Influence bilité Bilan Caractér Caractér Mise en	reproductibilité et de la qualité cristalline des films ar SrTiO ₃ /Si (001) e la reproductibilité des dépôts d'iridium sur des pseudo- iO_3 /Si(001)	49 50 50 50 01) 50 59 62 65 67 69 69 69 73
	d'iri 2.1 2.2 2.3	dium é Introd Améli substr 2.2.1 2.2.2 2.2.3 2.2.4 Carace 2.3.1 2.3.2 2.3.3	on de la pitaxié su luction oration de rats de SrT Facteurs 2.2.1.1 2.2.1.2 2.2.1.3 Nouvelle Influence bilité Bilan térisation Caractér Mise en	reproductibilité et de la qualité cristalline des films ar SrTiO ₃ /Si (001) :	49 50 50 50 50 59 62 65 67 69 69 69 73 74
	d'iri 2.1 2.2 2.3	dium é Introd Améli substr 2.2.1 2.2.2 2.2.3 2.2.4 Carace 2.3.1 2.3.2 2.3.3 2.3.4	on de la pitaxié su luction oration de ats de SrT Facteurs 2.2.1.1 2.2.1.2 2.2.1.3 Nouvelle Influence bilité Bilan térisation Caractér Mise en suivi in s Bilap	reproductibilité et de la qualité cristalline des films ar SrTiO ₃ /Si (001) e la reproductibilité des dépôts d'iridium sur des pseudo- ïO ₃ /Si(001) limitant la reproductibilité des dépôts d'iridium Les étapes nécessaires pour l'obtention de films d'iri- dium épitaxiés sur des pseudo-substrats de SrTiO ₃ /Si(00 Analyse de la reproductibilité des dépôts Causes de la non reproductibilité des dépôts e génération du bâti d'épitaxie d'iridium : HURACAN 2 e du pseudo-substrat de SrTiO ₃ /Si sur la reproducti- des dépôts d'iridium sur SrTiO ₃ /Si (001) isations morphologiques des films d'iridium place d'un système de réflectométrie laser pour un situ des dépôts d'iridium	49 50 50 50 50 50 50 50 50 50 50 50 50 62 65 65 67 69 69 69 73 74 79
	d'iri 2.1 2.2 2.3	dium é Introd Améli substr 2.2.1 2.2.2 2.2.3 2.2.4 Carace 2.3.1 2.3.2 2.3.3 2.3.4 Améli	on de la pitaxié su luction oration de rats de SrT Facteurs 2.2.1.1 2.2.1.2 2.2.1.3 Nouvelle Influence bilité Bilan térisation Caractér Mise en suivi in s Bilan	reproductibilité et de la qualité cristalline des films ar SrTiO ₃ /Si (001) :	 49 50 50 50 50 50 62 62 65 67 69 69 69 73 74 79 80

		2.4.1	Nouveau procédé de recristallisation de l'iridium assisté par	
			plasma	80
		2.4.2	Bilan	90
	2.5	Concl	usion	91
3	Vers	s la cara	actérisation in situ de l'étape de nucléation pour maîtriser l'élar-	
	giss	ement	des substrats de diamant hétéroépitaxié	93
	3.1	Introd	luction	95
	3.2	Prései	ntation du procédé de synthèse de films de diamant hétéroépitaxié	96
		3.2.1	Description du réacteur DIADEME	96
		3.2.2	Présentation de l'étape de nucléation	101
	3.3	Une é	volution complexe de la surface d'iridium au cours du procédé	
		de nu	cléation	105
		3.3.1	Nucléation du diamant hétéroépitaxié sous forme de "domaines"	105
		3.3.2	Rugosification de la surface : sillons et billes d'iridium	108
		3.3.3	Croissance de structures carbonées de type "mousse"	109
	3.4	Straté	gies mises en œuvre pour l'élargissement de la surface de dia-	
		mant	hétéroépitaxié	112
		3.4.1	Elargissement incrémental de la surface épitaxiée	112
			3.4.1.1 Domaines homogènes sur des pseudo-substrats de	
			$SrTiO_3/Si$ (001) de 10x10 mm ²	112
		3.4.2	Recherche de la fenêtre des paramètres expérimentaux sur des	
			surfaces d'iridium de deux pouces	114
		3.4.3	Bilan	117
	3.5	Ellips	ométrie spectroscopique : un outil pour la caractérisation <i>in situ</i>	
		de la f	formation des domaines?	118
		3.5.1	Quelles informations peut nous apporter l'ellipsométrie spec-	
			troscopique?	118
		3.5.2	Analyses séquentielles de la chimie et de la topographie de	
			surface	121
		3.5.3	Création d'un modèle multicouches	125
		3.5.4	Analyses séquentielles de surface par ellipsométrie spectro-	
			scopique	129
	3.6	Concl	usion	131
4	Stra	tégies	d'épaississement de films de diamant hétéroépitaxié de haute	
	qua	lité cris	stalline	133
	4.1	Introd	luction	134
	4.2	Straté	gie de croissance de films épais de diamant hétéroépitaxié	134
	4.3	Croiss	sance de templates de diamant hétéroépitaxié	136
		4.3.1	Description de l'étape de croissance des templates	136
		4.3.2	Caractérisations morphologiques, structurales et chimiques d'un	
			template de diamant hétéroépitaxié	138

		4.3.3	Limitati	ons de la croissance de diamant polycristallin sur les	
			bords du	u template	141
			4.3.3.1	Les causes de l'apparition de diamant polycristallin .	141
			4.3.3.2	Retrait de la partie polycristalline par gravure de type	
				RIE	142
			4.3.3.3	Détourage par découpe laser	. 144
			4.3.3.4	Découpe par scie à fil diamanté	. 146
		4.3.4	Bilan .		. 148
	4.4	Croiss	ance et ca	aractérisations de films épais de diamant hétéroépitaxié	148
		4.4.1	Epaissis	sement d'un template détouré par l'utilisation d'une	
			scie à fil	diamanté	149
		4.4.2	Diodes S	Schottky sur films épaissis de diamant hétéroépitaxié .	151
		4.4.3	Bilan .		155
	4.5	La cro	oissance la	atérale : vers une amélioration de la qualité cristalline	
		des fil	ms de dia	ımant hétéroépitaxié	156
		4.5.1	État de l	'art de la croissance latérale	156
			4.5.1.1	La croissance latérale par structuration d'un film hé-	
				téroépitaxié	156
			4.5.1.2	La croissance latérale par structuration des domaines	158
		4.5.2	Nucléat	ion sélective du diamant hétéroépitaxié sur iridium .	159
		4.5.3	Mise en	œuvre du procédé de nucléation sélective	161
	4.6	Concl	usion		164
C	m alu	cion cá	nárala		167
C	meru	sion ge	lierale		107
A	Cro	issance	et caracté	érisations d'un template de taille 10x10 mm ²	173
B	Dép	ôt d'iri	dium sur	: un pseudo-substrat SrTiO $_3$ /Si désorienté de 6 $^\circ$	175
Bi	bliog	raphie			189
Co	omm	unicatio	ons		191

Introduction générale

En décembre 1900, l'ingénieur américain John Elfreth Watkins a tenté plusieurs prédictions sur le visage du monde actuel après avoir consulté les institutions scientifiques de l'époque [1, 2]. En voici quelques-unes :

- "Les photographies pourront être transmises depuis n'importe quel coin du globe. S'il y a une bataille en Chine, les photos de l'événement pourront être publiées dans le journal une heure plus tard";
- "Il y aura des téléphones sans fil partout dans le monde. Un mari au milieu de l'Atlantique pourra converser avec sa femme dans son boudoir à Chicago. Nous pourrons appeler vers la Chine aussi facilement qu'un appel local. Les appels seront transmis automatiquement, sans l'aide d'une opératrice";
- "Les trains parcourront trois kilomètres par minute; les trains express iront jusqu'à 240 km/h. (...) Il n'y aura plus de fumée et de cendre le long des voies ferrées, car on n'utilisera plus de charbon. Plus besoin non plus de s'arrêter pour remettre de l'eau";
- "Dans la plupart des villes, le trafic sera orienté vers des tunnels et des souterrains bien éclairés et ventilés, ou vers des routes surélevées".

A l'époque, J. E. Watkins pensait ses prédictions improbables voire irréalisables. Aujourd'hui, ces prédictions sont devenues réalité et font partie de notre quotidien, et ce notamment grâce au développement de **l'électronique de puissance**.

Voici quelques propriétés essentielles à considérer pour les matériaux semi-conducteurs utilisés en électronique de puissance :

- La bande interdite. En effet, plus celle-ci est élevée, plus le semi-conducteur peut être utilisé à de hautes températures sans atteindre la transition métallique.
- Le champ de claquage. Ainsi, les transistors basés sur des semi-conducteurs à grand champ de claquage peuvent supporter des tensions de polarisation plus importantes.
- La conductivité thermique. Plus celle-ci est élevée, moins le matériau semiconducteur est un point limitant pour le transfert d'énergie thermique des composants électroniques. De plus grandes puissances peuvent alors être appliquées.

Depuis les années 50, le silicium (bande interdite de 1,1 eV) est le principal matériau employé pour les composants utilisés en électronique. Cependant, de nombreux marchés nécessitent une circulation de l'information de plus en plus fluide, rapide, avec un plus grand rendement en énergie : la voiture électrique, l'aérospatial, la téléphonie, ... Le silicium n'est pas le matériau le plus adapté pour l'électronique de puissance au vue de sa bande interdite (1,1 eV) et de sa conductivité thermique (1,5 $W.cm^{-1}.K^{-1}$). L'utilisation de semi-conducteurs à plus grandes bandes interdites permet de résoudre cette limitation en puissance. Le carbure de silicium hexagonal (bande interdite de 3,2 eV) et le nitrure de gallium (bande interdite de 3,4 eV) offrent un plus grand champ de claquage (3 et 5 MV.cm^{-1}). Ces deux semi-conducteurs ont alors connu un essor dans le monde de la recherche et des applications technologiques pour l'électronique de puissance. Cependant, certaines applications comme la communication satellite nécessitent des puissances plus élevées que ne peuvent atteindre des composants à base de carbure de silicium cubique ou de nitrure de gallium. Un seul semi-conducteur à grand gap pourrait répondre à cet enjeu : le diamant.

En effet, sa large bande interdite (5,5 eV), la forte mobilité des électrons (4500 cm².V⁻¹.s⁻¹) et des trous (3800 cm².V⁻¹.s⁻¹) ainsi que son champ de claquage élevé (>10 MV.cm⁻¹) font du diamant un candidat de choix pour des applications en électronique de puissance. D'autant plus que sa conductivité thermique élevée (24 W.cm⁻¹.K⁻¹) lui permet d'évacuer rapidement la chaleur induite par l'application de fortes puissances. Cependant, de telles applications nécessitent une haute qualité chimique et structurale associée à une maîtrise du dopage du matériau, d'où la nécessité d'utiliser un **diamant monocristallin**.

Il est possible de synthétiser des substrats de diamant monocristallin de deux façons. La méthode la plus utilisée est la croissance homoépitaxiale nécessitant un substrat de diamant synthétisé par Haute Pression Haute Température (HPHT). Cependant, cette méthode présente des limites. En effet, elle ne permet d'obtenir que des substrats de diamant limités à quelques dizaines de mm², disponibles à des prix élevés. Cette méthode ne permet donc pas d'envisager une filière industrielle pour l'électronique de puissance.

La deuxième méthode est la croissance hétéroépitaxiale réalisée par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur un substrat monocristallin de nature chimique différente disponible sur de larges surfaces (>2 pouces). En effet, dans certaines conditions de synthèse, il est possible d'obtenir un film de diamant ayant une relation structurale avec le substrat. L'une des étapes critiques dans le processus de fabrication du diamant hétéroépitaxié est le procédé de nucléation, plus particulièrement l'étape de nucléation assistée par polarisation (Bias Enhanced Nucleation, BEN). Elle permet d'obtenir les premiers nuclei de diamant en relation d'épitaxie avec le réseau cristallin du substrat.

Aujourd'hui, le substrat le plus utilisé pour l'hétéroépitaxie du diamant est l'iridium. Ce dernier est celui sur lequel les meilleurs résultats ont été obtenus. Par exemple, l'équipe de A. Sawabe au Japon a obtenu en 2019 une mosaïcité de 0,06° pour un film de diamant hétéroépitaxié d'épaisseur 10 μ m en relation d'épitaie avec le film d'iridium [3]. La totalité des groupes de recherche impliqués dans l'hétéroépitaxie du diamant dont le Laboratoire Capteurs Diamant (LCD) travaillent aujourd'hui avec l'iridium.

Le LCD travaille depuis le début des années 2000 sur la synthèse du diamant hétéroépitaxié. Les substrats étudiés au départ étaient le silicium et le carbure de silicium cubique. En 2007, l'hétéroépitaxie du diamant sur iridium débute avec la thèse d'A. Chavanne. En 2011, les travaux entrepris sont poursuivis par N. Vaissière puis par K. H. Lee en 2013. Ces thèses successives ont permis de synthétiser des films de diamant hétéroépitaxié de qualité cristalline à l'état de l'art sur des pseudosubstrats de Ir/SrTiO₃/Si(001) de taille 7x7 mm². Ces études ont été réalisées en collaboration avec un consortium composé de trois autres laboratoires (INL, LSPM, GEMaC) dans le cadre du projet ANR HIRIS (2013-2015). En 2016, un deuxième projet ANR, DIAMWAFEL, est lancé. Celui-ci inclut les mêmes partenaires avec, en plus, l'institut Néel. L'objectif est de réaliser, en parallèle de ma thèse, des diodes Schottky fabriquées à partir d'un substrat de diamant hétéroépitaxié afin d'évaluer ses performances électroniques.

Cette thèse vise à élargir les films de diamant hétéroépitaxié ainsi qu'à améliorer leur reproductibilité et leur qualité cristalline par un meilleur contrôle de chaque étape du processus de fabrication.

Le chapitre I aborde le diamant de haute qualité chimique et structurale pour l'électronique de puissance au vu de ses propriétés exceptionnelles. Compte-tenu des limites du diamant monocristallin obtenu par CVD, l'hétéroépitaxie apparaît comme une solution alternative aux problèmes de coût, de taille et de reproductibilité. Un état de l'art de l'hétéroépitaxie du diamant sur iridium nous permettra de mieux comprendre les stratégies employées durant ma thèse. Celles-ci concernent les différentes étapes nécessaires pour l'obtention d'un film de diamant hétéroépitaxié sur un pseudo-substrat Ir/SrTiO₃/Si(001).

Le chapitre II concerne les films d'iridium, et notamment l'amélioration de la reproductibilité des dépôts. Pour cela, le bâti d'épitaxie a été équipé d'un système de réflectométrie laser afin de mieux contrôler cette étape. Sachant que la qualité cristalline du diamant hétéroépitaxié est directement corrélée à celle du substrat utilisé, une nouvelle méthode de recristallisation de l'iridium à basse température a été mise au point (entre 800°C et 900°C). Cette étude a mené au dépôt d'un brevet en septembre 2019. Cette technique innovante pourrait permettre d'améliorer la qualité cristalline du film d'iridium avant l'étape de BEN dans le réacteur MPCVD (Micro-wave Plasma CVD).

Le chapitre III détaille le procédé de nucléation du diamant hétéroépitaxié (BEN) qui est effectué dans ce réacteur MPCVD. La morphologie de la surface de l'iridium est modifiée pendant l'étape de BEN par des mécanismes en compétition (rugosification, nucléation du diamant,...). La mise au point d'un système de caractérisation *in situ* de la surface pendant cette étape est donc essentielle pour un contrôle fin de la nucléation. Le potentiel de l'ellipsométrie spectroscopique a été évalué positivement par une étude séquentielle de la surface menée pendant le processus de fabrication du diamant hétéroépitaxié.

Le chapitre IV présente la stratégie employée par le consortium du projet ANR DIAMWAFEL pour l'obtention de films de diamant hétéroépitaxié épais. Une première croissance est réalisée au LCD pour former un film mince, appelé template, par coalescence des premiers cristaux de diamant obtenus pendant le procédé de nucléation. Un épaississement est ensuite réalisé au LSPM en appliquant des conditions de croissance utilisées en homoépitaxie. Des premières diodes Schottky latérales ont permis d'évaluer les propriétés électroniques du matériau. Dans le but d'améliorer sa qualité cristalline, et donc ses propriétés électroniques, une méthode de nucléation sélective du diamant hétéroépitaxié sur iridium a été mise au point afin d'optimiser les conditions de croissance ELO (Epitaxial Lateral Overgrowth). Cette étude a mené au dépôt d'un brevet en décembre 2018.

Chapitre 1

Contexte et objectifs de l'étude

Sommaire

1.1	Intro	duction	(
1.2	Le dia	amant pour l'électronique de puissance	(
	1.2.1	Analyse globale du secteur de l'électronique de puissance .	
	1.2.2	Le diamant pour l'électronique de puissance	1
	1.2.3	Limitations du diamant monocristallin	1
	1.2.4	Bilan	2
1.3	Etat d	le l'art de l'hétéroépitaxie du diamant sur iridium	2
	1.3.1	Méthodes de synthèse de films de diamant sur des hétéro- substrats	2
	1.3.2	Choix des hétérosubstrats pour l'hétéroépitaxie du diamant	2
	1.3.3	Les acteurs de la recherche sur le diamant hétéroépitaxié sur iridium	2
	1.3.4	Les étapes clés pour l'obtention d'un film de diamant hété- roépitaxié	3
	1.3.5	Le diamant hétéroépitaxié sur iridium au LCD : des do- maines au projet DIAMWAFEL	3
1.4	Obje	ctifs de la thèse et stratégies mises en œuvres	4
	1.4.1	Identification des verrous scientifiques liés à la synthèse du	
		diamant hétéroépitaxié	4
	1.4.2	Stratégies mises en œuvre pour améliorer la qualité du dia- mant hétéroépitaxié	4
	1.4.3	Amélioration de la qualité et de la reproductibilité des dé- pôts d'iridium sur les pseudo-substrats de SrTiO ₃ /Si (001) .	4
	1.4.4	L'ellipsométrie spectroscopique : un moyen de caractériser la formation des domaines?	4
	1.4.5	Nouvelles stratégies pour améliorer la qualité cristalline des films épaissis de diamant hétéroépitaxié	4
	1.4.6	Elargissement des substrats de diamant hétéroépitaxié	4
	1.4.7	Evaluation de la qualité cristalline du diamant hétéroépi- taxié épais par la mesure des performances électroniques	
		de diodes Schottky latérales	4
	~ .		4

1.1 Introduction

Le premier substrat utilisé pour l'hétéroépitaxie du diamant était le silicium [4, 5]. D'autres substrats ont été par la suite utilisés comme le nitrure de bore cubique [6] ou encore le carbure de silicium cubique [7] mais les meilleurs résultats ont été obtenus sur l'iridium [3]. C'est dans cette logique que le Laboratoire Capteurs Diamant (LCD), en collaboration avec le CNRS (GEMaC) s'investit dans l'hétéroépitaxie du diamant sur iridium à travers la thèse d'Anthony Chavanne en 2007. Un des objectifs de cette thèse était de synthétiser des films de diamant hétéroépitaxié sur des surfaces de quelques mm². Par la suite, deux autres thèses conduites par Nicolas Vaissière et Kee Han Lee ont permis de mieux comprendre les mécanismes mis en jeux lors du processus de nucléation et d'augmenter la surface de diamant hétéroépitaxié, donnant ainsi une grande visibilité au LCD à l'international dans ce domaine.

L'objectif principal de ma thèse consiste à améliorer la qualité cristalline de ce matériau par un meilleur contrôle de chaque étape du processus de fabrication du diamant hétéroépitaxié. En parallèle de mes travaux de thèse, le projet ANR DIAM-WAFEL nous permettra d'évaluer le diamant hétéroépitaxié par la fabrication de diodes Schottky pour caractériser ses propriétés électroniques.

Dans ce premier chapitre, nous commencerons tout d'abord par analyser de manière globale le secteur de l'électronique de puissance pour mieux comprendre l'intérêt du diamant pour ce domaine. Après avoir présenté un état de l'art du diamant monocristallin ainsi que ses limitations, nous retracerons l'histoire de la synthèse du diamant hétéroépitaxié dans le monde puis plus particulièrement au sein du LCD. Cet état de l'art nous permettra d'identifier les verrous scientifiques. Ceci orientera les différents objectifs de ma thèse qui visent à un contrôle fin des différentes étapes de synthèse du diamant hétéroépitaxié.

1.2 Le diamant pour l'électronique de puissance

1.2.1 Analyse globale du secteur de l'électronique de puissance

Dans un monde de plus en plus inter-connecté, l'augmentation de l'énergie électrique nécessitera de nouvelles solutions pour que l'information circule de manière fluide, rapide, avec le moins de pertes possible. C'est ici qu'intervient l'électronique de puissance. En effet, de nombreux domaines nécessitent de hautes puissances associées à de hautes fréquences, comme par exemple :

- la téléphonie;
- les communications satellites;
- les radars;
- ...

Une liste non exhaustive est répertoriée à la figure 1.1, montrant ainsi l'étendue du champ d'application de l'électronique de puissance dans le plan fréquencepuissance apparente¹.



FIGURE 1.1 – Domaines d'application de l'électronique de puissance dans le plan fréquence-puissance apparente

Le tube électronique, lancé en 1904 par John Ambrose Fleming par l'invention de la diode à vide, a été pendant longtemps le seul composant actif permettant la fabrication de composants électroniques. Il est composé d'électrodes placées sous air ou sous un gaz comprenant au moins une source d'électrons émis par effet thermoionique. Afin d'isoler ce système du milieu extérieur, une enveloppe généralement en verre, en céramique ou en métal est utilisée. Avec l'apparition des transistors et des circuits intégrés, leur domaine d'application en haute puissance et haute fréquence a été réduit, ceux-ci étant progressivement remplacés par des semi-conducteurs : le silicium (Si), le nitrure de gallium (GaN), l'arséniure de gallium (GaAs) et le carbure de silicium (SiC). En effet, les transistors fournissent un gain en tension jusqu'à 300 ou plus contre 70 à 75 pour la triode par exemple. De plus, les tubes électroniques nécessitent une tension de 400 à 500 V à l'inverse des transistors : ces derniers sont alors bien plus légers et plus robustes [8].

Cependant, les propriétés électroniques des quatre semi-conducteurs cités précédemment limitent l'utilisation de ces matériaux dans le domaine des très hautes puissances (pour la communication satellite, les stations de radiodiffusion,...) où les

^{1.} Graphique tiré d'une documentation du site web POWEREX
Matériau	Si	4H-SiC	GaN	GaAs	Diamant
Bande interdite (eV)	1.1	3.2	3.4	1.4	5.5
Champ de claquage (MV.cm ⁻¹)	0.3	3	5	0.5	>10 (théorique) [9] 2-8 (exp.) [10]
Mobilité des électrons $(cm^2.V^{-1}.s^{-1})$	1450	900	440	9200	4500
Mobilité des trous $(cm^2.V^{-1}.s^{-1})$	480	120	200	400	3800
Vitesse de saturation $(x10^7 \text{ cm.s}^{-1})$	1.0	1.6	2.5	1.0	1.5
Conductivité thermique (W.cm ⁻¹ .K ⁻¹)	1.5	5	1.3	0.5	24

tubes électroniques sont toujours utilisés aujourd'hui (Tableau 1.1).

TABLEAU 1.1 – Comparaison des propriétés électroniques du Si, 4H-SiC, GaN, GaAs et du diamant [9, 11]

Le silicium

Le premier transistor basé sur le silicium a été commercialisé en 1954 par Texas Instruments. Avec la synthèse des premiers wafers de 2 pouces, l'activité de recherche sur ce matériau explose (Figure 1.2) pour mieux sonder ses méthodes de synthèse et ses propriétés [12]. Il y a une vingtaine d'années, ces recherches ont permis l'obtention de wafers d'une taille de 12 pouces de très haute qualité chimique et cristalline. Le silicium est aujourd'hui le semi-conducteur le plus utilisé commercialement. Cependant, sa bande interdite peu élevée (1,1eV) ainsi que sa conductivité thermique faible (1,5 W.cm⁻¹.K⁻¹) limitent son usage pour des applications nécessitant une haute puissance de sortie.



FIGURE 1.2 – Evolution du nombre de publications et de la taille des wafers disponibles pour le silicium au cours du temps [13]

L'arséniure de gallium

Dans ce contexte, l'arséniure de gallium a tout de suite été un matériau attrayant du fait de sa possibilité de fonctionnement dans le domaine des radio-fréquences. En effet, il possède une plus grande vitesse de saturation des électrons que le silicium, lui permettant de fonctionner à des fréquences supérieures à 100 GHz. Comme le silicium, il est cependant limité pour des applications en puissance du fait de sa bande interdite peu élevée (0,5 eV). De plus, sa conductivité thermique étant de 0,5 W.cm⁻¹.K⁻¹, sa capacité à évacuer la chaleur produite par effet Joule est faible.

L'utilisation de semi-conducteurs à grand gap comme le SiC et le GaN a permis de lever le verrou des hautes puissances et hautes températures.

Le carbure de silicium

Le carbure de silicium hexagonal (4H-SiC) apparaît rapidement comme le semiconducteur idéal pour l'électronique de puissance du fait de sa haute bande interdite plus élevée (3,2 eV) et de sa possibilité de fonctionnement à de hautes températures (conductivité thermique de 5 W.cm⁻¹.K⁻¹). Cependant, les défauts cristallins, et plus précisément les dislocations de type "coin" et "vis" (cf. partie 1.2.3), ont freiné sa commercialisation. Son coût élevé ne lui permet aujourd'hui que des applications de pointe comme l'aérospatial [14]. Cependant, tout comme le silicium, l'utilisation du 4H-SiC pour les applications industrielles connaît un essor dès l'apparition de wafers de 2 pouces (diodes bleues, commutation haute puissance)² (Figure 1.3).

^{2.} analyse réalisée dans la catégorie *engineering electrical electronic* sur https://www.webofknowledge.com/



FIGURE 1.3 – Evolution du nombre de publications et de la taille des wafers disponibles pour le carbure de silicium au cours du temps

Le nitrure de gallium

Le nitrure de gallium possède la plus grande bande interdite parmi les quatre semi-conducteurs présentés ici, d'où son intérêt pour l'électronique de puissance. Cependant, la difficulté de synthèse et du dopage de type P induisant des contraintes dans le matériau ont freiné son utilisation. Au début des années 1990, ces problèmes furent résolus par l'utilisation de couches "tampons" sur un hétérosubstrat (comme le saphir), ce qui a mené à l'apparition des premières LED bleues, remplaçant l'utilisation du SiC pour cette application. Les premiers transistors sur GaN voient le jour à la fin des années 1990. Le prix des wafers de GaN reste cependant l'un des problèmes majeurs. Le tableau 1.2 compare le prix des différents matériaux discutés ici [15, 16].

Matériau	Si	4H-SiC	GaN	GaAs
Prix d'un wafer 2" (en €)	20	570	>1900	160

TABLEAU 1.2 – Comparaison du prix pour des wafers 2" de Si, 4H-SiC, GaN et GaAs

Malgré l'avancée des technologies basées sur les semi-conducteurs à grand gap dans l'électronique de puissance, les tubes électroniques demeurent incontournables pour le domaine des ultra-hautes puissances et des hyperfréquences (Figure 1.4). Cependant, un semi-conducteur n'a pas encore été mentionné : le diamant.



FIGURE 1.4 – Diagramme fréquence-puissance de sortie pour différents semi-conducteurs et les tubes électroniques [11]

1.2.2 Le diamant pour l'électronique de puissance

Il faudra attendre le milieu des années 1950 pour produire les premiers diamants de synthèse [17]. Cette avancée ouvre la voie à de nombreux domaines d'application pour le diamant, comme la mécanique, la détection, l'optique quantique, la thermique ainsi que le secteur qui nous intéresse plus particulièrement ici : l'électronique de puissance.

1.2.2.1 Cristallographie du diamant

Le carbone présente différentes formes allotropiques dont deux seulement sont naturelles : le diamant et le graphite qui est la forme stable à pression et température ordinaires.

Bien que leur composition chimique soit identique, leurs structures cristallographiques très différentes, représentées en figure 1.5, leur confèrent des propriétés physiques très particulières. En effet, le graphite est composé d'atomes de carbone hybridés sp² arrangés selon un empilement de feuillets ayant une structure hexagonale. Les atomes de carbone de chaque feuillet sont liés par des liaisons covalentes alors que les feuillets sont liés entre eux par des liaisons de type Van der Walls . Cette liaison de faible énergie donne alors au graphite une faible dureté (entre 1 et 2 sur l'échelle de Mohs) ainsi que des propriétés physiques anisotropes, notamment des propriétés de transports différentes dans le plan des feuillets et dans la direction perpendiculaire. A la différence du graphite, chaque atome de carbone qui compose le réseau cristallin du diamant est hybridé sp³ et possède des liaisons covalentes avec les quatre atomes voisins pour former une structure cubique diamant dont le groupe d'espace est Fd $\overline{3}$ m. Ces liaisons de forte énergie associées à une structure compacte font du diamant le matériau le plus dur qui soit (10 sur l'échelle de Mohs).



FIGURE 1.5 – Structures cristallines du diamant et du graphite [18]

1.2.2.2 Synthèse du diamant monocristallin

Le diamant existe sous différentes formes : monocristalline, polycristalline et nanocristalline. Lorsque la croissance est effectuée sur un substrat de diamant monocristallin, on parle alors de synthèse de monocristaux par homoépitaxie ((a) sur Figure 1.6). Celle-ci permet alors d'obtenir, sous certaines conditions, un film de diamant de haute qualité cristalline. Les structures polycristalline et nanocristalline se différencient du monocristal par la présence de grains et de joints de grains. La croissance du diamant polycristallin est colonnaire et sélective. Dans certains cas, lors de l'étape de croissance, la nucléation secondaire, c'est-à-dire la formation de nouveaux nuclei, est intense, ce qui limite la taille des grains à quelques nanomètres ou dizaines de nanomètres, on parle alors d'une morphologie à "empilement de grains" : c'est la structure nanocristalline. Ces structures sont généralement synthétisées sur un hétérosubstrat. Sous certaines conditions de croissance CVD, il est tout de même possible de faire croître un film de diamant en relation d'épitaxie avec un hétérosubstrat. On parle alors de synthèse par hétéroépitaxie ((b) sur Figure 1.6).



FIGURE 1.6 - Schéma de (a) l'homoépitaxie et (b) l'hétéroépitaxie

Chacune de ces structures cristallines possède des propriétés différentes. Ainsi, l'électronique de puissance, la détection de rayonnement, la médecine et la joaillerie utiliseront le diamant monocristallin. Les revêtements mécaniques et les applications optiques (fenêtres laser) reposent sur l'utilisation du diamant polycristallin. Dans cette thèse, nous nous focalisons sur les propriétés du diamant monocristallin afin de mieux comprendre son intérêt pour le domaine de l'électronique de puissance.

Le diagramme de phase pression-température du carbone, représenté en figure 1.7, nous montre deux possibilités pour synthétiser le diamant. Les zones 1 et 2 représentées sur ce diagramme correspondent aux conditions thermodynamiques les plus stables à haute pression et haute température (HPHT). La zone 3 quant à elle correspond à des réactions chimiques sur une surface à partir d'une phase vapeur (Chemical Vapor Deposition, CVD). Ces conditions étant éloignées des conditions thermodynamiques stables du diamant (zones 1 et 2), elles sont dites "métastables".



FIGURE 1.7 – Diagramme de phase P-T du carbone [19]

1.2.2.2.1 Diamant HPHT

En 1953, la société suédoise ASEA (renommée Element Six Ltd. en 2002) tente de reproduire les conditions de fabrication naturelles du diamant en développant la méthode Haute Pression Haute Température (HPHT). Le domaine de stabilité de ce type de diamant correspond à des pressions comprises entre 13 et 16 GPa et des températures supérieures à 1700°C (zone 1 sur la figure 1.7). En 1955, P. Bundy démontre la possibilité de transformer le graphite en diamant dans ces conditions [17]. La difficulté de cette technique est d'atteindre de telles conditions de pression et de température. Cependant, l'utilisation de métaux de transition tels que le fer, le cobalt ou encore le nickel servant de catalyseurs permettent d'abaisser ces conditions (zone 2 sur la figure 1.7). Un mélange composé de ces catalyseurs et de germes de diamant cubo-octaédriques de 0.5 mm de diamètre séparés d'une source de carbone de haute pureté (graphite de haute pureté ou poudre de diamant) est soumis à une forte pression et une haute température grâce à plusieurs presses hydrauliques (Figure 1.8). Le métal fondu permet la migration du carbone de la source de haute pureté vers les germes de diamant. En effet, dans les conditions de pression (5 à 6 GPa) et de température (comprise entre 1300 et 1600°C), la solubilité du graphite dans ces catalyseurs est supérieure à celle du diamant. Le carbone provenant de la source de haute pureté permet une croissance homoépitaxiale à partir des germes de diamant.



FIGURE 1.8 – Presses hydrauliques utilisées pour la synthèse de diamants HPHT [20]

Cependant, le grand inconvénient de cette méthode est la présence d'impuretés chimiques comme l'azote dans la maille cristalline du diamant (paragraphe 1.2.3.1). Des éléments ayant une forte affinité avec l'azote comme le titane, le zirconium ou l'aluminium peuvent être ajoutés pour former des nitrures et ainsi limiter l'incorporation d'impuretés. Cette stratégie permet d'obtenir des substrats de diamant plus purs (IIa) [21].

Aujourd'hui, de nombreux groupes de recherche utilisent l'approche CVD. Elle peut être réalisée en laboratoire dans des conditions de pression et de température plus raisonnables. De plus, cette méthode permet de réaliser, sous certaines conditions, des films de diamant épitaxié sur des hétérosubstrats contrairement à la méthode HPHT.

1.2.2.2.2 Diamant CVD

En 1947, Bridgman et al. prédisent la possibilité de synthétiser du diamant à plus basse température, aux alentours de 1000K, et à une pression inférieure à la pression atmosphérique [22, 23]. Au début des années 1950, Eversole et al. valident ces prédictions en réalisant les premières tentatives de ce type de synthèse : la croissance de diamant par méthode CVD est née [24]. Dans cette méthode, un mélange de gaz, le méthane et le dihydrogène, est injecté dans un réacteur puis ionisé par une source d'énergie extérieure. Il existe plusieurs techniques CVD selon la source externe utilisée : par radiofréquence (Radio Frequency Chemical Vapor Deposition, RF plasma CVD) [25], par courant direct (Direct Current Chemical Vapor Deposition, DC plasma CVD) [26], par filament chaud (Hot Filament Chemical Vapor Deposition, HFCVD) [27] et par micro-ondes (Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition, MPCVD) [28]. Cet apport d'énergie permet alors de chauffer et de dissocier les gaz présents dans le réacteur pour former un plasma composé de radicaux H⁻ et CH₃ nécessaires à la croissance du diamant (Figure 1.9) ainsi que des espèces ionisées et des molécules neutres. L'hydrogène atomique permet de produire les radicaux méthyls, de graver les phases sp² du carbone préférentiellement aux phases sp³ et de terminer les liaisons pendantes du carbone évitant ainsi la croissance de graphite [29].



FIGURE 1.9 – Principe de fonctionnement de la croissance CVD du diamant [30]

Les méthodes CVD par filament chaud et par micro-ondes sont les deux techniques les plus couramment utilisées. L'un des avantages de la méthode HFCVD est la possibilité d'effectuer des dépôts homogènes sur des substrats complexes et potentiellement de grandes dimensions. Cependant, cette méthode nécessite un filament de métal réfractaire (tungstène, rhénium) chauffé à une température d'environ 2400°C, entraînant parfois des contaminations métalliques du film de diamant [31]. La méthode MPCVD reste donc la méthode limitant le plus les contaminations métalliques.

1.2.2.3 Le diamant pour l'électronique de puissance

Du fait de ses propriétés extrêmes en mécanique, thermique, optique et électronique, le diamant monocristallin couvre une large gamme d'applications. Ces propriétés sont référencées dans le tableau 1.3.

Propriétés mécaniques [32]						
Dureté	10 sur l'échelle de Mohs					
Module de Young	1050 GPa					
Propriétés	s optiques					
Domaine de transparence	>230 nm [33]					
Indice de réfraction	2.4-2.7 [34]					
Propriétés thermiques						
Conductivité thermique	$24 \mathrm{W.cm^{-1}.K^{-1}}$ [35]					
Coefficient de dilatation thermique	$1.10^{-6} \mathrm{K}^{-1}$ [36]					
Propriétés é	lectroniques					
Bande interdite (eV)	5.5					
Champ de claquage (MV.cm ⁻¹)	>10 (théorique) [9] 2-8 (exp.) [10]					
Mobilité des électrons ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	4500					
Mobilité des trous (cm ² .V ^{-1} .s ^{-1})	3800					
Vitesse de saturation ($x10^7 \text{ cm.s}^{-1}$)	1.5					

TABLEAU 1.3 – Propriétés du diamant monocristallin intrinsèque à température ambiante

Les propriétés du diamant qui nous intéressent le plus ici sont les propriétés électroniques. En effet, ce matériau est un semi-conducteur à grand gap (5,5 eV). Couplé à des propriétés thermiques exceptionnelles permettant au diamant d'évacuer rapidement la chaleur, ses propriétés électroniques en font un candidat de choix pour l'électronique de puissance. Le tableau 1.1 nous permet d'établir une comparaison de ses propriétés électroniques avec celles de quatre autre semi-conducteurs, montrant ainsi une supériorité théorique pour le diamant.

Le diamant possède une bande interdite et un champ de claquage respectivement 5 et 30 fois supérieur au silicium. Parmi les cinq semi-conducteurs cités précédemment, le diamant est le matériau résistant le mieux aux hautes tensions avec un champ de claquage très élevé.

Notons également la grande mobilité des deux types de porteurs ainsi qu'une vitesse de saturation de ceux-ci élevée. Grâce à ces propriétés, le diamant peut également être utilisé dans le domaine des hautes fréquences. Sa permittivité relative (5,7) est deux fois moins élevée que celle du silicium (8,9), minimisant ainsi les pertes à hautes fréquences.

Les propriétés électroniques et thermiques du diamant sont donc totalement adaptées pour les applications dans le domaine des hautes températures, des hautes puissances ainsi que des hautes fréquences. Ce matériau est donc un candidat très prometteur pour le futur de l'électronique de puissance.

1.2.3 Limitations du diamant monocristallin

Bien que le diamant monocristallin soit théoriquement le matériau le plus adapté au domaine des hautes puissances et hautes fréquences, les performances des composants basés sur ce matériau ne sont aujourd'hui toujours pas à la hauteur de ses performances théoriques. Pour plus de détails, l'état de l'art du diamant monocristallin dans le domaine des composants électroniques a été réalisé par C. Barbay dans sa thèse en 2018 [37]. La limitation des performances est notamment expliquée par la densité encore trop élevée des défauts structuraux et la présence d'impuretés chimiques. Par ailleurs, la taille des substrats disponibles et le coût élevé du matériau sont des freins à son développement industriel.

1.2.3.1 Les impuretés chimiques

Pendant la synthèse du diamant monocristallin, des défauts structuraux tels que les lacunes peuvent agir comme pièges des porteurs (électrons ou trous). Des impuretés chimiques peuvent aussi s'inclure dans la maille cristalline et diminuer ses performances, notamment les propriétés thermiques et électroniques. Selon la nature de l'impureté et de sa concentration, une classification du diamant monocristallin peut être réalisée (Figure 1.10).



FIGURE 1.10 – Classification du diamant monocristallin selon les impuretés chimiques qu'il contient [38]

La synthèse du diamant HPHT entraîne souvent des inclusions chimiques non intentionnelles, du fait de l'utilisation de solvants métalliques (alliages basés sur le manganèse, le cobalt, le fer, le nickel). L'impureté la plus commune est l'azote qui est un donneur profond dans le diamant ($E_a = 1.7$ eV). Celui-ci est présent dans la capsule scellée à l'air lors de la synthèse du diamant HPHT. On pourra également retrouver du bore ou du phosphore. Ces impuretés sont généralement intentionnelles dans le cas des synthèses par CVD afin de réaliser le dopage des films de diamant semi-conducteurs voire conducteurs lorsque le taux de dopage est assez élevé, soit à partir de 5×10^{20} atomes de bore par cm⁻³. L'énergie d'activation du bore est de 0,38 eV, associée à un dopage de type P avec une concentration qui est bien maîtrisée dans la gamme 10¹⁶ à 5x10²¹ atomes par cm³ [39]. Le phosphore, dont l'énergie d'activation est de 0,57 eV, permet l'obtention d'un dopage de type N et sa concentration peut atteindre 2,5x10¹⁹ atomes par cm³ [39, 40]. Cependant, un fort taux de dopage en phosphore reste difficile à réaliser. En effet, son rayon atomique est plus grand que ceux du bore et du carbone (100 pm contre 85 pm et 70 pm respectivement) [41]. Il en résulte une distorsion forte du réseau cristallin.

Parfois, on peut observer des lacunes dans la maille du diamant. La coexistence avec une impureté voisine comme l'azote ou le silicium entraîne la formation de centres colorés. Le plus étudié est le centre N-V (Nitrogen-Vacancy) [42]. Ces défauts ayant des propriétés en photoluminescence [43], ils sont très étudiés pour des applications en photonique [44] ou en information quantique [45].

1.2.3.2 Les défauts structuraux

Outre les impuretés chimiques, les défauts structuraux limitent les performances du diamant monocristallin. En effet, ces derniers influent sur les propriétés de transport [46]. Ceux-ci peuvent prendre la forme de dislocations, de macles, de fautes d'empilement ou de joints de grains pour le diamant polycristallin.

Les dislocations

Les dislocations sont des discontinuités dans la maille cristalline (Figure 1.11) qui peuvent être de type "coin, "vis", et "mixte". Elles peuvent être observées par Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (METHR), par Ca-thodoluminescence (CL) [47] ou indirectement par Microscope Electronique à Balayage (MEB) lorsque le substrat de diamant est préalablement soumis à une gravure H_2/O_2 . En effet, après cette étape, des structures de gravure (*etch pits*) se forment à la surface du diamant, révélant les émergences de dislocations [48]. Ces dislocations présentes dans le substrat de diamant monocristallin peuvent se propager à partir du substrat et/ou se former lors de la croissance CVD. Ces défauts structuraux sont bien plus présents dans le diamant naturel que dans le diamant synthétique [49].



FIGURE 1.11 – Observation en METHR d'un réseau sans défaut (à gauche) et présentant une dislocation (à droite) [50]

Les dislocations ayant de fortes répercussions sur les propriétés électroniques du diamant, plusieurs approches ont été menées pour tenter de réduire leur densité. Par exemple, l'utilisation de substrats avec une surface pyramidale permet de dévier les dislocations à partir d'un angle d'inclinaison de 45°, laissant une zone sans dislocations [51]. Il est également possible de déposer un masque métallique afin de bloquer les dislocations dans la direction [100]. L'une de ces techniques consiste à réaliser une croissance latérale sur un trou macroscopique réalisé par un laser sur le centre d'un substrat de diamant monocristallin (Figure 1.12). Cette méthode a permis de réduire la densité de dislocations de 10^4 - 10^6 cm⁻² à $2x10^3$ cm⁻². Celles-ci ont été mesurées par la méthode de comptage des *etch pits* [52].



FIGURE 1.12 – Croissance latérale réalisée sur un trou macroscopique fabriqué sur un substrat de diamant monocristallin [52]

Les macles

Lors d'une croissance par MPCVD, lorsque le substrat est soumis à une faible densité de puissance, des macles peuvent apparaître. Celles-ci correspondent à une association de plusieurs cristaux d'orientations différentes et sont dues à des défauts d'empilement. Elle apparaissent plus facilement sur les plans {111} que sur les plans {001} [53, 54]. Au fur et à mesure de la croissance, les macles peuvent conduire à la formation de défauts structuraux macroscopiques : les cristallites non épitaxiées et les défauts pyramidaux (Figure 1.13) [55]. Ces défauts diminuent fortement les propriétés électroniques du diamant [56].





FIGURE 1.13 – Observation en TEM de deux cristallites non épitaxiés sur une surface de diamant (à gauche) Observation par MEB d'un défaut pyramidal (à droite) [55]

Les joints de grains

Le joint de grains correspond à la jonction de deux cristaux de diamant d'orientations cristallines différentes. Ce type de défaut est typique des films polycristallins (Figure 1.14). Pour les films de diamant hétéroépitaxié, on parlera plutôt de réseaux de dislocations.



FIGURE 1.14 – Observation par MEB en section transverse d'un film de diamant polycristallin réalisé au LCD

La taille des grains influe fortement sur les propriétés électroniques et thermiques du film. Ils peuvent être de quelques micromètres (microcristallin) à quelques nanomètres (nanocristallin). Les joints de grains peuvent contenir de nombreux défauts structuraux tels que des dislocations ou des macles, du carbone hybridé sp² et des impuretés chimiques. Le tableau 1.4 compare les caractéristiques thermiques et électroniques du diamant monocristallin et du diamant polycristallin épais (>50 μ m).

	Diamant monocristallin	Diamant microcristallin				
Propriétés thermiques [32]						
Conductivité thermique (W.cm ⁻¹ .K ⁻¹)	24	15-22				
Coefficient de dilatation thermique ($x10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	1	1				
	Propriétés électroniques					
Champ de claquage $(MV.cm^{-1})$	10 (valeur théorique) [9] 2-8 (valeur exp.) [10]	1,5-4				
Mobilité des électrons $(cm^2.V^{-1}.s^{-1})$	4500	10-30				
Mobilité des trous $(cm^2.V^{-1}.s^{-1})$	3800	30-40				

TABLEAU 1.4 – Comparaison des propriétés thermiques et électroniques du diamant monocristallin et polycristallin [57]

1.2.3.3 Stratégies utilisées pour élargir les substrats de diamant monocristallin commercialement disponibles

La commercialisation du diamant monocristallin est limitée par la petite taille des substrats, leur reproductibilité et leur coût. Les dimensions réduites des substrats de diamant monocristallin disponibles sont un frein important qui limite le développement d'une filière industrielle. En effet, d'après les graphes 1.2 et 1.3, le silicium et le carbure de silicium ont fait leurs premiers pas dans l'industrie lorsque une taille de 2 pouces a été atteinte.

En 2015, la société New Diamond Technology (NDT) a réussi à synthétiser par la méthode HPHT un substrat de qualité IIa d'une taille de 15x15 mm². Cependant, le manque de reproductibilité dans la qualité des substrats obtenus implique un coût élevé. Le tableau 1.5 référence les prix de substrats de diamant monocristallin HPHT de différentes tailles, d'épaisseur 0.5 mm, d'orientation (001) et de qualité IIa vendus par New Diamond Technology [58].

Taille (en mm ²)	3x3	5x5	7x7	10x10
Prix (en \$)	312	812	2625	11250

TABLEAU 1.5 – Comparaison du prix de substrats de diamant monocristallin de différentes tailles vendus par NDT

Pour augmenter la taille des substrats de diamant monocristallin, plusieurs méthodes ont été initiées. En 2012, Yamada et al. développent la technique du diamant mosaïque qui consiste à utiliser plusieurs substrats de diamant monocristallin, de les rapprocher puis d'effectuer une croissance CVD sur cet ensemble (Figure 1.15) [59].



FIGURE 1.15 – Principe de fabrication du diamant mosaïque pour l'augmentation en taille des substrats [59]

Cette technique a permis d'obtenir un substrat d'une dimension de 1 pouce (Figure 1.16). Cependant, cette méthode nécessite des substrats de haute qualité cristalline pour former la mosaïque. De plus, les zones de jonction qui existent entre les différents substrats de départ renferment beaucoup de défauts structuraux après croissance, ce qui limite les propriétés de transport du diamant comme discuté dans la partie précédente. Récemment, il a été possible de diminuer le taux de dislocations en utilisant la méthode de croissance HFCVD. Les impuretés de tungstène provenant du filament permettent alors de limiter la propagation des dislocations [60].



1 cm

FIGURE 1.16 – Substrat de diamant "mosaïque" obtenu par Yamada et al. [59]

Une deuxième approche consiste à favoriser la croissance latérale pour augmenter la surface de diamant. En 2015, S. Nad et al. réussissent à augmenter la surface d'un substrat HPHT Ib d'une taille de 3,5x3,5x1,4 mm³ et d'orientation (001) d'un facteur 1,6 pour un épaississement de 1 mm (Figure 1.17) [61]. Cependant, le temps de croissance long (environ 70h) pour un gain en taille relativement faible ne permet pas d'envisager l'obtention de wafers de grande taille. En 2019, R. Issaoui et al. réussissent à augmenter la surface d'un substrat de diamant dopé au bore d'un facteur 2 par l'ajout d'oxygène lors de la croissance CVD [62].



FIGURE 1.17 – Stratégie de croissance proposée par S. Nad et al. pour l'élargissement de substrats de diamant monocristallin [61]

Cependant, les techniques employées pour l'amélioration cristalline du diamant monocristallin qui ont été détaillées précédemment pourraient être transférées sur des films hétéroépitaxiés. C'est sur l'hétéroépitaxie du diamant que nous avons axé notre recherche au cours de cette thèse.



FIGURE 1.18 – Avantages du diamant hétéroépitaxié par rapport au diamant monocristallin et polycristallin

1.2.4 Bilan

Dans cette partie, nous avons vu l'intérêt du diamant pour le domaine de l'électronique de puissance. En effet, les semi-conducteurs utilisés aujourd'hui ne permettent pas de remplacer les tubes électroniques dans le domaine des ultra-hautes puissances et des hyperfréquences. Bien que le diamant monocristallin apparaisse sur le papier comme le matériau idéal pour remplacer les tubes électroniques, les performances actuelles des composants électroniques ne correspondent pas encore aux attentes théoriques. Trois verrous principaux sont identifiés : la qualité cristalline, la reproductibilité du diamant monocristallin et la taille des substrats disponibles. A ces verrous, il faut ajouter le coût élevé des substrats commercialement disponibles.

Afin de pallier ce problème, plusieurs méthodes d'élargissement de la surface ont été mises en œuvre mais celles-ci comportent encore trop d'inconvénients (temps de synthèse long pour un faible élargissement de la surface, densités de dislocations toujours trop élevées). La solution qui apparaît la plus prometteuse aujourd'hui est l'hétéroépitaxie du diamant. Cette méthode permettrait non seulement d'augmenter la taille des substrats mais aussi d'assurer une meilleure reproductibilité. Bien que la qualité cristalline du diamant hétéroépitaxié soit aujourd'hui inférieure à celle du diamant homoépitaxié, les techniques mises en œuvre pour l'amélioration de la qualité cristalline du diamant monocristallin pourraient être transférées sur le diamant hétéroépitaxié. Comme le silicium et le carbure de silicium, le diamant pourrait alors connaître un essor dans le monde de la recherche et faire ses premiers pas dans le domaine de l'industrie lorsque des wafers de 2 pouces seront disponibles.

1.3 Etat de l'art de l'hétéroépitaxie du diamant sur iridium

1.3.1 Méthodes de synthèse de films de diamant sur des hétérosubstrats

La croissance CVD peut également s'effectuer sur un substrat différent du diamant monocristallin. Contrairement à la croissance homoépitaxiale, il faut amorcer la croissance par la formation des premiers cristaux de diamant. Ces cristaux peuvent être obtenus par nucléation ou par dépôt de nanocristaux de diamant sur la surface du substrat (technique dite de "nanoseeding"). Ces méthodes sont répertoriées dans le tableau 1.6 [63] ainsi que les densités de cristaux maximales obtenues.

Méthode	Type de formation des cristaux	Densité de cristaux maximale (cm ⁻²)
Abrasion [64]	Nucléation	10^{10}
Dépôt de nanoparticules de diamant [65, 66]	Dépôt	10^{11}
Nucléation assistée par polarisation [67]	Nucléation	10^{11}

TABLEAU 1.6 – Méthodes de formation des premiers cristaux de diamant sur des hétérosubstrats

La méthode qui nous intéressera ici est la méthode de nucléation assistée par polarisation (ou BEN pour Bias Enhanced Nucleation) développée par Yugo et al. en 1990 [67]. C'est l'unique méthode de nucléation pour obtenir des films de diamant hétéroépitaxiés. Dans un réacteur MPCVD, le substrat est soumis à un plasma hydrogène/méthane ainsi qu'à une polarisation négative de quelques centaines de volts par rapport aux parois du réacteur. Une zone lumineuse apparaît alors entre le plasma et le substrat : cette zone est appelée gaine cathodique. Les cations C_xH_y ⁺ et H_x ⁺ présents dans le plasma sont accélérés par le champ électrique vers la surface du substrat où plusieurs réactions physico-chimiques vont s'opérer (bombardement ionique, diffusion, désorption) (Figure 1.19). Les espèces ioniques peuvent alors diffuser vers la surface et s'implanter dans les premières couches du substrat.

Dans certaines conditions très réduites, le BEN permet d'obtenir des cristaux de diamant de taille nanométrique en relation structurale avec le substrat (*nuclei*).



FIGURE 1.19 – Description des mécanismes pouvant se produire pendant la nucléation assistée par polarisation [57]

1.3.2 Choix des hétérosubstrats pour l'hétéroépitaxie du diamant

Plusieurs propriétés physico-chimiques sont favorables pour l'obtention de cristaux de diamant en relation d'épitaxie avec l'hétérosubstrat :

- une réactivité chimique faible sous plasma et sous polarisation : faible diffusion du carbone dans le substrat, pas de formation de carbure à l'interface;
- un désaccord de maille faible entre l'hétérosubstrat et le diamant. Les valeurs de désaccord de paramètre de maille sont reportées dans le tableau 1.20 pour le silicium [68], le carbure de silicium cubique [69] et l'iridium.

En raison de l'énergie de surface élevée du diamant par rapport à celle du substrat, la formation des cristaux de diamant se réalise selon le mode Volmer-Weber, c'est-à-dire sous forme d'îlots tridimensionnels [70, 71]. Une qualité cristalline proche de celle du diamant monocristallin nécessite alors une faible désorientation angulaire (polaire et azimutale) entre les cristaux formés et l'hétérosubstrat (Figure 1.20).



FIGURE 1.20 – Représentation de la désorientation polaire (*tilt*) en (a) et de la désorientation azimutale (*twist*) en (b) [13]

Le pourcentage de cristaux de diamant épitaxiés également nommé "taux d'épitaxie" ne dépasse pas 30% pour un substrat en silicium et 50% pour le carbure de silicium cubique [69]. Les films obtenus présentent des désorientations polaires supérieures à $0,5^{\circ}$ et azimutales de plusieurs degrés (Tableau 1.7) pour des épaisseurs de films de diamant de 4 μ m. Aujourd'hui, l'utilisation de l'iridium permet d'obtenir des films de diamant hétéroépitaxié de bonne qualité, avec des désorientations polaires et azimutales inférieures de $0,06^{\circ}$ et $0,04^{\circ}$ respectivement (Figure 1.21 et Tableau 1.7) pour un film de diamant hétéroépitaxié d'épaisseur 10 μ m sur un substrat d'iridium [3].



FIGURE 1.21 – Images par MEB de films de diamant hétéroépitaxié sur (a) d'épaisseur 2,5 μ m sur SiC cubique [7], (b) d'épaisseur 260 nm sur iridium comparées à (c) un substrat de diamant HPHT

Hétérosubstrat	Taux d'épitaxie	Désacord de maille	Tilt	Twist
Silicium [72]	30 %	55,2 %	1°	4°
Carbure de silicium cubique [73]	<50 %	22,2 %	0,5°	2,5°
Iridium [3]	>90 %	7,6 %	0,06°	$0,\!04^{\circ}$

TABLEAU 1.7 – Comparaison de la qualité cristalline des films de diamant hétéroépitaxié d'épaisseurs 4 μ m pour des substrats de Si et de SiC et d'épaisseur 10 μ m pour un substrat Ir L'hétérosubstrat d'iridium possède plusieurs points forts. Il ne forme pas de carbure à l'interface avec le diamant [74] et est donc inerte chimiquement lorsqu'il est soumis à un plasma H₂/CH₄ [75]. Sa forte densité massique, de 22,5 g.cm⁻³, permet de minimiser la solubilisation du carbone (1,4x10⁻⁴ atome de carbone par atome d'iridium) [76]. En 2001, Schreck et al. montrent que la désorientation polaire du diamant sur iridium diminue d'un facteur 10 comparée à celle du diamant sur silicium pour une même épaisseur de film [77]. De plus, nous pouvons remarquer sur la figure 1.22 que, dans le cas de l'iridium, la désorientation azimutale $\Delta \varphi$ diminue avec l'épaisseur du film de diamant plus rapidement que pour le silicium.



FIGURE 1.22 – Evolution des désorientations azimutale ($\Delta \varphi$) et polaire ($\Delta \omega$ et $\Delta \chi$) en fonction de l'épaisseur de films de diamant hétéroépitaxié sur (a) silicium et (b) iridium/SrTiO₃ [77]

La caractéristique la plus surprenante de la nucléation du diamant sur iridium est la forme des structures obtenues après BEN. En effet, à la différence de la formation de cristaux isolés tridimensionnels obtenus sur le silicium et le carbure de silicium, des structures bidimensionnelles composées de nuclei de diamant [78] se forment. Elles peuvent être aisément observées par MEB car elles possédent un contraste d'émission électronique très différent de celui du substrat. En 2001, Hörmann et al. proposent le nom de "domaines" pour ces structures bidimensionnelles [79]. Les premières images par MEB sont publiées en 2003 par l'équipe de Schreck et al (Figure 1.23) [80]. Les mécanismes induits pendant cette étape ainsi que les cinétiques de formation des domaines sont particulièrement difficiles à appréhender. M. Schreck et al. proposent un modèle publié en 2017 qui sera détaillé dans le chapitre III [81].



FIGURE 1.23 – Première observation par MEB d'une zone de nucléation contenant des domaines [80]

L'iridium est aujourd'hui le substrat le plus prometteur pour la croissance de diamant hétéroépitaxié puisqu'il permet d'obtenir des films d'une meilleure qualité cristalline que le silicium et le carbure de silicium cubique (3C-SiC). Cela s'explique par un taux d'épitaxie plus grand ainsi que des désorientations plus faibles du diamant sur l'iridium. C'est pourquoi la totalité des groupes de recherche impliqués sur l'hétéroépitaxie du diamant utilisent l'iridium en tant qu'hétérosubstrat.

1.3.3 Les acteurs de la recherche sur le diamant hétéroépitaxié sur iridium

L'hétéroépitaxie du diamant sur iridium est étudiée par plusieurs groupes de recherche dans le monde. En 1996, l'équipe de A. Sawabe au Japon synthétise le premier film de diamant hétéroépitaxié sur iridium [82]. Ils sont peu de temps après suivis par l'équipe de M. Schreck en Allemagne qui synthétise un premier film en 1999 [83]. Comme le montre la figure 1.24, ces deux équipes sont à l'origine de 75% des publications liées à ce sujet aujourd'hui. En 2003, l'équipe américaine menée par B. Golding contribue à cette thématique qui est reprise en 2012 par M. Regmi [84]. Cependant, les communications de ce groupe se font rares. En 2007, la France initie une activité de recherche au CEA (Laboratoire Capteurs Diamant) sur la synthèse de films de diamant hétéroépitaxiés sur iridium compte tenu du fort potentiel de ce matériau pour les applications de détecteurs grandes surfaces et en électronique de puissance. Aujourd'hui, le LCD est à l'origine de 17% des publications relatives au diamant hétéroépitaxié sur iridium. En 2015, le groupe de C. Nebel de l'Institut Appliqué de Physique du Solide (Applied Solid State Physics, IAF) en Allemagne s'implique dans un projet de recherche d'une durée de 9 ans sur le sujet. Ce programme s'est malheureusement arrêté en 2018 [85, 86].



FIGURE 1.24 – Nombre de publications des quatre acteurs de la recherche sur le diamant hétéroépitaxié sur iridium

Depuis peu, une filière commerciale de diamant hétéroépitaxié s'est créée, avec notamment la société japonaise Adamant Namiki Precision Jewel Co., Ltd et la startup allemande AuDiaTec (Augsburg Diamond Technology GMBH). Contrairement à la société japonaise, AuDiaTec commercialise depuis 2018. En effet, des substrats autosupportés de diamant hétéroépitaxié sont aujourd'hui disponibles à des tailles allant jusqu'à 20x7x2 mm³ avec une concentration en azote inférieure à 1 ppm et une concentration en bore inférieure à 10¹⁶ cm⁻³. Le prix de tels substrats pour une taille de 10x10x2 mm³ est actuellement de 800 euros .



FIGURE 1.25 – Substrats de diamant hétéroépitaxié autosupportés vendus par AuDiaTec [87]

1.3.4 Les étapes clés pour l'obtention d'un film de diamant hétéroépitaxié

1.3.4.1 Le choix du substrat pour le dépôt de films d'iridium : une étape cruciale

Afin d'obtenir une bonne qualité cristalline du diamant hétéroépitaxié, le substrat sur lequel l'iridium est déposé doit posséder plusieurs caractéristiques :

- une structure cristalline compatible avec celle de l'iridium;
- un désaccord de maille faible entre l'iridium et le substrat;
- une différence de coefficient de dilatation thermique faible.

Pour ce substrat, la disponibilité en taille, la possibilité d'élargissement et le coût sont aussi des points à considérer. Pour cela, chaque groupe de recherche cité dans le paragraphe précédent a établi ses propres stratégies selon les avantages et les inconvénients des substrats disponibles, qu'ils soient massifs ou sous forme de films minces. Le Tableau 1.8 répertorie les caractéristiques des différents substrats utilisés :

Substrat	MgO	SrTiO ₃	α -Al ₂ O ₃	YSZ/Si	SrTiO ₃ /Si
Nature	Massif	Massif	Massif	Film mince	Film mince
Structure cristalline	cubique	cubique	hexagonal	cubique	cubique
Désaccord de maille avec l'iridium (%)	9,6	1,7	23,9	25,4	1,7
Orientation utilisée	(001)	(001)	(1120)	(001)	(001)
Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ .K ⁻¹)	12,4	7,4	3,7	2,6	2,6
Conductivité thermique à 300K (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	59	12	42	140 (Si)	140 (Si)
Taille disponible	2 pouces	10x10 mm ²	4 pouces	4 pouces	2 pouces

l'oxyde de magnésium (MgO), le titanate de strontium (SrTiO₃), le saphir (α -Al₂O₃), le zirconate d'yttrium stabilisé sur silicium (YSZ/Si) et le titanate de strontium sur silicium (SrTiO₃/Si). La majeure partie de ces substrats sont d'orientation (001).

TABLEAU 1.8 – Caractéristiques des différents substrats utilisés pour le dépôt de films d'iridium épitaxié

L'équipe de Sawabe a fait le choix d'utiliser des substrats de MgO massifs disponibles commercialement en 2 pouces. L'équipe de M. Schreck s'est dans un premier temps tournée vers des substrats massifs de SrTiO₃ dont le désaccord de maille est faible avec l'iridium, comparé au MgO (1,7 % contre 9,6 %) mais dont la taille ne dépasse pas les 10x10 mm². Des substrats à base de silicium ont ensuite été utilisés à partir de 2008, tout comme l'équipe du Fraunhofer par la suite. Le groupe de B. Golding utilisait des substrats de saphir (α -Al₂O₃), celui-ci étant jugé en 2003 par Lee et al. comme "the road to diamond wafers" du fait de son coefficient de dilatation thermique proche de celui du diamant [88]. Notons également que la société Adamant Namiki Precision Jewel Co., Ltd s'est récemment lancée dans l'hétéroépitaxie de diamant sur des substrats de saphir qu'elle fabrique.

Le LCD a tout d'abord porté son choix sur le SrTiO₃ massif en 2007 (thèses d'A. Chavanne et de N. Vaissière). Afin de permettre un élargissement ultérieur, une collaboration avec l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) qui synthétise des pseudo-substrats de SrTiO₃/Si a été établie depuis la thèse de K. H. Lee.

Nous pouvons tout d'abord remarquer dans le tableau 1.8 le coefficient de dilatation thermique élevé pour les substrats massifs. Ceci engendre des contraintes dans le film de diamant lors du refroidissement, ce qui peut mener à une délamination du film. En 2004, Gsell et al. montrent que la contrainte thermique du diamant est fortement réduite par l'utilisation d'un substrat à base de silicium. Ainsi, celle-ci est de -8,3 GPa pour MgO, -6,44 GPa pour le SrTiO₃, -4,05 GPa pour le α -Al₂O₃ et enfin -0,68 GPa en utilisant une base de silicium et en considérant une température de dépôt de 1000 K (Figure 1.26) [89].



FIGURE 1.26 – Evolution de la contrainte thermique du diamant en fonction de la température de dépôt et de la nature du substrat [89]

Cependant, une couche tampon (ou intermédiaire) est nécessaire pour pouvoir réaliser des dépôts d'iridium épitaxié sur silicium et éviter la formation d'alliages à l'interface par interdiffusion [90]. Celles-ci étant très minces (de l'ordre de quelques dizaines de nm), les propriétés de la multicouche couche tampon/silicium peuvent être assimilées à celles du silicium. Outre le fait de minimiser les contraintes thermiques, les substrats à base de silicium ont l'avantage de pouvoir être élargis plus facilement. En effet, Fisher et al. obtiennent un dépôt d'iridium de haute qualité cristalline et de faibles désorientations ($0,2^{\circ}$ et $0,11^{\circ}$ pour les désorientations polaires et azimutales) sur un substrat multicouche YSZ/Si (001) de 4 pouces comme le démontre la Figure 1.27.



FIGURE 1.27 – (a) Photographie d'un wafer Ir/YSZ/Si (001) avec les flèches indiquant les deux lignes de mesure par Diffraction des Rayons X (DRX), (b) les désorientations polaires et azimutales du film d'iridium obtenu [90]

Un autre substrat à base de silicium utilisé pour l'obtention de films d'iridium épitaxié de haute qualité cristalline est la multicouche $SrTiO_3/Si$. Ce pseudo-substrat a l'avantage de présenter un plus faible désaccord de maille avec l'iridium (1,7%) et un plus faible coefficient de dilatation thermique (2,6x10⁻⁶.K⁻¹) ainsi qu'une désorientation polaire 10 fois plus faible que les couches de YSZ (Figure 1.28).



FIGURE 1.28 – (a) Image HAADF-STEM en coupe transverse d'un film de SrTiO₃ épitaxié sur Si par MBE [91] et (b) spectre DRX du film de SrTiO₃ sur Si (ω -scan autour de la réflexion (002) du SrTiO₃

C'est ce substrat qu'utilise le LCD depuis 2013. Il est réalisé par Epitaxie par Jet Moléculaire (EJM ou MBE en anglais) à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) (Figure 1.29), partenaire du projet ANR DIAMWAFEL.



FIGURE 1.29 – Photographie d'un wafer de $SrTiO_3(40nm)/Si(500\mu m)(001)$ réalisé par l'INL

1.3.4.2 Méthodes de dépôt de films d'iridium

La plupart des groupes de recherche impliqués dans l'hétéroépitaxie du diamant utilisent la méthode d'évaporation par faisceau d'électrons dont le principe de fonctionnement est représenté en Figure 1.30. Un courant électrique circule dans un filament (souvent en tungstène) et produit une émission thermo-ionique. Des électrons sont alors éjectés du filament puis accélérés vers une cible composée du matériau à déposer (ici l'iridium) qui est soumise à une haute tension. Les électrons transmettent alors leur énergie cinétique au matériau. Cette énergie cinétique est convertie en énergie thermique, le matériau atteint alors son point de fusion puis finalement son point d'évaporation.



FIGURE 1.30 – Représentation schématique d'un évaporateur à faisceau d'électrons [13]

Le groupe de A. Sawabe utilise cette méthode pour déposer des films d'iridium sur des substrats de MgO à une température de 750°C et à une pression de 10^{-5} mBar [82]. Le substrat est ensuite recuit à une température de 950°C pendant 1h pour permettre la recristallisation de l'iridium selon une orientation (001). Les films d'iridium obtenus ont généralement une épaisseur d'environ 500 nm.

Les films d'iridium de M. Schreck sont déposés avec le même système sur des substrats multicouche YSZ/Si [92]. Cependant, les substrats sont tout d'abord recuits à 750°C pendant 15h. L'iridium est déposé dans un second temps à une température de 950°C et à une pression de 10^{-7} mBar afin d'obtenir un film d'épaisseur d'environ 150 nm. Enfin, le dépôt d'iridium est soumis à un deuxième recuit pendant 1h à la même température.

Tout comme l'équipe de A. Sawabe et M. Schreck, l'équipe de B. Golding utilisait le système d'évaporateur à faisceau d'électrons pour effectuer un dépôt d'iridium sur des substrats de saphir. Un recuit à 1450°C sous air pendant 15h était réalisé avant de procéder à un dépôt d'iridium à 800°C sous ultra-vide. Les films obtenus avaient alors une épaisseur de 300 nm. L'équipe de Fraunhofer utilise une méthode différente pour le dépôt de films minces d'iridium. En effet, Yoshikawa et al. publient en 2019 un article dans lequel est mentionné un système de pulvérisation utilisant un magnétron RF pour déposer des films d'épaisseur de 200 nm sur des wafers YSZ/Si de 2 pouces. Le système est tout d'abord mis sous vide jusqu'à atteindre 10^{-6} mBar puis le substrat est chauffé à 600°C pour effectuer un dépôt à une vitesse de 4-5 nm/min [86, 85].

Au départ, le LCD utilisait des dépôts d'iridium réalisés par MBE à une température de 850°C et une pression de 4×10^{-8} mBar à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) [75]. L'épaisseur des films obtenus était de 200 nm avec des vitesses de dépôt de 2,4 nm/min. Ensuite, N. Vaissière a développé au cours de sa thèse une méthode de dépôt d'iridium par évaporation par faisceau d'électrons (Figure 1.31). Le LCD utilisait alors des substrats de SrTiO₃ massifs. Les dépôts étaient alors effectués à une température de 980°C et à une pression de 10^{-6} mBar. K. H. Lee introduit au cours de sa thèse l'utilisation de pseudo-substrats de SrTiO₃/Si. Il optimise les paramètres de dépôt pour finalement obtenir de meilleurs résultats à 660°C [93].



FIGURE 1.31 – Bâti de dépôt d'iridium au LCD composé d'un four de recuit sous vide et d'un évaporateur à faisceau d'électrons

Le Tableau 1.9 référence les différents résultats obtenus sur les désorientations polaires des films d'iridium sur les différents substrats utilisés. On peut remarquer la grande qualité des dépôts d'iridium effectués par les différents groupes.

Groupe	Sawabe	Schreck	Golding	Fraunhof	er LCD
Substrat utilisé	MgO	YSZ/Si	α -Al ₂ O ₃	YSZ/Si	SrTiO ₃ /Si
Epaisseur Ir déposée (nm)	500	150	300	100	entre 100 et 200
Désorientation polaire Ir	0,16°	0,16°	0 ,2 1°	0 , 2°-0,5°	0,33°
Référence	[94]	[92]	[95]	[86, 85]	[93]

TABLEAU 1.9 – Désorientations polaires des films d'iridium obtenus par les différents groupes de recherche

1.3.4.3 Méthodes de nucléation du diamant hétéroépitaxié sur iridium

Parmi les méthodes de croissance CVD existantes, seules les techniques de CVD activées par courant direct (DCCVD) ou par micro-ondes (MPCVD) sont utilisées pour induire la nucléation du diamant hétéroépitaxié sur iridium parmi les différentes méthodes de croissance CVD existantes (cf. 1.2.2.2).

Les équipes de M. Schreck, de B. Golding, du Fraunhofer et du LCD, utilisent toutes pour le BEN le système MPCVD, représenté en Figure 1.32. Dans ce cas, la source externe permettant de ioniser les gaz introduits dans le réacteur est un magnétron de fréquence 2,45 GHz. Ici, aucun système de chauffage n'est nécessaire pour chauffer le substrat. Lorsque le plasma est en contact avec le substrat, les conditions de température propices à la nucléation du diamant hétéroépitaxié sont atteintes. En effet, les espèces ionisées pour former le plasma sont générées à des températures d'environ 1000°C. Le réacteur utilisé par le LCD sera présenté au chapitre III.



FIGURE 1.32 – Représentation schématique du système MPCVD utilisé pour le BEN [96]

Le groupe de A. Sawabe est la seule équipe à utiliser la technique DCCVD dont la représentation schématique est présentée en Figure 1.33. Lorsque le circuit est en configuration (a), les cations sont accélérés vers la surface de l'iridium. L'avantage de ce système pour l'élargissement des substrats de diamant hétéroépitaxié est la taille du plasma qui est ici directement corrélée à la taille de l'électrode, à la pression de travail et à la tension appliquée. Cependant, les bombardements de la cathode et de l'anode peuvent contaminer les couches de diamant avec les éléments qui composent les électrodes (tungstène, cuivre, graphite) [97]. Le circuit (b) est utilisé pour la croissance CVD classique. Ici, un système de chauffage du substrat est nécessaire.



FIGURE 1.33 – Représentation schématique du système DCCVD utilisé par l'équipe de A. Sawabe pour le BEN [82]

La grande différence entre ces deux méthodes est la durée de l'étape de BEN. En effet, pour la méthode DC-CVD, la polarisation ne dure que quelques minutes alors qu'elle est de l'ordre de l'heure pour la méthode MPCVD. Les mécanismes et les cinétiques de nucléation sont donc très différents.

Comme pour le dépôt de films d'iridium, les conditions de BEN vont être différentes d'un groupe de recherche à l'autre. En effet, les paramètres expérimentaux sont nombreux (pression, température, tension de polarisation, mélange gazeux,...). Les conditions vont également dépendre très fortement de la géométrie des réacteurs utilisés (taille de l'enceinte, géométrie du porte-substrat,...). Ces paramètres expérimentaux sont reportés dans le Tableau 1.10 :

Groupe	Sawabe	Schreck	Golding	Fraunhofe	er LCD
Type de système	DCCVD	MPCVD	MPCVD	MPCVD	MPCVD
Puissance micro-onde (W)	_	2100	650	700	500
Pression (mBar)	153	40	24	33-39	20
$ au_{CH_4}$ (%)	2	2-3	2	5	4
Tension de polarisation (V)	-400	-300	-180	-350	-290
Température (°)	930	850	700	680	740
Temps (min)	1,5	30	60	3-5	40
Référence	[98, 99]	[90, 100, 101, 102]	[95, 103]	[85]	[93]

TABLEAU 1.10 – Paramètres expérimentaux de l'étape de BEN utilisés par les différents groupes de recherche impliqués sur l'hétéroépitaxie du diamant

Ces conditions ont permis de synthétiser des films de diamant hétéroépitaxié. Le Tableau 1.11 recense les désorientations azimutales (*twist*) obtenues par les différents groupes exceptés les groupes de Golding et du Fraunhofer (ces valeurs n'ont jamais été publiées). Ces différents résultats montrent l'amélioration de la désorientation azimutale avec l'épaisseur du film de diamant hétéroépitaxié.

Groupe	Sawabe	Schreck	Golding	Fraunhofer	LCD
Epaisseur du film de diamant (µm)	50	1600	25	4	1,6
Twist (°)	0,16	0,12	-	-	1,49
Référence	[99]	[81]	[95]	[85]	[93]

TABLEAU 1.11 – Désorientations azimutales (*twist*) des films de diamant hétéroépitaxié réalisés par les différents groupes

1.3.5 Le diamant hétéroépitaxié sur iridium au LCD : des domaines au projet DIAMWAFEL

Au début des années 2000, le LCD développe un réacteur MPCVD spécifique au procédé de BEN, appelé DIADEME, pour étudier l'hétéroépitaxie du diamant sur des substrats de SiC cubique [5, 104].

En 2007, le LCD lance en partenariat avec le GEMaC (Groupe d'Etude de la Matière Condensée) un nouvel axe de recherche avec la thèse d'A. Chavanne intitulée "Hétéroépitaxie du diamant sur iridium" [57]. En effet, les mécanismes de nucléation du diamant hétéroépitaxié étant très différents sur iridium par rapport au Si et au SiC cubique, un travail important devait être mené sur les conditions expérimentales et sur les mécanismes mis en jeu.

Le substrat choisi est initialement du SrTiO₃ massif orienté (001) disponible commercialement (CrysTec GMBH) avec des dimensions de 10x10x0,5 mm³. Comme je l'ai détaillé dans le paragraphe 1.3.4.1, les dépôts d'iridium étaient réalisés par MBE à l'IPCMS de Strasbourg après avoir découpé les substrats à la scie à fil diamanté pour obtenir des échantillons de 5x5 mm². En 2011, A. Chavanne parvient à obtenir les premières zones hétéroépitaxiées sur des surfaces de 3,5 mm² (Figure 1.34), démontrant ainsi la faisabilité de l'hétéroépitaxie du diamant sur iridium.

En 2011, N. Vaissière poursuit les travaux entrepris lors de sa thèse intitulée "Synthèse de films de diamant de haute qualité cristalline pour la réalisation de dosimètres pour la radiothérapie" [13]. Afin de pouvoir réaliser au LCD chaque étape du processus de fabrication du diamant hétéroépitaxié, sa première tâche a été de concevoir un four sous vide pour réaliser les dépôts d'iridium sur SrTiO₃ massif.

N. Vaissière a réussi à élargir la surface de diamant hétéroépitaxié à des surfaces de 18 mm², à la fin de sa thèse, sur des substrats $Ir/SrTiO_3$ de 5x5 mm² (Figure 1.34).

En 2013, K. H. Lee reprend le flambeau, sa thèse est intitulée "Hétéroépitaxie de films de diamant sur Ir/SrTiO₃/Si (001) : une voie prometteuse pour l'élargissement des substrats" [105]. Ce travail est financé par le projet ANR HIRIS (Heteroepitaxial diamond on iRIdium for doSimetry) qui réunit quatre laboratoires français : le LCD, le GEMaC, le LSPM (Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux) et l'INL. Le premier objectif était d'adapter les procédés de dépôt d'iridium et de BEN sur des pseudo-substrats de SrTiO₃/Si(001). A la fin de sa thèse, des films de diamant hétéroépitaxié sur des pseudo-substrats de 7x7 mm² ont été réalisés (Figure 1.34).



FIGURE 1.34 – Evolution de la nature des substrats et de la taille des films de diamant hétéroépitaxié sur iridium au LCD

La réussite du projet HIRIS a permis d'obtenir en 2016 un deuxième projet ANR d'une durée de trois ans et demi nommé DIAMWAFEL (Large and conducting DIA-Mond WAFers for industrial applications in power ELectronics). Ce projet est cofinancé par la DGA. Le consortium du projet DIAMWAFEL est celui d'HIRIS avec un partenaire supplémentaire : l'institut NEEL qui apporte son savoir-faire dans le domaine des composants électroniques en diamant. La qualité cristalline du diamant hétéroépitaxié pourra donc être comparée à celle du diamant monocristallin par la fabrication de diodes Schottky.

La grande force de ce consortium est la complémentarité entre les cinq laboratoires, permettant ainsi de fabriquer du diamant hétéroépitaxié épais (quelques centaines de μ m), de caractériser chimiquement et structuralement chaque couche et d'évaluer la qualité cristalline par des mesures électriques sur des composants électroniques simples (Figure 1.35).



FIGURE 1.35 – Organigramme de la répartition des tâches des partenaires du projet DIAMWAFEL

1.4 Objectifs de la thèse et stratégies mises en œuvres

1.4.1 Identification des verrous scientifiques liés à la synthèse du diamant hétéroépitaxié

Bien que les hétérosubstrats utilisés pour la synthèse du diamant hétéroépitaxié sur iridium soient disponibles sur des surfaces allant jusqu'à 4 pouces (Tableau 1.8), la commercialisation de ces substrats reste limitée à des tailles de 20x7 mm² chez AuDiaTec. Deux verrous scientifiques limitent la maturité de ce matériau :

- la qualité cristalline des films de diamant hétéroépitaxié qui est inférieure à celle du diamant monocristallin;
- la non maîtrise de l'étape de nucléation BEN sur des surfaces plus larges.

Les avancées futures reposent sur une plus grande connaissance des mécanismes impliqués pendant le BEN. Ceci permettrait d'améliorer la reproductibilité de l'étape de nucléation mais également de mieux comprendre l'origine des défauts structuraux qui affectent les propriétés des films hétéroépitaxiés.

En effet, Ichikawa et al., du groupe de A. Sawabe, comparent dans une publication datant de 2019 les densités de dislocations obtenues dans des films de diamant homoépitaxié réalisés par les méthodes HPHT et CVD avec celles de films de diamant hétéroépitaxié sur iridium [3]. Le graphe 1.36 montre que la qualité cristalline des films de diamant hétéroépitaxié progresse, en particulier par l'utilisation de nouvelles stratégies de synthèse favorisant la croissance latérale (1.4.2). Les meilleurs résultats correspondent à une densité de dislocations voisine de 10⁶/cm². Cette valeur reste toutefois supérieure aux densités mesurées dans des films de diamant homoépitaxié.



FIGURE 1.36 – Densités de dislocations contenues dans des films de diamant homoépitaxié réalisés par les méthodes HPHT et CVD comparées au diamant hétéroépitaxié sur iridium [3]

Cette situation peut s'expliquer par la plus grande maturité du diamant monocristallin dont la synthèse est étudiée depuis les années 1950. Le diamant hétéroépitaxié sur iridium n'est étudié que depuis 1996.

1.4.2 Stratégies mises en œuvre pour améliorer la qualité du diamant hétéroépitaxié

Plusieurs méthodes ont été initiées dans la littérature pour améliorer la qualité cristalline du diamant hétéroépitaxié sur iridium :

- la croissance sur silicium désorienté de quelques degrés (step flow growth);
- la croissance ELO (Epitaxial Lateral Overgrowth).

La croissance *step flow*

En 2004, Gsell et al. proposent d'utiliser des substrats (001) désorientés de quelques degrés dits *off axis* à la place des substrats (001) sans désorientation [106]. Ce type de substrat est représenté en Figure 1.37, schéma proposé par Powel et al [107]. Cette technique est utilisée également pour des substrats de diamant monocristallin *off axis* dans le but d'améliorer sa qualité cristalline [108].



FIGURE 1.37 – Représentation schématique d'un substrat off axis [107]

Cette équipe, qui est la seule au monde à utiliser cette stratégie pour la fabrication du diamant hétéroépitaxié sur iridium, utilise des pseudo-substrats de Ir/YSZ/Si(001) désorientés de 4° selon la direction [100]. L'utilisation de tels substrats permet de réduire la propagation des dislocations dans le film [106]. En effet, celles-ci se propagent préférentiellement selon l'orientation (001). Des images TEM ont alors démontré la réduction de ces dislocations lorsque ces substrats sont utilisés (Figure 1.38) [109].



FIGURE 1.38 – Observation par TEM démontrant la réduction de la densité de dislocations dès les premiers microns d'un film de diamant hétéroépitaxié sur Ir/YSZ/Si désorienté de 4° [109]

Des substrats de diamant monocristallin désorientés de quelques degrés ont également été utilisés par l'équipe de M. Schreck. En 2005, cette équipe publie ses travaux concernant la croissance CVD sur un substrat de diamant monocristallin (001) de qualité Ib désorienté de 4,7° selon la direction [100], mettant alors en évidence la possibilité de minimiser l'apparition de cristallites non épitaxiées [110].
La croissance ELO

La croissance ELO est beaucoup utilisée dans le domaine des matériaux comme par exemple le GaN ou l'InP [111] pour améliorer leur qualité structurale en favorisant la croissance des faces latérales. Aida et al., du groupe de A. Sawabe, utilisent cette technique pour améliorer la qualité cristalline des films de diamant hétéroépitaxié sur Ir/MgO. Ce procédé est basé sur la réalisation de micro-aiguilles de diamant avant de procéder à l'ELO (Figure 1.39) [112]. Cette méthode de croissance permet principalement de réduire la densité de dislocations. Nous détaillerons cette stratégie dans le chapitre IV.



FIGURE 1.39 – Réalisation de micro-aiguilles de diamant hétéroépitaxié sur Ir/MgO avant le procédé ELO [112]

L'amélioration de la qualité cristalline des films de diamant hétéroépitaxié passe par une meilleure compréhension et un meilleur contrôle des étapes nécessaires à sa fabrication. Il s'agit d'obtenir un matériau aux propriétés compatibles avec des applicatifs dans le domaine de l'électronique de puissance essentiellement et également pour la réalisation de détecteurs de rayonnement. C'est dans cette optique que j'ai défini mes objectifs de thèse qui sont :

- Améliorer la qualité et la reproductibilité des dépôts d'iridium sur les pseudosubstrats de SrTiO₃/Si (001) 1.4.3;
- Evaluer le potentiel de l'ellipsométrie spectroscopique pour caractériser la formation des domaines pendant l'étape de nucléation du diamant 1.4.4;
- Mettre au point de nouvelles stratégies pour améliorer la qualité cristalline des films épaissis de diamant hétéroépitaxié 1.4.5;
- Elargir les substrats de diamant hétéroépitaxié à une taille de 10x10 mm² 1.4.6;
- Evaluer la qualité cristalline du diamant hétéroépitaxié épais par la mesure des performances électroniques de diodes Schottky latérales 1.4.7.

1.4.3 Amélioration de la qualité et de la reproductibilité des dépôts d'iridium sur les pseudo-substrats de SrTiO₃/Si (001)

Lors de sa thèse, K. H. Lee a mis au point les conditions de dépôt de films d'iridium sur des pseudo-substrats de SrTiO₃/Si (001). Ces films sont de haute qualité cristalline mais présentent un manque de reproductibilité.

Les points limitant ont été identifiées et des solutions ont été apportées. Ainsi, j'ai optimisé le réacteur HURACAN en développant un système de réflectométrie laser pour suivre le dépôt *in situ*.

Outre ce travail d'optimisation, j'ai proposé une nouvelle méthode de recristallisation de l'iridium assistée par plasma. Le point de fusion de l'iridium étant d'environ 2400°C, la qualité cristalline des films d'iridium réalisés au LCD ne peut donc être améliorée par un recuit conventionnel. Cette méthode innovante permet alors de recristalliser l'iridium à des températures beaucoup plus basses (<900°C). C'est un moyen potentiel d'améliorer la qualité des films d'iridium avant l'étape de nucléation BEN. Ce procédé a donné lieu à un dépôt de brevet en septembre 2019.

1.4.4 L'ellipsométrie spectroscopique : un moyen de caractériser la formation des domaines?

Aujourd'hui, il n'existe aucune technique pour suivre *in situ* la formation des domaines pendant l'étape de nucléation BEN. J'ai évalué les possibilités de l'ellipsométrie spectroscopique pour caractériser les domaines. La première étape a consisté à construire un modèle ellipsométrique simple. Des analyses séquentielles en MEB, AFM (Atomic Force Microscopy) et XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ont été réalisées à chaque étape du processus de fabrication du diamant hétéroépitaxié pour caractériser au mieux les modifications de surface engendrées pendant le BEN et alimenter notre modèle ellipsométrique. Des analyses en ellipsométrie spectroscopique ont ensuite été réalisées avant et après le BEN pour valider l'existence d'une signature propre aux domaines.

1.4.5 Nouvelles stratégies pour améliorer la qualité cristalline des films épaissis de diamant hétéroépitaxié

K. H. Lee a démontré pendant sa thèse qu'il était possible d'améliorer les films de diamant hétéroépitaxié en contrôlant la densité des domaines. La Figure 1.40 montre l'évolution des largeurs à mi-hauteur (FWMH) du pic Raman du diamant et du pic de diffraction (004) du diamant mesurés en DRX en fonction du taux de couverture des domaines. Celui-ci a un effet sur la qualité cristalline des films dans l'intervalle

20% à 50%. Des mesures complémentaires seraient nécessaires pour des taux de couverture plus élevés (50% à 90%).



FIGURE 1.40 – FWHM du pic Raman du premier ordre du diamant (bleu) et du pic de diffraction du diamant (004) mesuré en DRX (rouge) en fonction du taux de couverture des domaines

Pendant ma thèse, j'ai mis au point un procédé de nucléation sélective innovant en vue de réaliser une croissance ELO. En effet, la densité de domaines de nucléation est alors contrôlée. Ce travail a donné lieu à un dépôt de brevet en décembre 2018.

1.4.6 Elargissement des substrats de diamant hétéroépitaxié

L'un des objectifs premiers du domaine de l'hétéroépitaxie du diamant est l'élargissement des surfaces. Cependant, les conditions de la nucléation assistée par polarisation (BEN) changent avec la taille du substrat. Afin de ne pas s'écarter de la fenêtre de nucléation, j'ai réalisé un élargissement progressif pour aboutir à la synthèse de films de diamant hétéroépitaxié sur des pseudo-substrats Ir/SrTiO₃/Si(001) de 10x10 mm².

Une deuxième méthode a été proposée. En effet, j'ai exploré une stratégie pour obtenir des domaines sur des wafers de 2 pouces. Ici, la fenêtre des paramètres expérimentaux pour la formation des domaines est inconnue. Cependant, cette approche permettrait une rapide augmentation dans l'élargissement des substrats de diamant hétéroépitaxié si la fenêtre des paramètres de nucléation était identifiée.

1.4.7 Evaluation de la qualité cristalline du diamant hétéroépitaxié épais par la mesure des performances électroniques de diodes Schottky latérales

Afin d'évaluer les performances électriques de notre matériau et de le comparer au diamant monocristallin, le projet ANR DIAMWAFEL a permis de réaliser des diodes Schottky latérales basées sur ce matériau (Figure 1.41). Les premières diodes ont été réalisées sur un échantillon provenant du projet HIRIS (5x5 mm²). La fabrication de telles diodes permet de suivre l'évolution de la qualité du matériau avec l'élargissement des substrats. Ces résultats seront détaillés dans le chapitre IV.



FIGURE 1.41 – Structure des premières diodes Schottky latérales réalisées pendant le projet DIAMWAFEL

1.5 Conclusion

Ce premier chapitre montre l'intérêt du diamant de haute qualité cristalline pour l'électronique de puissance, en particulier dans le domaine des ultra-hautes puissances et hyperfréquences. A terme, ce matériau pourrait très bien remplacer les tubes électroniques.

Compte tenu de son manque de reproductibilité, son prix élevé et sa taille limitée, le diamant monocristallin connaît un frein dans sa commercialisation. En effet, tout comme le silicium et le carbure de silicium avant lui, ce matériau pourrait connaître un essor dans les applications industrielles à partir du moment où des substrats de 2 pouces seront disponibles. La méthode la plus prometteuse aujourd'hui pour atteindre ces tailles de wafers est **l'hétéroépitaxie du diamant sur iridium**.

Après avoir présenté les différents groupes de recherche impliqués dans l'étude de ce matériau, nous avons établi l'historique de la synthèse du diamant hétéroépitaxié sur iridium au sein du LCD. Cela nous a mené à la présentation du projet ANR DIAMWAFEL avec lequel ma thèse a un lien évident. L'état de l'art du diamant hétéroépitaxié nous a ensuite permis de mettre en évidence plusieurs verrous scientifiques. Ces verrous, qui sont les points de départ de mes travaux de thèse, m'ont permis d'établir une stratégie et des objectifs clairs à atteindre.

Dans le chapitre suivant, nous nous intéresserons à l'étape de dépôt d'iridium sur des pseudo-substrats de $SrTiO_3/Si(001)$, en particulier à l'amélioration de leur reproductibilité et de leur qualité cristalline.

Chapitre 2

Amélioration de la reproductibilité et de la qualité cristalline des films d'iridium épitaxié sur SrTiO₃/Si (001)

Sommaire

2.1	Introduction				
2.2	Amélioration de la reproductibilité des dépôts d'iridium sur des				
	pseudo-substrats de SrTiO ₃ /Si(001)				
	2.2.1	Facteurs limitant la reproductibilité des dépôts d'iridium	50		
	2.2.2	Nouvelle génération du bâti d'épitaxie d'iridium : HURA-			
		CAN 2	65		
	2.2.3	Influence du pseudo-substrat de SrTiO ₃ /Si sur la reproduc-			
		tibilité	67		
	2.2.4	Bilan	69		
2.3	Caractérisation des dépôts d'iridium sur SrTiO ₃ /Si (001) 6				
	2.3.1	Caractérisations morphologiques des films d'iridium	69		
	2.3.2	Caractérisations structurales des films d'iridium	73		
	2.3.3	Mise en place d'un système de réflectométrie laser pour un			
		suivi in situ des dépôts d'iridium	74		
	2.3.4	Bilan	79		
2.4	Amélioration de la qualité cristalline des films d'iridium 8				
	2.4.1	Nouveau procédé de recristallisation de l'iridium assisté			
		par plasma	80		
	2.4.2	Bilan	90		
2.5	Concl	usion	91		

2.1 Introduction

K. H. Lee a introduit lors de sa thèse l'utilisation du pseudo-substrat $SrTiO_3/Si$ (001), fabriqué à l'INL, qui est disponible sur de plus larges surfaces (wafer de 2 pouces) que le $SrTiO_3$ massif. Après une étude de la stabilité thermique des films de $SrTiO_3$, un travail sur l'optimisation des conditions de dépôt a permis l'obtention de films d'iridium de haute qualité (désorientations polaire 0,33° et azimutale 0,09° [105]).

Ici, j'ai effectué un travail sur la reproductibilité et le contrôle des dépôts d'iridium. En effet, il est nécessaire d'obtenir des dépôts d'iridium de qualité cristalline plus reproductible pour l'épitaxie du diamant. De plus, le nombre de substrats disponibles par wafer de SrTiO₃/Si(001) de taille de 2 pouces diminue avec l'élargissement de la surface de diamant hétéroépitaxié. Par exemple, 12 substrats de taille 10x10 mm² seulement sont disponibles par wafer de 2 pouces contre 24 pour des substrats de taille 7x7 mm². Il est donc primordial de s'assurer de la reproductibilité des dépôts d'iridium au vue du nombre de plus en plus limité des pseudo-substrats. Dans ce but que j'ai analysé la reproductibilité des dépôts d'iridium sur des pseudosubstrats de SrTiO₃/Si(001).

2.2 Amélioration de la reproductibilité des dépôts d'iridium sur des pseudo-substrats de SrTiO₃/Si(001)

2.2.1 Facteurs limitant la reproductibilité des dépôts d'iridium

Nous commencerons par lister les étapes nécessaires au dépôt d'iridium afin de pouvoir identifier celles qui limitent la reproductibilité des dépôts.

2.2.1.1 Les étapes nécessaires pour l'obtention de films d'iridium épitaxiés sur des pseudo-substrats de SrTiO₃/Si(001)

Conditions de dépôt des pseudo-substrats de SrTiO₃/Si(001)

Comme expliqué dans le chapitre I, les pseudo-substrats de SriTiO3/Si (001) sont réalisés à l'INL par R. Bachelet et G. Saint-Girons.

Le titanate de strontium présente une structure pérovskite de type ABO₃ de groupe d'espace Pm3m. Le meilleur accord de maille avec le réseau cristallin du silicium est obtenu pour une maille élémentaire de SrTiO₃ tournée de 45° autour de l'axe [001] du Si : $a_{SrTiO_3} = 3,905$ Å et $a_{Si} = 5,431$ Å, $a_{Si}/\sqrt{2} = 3,380$ Å, soit un désaccord de maille de 1,69%. La relation d'épitaxie entre le SrTiO₃ et le Si(001) est représentée en figure 2.1.

2.2. Amélioration de la reproductibilité des dépôts d'iridium sur des pseudo-substrats de SrTiO₃/Si(001)



FIGURE 2.1 – Relation d'épitaxie entre le titanate de strontium et le silicium [113]

Les conditions de croissance par MBE du titanate de strontium sur silicium ont été optimisées par L. Louahadj durant sa thèse. Dans un premier temps, le wafer de silicium est nettoyé par traitement chimique puis exposé à l'ozone (UV-O3) pour éliminer les pollutions carbonées présentes sur la surface de dioxyde de silicium (SiO₂). Cette couche de SiO₂ contient d'autres polluants carbonés qui sont ensuite retirés par immersion dans une solution d'oxyde gravant tamponné (Buffered Oxide Etching, BOE). Avant d'être introduit dans la chambre, le wafer de silicium est exposé une seconde fois au UV-O₃ pour former une couche de SiO₂ empêchant la formation de SiC lors du recuit sous vide [114, 115, 116, 117]. Celle-ci est éliminée par un recuit à 780°C sous ultra-vide pour ensuite former 1/3 de monocouche (MonoLayer, ML) de strontium sur la surface du silicium complétée jusqu'à 1/2 ML à 500°C [115]. Le substrat est alors exposé à l'oxygène à 360°C pendant 1 min à une pression partielle de $6,7x10^{-8}$ mBar. Un co-dépôt de Sr et Ti avec un rapport de flux de 3,15 en excès de Sr permet d'obtenir 10 ML de SrTiO₃ partiellement amorphe. Enfin, un recuit à 420°C pendant 20 min sous UHV permet de cristalliser cette couche. Le procédé de fabrication de ces films est détaillé dans son manuscrit de thèse paru en 2014 [114].

La structure cristalline des films de SrTiO₃ est contrôlée *in situ* pendant la croissance par MBE à l'aide d'un RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction) : la qualité cristalline est alors confirmée par la figure de diffraction constituée de lignes fines avec un fort contraste comme représenté en Figure 2.2.

Chapitre 2. Amélioration de la reproductibilité et de la qualité cristalline des films d'iridium épitaxié sur SrTiO₃/Si (001)



FIGURE 2.2 – Diagrammes RHEED suivant les directions <100> et <110> d'un film de SrTiO₃ d'épaisseur de 35 nm épitaxié sur silicium réalisé à l'INL

Ces films sont également analysés par DRX pour vérifier leur cristallinité. Le diffractogramme nous montre alors les pics de diffraction correspondant à l'orientation (001) des cristaux ainsi qu'une désorientation polaire faible soit 0,3° ici (Figure 2.3).



FIGURE 2.3 – (a) Diffractogramme et (b) désorientation polaire d'un film de SrTiO₃ épitaxié sur silicium, d'une épaisseur de 35 nm (ω -scan autour de la réflexion (002) du SrTiO₃)

La réflectivité des rayons X (X-Ray Reflectivity, XRR), effectuée à l'INL permet de mesurer l'épaisseur de la couche ainsi que la rugosité RMS moyenne sur l'ensemble de l'échantillon (contrairement à l'AFM qui donne des mesures plus locales). Ici, on obtient une épaisseur de 35 nm pour une rugosité RMS de 0,6 nm (Figure 2.4). Ces valeurs sont représentatives des films obtenus.



FIGURE 2.4 – Mesure XRR du film de SrTiO3 épitaxié sur silicium

K. H. Lee a montré qu'il était nécessaire que le film de SrTiO₃ ait une épaisseur minimale proche de 30 nm pour être stable dans les conditions de dépôt de l'iridium. En dessous de cette épaisseur, la dégradation du film de SrTiO₃ conduit à la formation de films d'iridium polycristallins comme le montrent les images par MEB réalisées pour des épaisseurs variables de SrTiO₃ sur silicium (Figure 2.5) [93].



FIGURE 2.5 – Images par MEB de films d'iridium déposés sur des pseudo-substrats de SrTiO₃/Si avec des épaisseurs de 12nm, 24nm, 29nm, 37nm, 40nm pour le SrTiO₃ comparées à un dépôt d'iridium réalisé sur un substrat de SrTiO₃ massif [93]

Des analyses DRX effectuées par l'INL confirment le besoin d'une épaisseur minimale de SrTiO₃ de 30 nm. En effet, le film d'iridium déposé sur un film de SrTiO₃ de 12 nm présente des cristaux orientés (111). En effet, le rapport des pics des cristaux (111) par rapport aux pics des cristaux (002) est de 7,7%. (Figure 2.6).

*Chapitre 2. Amélioration de la reproductibilité et de la qualité cristalline des films d'iridium épitaxié sur SrTiO*₃/*Si* (001)



 $\begin{array}{l} \mbox{FIGURE 2.6-Mesures DRX des films d'iridium déposés sur des pseudo-substrats de SrTiO_3/Si avec des épaisseurs de (a) 12nm, (b) \\ \mbox{ 29nm et (c) 40nm pour le SrTiO_3 [93]} \end{array}$

Un bâti d'épitaxie pour le dépôt d'iridium nommé HURACAN

Le bâti d'épitaxie d'iridium nommé HURACAN fonctionne sous vide secondaire, étant équipé d'une pompe turbomoléculaire (Figure 1.31). Il est composé d'une enceinte en acier inoxydable et d'une platine chauffante couplée à une cellule d'évaporation par faisceau d'électrons. La platine chauffante a été intégrée en 2007 par G. Palissier lors de son contrat d'ingénieur en alternance pour la conception d'un four sous vide. Lors de sa thèse, N. Vaissière mis en place un système d'évaporation sur ce four pour obtenir des films minces d'iridium épitaxiés sur des substrats de SrTiO₃(001) massifs.

Un point clé de cette étape est le contrôle de la température de la surface du substrat. En effet, elle doit être suffisamment élevée pour permettre la diffusion de surface des atomes d'iridium et ainsi favoriser leur réarrangement cristallin sur la surface de SrTiO₃. La platine chauffante, commercialisée par la société Ceramisis, est composée d'un élément de 2 pouces en graphite recouvert par une pièce en céramique (Al₂O₃) (Figure 2.7). Elle peut fonctionner à pression atmosphérique jusqu'à 400°C et sous atmosphère inerte jusque 1500°C. Un thermocouple de type K fonctionnant entre 0°C et 1350°C est utilisé pour mesurer la température de cet élément. Un pyromètre est utilisé pour mesurer la température de la platine. Au LCD, nous utilisons un pyromètre IGA 140 commercialisé par la société Impac. Celui-ci a une

bande spectrale s'étalant de 1,45 à 1,80 μ m et offre une lecture de température allant de 250°C à 1350°C avec une précision de 0,4% de la valeur lue + 1°C [118]. Comptetenu de l'épaisseur très faible du film de SrTiO₃ (entre 30 et 40 nm), nous faisons l'hypothèse que cette couche est quasi transparente : l'émissivité utilisée ici sera donc celle du silicium. Lors de sa thèse, M. Lions a déterminé expérimentalement l'émissivité du silicium pour des températures supérieures à 600°C et a obtenu une valeur de 0,57 [119].



FIGURE 2.7 – (a) Photo de la platine chauffante sans le capot en céramique (b) représentation schématique de l'élément chauffant montrant en particulier la position du thermocouple de type K [120]

La deuxième composante importante de ce bâti est la cellule d'évaporation. Il s'agit d'un évaporateur par faisceau d'électrons M-EV Mini e-beam Evaporator Mantis commercialisé par la société Mantis Deposition Ltd (Figure 2.8). Sa représentation schématique est présentée en Figure 1.30 au Chapitre I. La cible utilisée ici est un barreau d'iridium d'une longueur de 25 mm, d'un diamètre de 2 mm et d'une pureté de 99,9% acheté chez la société GoodFellow. Le principe de fonctionnement de cette cellule est présenté dans le paragraphe 1.3.4.2 du Chapitre I. Au LCD, la tension appliquée au barreau d'iridium est de 2 kV. Un shutter placé entre la source d'évaporation et le pseudo-substrat de SrTiO₃/Si nous permet de contrôler le début et la fin du dépôt.



FIGURE 2.8 – Vue d'ensemble du canon M-EV Mini e-beam Evaporator Mantis

L'équation 2.1 permet de déterminer la vitesse de dépôt de l'iridium en fonction de la distance substrat-barreau :

$$V_{dpt}(m.s^{-1}) = \frac{pA}{\pi d^2 \rho} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}$$
(2.1)

où p est la pression de vapeur (en Pa), A l'aire totale du barreau (en m²), d la distance substrat-barreau (en m), ρ la masse volumique du matériau à déposer (en kg.m⁻³), M la masse atomique du matériau à déposer (en kg.mol⁻¹), R la constante des gaz parfaits (en J.K⁻¹.mol⁻¹) et T la température de fusion du matériau à déposer (en K) [121].

Dans le cas de l'iridium, ces constantes sont :

--- p = 1,47 Pa (à 2716K); --- A = 0,00016 m²; --- ρ = 22562 kg.m⁻³; --- M = 0,192 kg.mol⁻¹; --- R = 8,3 J.K⁻¹.mol⁻¹; --- T = 2719 K.

Dans la configuration de notre bâti d'épitaxie, la distance substrat-barreau est de 4,5 cm, permettant un dépôt sur une surface maximale de un pouce (Figure 2.9). Nous pouvons alors en déduire la vitesse de dépôt qui est estimée à 1,9 nm/min.



FIGURE 2.9 – Vitesse de dépôt de l'iridium en fonction de la distance substrat-barreau d'après l'équation 2.1

L'ensemble du système est piloté par un programme LabVIEW (Figure 2.10) qui permet de contrôler les différents paramètres du procédé (température, courant de filament de la cellule d'évaporation, lecture de pression,...). Il enregistre chacun des paramètres toutes les secondes dans un fichier Excel.

2.2. Amélioration de la reproductibilité des dépôts d'iridium sur des pseudo-substrats de SrTiO₃/Si(001)



FIGURE 2.10 – Interface du programme LabVIEW pilotant le système HURACAN

Découpe des pseudo-substrats de SrTiO₃/Si(001)

Avant de réaliser les dépôts d'iridium, une étape de découpe des pseudo-substrats est nécessaire. K. H. Lee a optimisé durant sa thèse la découpe laser permettant une découpe précise des échantillons sans contamination de la surface. Un laser Brillant B de classe 4 commercialisé par la société Quantel est utilisé. C'est un laser au grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme (Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet, Nd :YAG) délivrant des impulsions de 5 ns à la longueur d'onde fondamentale λ de 1064 nm.

L'échantillon est placé sur une table X-Y rotative sur laquelle le faisceau laser arrive verticalement. Les déplacements de la table X-Y sont pilotés par un programme développé sous LabVIEW. La Figure 2.11 présente le schéma du système de découpe des substrats.



FIGURE 2.11 – Schéma du système de découpe des pseudo-substrats utilisé au LCD [105]

Une pré-découpe de l'échantillon est utilisée en face arrière pour ne pas contaminer la surface. Au début de ma thèse, le laser balayait huit fois la ligne de découpe à une vitesse de 30 μ m/s. En effet, la pré-découpe élimine environ 360 μ m sur une épaisseur totale du pseudo-substrat de 500 μ m. L'échantillon est ensuite clivé (Figure 2.12). Durant ma thèse, le temps de découpe a été diminué par deux en intégrant de nouveaux miroirs permettant un réalignement précis du faisceau. La découpe de 12 échantillons de taille 10x10 mm² nécessite aujourd'hui 11h au lieu de 22h au début de ma thèse. Cette méthode de pré-découpe nous permet d'obtenir des pseudo-substrats avec une précision sur leur taille de \pm 200 μ m.



FIGURE 2.12 – Image MEB transverse d'une prédécoupe réalisée au LCD sur un échantillon de silicium épais de 500 $\mu{\rm m}$

Conditions d'épitaxie d'iridium sur les pseudo-substrats SrTiO₃/Si(001)

Le procédé de dépôt d'iridium sur SrTiO₃ est ensuite réalisé en deux étapes : le dégazage de l'échantillon, puis la phase de dépôt. Dans un premier temps, la platine chauffante est portée à 500°C sous une pression comprise entre 1×10^{-6} et 5×10^{-6} mBar pendant quatre heures. Le filament de l'évaporateur est également dégazé durant cette étape (porté à un courant de 2,5 A pendant cinq minutes). Le dépôt est réalisé à 700°C sous une pression comprise entre 6×10^{-7} et 1×10^{-6} mBar pendant trois ou quatre heures. Ces conditions de dépôt sont celles qui, précédemment, ont permis à K. H. Lee d'obtenir des films d'iridium de très bonne qualité sur SrTiO₃/Si (001) comme le démontrent les analyses DRX réalisées par R. Bachelet en Figure 2.13.

2.2. Amélioration de la reproductibilité des dépôts d'iridium sur des pseudo-substrats de SrTiO₃/Si(001)



FIGURE 2.13 – Désorientations (a) polaire et (b) azimutale d'un film d'iridium déposé sur SrTiO₃/Si (001) [93]

Expérimentalement, nous avons remarqué un manque de reproductibilité dans les épaisseurs des films d'iridium déposé ainsi que sur l'homogénéité des pseudosubstrats de SrTiO₃/Si(001). La pré-découpe ayant été optimisée par K. H. Lee, nous focaliserons l'analyse des points limitant la reproductibilité des dépôts sur l'homogénéité des wafers de SrTiO₃/Si(001) et le procédé de dépôt des films d'iridium.

2.2.1.2 Analyse de la reproductibilité des dépôts

Le nombre de wafers SrTiO₃/Si(001) est limité. Il est donc essentiel de s'assurer de la reproductibilité des dépôts d'iridium. Nous définissons cette reproductibilité selon trois critères :

- la morphologie de surface. Le film doit être couvrant et présenter des stries suivant les directions <110> correspondant aux zones de jonction des îlots d'iridium pendant le dépôt. Ces stries sont caractéristiques des films d'iridium orientés (001). Nous choisirons comme critère de rugosité RMS une valeur inférieure à 5 nm sur une zone analysée de 20x20 μm²;
- l'épaisseur des films d'iridium. D'après les travaux précédents, une épaisseur minimale d'iridium de 80 nm est nécessaire pour réaliser l'étape de nucléation du diamant hétéroépitaxié. Nous prendrons comme limite supérieure une épaisseur de 200 nm. En effet, un film plus épais n'est pas nécessaire et le risque de délamination augmente avec l'épaisseur.
- la qualité cristalline du film d'iridium. Nous choisissons comme critères ici une orientation majoritairement (001) et une désorientation azimutale (*twist*) inférieure à 2° pour correspondre à l'état de l'art.

Nous avons tout d'abord analysé quatre dépôts d'iridium afin de qualifier la reproductibilité de ces dépôts au début de ma thèse. A chaque fois, un dépôt d'iridium est réalisé sur plusieurs pseudo-substrats (entre 2 et 4 par dépôt) placés dans la chambre. Au total, 13 films d'iridium ont été réalisés en début de thèse.

La morphologie de surface

Nous présenterons ici un seul échantillon pour chacun des quatre dépôts, celui-ci étant représentatif des films obtenus sur les autres échantillons. Les dépôts effectués en début de thèse (1, 2, 3 et 4) présentent des morphologies très différentes comme le montrent les images MEB en Figure 2.14. Ici, la transformée de Fourier (FFT) des images MEB nous indique non seulement la distribution des fréquences mais aussi la présence de motifs orientés selon certaines directions cristallographiques (représentées par des lignes). Les FFT des images MEB des dépôts 2 et 3 nous indiquent une rugosité suivant les directions <110>. Cette rugosité correspond au MEB à des *stries* caractéristiques des films d'iridium orienté (001). Cependant, ces films ne sont pas totalement couvrant. A l'inverse, la FFT des images MEB des dépôts 1 et 4 nous indiquent des motifs dans toutes les directions, ce qui suggère un caractère polycristallin des films.



FIGURE 2.14 – Images par MEB des dépôts 1, 2, 3 et 4 discutés ici (première colonne) et leurs FFT (deuxième colonne)

Afin de réaliser une statistique sur la qualité morphologique des dépôts, nous avons classé les films d'iridium en trois catégories :

- la catégorie A regroupe les dépôts inutilisables car les films ne présentent pas d'épitaxie;
- la catégorie B pour les films d'iridium épitaxiés mais non recouvrant;
- la catégorie C regroupe les films recouvrant présentant des *stries* dans les directions <110>

Des images MEB représentant ces trois catégories de qualité morphologique sont présentées en Figure 2.15.





Sur les 13 films d'iridium réalisés pendant ces quatre dépôts, six sont de catégorie B et sept sont de catégorie A : seulement 45% des échantillons étaient donc exploitables pour l'hétéroépitaxie du diamant. Étant donné qu'aucun film d'iridium ne présente ici une morphologie de catégorie C, ces échantillons n'ont pas été analysés par AFM pour mesurer la rugosité et par DRX pour sonder la qualité cristalline.

L'épaisseur des films d'iridium

L'épaisseur moyenne des films d'iridium déposés est mesurée à l'aide d'une micro-balance après avoir effectué le dépôt. Le Tableau 2.1 recense l'épaisseur des films des dépôts du paragraphe précédent.

Dépôt	Epaisseur Ir (nm)	Temps de dépôts (min)
1	165 ± 4	240
2	216 ± 4	240
3	56 ± 4	210
4	14 ± 4	240

TABLEAU 2.1 – Epaisseurs des films d'iridium déposés en début de thèse

Les épaisseurs mesurées ici vont de 14 nm à 216 nm. Le critère de reproductibilité sur l'épaisseur des films d'iridium déposés défini précédemment n'est ici pas respecté.

Dans cette partie, nous avons montré que la morphologie de surface et l'épaisseur des films d'iridium déposés manquaient de reproductibilité. Les morphologies obtenues ne nous ont d'ailleurs pas permis d'analyser la rugosité et la qualité cristalline. Il s'agit donc maintenant d'analyser les causes potentielles de ce manque de reproductibilité.

2.2.1.3 Causes de la non reproductibilité des dépôts

Plusieurs paramètres conditionnent le dépôt des films d'iridium : la température du substrat, la vitesse de dépôt et la pression dans l'enceinte. La température est contrôlée par la puissance fournie à l'élément chauffant. Le pyromètre utilisé pendant le dépôt nous permet de mesurer la température de la surface du substrat. Aucune amélioration n'est donc nécessaire.

Nous avons remarqué une pression dans l'enceinte supérieure à celle utilisée par K. H. Lee qui était comprise entre 6×10^{-7} et 1×10^{-6} mBar (cf. paragraphe 2.2.1.1) malgré le protocole appliqué (étape de dégazage avant le dépôt). Le Tableau 2.2 recense les pressions obtenues pendant les quatre dépôts discutés précédemment.

2.2. Amélioration de la reproductibilité des dépôts d'iridium sur des pseudo-substrats de SrTiO₃/Si(001)

Dépôt	1	2	3	4
Pression (mBar)	$1,1x10^{-6}$	1,6x10 ⁻⁶	$2x10^{-6}$	1×10^{-6}

TABLEAU 2.2 – Pressions de travail mesurées lors de différents dépôts d'iridium réalisés en début de thèse

Cette augmentation de pression peut être expliquée par deux raisons :

- la chambre mono-paroi. L'enceinte est refroidie pendant le dépôt par un tuyau d'eau en contact avec la paroi externe. Il en résulte alors un refroidissement inhomogène des parois internes et donc un dégazage de ces parois.
- la remise à la pression atmosphérique. Lors de la phase d'ouverture, la chambre du bâti est remise à la pression atmosphérique avec l'air ambiant. Ceci induit une variation liée au taux d'humidité de l'air qui influe sur la qualité du vide atteint. Notons également que lors de cette phase, des poussières peuvent être introduites dans la chambre. Cette contamination de la chambre par des poussières peut alors impliquer une contamination de la surface de l'échantillon comme le montre la Figure 2.16, entraînant alors la formation de défauts structuraux dans le film d'iridium.



FIGURE 2.16 – Image par MEB d'un pseudo-substrat de Ir/SrTiO₃/Si (001) montrant la contamination en poussière de la surface

L'augmentation de la pression dans l'enceinte et la possible contamination en poussières peuvent expliquer la non reproductibilité de la morphologie de surface et de la qualité cristalline des dépôts d'iridium. En revanche, ils ne peuvent rendre compte des variations d'épaisseur observées.

La variation en épaisseur peut-être expliquée par le système de suivi *in situ* basé sur la mesure du courant ionique. En effet, pendant sa thèse, N. Vaissière utilisait un système de suivi *in situ* basé sur la mesure du courant ionique (cf. figure 1.30) et donc corrélée au flux d'iridium pour contrôler l'épaisseur. Afin d'obtenir une vitesse de dépôt d'environ 2 nm/min, il ajustait alors manuellement le courant du filament. Dans notre configuration, une vitesse de dépôt de 2 nm/min correspond à un courant ionique de 100 ± 20 nA, soit une incertitude de 20% (Figure 2.17) [13]. Le barreau d'iridium se consomme rapidement, un changement est nécessaire tous les 6 dépôts d'une durée de trois à quatre heures chacun. La distance filament-tige augmente au fur et à mesure des dépôts, entraînant alors un flux d'iridium plus faible.



FIGURE 2.17 – Suivi du courant ionique correspondant au flux d'iridium au cours du temps lors de la phase de dépôt [13]

De plus, le dépôt d'iridium qui se produit sur l'électrode polarisée utilisée pour la mesure du courant ionique crée un court-circuit et empêche donc la lecture du flux d'iridium. Un sablage est alors nécessaire pour retirer cette couche d'iridium lorsqu'une nouvelle tige est montée. Ce système permet donc de mesurer le flux pour un dépôt d'iridium sur six. De cette manière, il est donc impossible de contrôler le flux d'iridium et donc la vitesse de dépôt à chaque dépôt.

La valeur du flux d'iridium a une influence sur la qualité cristalline des films déposés. En effet, le flux d'atomes d'iridium atteignant la surface du substrat de SrTiO₃ ne doit pas être trop élevé afin de favoriser l'arrangement cristallin des atomes [122, 123, 124]. Un flux d'iridium trop rapide mène à une épitaxie de moindre qualité avec des traces d'orientation (111) voire à un film texturé (111) comme en atteste l'analyse DRX de la Figure 2.18. Ce dépôt a été effectué avec une vitesse de 2,9 nm/min.



FIGURE 2.18 – (a) Analyse en DRX et (b) Observation par MEB d'un film d'iridium déposé trop rapidement (2,9 nm/min)

Les causes de la non reproductibilité des dépôts ont été identifiées :

- la remise à la pression atmosphérique avec l'air ambiant et le refroidissement inhomogène des parois internes de la chambre ont entraîné une hausse de la pression de l'enceinte;
- le système de suivi *in situ* du courant ionique n'est utilisable que pour 1 dépôt sur 6.

A la suite de cette analyse, j'ai donc modifié le bâti d'épitaxie HURACAN.

2.2.2 Nouvelle génération du bâti d'épitaxie d'iridium : HURACAN 2

Une nouvelle chambre a été conçue par la société eXcent à la fin de la thèse de K. H. Lee., présentant alors plusieurs améliorations (Figure 2.19) :

- une double-paroi séparée de 5 mm avec une circulation d'eau permettant un refroidissement homogène de la chambre;
- deux piquages à 45° permettant l'ajout de hublots en CF40 facilitant l'installation d'instruments de mesure pour la caractérisation *in situ* du dépôt;
- l'augmentation du diamètre intérieur de la bride connectant l'évaporateur afin de permettre dans le futur l'installation d'un évaporateur à plusieurs cellules afin de déposer l'iridium sur des surfaces supérieures à un pouce.

Chapitre 2. Amélioration de la reproductibilité et de la qualité cristalline des films d'iridium épitaxié sur SrTiO₃/Si (001)



FIGURE 2.19 – (a) Vue isométrique et (b) Schéma montrant les angles des piquages par rapport à la surface des échantillons de la nouvelle chambre HURACAN 2

Après l'installation de cette nouvelle chambre, nous avons relié celle-ci à une ligne d'azote pur et sec. Par mesure de sécurité, une bride KF séparée de la chambre par une vanne tiroir a également été ajoutée pour éviter la surpression de l'enceinte lors de la remise à la pression atmosphérique. HURACAN 2 est né (Figure 2.20).



FIGURE 2.20 – Deuxième version du bâti d'épitaxie d'iridium : HU-RACAN 2

Avec la chambre mono-paroi, la température de la paroi externe atteignait localement les 70°C lors des dépôts. Une image thermique a été réalisée durant un dépôt effectué avec la nouvelle chambre double-paroi, démontrant un refroidissement homogène (Figure 2.21). En effet, la température de la paroi externe est ici inférieure à 40°C.



FIGURE 2.21 – Image thermique de la paroi externe de HURACAN 2 lors d'un dépôt

Afin de pouvoir utiliser le système de suivi *in situ* du flux d'iridium pour chaque dépôt, nous avons décidé dans un premier temps de sabler l'électrode polarisée avant chaque dépôt. En effet, cette étape dure une vingtaine de minutes, ce qui est peu en comparaison de la durée totale du procédé de dépôt d'iridium.

2.2.3 Influence du pseudo-substrat de SrTiO₃/Si sur la reproductibilité

Au cours de ma thèse, les dépôts d'iridium réalisés sur des pseudo-substrats $SrTiO_3/Si$ prélevés en périphérie des wafers ont conduit à des films d'iridium non épitaxiés comme le montre l'image MEB en Figure 2.22.



FIGURE 2.22 – Dépôt d'iridium effectué sur un pseudo-substrat de $SrTiO_3/Si$ prélevé en périphérie de wafer

L'INL utilise des cellules d'effusion de Knudsen pour l'évaporation du Sr et du Ti [125, 126], celles-ci procurant un flux très stable. Cependant, le titane est un métal réfractaire très réactif, ses propriétés rendent donc difficile l'utilisation de cellules d'effusion. Le creuset initialement utilisé pour le titane était composé de tantale. Cependant, des réactions chimiques ont eu lieu entre le Ti et le Ta, provoquant la dégradation du creuset. La cellule a donc été remplacée par une cellule en titane limitée en température (T<1450°C) menant à des flux plus faibles et instables. Ceci conduit à une inhomogénéité spatiale des croissances sur des substrats deux pouces. Un repérage des zones exploitables pour le dépôt d'iridium a alors été mené : seule une zone d'un pouce de diamètre située au centre du wafer est utilisable. En effet, les zones situées en périphérie présentent à leur surface des billes de SrO ou des cristallites isolées (Figure 2.23). Les analyses en RHEED et en XRR faites à l'INL étant réalisées au centre de ces wafers, celles-ci n'avaient pas mis en évidence ce problème d'inhomogénéité.



FIGURE 2.23 – Image par MEB du pseudo-substrat de SrTiO₃/Si prélevé en périphérie du wafer de deux pouces sur lequel a été déposé le film d'iridium présenté en Figure 2.22

En 2018, l'INL s'est équipée d'une cellule en titane pouvant supporter de plus hautes températures avec un creuset conique en tungstène. Ce système donne un flux plus fort et plus stable pour obtenir une homogénéité sur des surfaces supérieures à deux pouces de manière reproductible. Actuellement, une calibration de la cellule est réalisée. Les premières croissances montrent une très bonne qualité des films de SrTiO₃/Si, comme le démontrent les analyses en DRX et XRR présentées en Figure 2.24.



FIGURE 2.24 – (a) Mesure XRR et (b) Désorientation polaire d'un film $SrTiO_3/Si$ réalisé avec la nouvelle cellule d'évaporation de titane

2.2.4 Bilan

Cette partie nous a permis d'identifier les causes limitant la reproductibilité et dans certains cas la qualité des dépôts d'iridium. Il s'agit maintenant de vérifier l'efficacité des stratégies mises en œuvre. Pour cela, des analyses structurales et morphologiques ont été réalisées par MEB, AFM et DRX sur des dépôts d'iridium effectués dans HURACAN 2.

2.3 Caractérisation des dépôts d'iridium sur SrTiO₃/Si (001)

2.3.1 Caractérisations morphologiques des films d'iridium

Analyses MEB

Afin de vérifier la reproductibilité suffisante de nos dépôts, nous avons analysé la morphologie de surface de nos films d'iridium par MEB. Pour cela, nous avons découpé des échantillons dans la zone centrale d'un wafer de $SrTiO_3/Si(001)$ pour s'affranchir de la moins bonne qualité des films situés en bord de wafer. L'épaisseur du film de $SrTiO_3$ est de 33 nm. Cette découpe nous a permis d'obtenir quatre échantillons de taille $10x10mm^2$ et huit échantillons de taille $7x7mm^2$. La position de ces échantillons sur le wafer de départ est présentée en Figure 2.25. Six sessions de dépôt ont été réalisées. Les numéros inscrits sur la Figure 2.25 correspondent aux dépôts réalisés dans l'ordre chronologique.



 $\label{eq:FIGURE2.25-Positions} fis pseudo-substrats de SrTiO_3/Si sur le wafer de départ$

Les dépôts ont été réalisés dans les conditions optimisées par K. H. Lee (cf. 2.2.1.1). Le Tableau 2.3 présente les valeurs de pression, de température et les épaisseurs des films d'iridium obtenus.

Dépôt	Pression (mBar)	Température (°C)	Epaisseur Ir (nm)
5	$2,6x10^{-7}$	690 ± 4	126 ± 4
6	2,9x10 ⁻⁷	687 ± 4	123 ± 4
7	2,3x10 ⁻⁷	693 ± 4	149 ± 4
8	$3,2x10^{-7}$	675 ± 4	122 ± 4
9	8,0x10 ⁻⁸	683 ± 4	68 ± 4
10	9,8x10 ⁻⁸	691 ± 4	108 ± 4

TABLEAU 2.3 - Conditions des dépôts d'iridium (sessions 5 à 10)

Nous pouvons tout d'abord remarquer que la pression est toujours inférieure ou égale à 3,2x10⁻⁷ mBar pendant la phase de dépôt. Cela démontre l'efficacité du refroidissement homogène des parois internes de la chambre ainsi que la remise à pression atmosphérique à l'azote pur limitant les contaminations. Les épaisseurs des films déposés respectent le critère que nous nous sommes imposés, comprises entre 80 et 200 nm (cf. paragraphe 2.2.1.2). Seul le dépôt 9 présente une épaisseur plus faible de 68 nm. Cette différence s'explique car la tige d'iridium utilisée est arrivée en fin de vie lors du dépôt.

Des images MEB ont été réalisées pour les 6 dépôts. Celles-ci montrent une morphologie correspondant au critère imposé (catégorie C) : les films sont totalement coalescés et des *stries* caractéristiques sont observables dans les directions <110> (Figure 2.26).



FIGURE 2.26 – Images par MEB des films d'iridium obtenus pendant les sessions de dépôts 5, 6, 7, 8, 9 et 10

Suite aux modifications réalisées, les dépôts effectués dans HURACAN 2 montrent une statistique bien différente. Sur les 12 échantillons analysés (dépôts 5 à 10), deux seulement sont de catégorie B pour dix dépôts de catégorie C. Le taux de succès des dépôts de films d'iridium est alors passé de 45% à 100% aujourd'hui, démontrant ainsi la reproductibilité de la morphologie de surface des films obtenus.

Analyses AFM

Afin de valider le critère de rugosité des films d'iridium, nous avons effectué des analyses AFM sur plusieurs échantillons. Nous avons choisi ici de présenter trois mesures de trois dépôts d'iridium qui ont été réalisés à quelques mois d'intervalle sur des pseudo-substrats $SrTiO_3/Si$ provenant de trois wafers différents :

- le dépôt 11 réalisé le 26/06/2017;
- le dépôt 12 réalisé le 01/02/2018;
- le dépôt 13 réalisé le 03/01/2019.

Les images MEB de ces trois dépôts sont présentées en Figure 2.27. Nous pouvons ainsi remarquer la morphologie de catégorie C de ces trois dépôts.



FIGURE 2.27 – Images par MEB des films d'iridium des dépôts 11, 12 et 13

Les rugosités RMS ont été mesurées par AFM sur des zones larges de 20x20 μm^2 situées au centre des échantillons :

- 1,1nm pour le dépôt 11;
- 0,6nm pour le dépôt 12;
- 0,7nm pour le dépôt 13.

Le critère de rugosité RMS est donc validé. Celle-ci ne fluctue pas malgré les mois séparant ces différents dépôts, montrant ainsi la grande reproductibilité des rugosités obtenues. Les images AFM en 3D sont présentées à la Figure 2.28.



FIGURE 2.28 – Images AFM des films d'iridium des dépôts 11, 12 et 13 prises sur des zones de 20x20 μ m²

Dans cette partie, la morphologie de surface des dépôts d'iridium a été sondée par MEB et AFM. Par la suite, des analyses en DRX ont été réalisées par l'INL afin de mesurer la qualité cristalline de ces films.

2.3.2 Caractérisations structurales des films d'iridium

Comme les analyses AFM, les analyses DRX ne sont pas systématiquement effectuées sur les dépôts d'iridium réalisés. En effet, lorsque les films d'iridium présentent une morphologie de surface de catégorie C, ils nous permettent d'effectuer le procédé de nucléation du diamant en épitaxie. Nous présenterons donc deux analyses en DRX réalisées sur des dépôts effectués à quelques mois d'intervalle :

- le dépôt 11 du 26/06/2017 dont la morphologie de surface (Figure 2.27) et l'analyse AFM (Figure 2.28) ont été présentées dans la partie précédente;
- le dépôt 14 réalisé le 02/03/2018.

Des observations par MEB du dépôt 14 ont été réalisées afin de vérifier la qualité morphologique. D'après ces observations, ce dépôt correspond également à la catégorie C (Figure 2.29).



FIGURE 2.29 - Image MEB du film d'iridium du dépôts 14

Les deux dépôts d'iridium présentent une orientation majoritaire (001) avec de faibles traces d'orientation (111) (proche de 0% pour le dépôt 11 et environ 0,5% pour le dépôt 14). La mosaïcité mesurée ici est de 0,52° pour le dépôt 11 et de 0,55° pour le dépôt 14, respectant ainsi les critères de qualité cristalline que nous nous sommes

imposés (Figure 2.30).



FIGURE 2.30 – (a) Diffractogramme et (b) désorientation polaire des films d'iridium obtenus pour les dépôts 11 et 14

Les dépôts d'iridium réalisés par le groupe de M. Schreck présentent des désorientations inférieures à celle du film de YSZ déposé sur silicium. Les désorientations polaires et azimutales sont de 1,7° pour le film de YSZ et de 0,2° et 0,11° pour le film d'iridium, respectivement [90, 127]. Dans notre cas, nous ne retrouvons pas ce phénomène puisque la mosaïcité du film de SrTiO₃ est déjà très faible (0,3°).

2.3.3 Mise en place d'un système de réflectométrie laser pour un suivi in situ des dépôts d'iridium

Les épaisseurs de films obtenus ici répondent au critère imposé (cf. 2.2.1.2). Cependant, ils présentent des variations avec des valeurs comprises entre (108 ± 4) nm et (149 ± 4) nm, soit pratiquement 40% de variation. Nous nous sommes alors demandé s'il était possible de diminuer cette dispersion.

L'utilisation d'une balance à quartz a été envisagée pour suivre *in situ* la variation d'épaisseur d'iridium déposée lors d'un dépôt. Cependant, l'espace disponible dans la chambre et la sensibilité d'un tel système aux températures utilisées ne nous ont pas permis de retenir cette méthode. Nous nous sommes tournés vers la réflectométrie laser. En effet, cette technique a déjà été utilisée pour la mesure *in situ* de la variation de l'épaisseur de films de diamant dans un autre bâti au laboratoire. Le matériau déposé doit être transparent et être déposé sur un substrat réfléchissant, d'indice optique différent [128]. Or, l'iridium devient totalement absorbant dès qu'il atteint une épaisseur de 50 nm d'après la simulation que j'ai réalisée à l'aide d'un ellipsomètre spectroscopique avec un angle d'incidence de 45° et une longueur d'onde de 687nm (Figure 2.31). Afin de réaliser cette simulation, nous avons utilisé un modèle ellipsométrique simple représentant notre multicouche Ir/SrTiO₃/Si (Figure 2.31). Le coefficient de réflexion de l'ensemble Ir/SrTiO₃/Si a été mesuré en fonction de l'épaisseur d'iridium. L'épaisseur de la couche de SrTiO₃ de 40 nm correspond à la moyenne des valeurs mesurées à l'INL par XRR.



FIGURE 2.31 – (a) Modèle ellipsométrique simple représentant la multicouche $Ir/SrTiO_3/Si$ et (b) Simulation ellipsométrique de la variation du coefficient de réflexion de l'ensemble $Ir/SrTiO_3/Si$ en fonction de l'épaisseur de l'iridium

La mise en place d'un tel système permettrait donc de mesurer et de suivre la vitesse de dépôt jusqu'à une épaisseur de 50 nm pour les films d'iridium. Le système de réflectométrie laser que nous avons installé sur HURACAN 2 est composé d'un laser rouge de longueur d'onde $\lambda = 687$ nm et de puissance 1 mW, un hacheur optique relié à un contrôleur en fréquence (réglé à 17 Hz) ainsi qu'une photodiode connectée à un détecteur synchrone (*lock-in*). Cette configuration permet ici de filtrer le bruit optique ambiant (essentiellement composé de la lumière ambiante de la salle et du rayonnement des éléments chauffants à l'intérieur de la chambre). Ce système permet de mesurer un signal laser avec un rapport signal sur bruit d'environ 10^4 . J'ai conçu un programme labVIEW afin de visualiser et d'enregistrer toutes les secondes la valeur de l'intensité du signal laser mesurée par la photodiode. Ces données sont enregistrées dans un tableau Excel. Une représentation schématique du dispositif est présentée en Figure 2.32.



FIGURE 2.32 – Représentation schématique du système de réflectométrie laser installé sur HURACAN 2

Le graphe de la Figure 2.33 présente le résultat obtenu pendant un dépôt effectué à 680°C pendant 1h30. La vitesse de dépôt estimée à partir de l'épaisseur totale mesurée en sortie de réacteur à l'aide de la micro-balance est de 1,98 nm/min. Nous faisons l'hypothèse que la vitesse de dépôt reste constante au cours du dépôt pour tracer la valeur de l'intensité du signal laser mesurée par la photodiode en fonction de l'épaisseur de l'iridium déposé. Cette valeur est normalisée à la valeur du plateau atteint à partir de 50 nm d'iridium déposé. Nous avons également tracé la courbe du coefficient de réflexion du système Ir/SrTiO₃/Si présentée en graphe 2.31 mais cette fois-ci normalisée par rapport au plateau atteint par le coefficient de réflexion à partir d'une épaisseur d'iridium de 50 nm, soit 0,75 (points en orange).

Nous notons que la courbe mesurée suit la tendance de la simulation normalisée. Ces résultats expérimentaux montrent également que l'iridium devient totalement absorbant après une épaisseur déposée de 50 nm comme l'a montré la simulation. La petite différence entre les deux courbes peut s'expliquer par la température. En effet, la simulation a été réalisée pour des coefficients de réflexion à température ambiante alors que l'acquisition des données par réflectométrie laser a été réalisée à 680°C. Or, la réflectivité d'un matériau dépend fortement de la température.



FIGURE 2.33 – Evolution de l'intensité du signal laser mesurée par la photodiode pendant un dépôt en fonction de l'épaisseur d'iridium déposé

En conclusion, ce système de réflectométrie laser nous permet donc de suivre le dépôt d'iridium jusqu'à une épaisseur de 50 nm. Une nouvelle question se pose alors ici : existe-t-il un moyen de suivre l'évolution de l'épaisseur du film déposé au delà de cette valeur? Pourrions-nous tirer parti de l'interaction entre le laser et le cône d'évaporation de l'iridium en supposant qu'une partie de l'intensité laser soit absorbée par le flux de vapeur métallique? Dans ce cas, nous pourrions alors extraire des informations liées au flux d'iridium en nous affranchissant des propriétés optiques du matériau déposé et du pseudo-substrat.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons utilisé un film d'iridium épais (environ 200 nm) déposé sur SrTiO₃/Si(001) afin d'éviter les variations du signal dues à l'évolution de l'épaisseur. Une acquisition de données par réflectométrie laser a ensuite été réalisée à température ambiante, avec la haute tension de la cellule d'évaporation éteinte donc sans cône d'évaporation d'iridium, en laissant le shutter ouvert (configuration A sur la Figure 2.34). Lorsque l'on applique la haute tension, le cône d'évaporation se forme. On observe alors une chute du signal réfléchi (Figure 2.35). Le rapport variation du signal laser sur le bruit du signal est proche de 20. En supposant une vitesse de dépôt de 2 nm/min, on peut déduire une sensibilité de la vitesse de dépôt de 0,1 nm/min, ce qui démontre la grande sensibilité de ce système.



FIGURE 2.34 – Représentation schématique des configurations A et B



FIGURE 2.35 – Evolution de l'intensité du signal collecté par réflectométrie laser en fonction du temps dans la configuration A

On pourrait conclure hâtivement qu'il y a une absorption du laser par le flux d'iridium mais plusieurs phénomènes interviennent ici : le cône d'évaporation d'iridium mais également les rayons infrarouges (IR) émis par le filament de tungstène chauffé venant frapper la surface de l'échantillon. Si la température de la surface de l'échantillon est modifiée, la réflectivité de la surface est également affectée. Afin de décorréler ces deux phénomènes, nous avons alors reproduit cette expérience avec le filament chauffé, la haute tension éteinte et le shutter ouvert (configuration B sur la Figure 2.34). Lorsque l'on ferme le shutter et que l'on masque donc les rayons IR au substrat, aucun changement de signal n'est observé sur la photodiode (Figure 2.36). Nous pouvons donc conclure ici que notre système de réflectométrie laser n'est pas sensible à l'évolution de la température de surface de l'échantillon due au flux IR mais sensible au cône d'évaporation d'iridium.



HAUTE TENSION OFF

FIGURE 2.36 – Evolution de l'intensité du signal collecté par réflectométrie laser en fonction du temps dans la configuration B

Dans le futur, une nouvelle chambre pourrait avantageusement être réalisée avec deux piquages placés à 180° pour installer un système d'absorption laser traversant uniquement le cône d'évaporation (Figure 2.37) et s'affranchir de la réflexion du substrat. Étant sensible uniquement au flux d'iridium, il serait possible de contrôler l'évolution de l'épaisseur déposée pour des valeurs supérieures à 50 nm.



FIGURE 2.37 – Représentation schématique du futur système de réflectométrie laser sur HURACAN

2.3.4 Bilan

Les analyses en MEB, AFM et DRX ont montré une morphologie de surface et une qualité cristalline des films d'iridium répondant aux critères imposés en début de chapitre. Une grande amélioration de la reproductibilité des dépôts a également été démontrée sur 12 échantillons, concernant la morphologie de surface et l'épaisseur, sur 3 échantillons pour la rugosité RMS et sur 2 échantillons pour la qualité cristalline. Une nouvelle méthode de suivi *in situ* de l'épaisseur d'iridium déposé
par réflectométrie laser a également été mise en place et évaluée. Nous avons démontré que ce système est sensible au cône d'évaporation d'iridium. Il permettrait donc de contrôler l'évolution de l'épaisseur des films d'iridium déposés au delà de 50 nm en mesurant les pertes dues à l'absorption du laser par le flux d'iridium.

La reproductibilité des dépôts d'iridium a été améliorée. A partir du moment ou la reproductibilité des dépôts est contrôlée, la prochaine question qui se pose est de savoir si la qualité cristalline des films d'iridium peut être améliorée.

2.4 Amélioration de la qualité cristalline des films d'iridium

2.4.1 Nouveau procédé de recristallisation de l'iridium assisté par plasma

La méthode conventionnelle pour améliorer la qualité cristalline de nombreux matériaux est le recuit [114, 121, 122]. Cependant, l'iridium est un métal réfractaire qui possède une température de fusion élevée. Il est généralement admis pour l'iridium que sa température de première recristallisation, qui correspond à l'étape de nucléation de nouveaux cristallites, est de $0,48 \times T_{fusion}$. Ceci correspond à une température de première recristallisation de 1174°C [129]. Or, K. H. Lee a montré durant sa thèse que les pseudo-substrats de SrTiO₃/Si(001) présentaient des dégradations pour des recuits sous vide à partir d'une température de 800°C [105]. Une telle méthode de recristallisation n'est donc ici pas adaptée.

Lors du procédé de nucléation du diamant hétéroépitaxié sur iridium (BEN), de nouvelles structures apparaissent à la surface induisant une rugosification (Figure 2.38). La température ne dépasse pas 850°C lors du procédé d'après nos mesures de pyrométrie optique. La formation de ces structures serait plutôt liée au bombardement ionique de la surface d'iridium plutôt qu'à un effet de la température seule.



FIGURE 2.38 – Observations de sillons et de billes d'iridium après le procédé de nucléation du diamant hétéroépitaxié (BEN) sur un pseudo-substrat Ir/SrTiO₃(001)

Nous avons exposé un substrat $Ir/SrTiO_3/Si$ de mauvaise qualité cristalline (présence d'une orientation (111) en DRX) à un plasma H₂, sans méthane couplé à une polarisation. Ainsi, nous évitons la formation de domaines. Ce traitement a été effectué dans les conditions suivantes :

- puissance micro-ondes : 600 W;
- débit des gaz : 250 sccm (100% H₂);
- pression : 18 mBar;
- tension de polarisation : -280 V;
- température : \sim 830°C;
- durée du traitement : 1h.

Des observations au MEB ont été réalisées sur ce film d'iridium avant et après ce traitement (Figure 2.39). Des analyses en DRX ont permis de mesurer l'évolution de la qualité cristalline (Figure 2.40).



FIGURE 2.39 – Observations par MEB d'un substrat $Ir/SrTiO_3/Si$ (001) (a) avant et (b) après traitement plasma H₂ sous polarisation

Pour l'échantillon initial, les analyses en DRX des aires des pics de diffraction de l'iridium montrent une coexistence des orientations (001) et (111) dans une proportion de 65,2% et 34,8%, respectivement. Après le procédé de plasma H₂ assisté par polarisation, la proportion de l'orientation (001) de l'iridium augmente significativement, passant de 65,2% à 74,4%. L'orientation (111) est donc réduite à 25,6%. Le procédé de plasma H₂ sous polarisation influe sur la qualité cristalline de l'iridium.



FIGURE 2.40 – Analyses DRX d'un substrat Ir/SrTiO₃/Si (001) (a) avant et (b) après traitement plasma H₂ sous polarisation

Une autre façon pour mettre en évidence la recristallisation d'un matériau est d'appliquer ce procédé à un polycristal. En effet, une recristallisation conduit alors à une augmentation de la taille de grains. Nous avons tout d'abord déposé à 665°C un film d'iridium épitaxié de 160 nm sur un pseudo-substrat de SrTiO₃/Si(001). Celuici présente une morphologie de surface de qualité moyenne. En effet, bien que des zones semblent présenter une orientation (001) (présence au MEB des *stries* caractéristiques dans les directions <110>), des zones non épitaxiées subsistent (respectivement (1) et (2) sur la Figure 2.41).



 $\begin{array}{l} \mbox{Figure 2.41 - Film d'iridium de qualité moyenne d'épaisseur 160 } \\ \mbox{nm sur un pseudo-substrat de SrTiO}_3/Si(001). Le film présente des zones qui semblent (1) épitaxiées et (2) non épitaxiées \\ \end{array}$

Nous avons ensuite déposé à température ambiante un film d'iridium polycristallin d'épaisseur de 97 \pm 4 nm par pulvérisation (Physical Vapor Deposition, PVD). Dans ce cas, nous voulons vérifier que la recristallisation s'effectue après l'application d'un plasma H₂ assisté par polarisation et non après un recuit sous vide ou une simple exposition à un plasma H₂. Nous avons alors procédé en quatre étapes successives :

- Etape 1: un recuit sous vide secondaire à 860°C pendant 1h (effet thermique uniquement);
- Etape 2 : exposition à un plasma hydrogène d'une puissance de 600 W pendant 1h sous une pression de 18 mBar (effet thermique couplé à une exposition plasma);
- Etape 3 : exposition à un plasma hydrogène couplé à une polarisation de l'échantillon à -250 V pendant 30 min sous une pression de 18 mBar (effet thermique couplé à une exposition plasma sous polarisation);
- Etape 4 : exposition à un plasma hydrogène couplé à une polarisation de l'échantillon à -280 V pendant 1h sous une pression de 18 mBar (effet thermique couplé à une exposition plasma sous polarisation).

Les températures auxquelles les étapes 1, 2, 3 et 4 ont été réalisées sont répertoriées dans le Tableau 2.4 :

Etape	1	2	3	4
Température (°C)	860 ± 5	$\sim 800 \pm 5$	$\sim 820 \pm 5$	$\sim 835 \pm 5$

TABLEAU 2.4 – Températures mesurées par pyrométrie optique lors des étapes 1, 2, 3 et 4

Des observations au MEB ont été réalisées en utilisant la méthode de retour sur zone, permettant d'observer l'évolution de la morphologie de surface exactement au même endroit de l'échantillon après chaque étape (Figure 2.42). Premièrement, nous n'observons après le recuit sous vide secondaire qu'une très faible modification de la morphologie de surface. La taille de grains semble inchangée (une cinquantaine de nm ici). Après l'exposition au plasma H₂, des premières modifications apparaissent. En effet, des motifs selon les directions <110> se forment. Ceux-ci sont alors clairement visibles après l'exposition au plasma hydrogène couplé à une polarisation : des zones de 300x300nm² semblent présenter une épitaxie. L'effet est complètement amplifié après l'étape 4 pour laquelle une tension de polarisation plus forte (-280 V) et un temps plus long (1h) ont été appliqués. Des trous apparaissent également, ceux-ci pouvant être expliqués par une réorganisation des atomes d'iridium s'effectuant

lors de la recristallisation. Le film d'iridium résultant n'est donc pas complètement couvrant. Un filtre passe-bande a été appliqué à chaque image (en haute à droite) afin de mieux mettre en évidence l'évolution de la morphologie de surface. Les températures des étapes 2, 3 et 4 étant inférieures à celle du recuit sous vide secondaire en étape 1, cette réorganisation ne peut être expliquée par l'apport seul d'énergie thermique du recuit.



FIGURE 2.42 – Observations par MEB de la morphologie du film d'iridium après les étapes 1, 2, 3 et 4

Les différentes étapes présentées ici ont été réalisées sur le même échantillon : le résultat obtenu en étape 4 pourrait résulter du couplage des étapes 2 et 3 également et non seulement être la conséquence d'un plasma H_2 couplé à une polarisation. Nous avons réalisé les étapes de recuit sous vide secondaire et de plasma H_2 couplé à une polarisation sur deux échantillons différents. Pour cela, nous avons déposé un film d'iridium polycristallin d'épaisseur proche de 200 nm sur trois pseudo-substrats

de SrTiO₃/Si (001) en même temps : un pour la référence du film d'iridium polycristallin, un pour le recuit sous vide secondaire à 875° C pendant 1h et un pour le procédé de plasma H₂ couplé à une polarisation avec les paramètres suivants :

- puissance micro-ondes : 600 W;
- débit d'hydrogène : 250 sccm
- pression : 18 mBar;
- tension de polarisation : -290 V;
- température : 830°C.

Nous avons observé au MEB les deux échantillons ayant subi le recuit sous vide secondaire et le plasma H_2 couplé à une polarisation. Des vues en coupe transverses ont également été réalisées afin de mieux se rendre compte de l'évolution de la taille de grains de la surface du film d'iridium à l'interface avec le pseudo-substrat de SrTiO₃/Si(001) (Figure 2.43).



FIGURE 2.43 – Observations par MEB de la morphologie du film d'iridium polycristallin de départ (en haut), après un recuit sous vide (au milieu), après le plasma H₂ couplé à une polarisation (en bas) ainsi que les vues en coupe transverse correspondantes (à droite)

La taille de grains, de l'ordre d'une dizaine de nm, change peu après le recuit sous vide secondaire à 875°C. Cependant, celle-ci augmente de manière spectaculaire après l'exposition au plasma H_2 couplé à une polarisation à -290V. En effet, l'ordre de grandeur de la taille de grain augmente d'un facteur 10, passant d'une dizaine à une centaine de nanomètres. La température mesurée lors de ce procédé est d'environ 830°C, température inférieure à celle du recuit sous vide (875°C). Il semblerait donc que ce procédé permette de recristalliser l'iridium par un phénomène différent de la diffusion thermique seule. Les observations des coupes transverses au MEB montrent que cet effet est volumique. Afin de sonder la cristallinité des films d'iridium, nous avons analysé par DRX ces trois échantillons à l'INL. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 2.44.



FIGURE 2.44 – Analyses en DRX des films d'iridium polycristallin de départ, après un recuit sous vide secondaire et après l'exposition au plasma H₂ couplé à une polarisation

Les trois dépôts d'iridium présentent une orientation (111) sans traces d'orientation (001). La comparaison de la largeur des pics de diffraction de l'iridium (111) montrent un affinement de ce pic à la suite du plasma H₂ couplé à une polarisation. Des mesures faites sur une large fenêtre de ω -scan (*tilt*) à différentes valeurs de φ (*twist*) ont également été réalisées sur les trois échantillons. Elles permettent de mettre en évidence une texturation, qui désigne une orientation préférentielle des cristaux, tiltée d'environ 10° par rapport à la direction [001], plus prononcée pour l'échantillon ayant subi un plasma H₂ couplé à une polarisation(Figure 2.45).



FIGURE 2.45 – Mesures en DRX sur une large fenêtre ω -scan pour différentes valeurs de ϕ des films d'iridium polycristallin (a) de départ, (b) après un recuit sous vide secondaire, (c) après l'exposition au plasma H₂ couplé à une polarisation

L'élargissement des raies peut être attribué à la fois à la taille des grains β_L et à l'élargissement dû aux déformations β_e . La méthode de Williamson et Hall permet ici de mesurer ces deux paramètres à partir de la mesure de largeur des raies sur au moins deux ordres de réflexion pour un angle de Bragg θ [130, 131, 132] :

$$\beta_L = \frac{K\lambda}{L\cos\theta} \tag{2.2}$$

$$\beta_e = C\epsilon tan\theta \tag{2.3}$$

avec K le facteur de forme des grains, C un entier, ϵ la déformation du cristal et L la distance parcourue par le rayon incident dans le cristal.

En additionnant β_L et β_e donnant un β_{total} et en multipliant par $\cos\theta$, nous obtenons alors l'équation 2.4 :

$$\beta_{tot} cos\theta = C\epsilon sin\theta + \frac{K\lambda}{L}$$
(2.4)

En traçant $\beta_{tot}cos\theta$ en fonction de $sin\theta$, on obtient une droite affine nous permettant de remonter à $C\epsilon$ et $\frac{K\lambda}{L}$ et donc à β_L et β_e .

L'INL a utilisé les pics de diffraction Ir(111) et Ir(222) qui sont les deux seuls pics disponibles avec $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1,54$ Å. Il a été possible d'estimer les micro-déformations et la taille moyenne de grains. Cependant, cette dernière information ne peut être utilisée ici. En effet, cette méthode suppose que le grain a un facteur de forme proche

de 1. Dans notre cas, la forme des grains est anisotrope car l'iridium polycristallin déposé a une structure colonnaire (Figure 2.43).



FIGURE 2.46 – Courbe de Williamson et Hall pour les films d'iridium polycristallin de départ (en noir), après un recuit sous vide (en bleu), après le plasma H₂ couplé à une polarisation (en rouge)

En calculant la pente des courbes et en prenant K=20 (rapport de l'épaisseur des films d'iridium et de la largeur des grains, soit 200nm/10nm pour l'échantillon de référence), il est possible de calculer l'élargissement dû aux déformations (Tableau 2.5) :

Echantillon	Référence	Recuit	Plasma H ₂ + polarisation
Déformation β_e (%)	1,54	0,49	0,002

TABLEAU 2.5 – Déformations obtenues à partir des courbes de Williamson et Hall pour les trois échantillons discutés dans cette partie

Ces mesures nous montrent que l'exposition à un plasma H_2 sous polarisation a un plus grand effet sur la réduction des déformations que le recuit sous vide secondaire, 0,002% comparé à 0,49%. On note une réduction des déformations après le recuit sous vide par rapport à la référence : 0,49% pour 1,54%. Cette méthode, plus relative qu'absolue, nous permet donc de comparer les trois échantillons.

La mosaïcité du titanate de strontium a été mesurée sur les trois échantillons à partir du pic de diffraction $SrTiO_3(002)$. Les valeurs obtenues sont très proches (Figure 2.47). Les traitements ont donc eu un impact minime sur la couche de $SrTiO_3$.



FIGURE 2.47 – Analyses DRX des trois pseudo-substrats de SrTiO₃/Si(001)

En conclusion, ce procédé permet de recristalliser des films d'iridium polycristallins ou épitaxiés. Une recherche paramétrique pourrait potentiellement permettre d'obtenir un film orienté (001) de très haute qualité cristalline. Cette nouvelle méthode de recristallisation a été brevetée en septembre 2019 : "Procédé de réorganisation cristalline de films minces assisté par plasma polarisé".

2.4.2 Bilan

A l'heure actuelle, nous ne connaissons pas les mécanismes impliqués dans la recristallisation de l'iridium par ce procédé de plasma H_2 sous polarisation. Nous pouvons cependant émettre plusieurs hypothèses. Tout d'abord, ce traitement est volumique et non uniquement surfacique comme le montrent les observations en coupe transverse présentées en Figure 2.43.

L'orientation de l'iridium après le traitement semble être corrélée à l'orientation de la couche sur laquelle est déposée l'iridium polycristallin. En effet, l'image MEB réalisée après traitement (Figure 2.30) présente les *stries* correspondant à une orientation (001), ce qui n'est pas le cas lorsque ce traitement est appliqué sur une couche d'iridium polycristallin directement déposée sur un pseudo-substrat de SrTiO₃/Si(001). Ce procédé a aussi été réalisé sur des substrats de SrTiO₃ massifs (500 μ m d'épaisseur) orientés (001) et (111). Cependant, les films d'iridium polycristallin ont délaminé lors du procédé (Figure 2.48).



 $\begin{array}{l} \mbox{Figure 2.48-Délamination des films d'iridium polycristallin déposés sur un substrat SrTiO_3 massif (a) orienté (001) et (b) orienté (111) après l'exposition au plasma H_2 sous polarisation \end{array}$

En 2010, J. C. Arnault et al. démontrent qu'il est possible de faire diffuser du deuterium dans un film de diamant dopé au bore sur plusieurs micromètres de profondeur. Pour cela, un plasma de deuterium couplé à une polarisation a été utilisé. L'absence de polarisation ne permet pas de faire diffuser le deuterium dans la couche de diamant [133]. Ces résultats tendent à montrer que l'hydrogène diffuse dans la couche d'iridium sous polarisation. Afin de vérifier cette hypothèse, ce traitement pourrait être réalisé sur un film épais d'iridium (quelques micromètres) pour procéder à des analyses en SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) qui nous permettraient de mesurer le profil de concentration de l'hydrogène en profondeur. Les mécanismes impliqués pourraient alors être d'origine physique : le bombardement par les ions H^+ et les phénomènes de diffusion.

2.5 Conclusion

Ce deuxième chapitre nous a permis de présenter l'étape de dépôt des films d'iridium sur des pseudo-substrats de SrTiO₃/Si ainsi que les facteurs limitant la reproductibilité de ces dépôts. Une modification du bâti d'épitaxie d'iridium a permis d'obtenir une plus grande reproductibilité de la morphologie de surface, de la qualité cristalline et de l'épaisseur des films d'iridium déposés. Un système de réflectométrie laser a été installé afin de suivre *in situ* l'évolution de l'épaisseur des films jusqu'à 50 nm. Les expériences menées ont permis de montrer la sensibilité d'un tel système au cône d'évaporation d'iridium. Il serait donc possible de contrôler l'évolution de l'épaisseur de ces films bien au-delà de 50 nm avec une résolution proche de 0,1 nm.

Une nouvelle technique de recristallisation des films d'iridium par exposition à un plasma H_2 couplé à une polarisation des films d'iridium à des températures comprises entre 800°C et 900°C a été découverte. Le réarrangement des atomes d'iridium a été confirmé par des observations au MEB et des analyses en DRX. Cette étude a donné lieu à un dépôt de brevet en septembre 2019.

Dans le chapitre III, nous nous intéresserons à la seconde étape de la synthèse du diamant hétéroépitaxié : la nucléation assistée par polarisation (BEN). Nous évaluerons en particulier l'utilisation de l'ellipsométrie spectroscopique pour la caractérisation des domaines.

Chapitre 3

Vers la caractérisation *in situ* de l'étape de nucléation pour maîtriser l'élargissement des substrats de diamant hétéroépitaxié

Sommaire

3.1	Intro	duction	
3.2	Présentation du procédé de synthèse de films de diamant hété-		
	roépitaxié		
	3.2.1	Description du réacteur DIADEME	
	3.2.2	Présentation de l'étape de nucléation	
3.3	Une é	volution complexe de la surface d'iridium au cours du pro-	
	cédé o	le nucléation	
	3.3.1	Nucléation du diamant hétéroépitaxié sous forme de "do-	
		maines"	
	3.3.2	Rugosification de la surface : sillons et billes d'iridium 108	
	3.3.3	Croissance de structures carbonées de type "mousse" 109	
3.4	Stratégies mises en œuvre pour l'élargissement de la surface de		
	diama	ant hétéroépitaxié 112	
	3.4.1	Elargissement incrémental de la surface épitaxiée 112	
	3.4.2	Recherche de la fenêtre des paramètres expérimentaux sur	
		des surfaces d'iridium de deux pouces 114	
	3.4.3	Bilan	
3.5	Ellips	ométrie spectroscopique : un outil pour la caractérisation	
	in sitı	<i>u</i> de la formation des domaines?	
	3.5.1	Quelles informations peut nous apporter l'ellipsométrie spec-	
		troscopique? 118	
	3.5.2	Analyses séquentielles de la chimie et de la topographie de	
		surface	
	3.5.3	Création d'un modèle multicouches	

Chapitre 3. Vers la caractérisation in situ de l'étape de nucléation pour maîtriser l'élargissement des substrats de diamant hétéroépitaxié

	3.5.4	Analyses séquentielles de surface par ellipsométrie spectro-		
		scopique		
3.6	Concl	usion		

3.1 Introduction

Le chapitre II nous a permis de présenter l'amélioration de la reproductibilité et de la qualité cristalline du dépôt d'iridium sur des pseudo-substrats de SrTiO₃/Si(001). Ce troisième chapitre traite de la seconde étape pour la fabrication de films de diamant hétéroépitaxié : le procédé de nucléation du diamant hétéroépitaxié. A la fin de sa thèse, K. H. Lee a optimisé les conditions de nucléation sur des pseudo-substrats de Ir/SrTiO₃/Si(001) de taille 7x7 mm². Compte-tenu de la haute qualité cristalline des films d'iridium obtenus et de la géométrie de la cellule d'évaporation utilisée, nous pourrions aisément obtenir des films d'iridium de haute qualité cristalline sur une surface d'un pouce. Une question se pose alors :

Pourquoi la synthèse des films de diamant hétéroépitaxié sur des substrats de 1 pouce n'est-elle pas maîtrisée?

La fenêtre des paramètres expérimentaux utilisés pour le procédé de nucléation est extrêmement étroite. Une très faible variation de certains paramètres conduit à la perte de la nucléation épitaxique du diamant. A noter également qu'une légère modification de la géométrie du porte-substrat implique de retrouver une fenêtre qui permette d'obtenir la nucléation épitaxique du diamant. L'élargissement des substrats est donc particulièrement long et complexe. Les paramètres critiques sont : la puissance micro-ondes, la pression des gaz, le taux de méthane et d'hydrogène, la tension de polarisation et la température de l'échantillon qui dépend du couple pression/puissance. Voici la gamme de valeurs de chaque paramètre pour la nucléation en épitaxie sur un pseudo-substrat $Ir/SrTiO_3/Si(001)$ de $7x7mm^2$:

$ au_{CH_4}$ dans \mathbf{H}_2 (%)	$4\pm0,2$	
Débit gaz (sccm)	250	
Pression (mBar)	$20\pm0,5$	
Puissance (W)	550 ± 50	
Tension de polarisation (V)	300 ± 10	
Température (°C)	700 ± 20	
Temps (min)	entre 25 et 40	

TABLEAU 3.1 – Paramètres du procédé de BEN sur des pseudosubstrats $Ir/SrTiO_3/Si(001)$ de taille 7x7 mm² [105]. Les paramètres critiques sont indiqués en rouge avec les limites de la fenêtre expérimentale Une recherche des nouvelles valeurs de ces paramètres expérimentaux doit être réalisée lorsque la taille du substrat augmente puisque la géométrie du porte-substrat est modifiée. A l'heure actuelle, le seul moyen pour savoir si les conditions appliquées ont conduit à une nucléation épitaxique consiste à observer l'échantillon post-traitement par MEB à haute résolution. De plus, un échantillon ne permet de tester qu'un seul jeu de paramètres. Un moyen d'accélérer le processus d'élargissement en taille des substrats de diamant hétéroépitaxié serait de contrôler ce procédé par un moyen de caractérisation *in situ* afin de déterminer si les paramètres appliqués induisent la nucléation épitaxique du diamant. Une telle technique *in situ* serait précieuse compte-tenu du nombre limité de pseudo-substrats (cf. chapitre II) et du temps nécessaire pour réaliser les dépôts d'iridium.

Dans ce chapitre, je présente le réacteur MPCVD utilisé au LCD puis le procédé de synthèse des films de diamant hétéroépitaxiés. Les différentes modifications de surface de l'iridium se produisant lors de ce procédé seront détaillées afin de déterminer quelle pourrait être la technique à développer pour caractériser *in situ* la formation des domaines.

3.2 Présentation du procédé de synthèse de films de diamant hétéroépitaxié

3.2.1 Description du réacteur DIADEME

Le système MPCVD utilisé au LCD nommé DIADEME a été développé au début des années 2000 dans le cadre d'un projet visant à l'hétéroépitaxie du diamant sur sur des surfaces de carbure de silicium cubique (3C-SiC) (Figure 3.1). Ce réacteur est intégré à un ensemble composé de deux parties :

- la première est le réacteur MPCVD utilisé pour le procédé de nucléation et la croissance de films de diamant hétéroépitaxié sur des substrats pouvant aller jusqu'à une taille de deux pouces;
- la seconde est un ensemble fonctionnant sous ultra-vide pour la préparation (recuit, dépôt) de surfaces d'échantillons et leur caractérisation par spectroscopies d'électrons (XPS, UPS, Auger), microscopies en champ proche (AFM, STM) et diffraction d'électrons lents (LEED).



FIGURE 3.1 – Le système DIADEME

Ces deux parties sont connectées par une liaison maintenue sous vide secondaire. Des cannes de transfert permettent alors de déplacer un échantillon d'une partie à l'autre, autorisant ainsi des analyses séquentielles de la chimie de surface [75, 134, 135], de la topographie et de la structure électronique [136] sans exposition à l'air d'échantillons exposés au plasma (Figure 3.2).



FIGURE 3.2 – Représentation schématique du système DIADEME

Le réacteur DIADEME est composé d'une enceinte en acier inoxydable et a été conçu pour être compatible avec les technologies Ultra-Vide. Il est équipé d'un générateur micro-ondes à 2,45 GHz délivrant une puissance maximale de 2 kW. Un vide limite inférieur à 10^{-8} mBar est obtenue en quelques heures dans le réacteur grâce à une pompe turbomoléculaire après chaque remise à pression atmosphérique du réacteur, limitant ainsi les contaminations. L'injection des gaz est réalisée par des

débitmètres massiques. Pendant la nucléation et la croissance du diamant hétéroépitaxié, la circulation des gaz est assurée par un régulateur de débit connecté à une mesure de pression (Baratron) afin de conserver la pression constante dans le réacteur. Celui-ci possède également un porte-échantillon rotatif qui peut être mis à profit pour améliorer l'uniformité en épaisseur des films de diamant lors de l'étape de croissance. Dans les conditions optimales, celui-ci assure une uniformité en épaisseur des films de diamant polycristallin inférieure à 5% sur des substrats de 2 pouces [137] (Figure 3.3).



FIGURE 3.3 – Représentation schématique du réacteur MPCVD DIA-DEME

Le réacteur DIADEME est piloté par un programme développé sous LabVIEW qui permet de contrôler et de piloter l'ensemble des paramètres expérimentaux (Figure 3.4). Les valeurs de la puissance micro-ondes, la puissance réfléchie, la pression, la température (mesurée par un pyromètre similaire à celui installé sur HU-RACAN), le courant de polarisation ainsi que les débits des gaz sont enregistrées toutes les secondes et collectées dans un fichier Excel. Ceci permet de conserver un historique détaillé de toutes les expériences. Ce programme permet de réaliser de manière automatique les étapes de nucléation et de croissance. Il assure donc une excellente reproductibilité des conditions appliquées. Le logiciel échange également avec l'utilisateur par l'envoi de courriels permettant ainsi de recevoir des informations à distance (bon déroulement de l'expérience en cours, problèmes techniques, ...). Enfin, ce programme couplé à un automate gère l'intégralité des systèmes de sécurité mis en place, ce qui autorise des synthèses de longues durées (plusieurs jours).



FIGURE 3.4 – Interface du programme LabVIEW pilotant le réacteur du système DIADEME

Afin de polariser le substrat pendant le procédé de nucléation (BEN), une alimentation DC commercialisée par la société Delta Electronika est utilisée. Celle-ci délivre une tension parfaitement stabilisée dans une gamme comprise entre 0 et 307 V associée à un courant maximal de 450 mA. Une résistance en série (15,3 Ω) ainsi qu'un multimètre Keithley 197A connecté à ses bornes permettent de mesurer la tension aux bornes de la résistance et ainsi de calculer le courant circulant dans le circuit de polarisation. Une contre-électrode est installée dans un piquage situé à 180°. Celle-ci est polarisée positivement et isolée électriquement des parois du réacteur. Dans cette nouvelle configuration, le porte-substrat est relié à la masse (Figure 3.5).



FIGURE 3.5 – Schéma descriptif du système de polarisation installé sur le réacteur DIADEME [13]

Un translateur sur lequel la contre-électrode est installée permet de modifier la distance entre la contre-électrode et les parois du réacteur, donc entre la contre-électrode et le porte-substrat. De ce fait, le courant de polarisation peut être finement ajusté pour une même tension de polarisation appliquée en augmentant la distance contre-électrode / porte-échantillon (Figure 3.6).



FIGURE 3.6 – Évolution du courant de polarisation mesuré pendant l'étape de BEN en fonction de la position de la contre-électrode par rapport aux parois du réacteur [13]

Le réacteur possède un système de réflectométrie laser connecté à l'ordinateur. Celui-ci a une configuration similaire à celui installé sur HURACAN 2 (Figure 2.32). Un laser rouge de 1 mW de longueur d'onde de 670 nm est placé devant un hublot à 45° . Le faisceau traverse tout d'abord un hacheur optique relié à un contrôleur en fréquence réglé ici à 18 Hz. Après réflexion du faisceau sur la surface de l'échantillon, celui-ci est capté par une photodiode connectée à un détecteur synchrone (Lock-in) permettant de filtrer les signaux lumineux parasites provenant de la lumière ambiante, du plasma et de l'émission infrarouge de l'ensemble substrat / porte-substrat. Cette configuration permet d'obtenir un signal avec un rapport signal sur bruit très élevé de 10^4 .

Ce système permet de suivre *in situ* la vitesse de croissance du diamant. En effet, celle-ci peut être calculée en utilisant l'équation 3.1 :

$$R_g = \frac{1}{T} \frac{\lambda}{2n.cos\theta} \tag{3.1}$$

avec R_g la vitesse de croissance du diamant (en nm/s), T la période d'oscillations du signal (en s), λ la longueur d'onde du laser (ici λ = 670 nm), n l'indice de réfraction du film ($n_{diamant}$ = 2,4) et θ l'angle d'incidence du laser (θ = 45°) [137].



FIGURE 3.7 – Schéma du système de réflectométrie laser installé sur le réacteur DIADEME [138]

Ce système permet également de suivre la nucléation du diamant par polarisation sur des substrats de silicium. Dans ce cas, la nucléation est de type Volmer-Weber et conduit à la formation de nanocristaux de diamant qui vont croître en taille pendant l'étape de nucléation (cf. partie 1.3.2 du chapitre I). La mesure des pertes par diffusion du laser par réflexion sur la surface permet d'estimer la distribution en taille et la densité des nanocristaux de diamant [137]. Un tel système pourrait alors potentiellement nous permettre de suivre en temps réel la nucléation du diamant hétéroépitaxié. En effet, nous avons vu au chapitre I, que lors de ce procédé, des domaines sont formés. Ces domaines contiennent des nuclei de diamant, l'apparition de ces derniers pourrait modifier l'intensité du signal laser. Dans ce cas, contrairement à la nucléation sur des substrats de silicium, la taille des nuclei n'évolue pas pendant l'étape de BEN. Cependant, comme je le montrerai dans la partie 3.3, l'évolution de la surface de l'iridium pendant l'étape de BEN est plus complexe. En effet, outre les domaines, des sillons, des billes d'iridium et parfois mêmes des structures carbonées de type "mousse" peuvent apparaître.

3.2.2 Présentation de l'étape de nucléation

L'obtention d'un film de diamant hétéroépitaxié se déroule en deux temps (Figure 3.8) :

- le procédé de nucléation (incluant l'étape de BEN) du diamant hétéroépitaxié qui conduit à l'obtention de domaines;
- la croissance de films de diamant hétéroépitaxié à partir des nuclei de diamant formés pendant l'étape de BEN.



FIGURE 3.8 – Etapes nécessaires à la croissance d'un film de diamant hétéroépitaxié sur iridium

Au LCD, le procédé de nucléation se décompose en trois étapes qui ont été mises au point par A. Chavanne [57] lors de sa thèse : le nettoyage de la surface de l'échantillon par une exposition à un plasma d'hydrogène, la stabilisation thermique de l'échantillon via une exposition suffisamment longue au plasma H_2/CH_4 , la stabilisation de la concentration en méthane et l'étape de nucléation assistée par polarisation (BEN). Après avoir introduit l'échantillon dans le réacteur, un pompage sous vide secondaire est réalisé afin de limiter les contaminations en oxygène et azote avant de procéder aux trois étapes. Celles-ci sont ensuite effectuées sans interruption.



FIGURE 3.9 – Evolution de la température de la surface de l'échantillon mesurée par pyrométrie optique et de la consigne du taux de méthane injecté dans le réacteur pendant les trois étapes du procédé de BEN [93]

1^{re} étape : nettoyage de la surface sous plasma H₂

La surface de l'iridium est d'abord exposée à un plasma d'hydrogène pendant 10min. Celui-ci permet d'éliminer les contaminations en oxygène et en carbone induites par l'exposition à l'air de la surface d'iridium en sortie du bâti d'épitaxie HU-RACAN. Pendant sa thèse, N. Vaissière a analysé la chimie de surface de l'iridium après un plasma H₂ de 10 min par spectroscopie de photoémission (XPS). Cette analyse a permis de démontrer l'efficacité du traitement avec des contaminants ayant des concentrations inférieures à la limite de détection (<0,5% at.) [78].

2^{me} étape : stabilisation thermique sous plasma H₂/CH₄

Dans un deuxième temps, le méthane est injecté dans l'hydrogène jusqu'à une concentration volumique de 4%. Pour atteindre cette concentration, une étape de stabilisation du mélange gazeux est nécessaire puisque le réacteur est un système ouvert sous flux. L'ajout de méthane conduit à une augmentation de la température de l'échantillon d'environ 50°C (Figure 3.9). Cette étape se traduit par une stabilisation de la température de la surface de l'iridium. Celle-ci dure 10 min. L'exposition de la surface au plasma H_2/CH_4 conduit à la formation d'une couche mince de carbone amorphe de 1,5 ± 0,2 nm sur la surface d'iridium d'après des analyses XPS [75]. Elle n'engendre pas de nucléation du diamant hétéroépitaxié.

3^{*me*} étape : étape de BEN

La troisième étape est celle durant laquelle la nucléation du diamant s'effectue. Les paramètres expérimentaux comme la puissance micro-ondes, la pression, la composition du mélange gazeux et le débit des gaz sont les mêmes que lors de l'étape précédente. Une tension est appliquée sur le porte-substrat afin de polariser le substrat par rapport aux parois du réacteur (entre -270V et -307V) (Figure 3.5). Cette étape peut durer jusqu'à 40 min.

Comme je l'ai décrit dans le chapitre I, la gaine cathodique induite par la polarisation de l'échantillon pendant le BEN joue un rôle clé dans la nucléation du diamant hétéroépitaxié. En effet, une gaine cathodique homogène en intensité lumineuse est nécessaire pour l'obtention d'une nucléation homogène sur toute la surface de l'échantillon [5, 139]. Il s'agit là d'une observation expérimentale. La gaine se localise sous la forme lumineuse claire et intense proche de la surface, comme illustré sur la figure 3.10 dans le cas d'un wafer de 2 pouces en silicium. Chapitre 3. Vers la caractérisation in situ de l'étape de nucléation pour maîtriser l'élargissement des substrats de diamant hétéroépitaxié



 $\label{eq:FIGURE 3.10-Photographie d'un plasma de H_2/CH_4 sans polarisation (à gauche) et avec polarisation à -307V (à droite) sur un substrat silicium de 2 pouces$

Lors de sa thèse, K. H. Lee a optimisé ces trois étapes pour obtenir la nucléation du diamant hétéroépitaxié sur des pseudo-substrats de $Ir/SrTiO_3/Si(001)$ de taille 7x7 mm². Les conditions correspondantes sont présentées dans le Tableau 3.2 :

Etape	Nettoyage de la surface	Stabilisation thermique et composition gazeuse	Etape de BEN
$ au_{CH_4}$ dans \mathbf{H}_2 (%)	0	4	4
Débit gaz (sccm)	250	250	250
Pression (mBar)	20	20	20
Puissance (W)	600	600	600
Tension de polarisation (V)	0	0	-290
Temps (min)	10	10	40

TABLEAU 3.2 – Paramètres utilisés lors des 3 étapes composant le procédé de nucléation hétéroépitaxique sur des pseudo-substrats de Ir/SrTiO₃/Si(001) de taille 7x7 mm² [105]

Lors de cette étape de BEN, la surface d'iridium subit différentes modifications que je vais à présent détailler.

3.3 Une évolution complexe de la surface d'iridium au cours du procédé de nucléation

Lorsque l'étape de BEN est réalisée selon les conditions indiquées précédemment, des zones claires et contrastées appelées "domaines" sont observées au MEB. La présence de ces zones permettent d'obtenir un film de diamant hétéroépitaxié après une croissance MPCVD (Figure 3.11).



FIGURE 3.11 – Observations au MEB (a) de domaines sur l'iridium après l'étape de BEN et (b) observation au MEB sur exactement la même zone [13]

Cependant, les domaines ne sont pas les seules nanostructures observées après l'étape de BEN. Selon les conditions expérimentales appliquées, des sillons, des billes d'iridium ou de la mousse de diamant peuvent être formés à la surface de l'iridium.

3.3.1 Nucléation du diamant hétéroépitaxié sous forme de "domaines"

Le terme "domaine" a été proposé par Hörmann et al. en 2001 [79]. Un domaine est défini comme une région uniforme en densité de nucléation contenant des nuclei en relation d'épitaxie avec l'iridium. Il induit un contraste clair au MEB.

"The regions of uniforms nucleation density and epitaxial alignment and also the regions of uniform bright contrast after BEN" [80].

En revanche, l'observation des nuclei de diamant est beaucoup plus difficile du fait de leur taille nanométrique. En 2003, Hörmann et al. tentent de visualiser ces nuclei directement après le procédé de BEN par HRTEM mais cette observation n'est possible qu'après une courte croissance de 5 s par MPCVD [140, 141]. Durant sa thèse, N. Vaissière a mis en évidence par MEB à haute résolution les nuclei de diamant directement après le procédé de BEN. Pour cela, il a exploité les contrastes obtenus au MEB pour des tensions d'accélération variables allant de 0,5 à 20 kV (Figure 3.12) [78]. En effet, pour une tension d'accélération de 20 kV, la poire d'interaction

dans le matériau est plus profonde. Une tension d'accélération de 0,5 kV permet de sonder la surface avec plus de sensibilité. Un traitement d'image permet de mettre en évidence les positions des nuclei (en bleu sur la Figure 3.12) dans les domaines qui sont colorés en rouge (Figure 3.12).



FIGURE 3.12 – Observations au MEB de domaines pour des tensions d'accélération de 20 kV (à gauche) et de 0,5 kV (à droite) mettant en évidence les positions des nuclei de diamant après analyse d'image (en bleu) [13]

Des analyses séquentielles de la chimie de surface (XPS, spectroscopie Auger) et de la topographie (AFM) et des traitements sous plasma d'hydrogène ont permis de décrire la composition d'un domaine obtenu dans les conditions expérimentales appliquées au LCD [13, 78]. Celui-ci est composé de nuclei de diamant présents dans une matrice de carbone amorphe d'une épaisseur de 6,8 nm. Ces analyses ont conduit à la représentation schématique d'un domaine présentée en Figure 3.13.



FIGURE 3.13 – Représentation schématique d'un domaine sur iridium
[78]

Dans le cas de l'hétéroépitaxie sur iridium, deux morphologies sont reportées pour décrire l'étalement des domaines sur la surface : fractale ou circulaire [142] (Figure 3.14). Aujourd'hui, l'origine de ces différentes morphologies n'a pas été clairement identifiée. Durant ma thèse, je n'ai observé que des domaines ayant une morphologie fractale. 3.3. Une évolution complexe de la surface d'iridium au cours du procédé de nucléation



FIGURE 3.14 – Observations au MEB de domaines de forme (a) circulaire et (b) fractale obtenus au LCD durant la thèse de K. H. Lee [105]

Aujourd'hui, les mécanismes impliqués pendant l'étape de BEN menant à la formation des domaines sont partiellement connus. En 2017, M. Schreck et al. ont présenté une première description de ces mécanismes (Figure 3.15) [81].



FIGURE 3.15 – Mécanismes de formation des domaines proposé par M. Schreck et al. [81]

Selon cette description, la couche de carbone amorphe présente à la surface de l'iridium est formée dès les premiers instants du procédé de BEN (épaisseur de 1-2nm). Des premiers nuclei vont se former , menant à une expansion latérale de ceuxci puis à la formation de nuclei secondaires afin de former un domaine entre l'iridium et la couche de carbone amorphe. Durant les cinq secondes du plasma H_2/CH_4 qui suivent le BEN, les radicaux H^{-} gravent la couche de carbone amorphe couvrant les domaines, permettant ensuite la croissance du diamant hétéroépitaxié.

Des mesures en AFM d'un bord de domaine avec un profil réalisé de l'intérieur vers l'extérieur ((a) et (b) de la Figure 3.16), mettent en évidence une marche de 0.9 ± 0.1 nm. La région I de l'image (c) (Figure 3.16) représente ici le domaine et la région III la couche de carbone amorphe intacte sans formation de domaine.



FIGURE 3.16 – (a) Image AFM d'un domaine, (b) Profil d'un bord de domaine de l'intérieur de celui-ci vers l'extérieur, (c) Schéma représentatif d'un bord de domaine proposé par M. Schreck et al. [81]

Cependant, les conditions de nucléation sont propres à la géométrie de chaque réacteur. Les mécanismes de nucléation doivent être déterminés spécifiquement dans nos conditions, d'où l'objectif de développer une technique de caractérisation *in situ*.

3.3.2 Rugosification de la surface : sillons et billes d'iridium

Des structures nanométriques peuvent apparaître à la surface de l'iridium sous l'effet du bombardement ionique des ions $C_x H_y^+$ issus du plasma comme des sillons et/ou des billes d'iridium (Figure 3.17). Les sillons sont généralement formés suivant les directions <100> et <010> du film d'iridium épitaxié.



FIGURE 3.17 – Observations au MEB de (a) sillons et de (b) billes d'iridium après l'étape de BEN [13]

Aujourd'hui, il n'existe pas de corrélation claire entre la formation des sillons et/ou de billes d'iridium et celle des domaines. L'image HRTEM de la Figure 3.18 montre que les billes d'iridium ont une taille comparable à celle des nuclei de diamant. Le système de réflectométrie laser qui équipe le réacteur DIADEME permet de mesurer les pertes par diffusion liées à la formation de nano-objets sur la surface. Dans ce cas précis, la diffusion liée à la formation des nuclei ne peut être séparée de celle liée aux sillons et aux billes d'iridium. Cette instrumentation *in situ* ne permet

donc pas d'obtenir une information en temps réel sur la formation des domaines.



FIGURE 3.18 – Images TEM de billes d'iridium présentes après (a) l'étape de BEN et (b) l'étape de croissance [140]

3.3.3 Croissance de structures carbonées de type "mousse"

La dernière structure pouvant être observée sur la surface de l'iridium après l'étape de BEN est une structure carbonée poreuse à trois dimensions appelée "mousse de diamant" (Figures 3.19 et 3.20). La description de cette structure est détaillée dans un article de N. Vaissiere paru en 2016 [136].



FIGURE 3.19 – Observations au MEB de la mousse de diamant formée sur la surface d'iridium après une étape de BEN [136]



FIGURE 3.20 – Observation au MEB en coupe transverse mettant en évidence la structure à trois dimensions de la mousse diamant formée sur la surface d'iridium après une étape de BEN [136]

Cette mousse de diamant a été d'abord observée lorsque l'étape de BEN était prolongée (>45 min). Dans ce cas, un film de diamant se forme à la surface de la contreélectrode, entrainant ainsi une diminution du courant de polarisation qui conduit à la formation de mousse de diamant. K. H. Lee a également mis en évidence la formation de mousse lorsque la pression pendant l'étape de BEN est supérieure à 20 mBar pour des substrats de tailles 5x5 et 7x7mm² ou lorsque le taux de méthane présent dans le mélange gazeux est supérieur à 4%. La Figure 3.21 présente les structures obtenues après l'étape de BEN dans de telles conditions.



FIGURE 3.21 – Observations au MEB de la surface de l'iridium après l'étape de BEN mettant en évidement la formation de mousse de diamant pour une pression de 22mBar et un taux de CH_4 de 6% [105]

Pendant l'étape de BEN, le système de réflectométrie laser installé sur DIADEME est un outil parfaitement adapté pour détecter la formation de la mousse de diamant. En effet, celle-ci induit une forte diffusion et absorption du laser, ce qui se traduit par une diminution très importante de la réflexion spéculaire de l'iridium (Figure 3.20). Il en résulte donc une chute de l'intensité du signal laser dès les premiers instants de sa formation. La température est mesurée par un pyromètre dont l'émissivité est réglée à 19% pendant le procédé (émissivité de l'iridium), l'apparition de la mousse de diamant, qui possède une émissivité très différente de celle de l'iridium, implique une mesure erronée de la température de surface qui apparaît plus élevée (Figure 3.22). L'évolution du signal collecté par réflectométrie laser peut être utilisé pour détecter *in situ* la formation de mousse mais n'a pas une sensibilité assez élevée pour détecter la formation de domaines qui précède la formation de la mousse. Lorsque la mousse de diamant est formée, l'échantillon est inutilisable pour l'épitaxie du diamant.



FIGURE 3.22 – Evolution de la température mesurée par pyrométrie optique et de l'intensité laser mesurée par le système de réflectométrie lors d'une étape de BEN effectuée à 22mBar [105]

Nous avons montré dans cette partie l'impossibilité de détecter la formation des domaines par la réflectométrie laser. Or, un système de caractérisation *in situ* nous permettrait d'accélérer le processus d'élargissement de la surface du diamant hétéroépitaxié en détectant en temps réel la formation des domaines.

La recherche d'un système de suivi *in situ* de la formation des domaines reste donc une priorité. En parallèle, deux stratégies ont été étudiées pour élargir la surface de diamant hétéroépitaxié :

- l'élargissement incrémental de la surface des pseudo-substrats à partir de 7x7 mm²;
- la recherche de la fenêtre des paramètres expérimentaux du BEN sur des surface d'iridium de deux pouces.

3.4 Stratégies mises en œuvre pour l'élargissement de la surface de diamant hétéroépitaxié

3.4.1 Elargissement incrémental de la surface épitaxiée

Cette méthode consiste à augmenter progressivement la taille des pseudo-substrats Ir/SrTiO₃/Si(001) sur lesquels est appliqué le procédé de nucléation. Pour cela, un nouveau porte-substrat est conçu pour chaque nouvelle taille de pseudo-substrats. La géométrie de celui-ci s'apparente à un cylindre (le détail de la géométrie est confidentiel). Après l'élargissement des pseudo-substrats et la confection de nouveaux porte-substrats, un travail d'optimisation des conditions expérimentales du procédé de nucléation est réalisé. La progression incrémentale permet de conserver des conditions pour obtenir une nucléation épitaxique mais non homogène sur l'échantillon. Ainsi, l'optimisation porte uniquement sur l'homogénéité des domaines sur l'échantillon et non sur la recherche de nouvelles conditions conduisant à la nucléation épitaxique.

L'avantage de cette stratégie consiste à ajuster les paramètres expérimentaux du procédé de nucléation à partir de ceux qui permettent la formation des domaines sur des plus petites tailles. Elle implique donc une augmentation progressive en taille (5x5 puis 7x7 puis 10x10 mm²).

3.4.1.1 Domaines homogènes sur des pseudo-substrats de SrTiO₃/Si (001) de 10x10 mm²

Pour former des domaines sur des pseudo-substrats de Ir/SrTiO₃/Si(001) de taille 10x10 mm², j'ai optimisé les paramètres expérimentaux de nucléation à partir de ceux utilisés pour les pseudo-substrats de taille 7x7 mm² répertoriés dans le Tableau 3.2. Pour cela, j'ai choisi de modifier seulement la puissance micro-ondes par rapport aux tailles de 5x5 et 7x7 mm², soit 800 W pour obtenir une gaine cathodique homogène sur des pseudo-substrats de taille 10x10 mm². En effet, la puissance micro-ondes permet d'élargir la gaine cathodique. Les conditions expérimentales utilisées sont répertoriées dans le Tableau 3.3 :

3.4. Stratégies mises en œuvre pour l'élargissement de la surface de diamant hétéroépitaxié

Etape	Nettoyage de la surface	Stabilisation thermique et composition gazeuse	Etape de BEN
	10x10mm ²		
$ au_{CH_4}$ dans \mathbf{H}_2 (%)	0	4	4
Débit gaz (sccm)	250	250	250
Pression (mBar)	20	20	20
Puissance (W)	800	800	800
Tension de polarisation (V)	0	0	-290
Température (°C)	720	780	800
Temps (min)	10	10	40

TABLEAU 3.3 – Paramètres du procédé de nucléation appliqué aux pseudo-substrats de Ir/SrTiO₃/Si(001) de taille 10x10 mm²

Ces conditions expérimentales nous ont permis d'obtenir un pourcentage de la surface couverte par les domaines, appelé taux de couverture, homogène sur 10x10 mm². L'image MEB présentée en Figure 3.23 est représentative de la morphologie du substrat sur l'ensemble de la surface de l'échantillon.



FIGURE 3.23 – Observations au MEB de la surface d'iridium d'un pseudo-substrat de $Ir/SrTiO_3/Si(001)$ après le procédé de nucléation

Cette stratégie nous a permis de multiplier par deux la surface de diamant hétéroépitaxié (de 49 à 100 mm²) et pourrait donc nous permettre dans le futur d'obtenir des films de diamant hétéroépitaxiés sur des surfaces d'iridium de un ou deux pouces. Cependant, la limite de cette stratégie réside dans le fait de devoir faire usiner un nouveau porte-substrat à chaque nouvelle taille de pseudo-substrat étudiée. Un nouveau porte-substrat est réalisé par homothétie de celui utilisé pour les pseudo-substrats de taille plus petite. Cela signifie donc une augmentation du diamètre du cylindre mais également de sa hauteur. Une limite se posera donc pour la conception de porte-substrats de un et deux pouces. De plus, l'élargissement en taille signifie une diminution du nombre de pseudo-substrats disponibles par wafer SrTiO₃/Si qui sont eux-mêmes limités (cf. chapitre II).

J'ai donc tenté une nouvelle approche : la recherche des paramètres expérimentaux du BEN sur des surfaces d'iridium de 2 pouces.

3.4.2 Recherche de la fenêtre des paramètres expérimentaux sur des surfaces d'iridium de deux pouces

Cette stratégie vise à déterminer les conditions de nucléation sur des wafers Ir/SrTiO₃/Si de deux pouces. Elle pourrait accélérer grandement l'élargissement de la surface de diamant hétéroépitaxié. Cependant, la fenêtre des paramètres expérimentaux conduisant à la nucléation du diamant hétéroépitaxié est ici totalement inconnue.

Le système d'évaporation installé sur HURACAN 2 permet d'effectuer des dépôts d'iridium épitaxié sur une surface maximale d'un pouce. De plus, le nombre de wafers $SrTiO_3$ / Si(001) étant limité (quelques unités), nous ne pouvons utiliser ces wafers pour cette stratégie. Nous avons donc choisi d'utiliser un wafer de silicium de deux pouces recouvert d'iridium polycristallin. Un échantillon d'iridium épitaxié sur un pseudo-substrat de $SrTiO_3/Si(001)$ est alors posé au centre de ce wafer afin d'identifier les conditions conduisant à une nucléation du diamant en épitaxie. L'utilisation du film d'iridium polycristallin déposé sur un wafer de silicium permet de ne pas perturber la gaine cathodique pendant l'étape de BEN. En effet, le plasma interagit avec un matériau de même nature. Il s'agit donc d'identifier les bonnes conditions de nucléation sur l'échantillon Ir/SrTiO_3/Si(001) déposé au centre du wafer (Figure 3.24). Ensuite, ces conditions pourront être utilisées sur des substrats d'iridium monocristallin de deux pouces.

3.4. Stratégies mises en œuvre pour l'élargissement de la surface de diamant hétéroépitaxié



FIGURE 3.24 – Schéma représentatif de la stratégie 2 employée pour l'élargissement des substrats de diamant hétéroépitaxié

Un film d'iridium polycristallin d'épaisseur 200 nm a été déposé par PVD sur un wafer de silicium de 2 pouces. Afin d'éviter une délamination de ce film pendant le procédé de nucléation, une couche tampon de titane d'épaisseur 10 nm a été préalablement déposée par PVD sur le silicium.

Un film d'iridium déposé sur un pseudo-substrat $SrTiO_3/Si(001)$ de taille 7x7mm² a été posé sur le wafer recouvert d'iridium polycristallin (Figure 3.24). Les observations au MEB de cet échantillon montrent que le film d'iridium est partiellement épitaxié (celui-ci a été réalisé avant les améliorations effectuées sur HURACAN) (Figure 3.25). Il présente des zones avec une morphologie de catégorie C (cf. chapitre II) suffisantes pour appliquer cette deuxième stratégie.



 $\label{eq:FIGURE 3.25-Observation au MEB du film d'iridium déposé sur un pseudo-substrat de SrTiO_3/Si(001) de 7x7mm^2$
Avant d'appliquer le procédé de nucléation, il est nécessaire de trouver les paramètres expérimentaux adéquats pour obtenir une gaine cathodique homogène visuellement sur le substrat de 2 pouces. Ce point est important car si l'on obtient une nucléation épitaxique sur une petite zone du substrat de 2 pouces (l'échantillon posé sur le wafer de 2 pouces) et si la gaine est homogène sur toute la surface, on peut raisonnablement penser que la nucléation devrait être épitaxique et homogène sur toute la surface d'un wafer de 2 pouces recouvert d'iridium monocristallin. La première expérience est résumée dans le Tableau 3.4. Les paramètres de pression et de puissance micro-ondes ont été progressivement augmentés pour obtenir une gaine cathodique homogène visuellement sur 2 pouces (Figure 3.26).

Etape	Nettoyage de la surface	Stabilisation thermique et composition gazeuse	Etape de BEN
	Ir/SrTiO ₃ /Si(001) sur Ir(200nm)/Ti(10nm)/Si(500μm)		
$ au_{CH_4}$ dans H ₂ (%)	0	4	4
Débit gaz (sccm)	250	250	250
Pression (mBar)	22	22	22
Puissance (W)	900	900	900
Tension de polarisation (V)	0	0	-280
Temps (min)	10	10	40

TABLEAU 3.4 – Paramètres du procédé de nucléation utilisés pour la stratégie 2

3.4. Stratégies mises en œuvre pour l'élargissement de la surface de diamant hétéroépitaxié



FIGURE 3.26 – Photographie de la gaine cathodique obtenue lors de la mise en place de la stratégie 2

Les observations au MEB de l'échantillon 7x7mm² après le procédé de nucléation ne montrent ni sillons, ni domaines. De plus, le film d'iridium polycristallin déposé sur le wafer de silicium de 2 pouces a délaminé lors du procédé de BEN. Une couche tampon de titane de 10 nm n'est donc pas suffisante.

Cette stratégie est donc partiellement concluante puisque les conditions de pression, de puissance micro-ondes, de concentration volumique en méthane et de polarisation ont permis d'obtenir une gaine homogène sur deux pouces. Cependant, après le procédé de nucléation, aucun domaine n'a été observé.

Cette stratégie pourrait être poursuivie dans le futur en s'appuyant sur le programme développé sous Labview qui pilote le réacteur de DIADEME. Un plan d'expériences faisant varier les paramètres du procédé de BEN pourrait conduire à identifier les paramètres expérimentaux propices à la formation des domaines. Un système de caractérisation *in situ* des domaines faciliterait grandement cet objectif. C'est pourquoi j'ai décidé de focaliser une partie de mon travail de thèse sur le développement d'un tel système.

3.4.3 Bilan

Nous avons proposé deux stratégies pour l'élargissement de la surface de diamant hétéroépitaxié :

- la méthode incrémentale qui a permis un élargissement de 7x7 à 10x10 mm².
 Elle repose sur un ajustement des paramètres de nucléation proche de la fenêtre donnant l'épitaxie aux plus faibles tailles. Cependant, elle nécessite la réalisation de nouveaux porte-substrats à chaque étape;
- la recherche sur des wafers d'iridium polycristallin de deux pouces des paramètres expérimentaux pour la formation des domaines. Cette approche permettrait un élargissement plus rapide mais les paramètres de nucléation en

épitaxie pour cette taille de substrat sont à déterminer.

La route conduisant à des wafers de deux pouces de diamant hétéroépitaxié s'avère donc longue et compliquée. Une caractérisation *in situ* du procédé de nucléation couplée à la possibilité de programmer les paramètres utilisés pendant ce procédé nous permettrait d'accélérer l'élargissement. La réflectométrie laser ne nous permettra pas de distinguer la formation des domaines de la formation de sillons et/ou de billes d'iridium. J'ai donc exploré l'ellipsométrie spectroscopique.

3.5 Ellipsométrie spectroscopique : un outil pour la caractérisation *in situ* de la formation des domaines?

3.5.1 Quelles informations peut nous apporter l'ellipsométrie spectroscopique?

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique permettant de caractériser optiquement des films minces (<1 μ m). Elle a déjà été utilisée pour l'étude des propriétés optiques du diamant monocristallin [143] et polycristallin [144].

Cette technique est basée sur le changement de polarisation du faisceau incident après réflexion sur la surface du matériau étudié. Son principe de fonctionnement est représenté en Figure 3.27.



FIGURE 3.27 – Principe de fonctionnement de l'ellipsométrie spectroscopique. E_{si} : composante perpendiculaire au plan d'incidence de l'onde incidente, E_{pi} : composante parallèle au plan d'incidence de l'onde réfléchie, E_{sr} : composante perpendiculaire au plan d'incidence l'onde réfléchie, E_{sr} : composante perpendiculaire au plan d'incidence de l'onde réfléchie

A partir de ce schéma, nous pouvons définir deux coefficients de réflexion :

- pour une polarisation perpendiculaire $R_s = E_{sr}/E_{si}$
- pour une polarisation parallèle $R_p = E_{pr}/E_{pi}$

Comme présenté sur la Figure 3.27, une onde polarisée initialement rectiligne devient polarisée elliptiquement après réflexion sur l'échantillon analysé. Ce changement de polarisation peut être défini par la réflectance complexe R :

$$R = \frac{R_p}{R_s} = tan(\Psi)e^{i\Delta}$$
(3.2)

avec $tan(\Psi) = \left|\frac{R_p}{R_s}\right|$ et Δ la différence de phase entre l'onde incidente et l'onde réfléchie. Au LCD, les angles ellipsométriques mesurés sont définis à partir de Ψ et Δ de la manière suivante :

$$I_s = \pm \sin(2\Psi)\sin(\Delta) \tag{3.3}$$

$$I_e = \pm \sin(2\Psi)\cos(\Delta) \tag{3.4}$$

L'ellipsomètre utilisé au LCD est un modèle DeltaPsi 2 commercialisé par Horiba (Figure 3.28). La procédure d'utilisation est la suivante. Dans un premier temps, une mesure est réalisée sur l'échantillon à analyser afin d'obtenir les angles Ψ et Δ , donc I_s et I_c. Un modèle est ensuite créé afin d'en extraire ces mêmes angles de manière théorique. Plusieurs paramètres du modèle varient afin de rapprocher au mieux ces mesures théoriques à l'expérience : l'épaisseur des différentes couches composant l'échantillon, la rugosité ainsi que la nature chimique de ces couches. Il est donc préférable d'avoir au préalable des informations sur l'échantillon analysé (nature chimique, estimation des épaisseurs, etc.) pour créer un modèle pertinent. Une fois le modèle trouvé, il faudra encore vérifier la cohérence des paramètres de ce modèle vis-à-vis de la réalité de l'échantillon mesuré. Par exemple, les épaisseurs sont-elles cohérentes? Les indices optiques des couches sont-ils réalistes?



FIGURE 3.28 – Ellipsomètre Horiba DeltaPsi 2 utilisé au LCD

L'ellipsométrie pourrait donc potentiellement nous permettre de caractériser :

- la rugosification de surface induite pendant le procédé de nucléation due à la formation de sillons, de billes d'iridium ou des nuclei de diamant;
- la formation des domaines.

Afin de mener cette étude, une première option serait d'installer l'ellipsomètre, qui est compatible pour des caractérisation *in situ*, sur le réacteur DIADEME. Cette stratégie nécessite la conception d'une nouvelle chambre avec de nouveaux piquages. Cependant, il est nécessaire de s'assurer au préalable de la sensibilité de l'ellipsométrie aux structures formées pendant le procédé de nucléation avant de procéder aux modifications du réacteur. C'est pourquoi j'ai décomposé cette étude en trois étapes :

- des caractérisations *ex situ* à température ambiante de la surface d'iridium après le procédé de nucléation. Cette étape nous permet de vérifier la sensibilité de l'ellipsomètre aux structures formées pendant le procédé;
- des caractérisations *ex situ* à la température à laquelle s'effectue le procédé de nucléation (entre 700 et 800°C). En effet, l'ellipsométrie est une technique de caractérisation optique sensible à la réflectivité du matériau analysé qui dépend de la température;
- des caractérisations *in situ* si les deux premières étapes ont été validées.

Pendant ma thèse, j'ai étudié la première étape composant cette stratégie.

Des premières mesures par ellipsométrie ont d'abord été réalisées avant et après l'étape de BEN sur un échantillon Ir/SrTiO₃/Si(001) de taille 7x7 mm². Le film d'iridium déposé a une épaisseur de 68 \pm 4 nm. Les observations au MEB montrent la présence de stries caractéristiques dans les directions <110>. Le procédé de nucléation a ensuite été appliqué sur cet échantillon avec les conditions présentées dans le Tableau 3.1 pour des dimensions de 7x7 mm². Au MEB, les domaines formés ont été observés ainsi que des billes d'iridium. Un traitement d'analyse d'image réalisé sur 30 images a permis de calculer un taux de couverture de la surface par les domaines de 44 \pm 4 % (Figure 3.29).



FIGURE 3.29 – Observations au MEB après l'étape de dépôt d'iridium (à gauche) et après le procédé de nucléation (à droite)

Les mesures par ellipsométrie réalisées sur cet échantillon avant et après le procédé de nucléation sont présentées en Figure 3.30.



FIGURE 3.30 – Intensités I_s (à gauche) et I_c (à droite) acquis par ellipsométrie avant et après l'étape de BEN en fonction de la longueur d'onde

Ces mesures nous montrent qu'il existe bien une différence dans les valeurs des intensités I_s et I_c enregistrées en fonction de la longueur d'onde. En effet, un écart allant jusqu'à 0,05 pour I_s et 0,1 pour I_c existe dans la gamme de longueur d'onde 300-800 nm. Ces mesures démontrent ainsi que la technique est sensible aux modifications de surface induites par l'étape de BEN (Figure 3.30).

Des analyses de la chimie de surface par XPS et de la rugosité RMS par AFM ont été effectuées sur le même échantillon après l'étape de dépôt d'iridium et après l'étape de BEN. Ces analyses nous permettent donc de mieux décrire les modifications de surface induites par l'étape de BEN.

3.5.2 Analyses séquentielles de la chimie et de la topographie de surface

Des mesures AFM réalisées sur une zone de $20x20 \ \mu m^2$ après le dépôt d'iridium donnent une rugosité RMS de 0,7 nm. Après le procédé de nucléation, les mesures

AFM ont mis en évidence l'augmentation de la rugosité RMS, passant de 0,7 nm à 2,4 nm sur une zone de 20x20 μ m² (Figure 3.31). Cette augmentation peut être expliquée par la formation de sillons, de billes d'iridium ainsi que des nuclei de diamant générés pendant l'étape de BEN.



FIGURE 3.31 – Observations en AFM après l'étape de dépôt d'iridium (à gauche) et après l'étape de BEN (à droite)

La chimie de surface de l'échantillon a également été analysée par XPS. Au LCD, l'appareillage se compose d'une source de rayons X produits par bombardement électronique d'une anode d'aluminium, créant ainsi une radiation Al K $\alpha_{1,2}$. Cette radiation se compose d'une raie principale située à 1486,6 eV avec une largeur à mi-hauteur de 0,85 eV. Un monochromateur permet de diminuer cette largeur à mi-hauteur à 0,25 eV et d'améliorer le rapport signal sur bruit. Un analyseur hémisphérique permet de collecter les photoélectrons émis par l'échantillon analysé. Dans cette géométrie, cet instrument permet de sonder une profondeur inférieure à 7 nm. La taille de sonde est de 600 μ m. Le spectre XPS global après le dépôt d'iridium est présenté en Figure 3.32. Cette analyse permet d'extraire les niveaux de cœurs des éléments présents dans les premiers nanomètres de notre échantillon. La présence d'un pic d'oxygène est liée à la physisorption de molécules sur la surface.



FIGURE 3.32 – Spectre XPS global effectué après le dépôt d'iridium

Les spectres normalisés des pics $Ir4d_{5/2}$ et C1s présentés en Figure 3.33 nous permettent de comparer l'évolution de la composition chimique de la surface d'iridium avant et après l'étape de BEN.



FIGURE 3.33 – Spectres XPS des pics de photoémission normalisés Ir4d_{5/2} et C1s avant et après l'étape de BEN. Le spectre obtenu avant l'étape de BEN est normalisé par rapport au pic Ir4d_{5/2} situé à 295,7 eV. Le spectre obtenu après l'étape de BEN est normalisé par rapport au pic C_{1s} situé à 283,8 eV.

La position, la largeur à mi-hauteur du pic ainsi que le pourcentage atomique des éléments composant la surface sondée sont répertoriés dans le Tableau 3.5. Ces analyses nous montrent le fort enrichissement en carbone de la surface d'iridium, passant de 37% à 92%.

Elément	Energie de liaison (eV)	FHMW (eV)	% atomique
Après le dépôt d'iridium			
Ir4d _{5/2}	295,7	3,7	33
C1s	285,9	1,3	40
O1s	535,0	3,0	27
Après l'étape de BEN			
Ir4d _{5/2}	295,5	3,1	6
C1s	283,8	1,4	94
O1s	x	x	<0,5

TABLEAU 3.5 – Composition chimique, position et largeur à mihauteur des pics des éléments présents sur la surface de l'échantillon avant et après l'étape de BEN

Cette technique nous permet également de mesurer l'épaisseur moyenne de la couche de carbone dans la zone de la surface sondée. En supposant une épaisseur homogène de la couche de carbone, le rapport des aires sous les pics C1s et $Ir4d_{5/2}$ nous donne une épaisseur équivalente. Ce rapport est ici de 1,4. Ceci correspond à une épaisseur équivalente de carbone de 4,6 nm.



FIGURE 3.34 – Évolution du rapport des aires du pic C1s sur le pic Ir4d_{5/2} en fonction de l'épaisseur équivalente de la couche homogène de carbone [57]

Ces analyses en MEB, AFM et XPS ont permis de mieux décrire l'évolution de la chimie et de la topographie de surface des films d'iridium après le procédé de nucléation. Les informations tirées de ces analyses sont résumées dans le Tableau 3.6 :

3.5. Ellipsométrie spectroscopique : un outil pour la caractérisation in situ de la formation des domaines ?

	XPS	AFM	MEB
Type de caractérisation	Chimie de surface	Rugosité de surface	Morphologie de surface
Information	Enrichissement en carbone : 40% at. avant BEN et 94% at. après BEN. Epaisseur de la couche de carbone amorphe : 4,6 nm	Rugosification de la surface d'iridium : 0,7 nm avant BEN et 2,4 nm après BEN	Taux de couverture des domaines après BEN : 44 ± 4 %

TABLEAU 3.6 – Informations déduites des analyses réalisées en XPS, AFM et MEB avant et après le procédé de nucléation

Il s'agit maintenant de définir un modèle ellipsométrique le plus simple possible capable de caractériser la surface de l'iridium après le procédé de nucléation. Les analyses réalisées dans cette partie nous permettront d'établir une comparaison avec les modèles ellipsométriques obtenus pour vérifier que ceux-ci sont suffisamment proches de la réalité.

3.5.3 Création d'un modèle multicouches

Afin de déterminer le modèle caractérisant le mieux la surface de l'iridium après le procédé de nucléation, j'ai comparé les angles I_s et I_c obtenus expérimentalement (en rouge sur les graphes présentés en Figure 3.30) avec les intensités I_s et I_c simulées pour différents modèles, en partant du modèle le plus simple que j'ai enrichi étape par étape :

- Modèle 1 : une couche composée d'iridium et d'air sur une couche massive d'iridium pour représenter la rugosification de l'iridium pendant le BEN (Figure 3.35);
- Modèle 2 : une couche composée de carbone et d'air sur une couche massive d'iridium pour représenter les domaines sans rugosification de surface (Figure 3.36);
- Modèle 3 : composé d'une base d'iridium sur laquelle une première couche composée d'iridium, de carbone et d'air représente la rugosification de l'iridium après l'étape de BEN (couche 1). La deuxième couche est composée de carbone et d'air afin de représenter le taux de couverture des domaines (couche 2) (Figure 3.37).

Nous avons d'abord utilisé le modèle 1 afin de le comparer à l'acquisition de la surface d'iridium présentée en Figure 3.30. Ces deux courbes sont présentées en Figure 3.35. Les valeurs d'épaisseur et du pourcentage d'iridium composant la couche déduites de ce modèle sont répertoriés dans le Tableau 3.7.



FIGURE 3.35 – Comparaison du modèle représentant la rugosification de l'iridium sans formation de domaines et de la mesure réelle après l'étape de BEN

	Epaisseur (nm)	% matériau	χ^2
Couche 1	3,9	67% Ir	0,87

TABLEAU 3.7 – Epaisseur et composition de la couche composant le modèle représentant la rugosification de l'iridium sans formation de domaines

Ce modèle se compose d'une couche composée de 67% d'iridium et d'épaisseur 3,9 nm. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la rugosité RMS mesurée par AFM (2,4 nm). Cependant, la composition en iridium à 67% de la couche est surestimée par rapport aux mesures XPS (6%). De plus, ce modèle ne permet pas d'ajuster précisément la mesure expérimentale pour des longueurs d'onde comprises entre 250 et 500 nm pour I_s et entre 250 et 350 nm pour I_c. Malgré une valeur du χ^2 relativement faible (0,87), ces mesures montrent la nécessité d'ajouter une couche de carbone amorphe pour que le modèle rende mieux compte de la surface d'iridium après le procédé de nucléation.

Ensuite, nous avons utilisé le modèle 2 afin de le comparer à l'acquisition de la surface d'iridium après le procédé de nucléation présentée en Figure 3.30. Cette

comparaison nous permettra de vérifier s'il est nécessaire d'inclure une couche de carbone amorphe rugueuse dans notre modèle. Ces deux courbes sont présentées en Figure 3.36. Les valeurs d'épaisseur et du pourcentage de carbone amorphe composant la couche déduites de ce modèle sont répertoriées dans le Tableau 3.8.



FIGURE 3.36 – Comparaison du modèle représentant la formation de domaines sans rugosification de surface de l'iridium et de la mesure réelle après l'étape de BEN

	Epaisseur (nm)	% matériau	χ^2
Couche 1	2,2	25% a-C	0,87

TABLEAU 3.8 – Epaisseur et composition de la couche composant le modèle représentant la formation de domaines sans rugosification de surface

L'épaisseur de la couche de carbone amorphe déduite de ce modèle est de 2,2 nm. Celle-ci est légèrement inférieure à celle obtenue par l'analyse XPS. Cependant, l'épaisseur estimée par XPS fait l'hypothèse d'une couche homogène, ce qui ne reflète pas la réalité. Comme pour le modèle 1, le modèle 2 ne permet pas d'ajuster précisément la mesure expérimentale pour des longueurs d'onde comprises entre 250 et 500 nm pour I_s et entre 250 et 350 nm pour I_c. Nous retrouvons la valeur du χ^2 que pour le modèle précédent (0,87).

Nous pouvons conclure ici que la couche d'iridium rugueuse et la couche de carbone amorphe sont toutes les deux nécessaires pour construire un modèle plus précis et qui conserve un sens physique. Le modèle 3 (Figure 3.37) intègre ces deux

couches. Il est composé d'une base d'iridium sur laquelle une première couche composée d'iridium, de carbone amorphe et d'air représente la rugosification de l'iridium après l'étape de BEN (couche 1). La deuxième couche est composée de carbone amorphe et d'air afin de représenter le taux de couverture des domaines (couche 2).



FIGURE 3.37 – Modèle ellipsométrique simple représentant la surface de l'iridium après l'étape de BEN

Les graphes présentés en Figure 3.38 comparent les intensités I_s et I_c obtenus expérimentalement et avec ce modèle. Les valeurs d'épaisseur et du pourcentage de carbone amorphe et d'iridium composant les couches 1 et 2 déduites de ce modèle sont répertoriés dans le Tableau 3.9.



FIGURE 3.38 – Comparaison du modèle 3 et de la mesure réelle après l'étape de BEN

	Epaisseur (nm)	% matériau	<i>χ</i> ²
Couche 1	1,1	3% C et 31% Ir	0,39
Couche 2	1,2	32% C	

TABLEAU 3.9 – Epaisseur et composition des deux couches composant le modèle créé

Ce modèle plus élaboré nous a permis de déduire l'épaisseur des couches 1 et 2 et le pourcentage de carbone et d'iridium qui les compose. L'épaisseur totale de

carbone est de 2,3 nm (4,6 nm pour l'analyse XPS). La composition de 32% de carbone dans la couche 2 est cohérente avec le taux de couverture déduit de l'analyse MEB (44 ± 4 %). De plus, contrairement aux modèles 1 et 2, le modèle 3 permet de mieux ajuster la mesure expérimentale pour des longueurs d'onde comprises entre 250 et 500 nm pour I_s et entre 250 et 350 nm pour I_c. Ceci conduit à une valeur de χ^2 plus basse (0,39). Ce modèle permet donc de bien caractériser la surface de l'iridium après l'étape de BEN.

Nous avons montré que l'ellipsométrie spectroscopique permet d'obtenir une signature de la surface de l'iridium modifiée pendant l'étape de BEN (Figure 3.30). Cependant, deux phénomènes sont en compétition lors de ce procédé : la formation des domaines et la rugosification de la surface d'iridium avec la formation des sillons et/ou des billes d'iridium. Afin de vérifier que cette méthode d'analyse peut être sensible à la formation de l'un ou de l'autre, nous avons mis au point un recuit sous air permettant de retirer les domaines sans modifier la surface de l'iridium. Des caractérisations en ellipsométrie ont été réalisées sur un échantillon de Ir/SrTiO₃/Si(001) après le dépôt d'iridium, après le procédé de nucléation et après le recuit sous air.

3.5.4 Analyses séquentielles de surface par ellipsométrie spectroscopique

Un dépôt d'iridium a été réalisé sur un pseudo-substrat de SrTiO₃/Si(001) de $10x10 \text{ mm}^2$. Le film obtenu a une épaisseur de $84 \pm 4 \text{ nm}$. Le procédé de nucléation a été réalisé dans les conditions propres aux pseudo-substrats de taille $10x10 \text{ mm}^2$ qui sont recensées dans le Tableau 3.3 de la partie 3.4.1.1. La figure 3.39 compare les observations MEB de la surface avant et après la formation de domaines.



FIGURE 3.39 – Observation au MEB de la surface d'iridium avant (à gauche) et après (à droite) le procédé de nucléation

J'ai mis au point une technique de recuit sous air permettant de retirer les domaines sans modifier la surface de l'iridium. Ce recuit se réalise à 450°C sous air pendant 1h. Des observations au MEB présentées en Figure 3.40 avec retour sur zone démontrent l'efficacité de cette méthode.



FIGURE 3.40 – Observation au MEB de la même zone de l'échantillon avant (à gauche) et après (à droite) le recuit sous air

Cette méthode de recuit sous air nous permet donc de retirer les domaines sans modifier la morphologie de la surface de l'iridium. Les caractérisations ellipsométriques ont été effectuées par retour sur zone afin de sonder la même zone de la surface, après le dépôt d'iridium, après le procédé de nucléation et après le recuit sous air. Trois acquisitions avant et après le recuit sous air ont été réalisées afin de s'assurer de l'efficacité du retour sur zone.



FIGURE 3.41 – Intensités I_s (à gauche) et I_c (à droite) acquis par ellipsométrie après le dépôt d'iridium, après le procédé de nucléation et après le recuit sous air en fonction de la longueur d'onde. Trois acquisitions réalisées après le procédé de nucléation et après le recuit sous air se superposent.

Tout d'abord, nous remarquons l'efficacité du retour sur zone. En effet, les trois acquisitions réalisées avant et après le recuit sous air se superposent parfaitement. On peut conclure ici que la surface sondée avant et après le recuit sous air est la même. La valeur des angles I_s et I_c diminue après le recuit sous air : **cela démontre que l'ellipsométrie spectroscopique est sensible à la formation des domaines.**

L'étape 1 de l'étude sur l'ellipsométrie pour caractériser les domaines est donc validée. Nous avons travaillé ici à température ambiante. Ces mêmes analyses devraient par la suite être effectuées à la température à laquelle s'effectue le procédé de nucléation (entre 700 et 800°C) : c'est l'étape 2. Lorsque cette étape sera validée afin de vérifier en montrant que l'ellipsométrie est toujours sensible à la formation des domaines à haute température, l'ellipsométrie pourra être effectuée *in situ*. Ceci permettrait alors de trouver les conditions de nucléation sur iridium sur deux pouces (partie 3.4.2). Il serait aussi possible d'approfondir les connaissances sur les mécanismes induits pendant le procédé de nucléation dans nos conditions expérimentales.

3.6 Conclusion

Nous avons présenté le réacteur MPCVD DIADEME utilisé pour l'étape de nucléation du diamant hétéroépitaxié sur iridium. Les phénomènes pouvant être induits lors de cette étape par la polarisation du substrat d'iridium sous plasma H_2/CH_4 ont également été décrits :

- la formation des domaines composés de nuclei de diamant;
- la rugosification de la surface avec la création de sillons et/ou de billes d'iridium;

 la formation de la mousse de diamant dans certaines conditions de pression, de taux de méthane dans le mélange gazeux et de durée du BEN.

L'évolution complexe de la surface d'iridium induite pendant le procédé de nucléation explique l'intérêt d'un système de caractérisation *in situ*. En l'absence d'un tel système, deux stratégies ont été adoptées durant ma thèse pour l'élargissement des films de diamant hétéroépitaxiés sur iridium :

- la méthode incrémentale qui permet un élargissement progressif de la surface. Cette stratégie m'a permis un élargissement de 7x7 à 10x10 mm²;
- la recherche sur des wafers d'iridium polycristallin de deux pouces des paramètres expérimentaux pour la formation des domaines. Cette approche permettrait un élargissement plus rapide mais les paramètres de nucléation en épitaxie pour cette taille de substrat sont à déterminer.

Un moyen de caractérisation *in situ* couplé à la possibilité de programmer les protocoles de nucléation (intervace LabVIEW) nous permettrait de déterminer beaucoup plus rapidement les conditions de nucléation du diamant sur iridium sur deux pouces. C'est pourquoi la nucléation du diamant a été étudiée par ellipsométrie spectroscopique. Pour cela, des analyses séquentielles en MEB, AFM et XPS ont été menées avant et après le procédé de nucléation pour mieux décrire la surface de l'iridium. Ces analyses nous ont permis d'établir une comparaison avec le modèle ellipsométrique utilisé pour la caractérisation ellipsométrique. Celui-ci nous permet effectivement de caractériser la surface d'iridium sur laquelle coexistent les sillons, les billes d'iridium et les domaines. Enfin, un recuit sous air appliqué après le procédé de nucléation nous a permis de retirer les domaines sans modifier la morphologie de surface de l'iridium. Des analyses séquentielles en ellipsométrie nous ont permis de démontrer la sensibilité d'un tel outil aux domaines.

Chapitre 4

Stratégies d'épaississement de films de diamant hétéroépitaxié de haute qualité cristalline

Sommaire

4.1	Introd	luction	
4.2	Stratégie de croissance de films épais de diamant hétéroépitaxié . 134		
4.3	Croise	sance de templates de diamant hétéroépitaxié 136	
	4.3.1	Description de l'étape de croissance des templates 136	
	4.3.2	Caractérisations morphologiques, structurales et chimiques d'un template de diamant hétéroépitaxié	
	4.3.3	Limitations de la croissance de diamant polycristallin sur	
		les bords du template 141	
	4.3.4	Bilan 148	
4.4	4 Croissance et caractérisations de films épais de diamant hétéroé-		
	pitaxi	é	
	4.4.1	Epaississement d'un template détouré par l'utilisation d'une	
		scie à fil diamanté	
	4.4.2	Diodes Schottky sur films épaissis de diamant hétéroépitaxié 151	
	4.4.3	Bilan	
4.5	La croissance latérale : vers une amélioration de la qualité cris-		
	tallin	e des films de diamant hétéroépitaxié 156	
	4.5.1	État de l'art de la croissance latérale	
	4.5.2	Nucléation sélective du diamant hétéroépitaxié sur iridium 159	
	4.5.3	Mise en œuvre du procédé de nucléation sélective 161	
4.6	Concl	usion	

4.1 Introduction

Nous avons montré à travers le chapitre III la possibilité de réaliser le procédé de nucléation de diamant hétéroépitaxié (BEN) sur des pseudo-substrats Ir/SrTiO₃/Si(001) jusqu'à une taille de 10x10 mm². Dans ce quatrième et dernier chapitre, nous présentons le deuxième procédé essentiel à la synthèse du diamant hétéroépitaxié : le procédé de croissance. Celui-ci est aussi important puisqu'il influe directement sur la qualité cristalline des films, la quantité de défauts cristallins ou encore le taux d'incorporation d'impuretés dans la maille diamant (cf. paragraphe 1.2.3 du chapitre I). Tout comme le procédé de nucléation, plusieurs paramètres expérimentaux influent sur la qualité cristalline et chimique des films épaissis : la pression, le pourcentage de méthane dans le dihydrogène, la puissance micro-ondes et la température de l'échantillon qui est reliée au couple pression/puissance micro-ondes (cf paragraphe 1.3.4.3 du chapitre I).

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord la stratégie de croissance des films épais de diamant hétéroépitaxié. Des caractérisations morphologiques, chimiques et structurales de chaque film épais sont réalisées. La corrélation entre les caractérisations menées et les performances d'un composant électronique n'est pas triviale. En parallèle, nous analyserons et discuterons les caractéristiques de diodes Schottky latérales fabriquées sur un film de diamant hétéroépitaxié épais (173 μ m).

4.2 Stratégie de croissance de films épais de diamant hétéroépitaxié

Lorsque la nucléation du diamant hétéroépitaxié est réalisée, il est nécessaire de procéder à une croissance MPCVD afin d'obtenir un film d'épaisseur supérieure à 100 μ m. Le réacteur MPCVD DIADEME nous permet d'effectuer des croissances avec une vitesse de 0,3 μ m/h. Il faudrait alors effectuer une croissance de deux semaines pour obtenir un seul film de diamant hétéroépitaxié épais de 100 μ m. Utiliser le réacteur DIADEME signifie donc une optimisation des conditions expérimentales pour augmenter la vitesse de croissance tout en conservant une qualité cristalline et chimique du film synthétisé. Cette voie serait très longue à mener et monopoliserait le réacteur plutôt dédié à la nucléation et à la croissance de films minces.

L'option retenue est de réaliser la croissance au LSPM. En effet, les conditions utilisées dans ce laboratoire permettent de réaliser des croissances MPCVD avec une vitesse d'environ 4 μ m/h. Cependant, les conditions de croissance du LSPM sont optimisées pour des croissances homoépitaxiales. Sachant qu'après le procédé de nucléation, la surface des pseudo-substrats de Ir/SrTiO₃/Si est composée de nuclei de diamant, de carbone amorphe et d'iridium, il est essentiel d'effectuer une optimisation des conditions expérimentales pour réaliser une croissance sur ce type de surface bien différente de la surface d'un monocristal de diamant. Il faudrait aussi s'assurer de la stabilité des domaines lors des premiers instants de la croissance.

C'est pourquoi nous avons opté pour une stratégie de croissance qui se décompose en deux étapes (Figure 4.1) :

- une première croissance est réalisée au LCD dans le réacteur DIADEME afin d'obtenir un film continu de diamant. Le film ainsi obtenu est nommé "template". Il peut avoir une épaisseur comprise entre quelques centaines de nanomètres et quelques microns. Cette étape est primordiale puisque la qualité du film épais va être directement corrélée à la qualité cristalline de ce premier film. La surface du template obtenu est alors comparable, en morphologie et nature, à la surface d'un substrat de diamant synthétisé par HPHT permettant ensuite d'appliquer des conditions de croissance homoépitaxiale.
- La seconde étape, réalisée au LSPM, a pour but d'épaissir le template précédemment synthétisé à des épaisseurs supérieures à 100 μ m. Celle-ci se réalise à des puissances micro-ondes et des pressions plus élevées que celles utilisées durant la première étape de croissance (P_{MW} de 2900/3000 W et pression de 200 mBar environ).



FIGURE 4.1 – Stratégie employée par le consortium du projet ANR DIAMWAFEL pour la croissance de films épais de diamant hétéroépitaxié épais

L'une des grandes forces du projet ANR DIAMWAFEL repose sur la complémentarité des techniques d'analyses disponibles dans le consortium. En effet, l'INL réalise des analyses en DRX afin de mesurer l'orientation des films de diamant hétéroépitaxié ainsi que leur mosaïcité. Compte-tenu de son expertise en spectroscopie Raman, le GEMaC apporte une analyse fine de la qualité chimique des films de diamant ainsi que de leur homogénéité (cartographie). Ces analyses ne permettent pas d'obtenir facilement des informations quant aux propriétés électroniques du film. L'une des solutions simples pour cela est de réaliser un composant électronique. Le consortium de DIAMWAFEL a choisi le plus simple : la diode Schottky. L'obtention de films de diamant hétéroépitaxié épais sur des pseudo-substrats de Ir/SrTiO₃/Si(001) nous permet de réaliser des diodes Schottky latérales afin d'évaluer électriquement les films synthétisés. En effet, les caractérisations électriques des diodes réalisées sont très complémentaires des caractérisations réalisées sur le film épais car les propriétés de transport sont corrélées à la densité de défauts structuraux et à la concentration d'impuretés chimiques.

4.3 Croissance de templates de diamant hétéroépitaxié

4.3.1 Description de l'étape de croissance des templates

La croissance des "templates" a pour objectif d'obtenir un film continu de diamant hétéroépitaxié à partir des domaines obtenus lors du procédé de nucléation. Suivant le pourcentage de la surface couverte par les domaines (taux de couverture), la durée de la croissance est ajustée pour obtenir un film continu, ce qui se traduit par une épaisseur du template comprise entre quelques centaines de nanomètres et quelques micromètres suivant le taux de couverture des domaines. En effet, un taux de couverture faible nécessitera une croissance plus longue pour obtenir la coalescence des cristaux de diamant formés lors du BEN qu'un taux de couverture élevé.

Cette étape est réalisée dans le réacteur DIADEME conçu pour des croissances très homogènes en épaisseur. En effet, dans les conditions optimales, une uniformité en épaisseur inférieure à 5% sur des wafers de 2 pouces est atteinte [137].

Lors de sa thèse, K. H. Lee a optimisé les conditions de croissance pour obtenir une morphologie des cristaux de diamant proche de l'octaèdre. Elles favorisent la vitesse de croissance perpendiculaire au plan (001). J'ai repris les conditions optimisées par K. H. Lee pour la croissance des templates dans le cadre de ma thèse; ces conditions sont reportées dans le Tableau 4.1 :

Morphologie des cristaux	Proche de l'octaèdre	
Puissance micro-onde (W)	1200	
$ au_{CH_4}$ dans H ₂ (%)	0.5	
Débit gaz (sccm)	300	
Pression (mBar)	40	
Température (°C)	entre 700 et 800	
Vitesse de croissance (nm/h)	300	

TABLEAU 4.1 – Paramètres utilisés pour la croissance par MPCVD de "template" au LCD optimisés par K. H. Lee [105]

Une fois le template de diamant hétéroépitaxié réalisé, un épaississement du film est effectué au LSPM avec des conditions propres à la croissance diamant homoépitaxiale du diamant (voir paragraphe 4.4) avec une densité de puissance plus élevée. Cet épaississement permet d'améliorer la qualité cristalline. En effet, Stehl et al. ont démontré en 2013 que la largeur à mi hauteur (Full Width at Half Maximum, FWHM) du pic Raman du 1er ordre du diamant hétéroépitaxié diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du film [145].



FIGURE 4.2 – Evolution de la largeur à mi-hauteur du pic Raman du 1^{er} ordre du diamant pour un film hétéroépitaxié en fonction de son épaisseur [145]

4.3.2 Caractérisations morphologiques, structurales et chimiques d'un template de diamant hétéroépitaxié

Nous présentons donc ici les caractérisations morphologiques, structurales et chimiques d'un template représentatif des différentes synthèses menées en utilisant les conditions optimisées par K. H. Lee sur le réacteur DIADEME.

Le film présenté ici est issu de la nucléation assistée par polarisation effectuée sur une surface d'iridium de taille $10x10 \text{ mm}^2$ dans les conditions expérimentales présentées dans le Tableau 3.3 du chapitre III. Une croissance de 15h a été effectuée sur cet échantillon en utilisant les paramètres expérimentaux listés dans le Tableau 4.1. L'observation au MEB montre que le film obtenu est continu (Figure 4.3). L'épaisseur mesurée au centre de l'échantillon par interférométrie est de 4,3 μ m.



FIGURE 4.3 – Observations MEB de la surface du template hétéroépitaxié après 15h de croissance

Des analyses en Raman ont été réalisées pour caractériser les templates. La longueur d'onde utilisée pour cette analyse est de 325 nm pour une excitation dans l'UV. En effet, le pic diamant du premier ordre (situé à 1332,5 cm⁻¹ pour le diamant non contraint) ainsi que la bande G du carbone (à 1578 cm⁻¹) sont plus visibles qu'à 514 nm comme en atteste la caractérisation d'un film de diamant hétéroépitaxié provenant du projet ANR HIRIS (Figure 4.4). Ceci est notamment dû à la faible épaisseur des films réalisés.



FIGURE 4.4 – Analyses Raman d'un film de diamant hétéroépitaxié effectuées à des longueurs d'onde d'excitation de 325 nm et 514 nm. Normalisations réalisées par rapport aux pics situés à 1332,5 cm⁻¹ pour λ =325 nm et à 1450 cm⁻¹ pour λ =514 nm

Les analyses en Raman UV du template sont présentées en Figure 4.5. La cartographie en FWMH du pic Raman du diamant réalisée sur l'ensemble de l'échantillon montre une largeur à mi-hauteur comprise entre 6 et 18 cm⁻¹. La largeur à mi-hauteur moyenne est de 12 cm⁻¹, en adéquation avec les valeurs de la littérature pour une épaisseur équivalente (Figure 4.2). La bande G située à 1578 cm⁻¹ est liée aux joints de grain et aux défauts cristallins visibles sur les images MEB présentées en Figure 4.3. La cartographie en position du pic Raman du premier ordre du diamant montre le caractère principalement relaxé du film. En effet, les contraintes dans le film peuvent être mesurées par la position du pic diamant du premier ordre. La position de 1332,5 cm⁻¹ correspond au diamant relaxé. Une position du pic décalée vers les basses longueurs d'onde (<1332,5 cm⁻¹) révèlera une contrainte en tension et un décalage vers les hautes longueurs d'onde (>1332,5 cm⁻¹) révèlera une contrainte en compression [146].



FIGURE 4.5 – Analyses en Raman UV du template de diamant hétéroépitaxié de taille 10x10 mm² avec (a) la cartographie en FWHM et
 (b) la cartographie en position du pic diamant du premier ordre et (c) le pic diamant du 1er ordre moyen

Le diffractogramme réalisé par DRX à l'INL montre une orientation majoritaire (001) du template. La mosaïcité mesurée est de 2,5°. Cette mosaïcité est à l'état de l'art pour une épaisseur de film de 4,3 μ m (Figure 4.6).



FIGURE 4.6 – Diffractogramme (à gauche) et mesure de la mosaïcité selon la réflexion (004) du diamant (à droite) du template de diamant hétéroépitaxié de taille 10x10mm²

Le Tableau 4.2 compare les résultats en DRX et Raman UV obtenus sur un template de taille $7x7 \text{ mm}^2$ réalisé pendant ma thèse et le template de taille $10x10 \text{ mm}^2$ présenté dans cette partie.

	7x7 mm ²	10x10 mm ²
Epaisseur (µm)	3,6	4,3
	DI	RX
Mosaïcité (°)	0,9	2,5
	Rama	in UV
Position moyenne du pic diamant du premier ordre (cm ⁻¹)	1332,5	1332,5
FWMH (cm $^{-1}$)	10	12

TABLEAU 4.2 – Caractérisation en DRX et Raman UV de templates $7x7 \text{ mm}^2$ et $10x10 \text{ mm}^2$

La mosaïcité, la position et la largeur du pic Raman du diamant du premier ordre sont comparables. Cela valide donc la qualité cristalline des films de diamant hété-roépitaxiés de taille 10x10 mm².

Ce template a ensuite été épaissi en utilisant des conditions de croissance MPCVD développées au LSPM pour la croissance homoépitaxiale (paragraphe 4.4). La croissance template du pseudo-substrat $Ir/SrTiO_3/Si(001)$ ayant subi le procédé de nucléation présenté dans le paragraphe 3.4.1.1 du chapitre III est présenté en annexe A.

La croissance du template vise à obtenir une morphologie du diamant proche de celle des substrats synthétisés par HPHT. Cependant, la formation de diamant polycristallin a toujours été observé sur les bords des templates. Il s'agit là d'une forte limitation pour les croissances épaisses car cette partie polycristalline induit des contraintes fortes et est susceptible de se propager vers le centre de l'échantillon durant la croissance.

4.3.3 Limitations de la croissance de diamant polycristallin sur les bords du template

4.3.3.1 Les causes de l'apparition de diamant polycristallin

Lors du procédé de nucléation par BEN, une structure de type "mousse" de diamant se forme de manière quasiment systématique sur les bords des pseudosubstrats $Ir/SrTiO_3/Si(001)$ (cf paragraphe 3.3.3 du chapitre III). Lorsque l'on applique les conditions de croissance du template, du diamant polycristallin se forme sur ces zones et peut s'étendre de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres sur le pourtour de l'échantillon (Figure 4.7).



FIGURE 4.7 – Observation au MEB d'un template de diamant hétéroépitaxié épais de 4,6 μ m de taille 5x5 mm² : le diamant polycristallin présent sur les bords (à gauche) et la partie centrale présentant un film continu (à droite)

Lors de l'étape d'épaississement du template de diamant hétéroépitaxié, comme nous l'avons souligné dans le paragraphe précédent, la zone polycristalline sur les bords peut s'étendre et recouvrir totalement la surface comme en atteste l'image présentée en Figure 4.8.



FIGURE 4.8 – Image réalisée au microscope optique d'un film de diamant polycristallin formé lors de l'épaississement d'un template de taille 5x5 mm²

Afin de limiter la formation de diamant polycristallin lors de l'épaississement des films, il est nécessaire de détourer les templates pour éliminer cette partie. Le fait de détourer les échantillons après le procédé de nucléation pour supprimer la mousse n'est pas envisageable puisqu'elle pourrait détériorer les domaines, les nuclei de diamant étant de taille nanométrique.

Afin de détourer les templates, j'ai mis en œuvre différentes techniques :

- par gravure PVD en configuration RIE;
- par découpe laser;
- par découpe par une scie à fil diamanté.

4.3.3.2 Retrait de la partie polycristalline par gravure de type RIE

Le but de la gravure de type RIE est de graver les bords du template pour atteindre le silicium et ainsi retirer la couche de diamant polycristallin, la couche d'iridium et la couche de titanate de strontium (Figure 4.9).



FIGURE 4.9 – Stratégie de détourage par gravure de type RIE

Le bâti PVD utilisé au LCD permet de déposer des couches métalliques par pulvérisation cathodique magnétron comme par exemple les films d'iridium polycristallin présentés dans le chapitre II. Ces dépôts se font généralement en utilisant de l'argon. Cependant, lorsque l'on ajoute de l'oxygène dans la phase gaz et que l'on place l'échantillon sur la cible (Figure 4.10), il est possible de procéder à une gravure ionique réactive (ou Reactive Ion Etching, RIE).



FIGURE 4.10 – Schéma du bâti PVD en configuration RIE

Un template épais de 6 μ m et d'une taille de 5x5 mm² a été utilisé pour réaliser cette gravure. Afin de protéger la surface du template, un substrat de diamant monocristallin de 4x4 mm² a été utilisé comme masque. Une gravure a ensuite été effectuée pendant 6h avec les conditions suivantes :

- $P_{RF} = 176 \text{ W};$
- P = 13,9 mBar;
- $U_{autopolarisation} = 1066 V;$
- un pourcentage volumique d'oxygène de 50% dans le mélange gazeux Ar/O₂;
- un débit des gaz de 33 sccm.

Une observation réalisée au microscope optique est présentée en Figure 4.11.



FIGURE 4.11 – Image réalisée au microscope optique d'un template après détourage par gravure PVD

Cette méthode permet donc de graver les bords du template jusqu'au silicium, éliminant ainsi la partie polycristalline. Cependant, la nucléation du diamant est

143

susceptible de se produire sur le silicium pendant la croissance suivant son état de surface. J'ai donc choisi ici d'effectuer une reprise de croissance dans le réacteur DIADEME avant de l'envoyer au LSPM pour un épaississement. Celle-ci a été réalisée avec les paramètres listés dans le Tableau 4.1. Une observation au MEB du bord de l'échantillon où le substrat a été gravé jusqu'au silicium est présentée en Figure 4.12.



FIGURE 4.12 – Observation par MEB du diamant polycristallin formé sur le silicium lors d'une reprise de croissance template

Une grande densité de cristaux est observée sur la partie silicium. Il apparaît donc nécessaire de retirer aussi la partie silicium. Cependant, une gravure RIE du silicium durerait des jours dans les conditions que nous utilisons sur le bâti. J'ai donc étudié une autre voie pour le détourage des templates : la découpe laser.

4.3.3.3 Détourage par découpe laser

L'objectif de cette méthode est de retirer complètement les bords des templates. Le laser utilisé pour le détourage est le même que celui utilisé pour la prédécoupe des pseudo-substrats de SrTiO₃/Si.

La prédécoupe des substrats en face arrière utilisée pour les pseudo-substrats de $SrTiO_3/Si$ (cf. paragraphe 2.2.1.1 du chapitre II) ne peut être utilisée ici puisqu'elle mène à la délamination du film d'iridium et/ou de diamant lors du clivage qui suit. Nous avons donc choisi de faire une découpe traversante et de recouvrir, au préalable, la surface du template d'un vernis de protection qui se retire facilement à l'acétone pour éviter les contaminations de la surface lors de la découpe.

Un détourage a été réalisé sur un film de diamant hétéroépitaxié épais de 6 μ m et de taille 5x5 mm². Après l'application du vernis de protection sur la surface de diamant, la découpe a été effectuée en face arrière à 700 μ m des bords. 30 passages à

une vitesse de 30 μ m/s ont été nécessaires pour traverser l'échantillon : cette étape a duré environ 5h30. Après découpe, le substrat qui possède une taille de 3,6x3,6 mm², a ensuite été nettoyé à l'acétone afin de retirer le vernis. Des observations par MEB présentées en Figure 4.13 montrent l'état de la surface après cette étape.



FIGURE 4.13 – Observations par MEB du template de diamant hétéroépitaxié épais de 6 μ m avant (à gauche) et après (à droite) détourage par découpe laser

Cette méthode nous a permis de retirer la partie polycristalline présente sur les bords du template. Cependant, une partie du vernis subsiste sur des zones s'étendant sur une centaine de micromètres des bords. Il semble donc que le vernis a réagi sous l'effet de l'échauffement local provoqué par la découpe (Figure 4.14). Ni un trempage dans l'acétone plus long, ni l'application d'un plasma argon n'ont permis le retrait de ces traces de vernis.



FIGURE 4.14 – Observations par MEB d'un bord du template détouré présentant des traces de vernis ayant réagi durant la découpe laser

Nous avons néanmoins décidé de réaliser un essai d'épaississement au LSPM avec l'espoir que la couche de vernis soit gravée durant les premiers instants d'exposition au plasma. Les conditions expérimentales utilisées sont les suivantes :

- une puissance micro-onde de 3200 W;
- une pression de 210 mBar;
- un pourcentage de 5% de CH₄ dans le dihydrogène.

Cependant, la croissance a été stoppée en cours de procédé. En effet, le plasma ne semblait plus homogène sur la surface. Des observations au microscope optique ont montré la formation de cristallites sur toute la surface (Figure 4.15).



FIGURE 4.15 – Mise en évidence de la formation de cristallites lors de l'épaississement réalisé sur le substrat de diamant hétéroépitaxié détouré par découpe laser

En conclusion, le détourage des templates par une découpe laser permet de retirer la partie polycristalline présente sur les bords. Cependant, aucune solution n'élimine efficacement le vernis ayant réagi sur les bords lors de la découpe. L'épaississement réalisé a mené à la formation de cristallites sur l'ensemble de la surface. C'est pourquoi j'ai évalué une technique n'engendrant aucune réaction du vernis sous l'effet d'un échauffement local : la découpe par scie à fil diamanté.

4.3.3.4 Découpe par scie à fil diamanté

La scie à fil diamanté utilisée au LCD est commercialisée par la société ESCIL. Le fil utilisé ici est constitué d'acier inoxydable et possède un diamètre de 0,3 mm. Des nanocristaux de diamant de diamètre 20 μ m sont présents à la surface du fil pour faciliter la découpe de tout type de matériau. Un porte-substrat a été réalisé par impression 3D au LCD. Celui-ci est composé de deux parties similaires (Figure 4.16). Le substrat est fixé entre deux morceaux de PDMS (Polydimethylsiloxane) placés dans l'encoche des deux parties. Lorsque l'échantillon est placé dans ce porte-substrat, des contrepoids sont placés à l'extrémité opposée du substrat afin de régler la force de contact avec le fil de découpe, ce qui détermine la vitesse de découpe.



FIGURE 4.16 – Photographie de la scie à fil utilisée au LCD (à gauche) et image 3D du porte-substrat réalisé (à droite)

Un travail préliminaire est nécessaire avant la découpe. En effet, la surface de diamant à détourer est recouverte du vernis de protection et un morceau de silicium est collé à ce vernis afin d'éviter des phénomènes d'arrachement lors de cette étape. La découpe d'un bord ne dure que quelques minutes : une trentaine de minutes est nécessaire pour détourer entièrement le substrat. Une fois la découpe terminée, le substrat est rincé à l'acétone. Ici, aucune hausse de température n'a lieu, le vernis ne réagit donc pas et se retire facilement. La Figure 4.17 présente le détourage d'un film de diamant hétéroépitaxié de 5x5 mm² (2,8x2,8 mm² après le détourage).



FIGURE 4.17 – Observation par MEB d'un film de diamant hétéroépitaxié avant (à gauche) et après (à droite) détourage par scie à fil diamanté

Cette technique permet de retirer la partie polycristalline présente sur les bords. La découpe est nette comme en atteste l'image MEB réalisée en *tilt* et présentée en Figure 4.18, avec néanmoins la présence de micro-clivages.



FIGURE 4.18 – Observation au MEB d'un coin d'un template détouré avec la scie à fil diamanté

Cette dernière technique permet de retirer la partie polycristalline de manière rapide (moins de 30 min pour un échantillon). Contrairement à la méthode de découpe laser, le vernis se retire facilement puisque celui-ci ne réagit pas pendant le procédé. Nous avons donc retenu pour cette technique pour le détourage des templates.

4.3.4 Bilan

Lors de l'étape d'épaississement, du diamant polycristallin présent sur les bords du template peut se propager et parfois recouvrir totalement la surface. Afin d'empêcher cette propagation, trois techniques de détourage ont été étudiées : la gravure de type RIE, la découpe laser et la découpe par scie à fil diamanté. La gravure de type RIE ne permet de graver les bords que jusqu'au silicium mais nous avons observé que la nucléation du diamant s'effectue sur cette zone pendant la reprise de croissance. Les deux autres techniques nécessitent un vernis de protection pour éviter les contaminations de la surface. Cependant, le vernis réagit sous l'effet de l'échauffement local dû à la découpe laser. Un épaississement mène alors à la formation de cristallites sur la totalité de la surface. La scie à fil présente les meilleurs résultats puisqu'elle permet de détourer les templates rapidement (<30 min) sans contaminations de surface. Pendant ma thèse, j'ai donc utilisé cette technique pour préparer les templates à l'épaississement.

4.4 Croissance et caractérisations de films épais de diamant hétéroépitaxié

La seconde étape de croissance pour l'épaississement des templates est réalisé au LSPM dans un réacteur intrinsèque pour éviter tout dopage non intentionnel. Cette croissance se réalise à une densité de puissance plus élevée que celle des templates.

4.4.1 Epaississement d'un template détouré par l'utilisation d'une scie à fil diamanté

Le template d'une taille 10x10 mm² présenté dans le paragraphe 4.3.2 a été détouré par la méthode de la scie à fil diamanté. La taille du template après détourage est d'environ 8x8 mm². Des observations au MEB des bords après ce détourage sont présentées en Figure 4.19. Il est à noter que l'image du template entier provient de la recomposition de deux images MEB réalisées du fait de la trop grande taille de l'échantillon pour être observé entièrement en une seule image.



FIGURE 4.19 – Observations par MEB de la surface (à gauche) et d'un bord (à droite) du template 10x10 mm² après détourage par l'utilisation de la scie à fil diamanté

Suite à ce détourage, le LSPM a réalisé un épaississement dans les conditions suivantes :

- une puissance micro-onde de 3000 W;
- une pression de 200 mBar;
- un pourcentage de 5% de CH₄ dans le dihydrogène;
- une température de 870°C;
- une durée de croissance de 115h.

Cette croissance a permis l'obtention d'un film épais de 500 μ m. Une image optique de la surface est présentée en Figure 4.20. Malgré la présence de macles sur certaines zones, le film de diamant épaissi présente une surface cristalline sur 7x7 mm².



FIGURE 4.20 – (a) Photographie macroscopique de l'échantillon et observations au microscope optique (b) de l'ensemble et (c) de la morphologie de surface de l'échantillon détouré avec la scie à fil diamanté après épaississement (500 μ m)

Le détourage par l'utilisation d'une scie à fil diamanté permet donc de limiter la formation de diamant polycristallin pendant l'étape d'épaississement des templates.

Le LSPM a également réalisé des analyses en Raman à une longueur d'onde de 473 nm en deux points de la surface : sur une zone qui présente une morphologie avec peu de défauts (zone 1) et une zone contenant des macles (zone 2). Le pic du diamant du 1^{*er*} ordre obtenu en zone 2 est dédoublé. Ceci peut être dû à des contraintes présentes dans le film. Sa position est 1330.6 cm⁻¹, il s'agit donc de contraintes en tension. Sa largeur à mi-hauteur est de 7 cm⁻¹. Sa valeur élevée prendre en compte le dédoublement du pic. Le pic du diamant du 1^{*er*} ordre obtenu en zone 1 est situé à 1331,4 cm⁻¹ et présente une largeur à mi-hauteur 3,3 cm⁻¹.



FIGURE 4.21 – (a) Photographie avec la position des points de mesure 1 et 2 et (b,c) analyses en Raman à λ =473 nm de l'échantillon détouré avec la scie à fil diamanté après épaississement (500 μ m)

La largeur à mi-hauteur du pic diamant du premier ordre a donc diminué, passant de 12 cm⁻¹ (analyse sur le template) à 3,3 cm⁻¹ : cette amélioration est en adéquation avec les données de la littérature (Figure 4.2). La stratégie employée par le consortium de DIAMWAFEL pour l'épaississement des films de diamant hétéroépitaxié est donc concluante. Ce film pourra donc être caractérisé électriquement par la création de diodes Schottky dans les prochains mois.

4.4.2 Diodes Schottky sur films épaissis de diamant hétéroépitaxié

Le meilleur moyen de caractériser électriquement les films de diamant épais est de fabriquer un composant; le plus simple des composants étant la diode Schottky. L'un des objectifs du projet DIAMWAFEL est donc de fabriquer des diodes Schottky à partir des films de diamant hétéroépitaxié épais synthétisés et d'évaluer leurs performances. Le consortium a donc décidé, dès le début du projet, de créer de tels composants à partir de films de diamant épais réalisés pendant le projet HIRIS.

Lors de ma thèse, les premières diodes Schottky latérales ont été réalisées sur un film de diamant hétéroépitaxié épais dont le de template a été réalisé par K. H. Lee.

A l'étape du template, ce film de diamant hétéroépitaxié d'une épaisseur de 260 nm a été analysé en Raman UV : le pic diamant du premier ordre était situé à 1330 cm⁻¹ avec une largeur à mi-hauteur de 18 cm^{-1} . Des analyses en DRX ont également été réalisées et ont permis de mesurer une mosaïcité de 1,49°. Le film a ensuite été épaissi au LSPM. Cet épaississement étant l'un des premiers réalisés dans le cadre du projet, la présence du diamant polycristallin sur les bords pour l'épaississement n'avait pas été encore identifié. Après l'épaississement, une partie du film ne présentait pas de diamant polycristallin. Les conditions utilisées par le LSPM pour obtenir une épaisseur de film de 240 μ m sont les suivantes :

- puissance micro-onde : de 3000 W;
- pression : 200 mBar;
- un pourcentage de 4% de CH₄ dans le dihydrogène;
- une durée de croissance de 48h.

Des analyses en DRX effectuées par l'INL montrent une orientation (001) du diamant ainsi qu'une mosaïcité de 0,52° correspondant à l'état de l'art (Figure 4.22).


FIGURE 4.22 – (a) Diffractogramme et (b) Mosaïcité selon le pic de diffraction (004) du diamant du film de diamant hétéroépitaxié épais de 240 μ m

Le substrat a ensuite été envoyé à la société Almax pour être poli et détouré étant donné la présence de diamant polycristallin sur les bords après l'épaississement du film. Les observations de la surface et en tranche sont présentées en Figure 4.23. Après polissage, le film possède une épaisseur de 173 μ m.



FIGURE 4.23 – Observations par MEB de la surface polie (à gauche) et en tranche (à droite) du film de diamant hétéroépitaxié épais (173 μ m après détourage et polissage). Le pseudo-substrat Ir/SrTiO₃/Si(001) est toujours présent.

Après ce polissage, l'institut Néel a fait croître un film de diamant faiblement dopé au bore (type P-) d'une épaisseur de 1,6 μ m. Pour cela, le substrat a été nettoyé dans un mélange tri-acide (HClO₄, HNO₃ et H₂SO₄ en proportion 1 :4 :3) porté à ébullition. Un plasma d'hydrogène a ensuite été appliqué pendant 2h. La croissance du film faiblement dopé au bore a été réalisée avec une concentration volumique en méthane de 1,6% avec un rapport bore/méthane de 60 avec 0,25% d'oxygène à une pression de 44 mBar et une température d'environ 900°C pendant 2h.

Deux contacts ohmiques Ti(30nm)/Pt(50nm)/Au(40nm) d'une surface de 1,9 mm² encerclant plusieurs contacts Schottky Zr(20nm)/Pt(50 nm)/Au(10nm) de différentes tailles ont ensuite été réalisées par lithographie laser et évaporation électronique. Les contacts schottky sont de forme circulaire avec des diamètres différents :

- 200 μ m (11 contacts);
- 100 μ m (12 contacts);
- 40 μ m (66 contacts);
- 20 μm (66 contacts).

Ohmic contacts Schottky contacts v_{0} v_{0} v_{0} v_{0} v_{0}

FIGURE 4.24 – Image par microscopie optique des contacts ohmiques et Schottky réalisés sur la couche faiblement dopée au bore. Les points rouges représentent les contacts Schottky ne fonctionnant pas.

L'institut Néel a ensuite réalisé des mesures I-V sur les diodes Schottky latérales sous vide et à température ambiante dans une gamme de tension de -5 V à +5 V. Sur l'échantillon, 92% des contacts Schottky ont un comportement de diode. Ce résultat démontre la grande homogénéité de notre matériau. Les mesures effectuées sur 15 diodes de 200 microns de diamètre sont présentées à la Figure 4.25. Toutes les diodes montrent une hauteur de barrière effective de 1,45 eV et une résistance série variant de 9,8 à 12,2 M Ω .



FIGURE 4.25 – Caractéristiques I-V de 15 diodes de 200 μ m de diamètre à température ambiante et sous vide (a) représentées en échelle linéaire et (b) en échelle logarithmique

Par la suite, l'institut Néel a réalisé des mesures C-V à température ambiante sous vide pour mesurer la concentration en bore dans la couche de diamant faiblement dopée. Les mesures ont été effectuées sur 7 contacts pris au hasard sur l'échantillon en appliquant une tension variant de -5V à 2V. La variation de $1/C^2$ en fonction de la tension appliquée est présentée en Figure 4.26.



FIGURE 4.26 - Caractéristiques C-V de 7 diodes sur l'échantillon

Les 7 mesures présentent la même rampe, confirmant la bonne homogénéité du matériau. Il est ici possible d'extraire la concentration en bore sachant que :

$$N_a - N_D = \frac{-2}{q\epsilon_0 \epsilon_s \frac{d(\frac{1}{C^2})}{dV}}$$
(4.1)

avec ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_s la permittivité du diamant qui est de 5,5, S la surface de contact et $\frac{d(\frac{1}{C^2})}{dV}$ extrait de la courbe. Cette mesure a permis de mesurer une concentration en bore de la couche de 1,34x10¹⁶ atomes.cm⁻³, ce qui était attendu compte-tenu des conditions de croissance évoquées plus haut.

Actuellement, des diodes Schottky verticales sont en cours de réalisation. Une représentation schématique du composant visé est présentée en Figure 4.27.



Ohmic contact

FIGURE 4.27 – Représentation d'une diode Schottky verticale

Ces diodes seront réalisées sur un substrat de diamant hétéroépitaxié épais de 220 μ m (croissance effectuée au LSPM après détourage) et autosupporté (réalisation par la société Almax). Des analyses en Raman à une longueur d'onde de 473 nm ont été réalisées sur les faces de nucléation et de croissance. Les largeurs à mi-hauteur sont respectivement de 3,0 cm⁻¹ (position du pic à 1332,2 cm⁻¹) et 2,4 cm⁻¹ (position du pic à 1331,7 cm⁻¹) (Figure 4.28).



FIGURE 4.28 – Image optique (à gauche) et analyse en Raman (à droite) du substrat de diamant autosupporté épais de 220 μ m

Ces diodes Schottky verticales permettront alors de caractériser électriquement un film de diamant hétéroépitaxié épais provenant du premier template détouré avec une scie à fil diamanté.

4.4.3 Bilan

Dans cette partie, un épaississement réalisé sur le template détouré avec la scie à fil diamanté a permis de diminuer la largeur à mi-hauteur du pic diamant du premier ordre, passant de 12 cm⁻¹ à 3,3 cm⁻¹. Cette amélioration valide la stratégie d'épaississement des templates employée par le consortium du projet DIAMWA-FEL. Les premières diodes réalisées par le consortium DIAMWAFEL sur un template épaissi provenant du projet HIRIS ont également été présentées. Les caractérisations I-V réalisées montrent que 92% des contacts Schottky ont un comportement de diode. Ces mesures démontrent la grande homogénéité des films de diamant hétéroépitaxié épais synthétisés par le consortium du projet DIAMWAFEL.

Les croissances MPCVD réalisées ici sont "classiques". Cependant, il existe une méthode de croissance permettant d'améliorer la qualité cristalline des films de diamant hétéroépitaxié : la croissance ELO.

4.5 La croissance latérale : vers une amélioration de la qualité cristalline des films de diamant hétéroépitaxié

Lors de la croissance du film, les dislocations se propagent préférentiellement dans la direction [001] [51] (cf. paragraphe 4.29 du chapitre I). En favorisant la croissance des faces latérales des cristaux de diamant, il est possible de limiter leur propagation contrairement à une croissance "classique" : c'est la croissance ELO (Figure 4.29).



FIGURE 4.29 – Schéma simplifié de la propagation des dislocations lors d'une croissance "classique" (à gauche) et d'une croissance ELO (à droite)

4.5.1 État de l'art de la croissance latérale

Cette stratégie a été utilisée de deux manières pour l'hétéroépitaxie du diamant sur iridium :

- la croissance latérale par structuration d'un film hétéroépitaxié
- la structuration des domaines

4.5.1.1 La croissance latérale par structuration d'un film hétéroépitaxié

L'équipe de B. Golding a utilisé la méthode de croissance ELO en structurant la surface d'un film mince de diamant hétéropitaxié sur un pseudo-substrat $Ir/\alpha Al_2O_3$. Pour cela, le film de diamant est masqué et un dépôt d'or est effectué selon un motif en lignes d'une largeur de 8 μ m espacées de 4 μ m (Figure 4.30). La croissance ELO est ensuite appliquée, menant ainsi à l'obtention d'un film coalescé épais de 10 μ m ayant enterré ces lignes d'or [147].



FIGURE 4.30 – Schéma en coupe transverse représentant le film de diamant hétéroépitaxié obtenu. Les épaisseurs sont de : 300 nm pour l'iridium, 550 nm pour la diamant 1, 85 nm pour l'or et 10 μ m pour le diamant 2 [147]

Une gravure par plasma H_2/O_2 a permis de révéler les *etch pits* localisés aux points d'émergence des dislocations (cf paragraphe 4.29 du chapitre I). Celles-ci sont plus nombreuses dans les zones d'espacement des lignes d'or que sur les zones recouvrant celles-ci dont la densité est inférieure à 10^8 cm⁻² (Figure 4.31).



FIGURE 4.31 – Observations au MEB de la surface de diamant hétéroépitaxié épais de 10 μ m révélant les *etch pits* dans les zones d'espacement des lignes d'or ainsi que sur une zone recouvrant celle-ci [147]

La méthode utilisée par l'équipe de B. Golding permet effectivement d'améliorer la qualité cristalline du diamant hétéroépitaxié. Cependant, les zones concernées sont limitées. En effet, les zones d'espacement des lignes d'or, qui sont plutôt grandes, ne profitent pas de cette amélioration cristalline.

L'équipe de A. Sawabe réalise des micro-aiguilles afin de procéder à une croissance ELO, elles sont réalisées par gravure thermochimique en utilisant un masque de nickel. Cette méthode présente aussi un autre avantage puisqu'elle facilite la séparation du film de diamant de son substrat pour obtenir un substrat de diamant hétéroépitaxié autosupporté.



FIGURE 4.32 – Observations MEB (a) d'une première réalisation de motifs sur diamant, (b) de la surface après une première croissance, (c) de la réalisation des micro-aiguilles, (d) d'une étape intermédiaire de la coalescence du diamant, (e) de la morphologie du diamant avec une coalescence complète [112]

Cette méthode de croissance a permis à l'équipe de A. Sawabe d'obtenir un film de diamant de très haute qualité cristalline avec une désorientation polaire de $0,10^{\circ}$ pour une épaisseur de 75 μ m [112] sur un pseudo-substrat Ir/MgO(001). Cependant, elle nécessite de nombreuses étapes (première croissance, masque de gravure, gravure, seconde croissance,...).

C'est pourquoi cette équipe a employé une deuxième méthode pour réaliser la croissance ELO : la structuration des domaines.

4.5.1.2 La croissance latérale par structuration des domaines

La deuxième stratégie employée par l'équipe de Sawabe consiste à structurer les domaines obtenus après l'étape de BEN par une gravure par faisceau d'électrons [98, 3, 148, 149, 150, 151]. Cette méthode a l'avantage d'être plus rapide et permet de réaliser des motifs de forme ou d'orientation différentes dans le plan (001) (Figure 4.33) [98, 151].



FIGURE 4.33 – Observations par MEB de motifs (a) carré et (b) en bande [98, 151]

Récemment, l'équipe de Sawabe a publié un article montrant l'amélioration de la qualité cristalline du film hétéroépitaxié. Une image TEM présentée en Figure 4.34 montre la minimisation de la propagation des dislocations dans la direction [110] dans les zones du film obtenues par croissance latérale comparées aux zones issues des motifs de nucléation [3].



FIGURE 4.34 – (a) Observation TEM du plan (100) et (b) représentation schématique de l'image [3]

Cette stratégie permet d'améliorer la qualité cristalline du diamant hétéroépitaxié dès les premiers stades de croissance. Cependant, elle nécessite l'utilisation de résine directement déposée sur les domaines pour effectuer la gravure, ce qui peut :

- laisser des traces de résine sur les domaines après retrait (contamination);
- détériorer les domaines lors du retrait compte-tenu de la dimension nanométrique des nuclei présents.

C'est pourquoi nous avons mis au point une nouvelle méthode permettant de sélectionner les zones de nucléation avant d'appliquer le procédé de nucléation.

4.5.2 Nucléation sélective du diamant hétéroépitaxié sur iridium

La stratégie développée pour obtenir une nucléation sélective a été mise en œuvre suite à une observation expérimentale qui a conduit à un résultat étonnant. Le procédé de nucléation a été appliqué sur un pseudo-substrat $Ir/SrTiO_3/Si(001)$ de taille 7x7 mm² sur lequel environ 170 nm d'iridium polycristallin ont été déposés. Des observations au MEB ont ensuite été réalisées : aucun domaine n'a été observé (Figure 4.35).



 $\begin{array}{l} \mbox{Figure 4.35-Observations MEB de la morphologie de l'iridium po-}\\ \mbox{lycristallin déposé sur SrTiO}_3/Si avant (à gauche) et après (à droite)\\ \mbox{le procédé de nucléation} \end{array}$

Cette expérimentation a été reproduite et nous avons conclu qu'il n'y avait pas de formation de domaines sur l'iridium polycristallin. Il est effectivement étonnant que la formation de domaines ne soit possible que sur l'iridium monocristallin.

Cet effet nous permet alors de créer un masquage de l'échantillon d'iridium monocristallin en utilisant le même matériau mais sous forme polycristalline. Cette approche évite les problèmes de contraintes, de pollution de la surface et de diffusion, le masque et la surface d'iridium monocristallin étant de même nature chimique. Nous pouvons utiliser cet effet pour localiser des domaines dans les zones monocristallines obtenues par masquage.

Cette technique permet donc le contrôle des zones de nucléation du diamant hétéroépitaxié, des formes des zones de nucléation et du sens de propagation de nucléation, le tout sans pollution et sans détérioration de la surface comportant les zones de nucléation. En effet, la sélection des domaines est réalisée en aval de l'étape de nucléation, chose qui n'a jamais été faite jusque maintenant.

La Figure 4.36 représente les étapes successives nécessaires pour réaliser cette méthode. Dans un premier temps, un film d'iridium monocristallin (2) est déposé sur l'hétérosubstrat (1). Dans notre cas, cet hétérosubstrat est le SrTiO₃/Si mais peut également être un des autres hétérosubstrats disponibles présentés dans le chapitre I. Un masque est ensuite réalisé à la surface de l'iridium par l'utilisation d'un masque métallique, de la lithographie optique ou électronique suivant la dimension des motifs souhaités. De l'iridium est alors déposé par PVD sur cet échantillon : celui-ci sera alors sous forme polycristalline (3) car ce dépôt s'effectue à température ambiante. Suite à cette étape, la résine est retirée : ces zones seront celles où la nucléation s'effectuera (4). Les traces de résine qui peuvent subsister après le rinçage peuvent être totalement retirées par application d'un plasma hydrogène (étape 1 du procédé de nucléation présenté dans le chapitre III), chose impossible avec la méthode de structuration des domaines utilisée par l'équipe de A. Sawabe puisque le plasma hydrogène grave les nuclei de diamant. Le procédé de nucléation est ensuite appliqué à cette surface composée d'iridium monocristallin et polycristallin, permettant d'obtenir des domaines sur les parties composées d'iridium monocristallin (5). Une croissance est ensuite appliquée en favorisant les surfaces latérales (6) jusqu'à coalescence complète du film de diamant hétéroépitaxié (7).



FIGURE 4.36 – Schéma représentant les étapes nécessaires à la nucléation sélective du diamant hétéroépitaxié sur iridium

Nous avons alors mis en œuvre ce procédé sur un pseudo-substrat de SrTiO₃/Si(001).

4.5.3 Mise en œuvre du procédé de nucléation sélective

Un film d'iridium monocristallin de 158 nm d'épaisseur a été déposé sur un pseudo-substrat de SrTiO₃/Si de taille 7x7 mm² à 690°C pendant 2h ((a) sur la Figure 4.37). Il présente une morphologie de catégorie C correspondant à une bonne épitaxie (cf paragraphe 2.2.1.2 du chapitre II). Un dépôt d'iridium polycristallin d'épaisseur proche de 300 nm a ensuite été réalisé par PVD en utilisant un masque métallique. Ce dépôt nous a permis de réaliser des motifs carrés d'iridium polycristallin d'environ 150x150 μ m² espacés de 100 μ m ((b) sur la Figure 4.37). Ces zones sont celles sur lesquelles nous ne souhaitons pas obtenir de domaines. Le procédé de nucléation a ensuite été appliqué dans les conditions propres aux pseudo-substrats de taille 7x7 mm² :

- une puissance micro-ondes de 600 W;
- une pression de 20 mBar;
- un pourcentage de 4% de CH₄ dans le dihydrogène;
- un débit des gaz de 250 sccm;
- une tension de polarisation de -290 V;
- une durée de 40min.

Les observations menées après chaque étape ont permis de visualiser des domaines seulement sur les zones situées entre les motifs carrés.



FIGURE 4.37 – Observations par MEB de la surface de l'iridium (a) après le dépôt d'un film monocristallin, (b) après le dépôt d'iridium polycristallin par PVD et (c) après le procédé de nucléation

Cette méthode permet donc bien de sélectionner avant le procédé de nucléation les zones où les domaines vont se localiser.

Une épaisseur minimale de 300 nm d'iridium polycristallin est suffisante pour empêcher la nucléation de diamant sur ces zones. En effet, des expériences réalisées

avec des épaisseurs d'iridium polycristallin de 40 nm et 80 nm montrent la présence de domaines sur les zones où l'iridium polycristallin a été déposé comme en attestent les images MEB présentées en Figure 4.38.



FIGURE 4.38 – Observations par MEB après le procédé de nucléation de la surface d'un film d'iridium polycristallin épais de 40nm (à gauche) et 80nm (à droite)

Ce phénomène peut s'expliquer par la recristallisation de l'iridium polycristallin ayant eu lieu pendant le procédé de nucléation. En effet, nous avons montré au chapitre II qu'il était possible de recristalliser de tels métaux lorsqu'un plasma H₂ couplé à une polarisation était appliqué. L'hydrogène compose 96% du mélange gazeux pendant le procédé de nucléation. Il est alors possible que, dans un premier temps, l'iridium polycristallin recristallise permettant ensuite la nucléation du diamant.

En conclusion, cette méthode innovante permet d'obtenir une nucléation sélective du diamant hétéroépitaxié sur une surface monocristalline d'iridium en vue de créer des structures complexes ou encore d'améliorer la qualité cristalline du diamant hétéroépitaxié dès les premiers stades de croissance.

Les zones de nucléation du diamant hétéroépitaxié sont déterminées en recouvrant l'iridium monocristallin par un film mince d'iridium polycristallin d'épaisseur supérieure à 300 nm. La surface étant recouverte par le même matériau (sous forme cristalline différente), le positionnement du plasma lors de l'étape de nucléation est peu affecté. Cette méthode ne pollue pas la surface et évite les phénomènes de diffusion et de contraintes (phénomènes qui auraient pu être observés avec un matériau sous forme polycristalline de nature chimique différente de l'iridium). Contrairement à la stratégie employée par l'équipe de A. Sawabe, notre approche n'altère pas la qualité des nuclei de diamant dont la qualité cristalline est un paramètre clé pour l'obtention de films de diamant de haute qualité cristalline.

Par conséquent, cette méthode peut être utilisée pour fabriquer des structures

complexes de haute qualité pour la photonique ou encore l'électronique de puissance, domaines pour lesquels la réduction de la densité de défauts structuraux comme les dislocations ou les fautes d'empilement est primordiale.

Cette méthode a fait l'objet d'un dépôt de brevet en décembre 2018 intitulé "Nucléation sélective du diamant hétéroépitaxié sur iridium".

4.6 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de présenter la stratégie de croissance de films de diamant hétéroépitaxié épais du consortium du projet ANR DIAMWAFEL :

- une première étape réalisée au LCD permettant l'obtention d'un film continu nommé template. L'épaisseur de ce film est comprise entre quelques centaines de nanomètres et quelques microns;
- une seconde étape réalisée au LSPM dans le but d'épaissir le template de diamant hétéroépitaxié (entre 100 et 500 μ m).

Au début de ma thèse, la présence de diamant polycristallin sur les bords des templates compliquait l'épaississement en se propageant sur la surface. Une technique de découpe par scie à fil diamanté m'a permis de supprimer la partie polycristalline des templates. L'épaississement d'un template détouré par scie à fil diamanté a permis d'obtenir un film épais de 500 μ m. La largeur à mi-hauteur du pic diamant du premier ordre analysé en Raman a été diminuée au cours de cette croissance, passant de 12 cm⁻¹ à 3,3 cm⁻¹. Ces mesures valident la stratégie d'épaississement choisie par le consortium du projet ANR DIAMWAFEL.

Les mesures électriques des premières diodes Schottky latérales réalisées par le consortium de DIAMWAFEL sur un template de K. H. Lee ont montré le fonctionnement de 92% des diodes. Ce résultat démontre la grande homogénéité des films de diamant hétéroépitaxié épais synthétisés par le consortium. Des diodes verticales sont actuellement en cours de réalisation sur un film de diamant hétéroépitaxié épais de 220 μ m, détouré et autosupporté.

Les films de diamant épais sont obtenus par une croissance MPCVD "classique". Cependant, il existe un type de croissance permettant de réduire le taux de dislocations dans le film : la croissance ELO. Une nouvelle méthode de nucléation sélective du diamant hétéroépitaxié sur iridium a été mise au point pour procéder à la croissance ELO dans les conditions optimales (absence de traces de vernis à la surface de l'iridium). Ce procédé est donc potentiellement l'une des meilleures stratégies pour l'obtention de films de diamant hétéroépitaxié de meilleure qualité cristalline. Pendant ma thèse, j'ai également travaillé sur des pseudo-substrats de SrTiO₃/Si(001) désorientés de 6° (cf. partie 1.4.2 du chapitre I). Les résultats obtenus sont présentés en annexe B.

Conclusion générale

Le diamant monocristallin est un candidat sérieux pour les applications en électronique de puissance et en détection de rayonnement. Cependant, la taille limitée des substrats freine l'introduction de ce matériau dans le monde industriel. L'hétéroépitaxie du diamant sur iridium est une alternative crédible. Deux principaux verrous scientifiques demeurent : sa qualité cristalline qui est encore inférieure à celle du diamant monocristallin et l'élargissement de la surface des films hétéroépitaxiés.

Dans ce travail de thèse, chaque étape du processus de fabrication du diamant hétéroépitaxié a été finement étudiée afin de progresser dans la reproductibilité et la qualité cristalline des films obtenus.

Mon travail de thèse a bénéficié du support du consortium du projet ANR DIAM-WAFEL qui associe cinq laboratoires : le CEA, l'INL, le LSPM, le GEMaC et l'Institut Néel. L'INL maîtrise la croissance de pseudo-substrats de SrTiO₃/Si sur des substrats de 2 pouces qui permettent d'envisager un élargissement des films de diamant hétéroépitaxié. Le LSPM apporte son expertise dans l'épaississement des films tandis que le GEMaC et l'INL réalisent des caractérisations chimiques et structurales avancées du matériau hétéroépitaxié (XRD, Raman, CL). L'Institut Néel fabrique et caractérise des diodes Schottky sur les films de diamant hétéroépitaxié épais.

Dans le premier chapitre, un état de l'art du domaine de l'électronique de puissance et des semi-conducteurs utilisés a permis de mettre en évidence le potentiel du diamant monocristallin pour le domaine des hautes puissances et des hyperfréquences. En effet, sa bande interdite élevée, la grande mobilité des porteurs et sa grande conductivité thermique pourraient lui permettre à terme de remplacer les tubes électroniques encore utilisés aujourd'hui. L'hétéroépitaxie est une solution prometteuse pour pallier le problème de taille des monocristaux. La présentation des quelques groupes de recherche impliqués sur ce sujet, dont le LCD, a permis de comprendre pourquoi l'iridium est un substrat de choix pour l'hétéroépitaxie du diamant. Après avoir présenté les principaux verrous scientifiques, j'ai détaillé les stratégies employées durant ma thèse.

Le deuxième chapitre concerne le dépôt d'iridium. Lors de mon arrivée en thèse,

un manque de reproductibilité des dépôts était constaté. L'installation d'une nouvelle chambre à double-parois sur le bâti d'évaporation permet aujourd'hui un refroidissement plus homogène des parois internes et minimise donc le dégazage lors du dépôt. Une ligne d'azote pur et sec a été installée afin de limiter les contaminations de la chambre. J'ai mis en évidence une inhomogénéité spatiale des pseudosubstrats de SrTiO₃/Si réduisant la surface utilisable à 1 pouce au centre du wafer de 2 pouces. Ainsi, le taux de succès des dépôts d'iridium est passé de 45% à 100% comme le montrent les caractérisations MEB, AFM et DRX.

Un système de réflectométrie laser a été installé sur le bâti d'évaporation afin de pouvoir caractériser *in situ* le dépôt et plus précisément de contrôler son épaisseur. Les mesures réalisées ont montré une sensibilité jusqu'à 50 nm. Nous avons également mis en évidence que ce système est sensible au cône d'évaporation de l'iridium. Une nouvelle version de la chambre avec des piquages à 180° pourrait alors permettre de contrôler l'épaisseur des films d'iridium bien au-delà de 50 nm associé à une sensibilité de la mesure proche de 0,1 nm.

Une nouvelle méthode de recristallisation à basse température par exposition à un plasma d'hydrogène couplé à une polarisation a été démontrée. Des analyses DRX ont permis de mesurer l'amélioration cristalline de films d'iridium polycristallin. Ce traitement s'effectue à une température comprise entre 800°C et 900°C, bien inférieure à la température de fusion de l'iridium (2446°C). Les mécanismes mis en jeu sont encore mal connus. L'une des hypothèses concerne le bombardement des ions H⁺ qui pourraient diffuser en profondeur dans le film et provoquer le déplacement des atomes d'iridium. Une étude en SIMS pourrait permettre de mesurer la diffusion de l'hydrogène. Un brevet a été déposé en septembre 2019.

Le troisième chapitre traite du procédé de nucléation qui est l'étape la plus critique dans le processus de fabrication du diamant hétéroépitaxié. Il s'agit de la nucléation assistée par polarisation (BEN). Pendant le BEN, des modifications chimiques et morphologiques de la surface de l'iridium surviennent incluant la formation des domaines contenant les nuclei de diamant. Un outil de caractérisation *in situ* pourrait nous permettre d'accélérer le processus d'élargissement des films de diamant en apportant un contrôle fin de la nucléation afin de savoir si les conditions expérimentales appliquées induisent ou non la formation de domaines. L'ellipsométrie spectroscopique est apparue comme une solution prometteuse. J'ai décidé d'évaluer sa sensibilité à la formation des domaines. Une première étape de caractérisation *ex situ* des domaines a été réalisée. Pour cela, des analyses en MEB, AFM et XPS avant et après l'étape de BEN nous ont permis de concevoir un modèle capable de caractériser la surface après le procédé de nucléation. Un traitement de recuit sous air a été mis au point pour retirer les domaines sans modifier la morphologie de surface de l'iridium. Une analyse séquentielle en ellipsométrie a permis de démontrer la sensibilité aux domaines. Cet outil pourrait être installé sur le réacteur MPCVD afin de caractériser *in situ* la formation des domaines et ainsi faciliter l'élargissement des substrats. Un tel système de caractérisation *in situ* du BEN constituerait une première mondiale.

Un élargissement des films de diamant hétéroépitaxiés de 7x7 mm² à 10x10 mm² avec une qualité cristalline à l'état de l'art a été réalisé. Cette avancée a permis de multiplier par deux la surface de diamant hétéroépitaxié. Dans le même temps, un nouveau porte-substrat a été réalisé pour travailler sur l'obtention de domaines sur des surfaces de 13x13 mm². L'évolution de la surface de diamant hétéroépitaxié au LCD au fil des années est présentée ci-dessous. L'obtention d'un film de diamant hétéroépitaxié de taille 13x13 mm² en 2020 est donc un objectif à très court terme.



Evolution de la surface de diamant hétéroépitaxié obtenu au LCD au fil des années

Le quatrième chapitre est axé autour de la coalescence des premiers cristaux de diamant hétéroépitaxié. La stratégie employée par le consortium du projet DIAM-WAFEL pour l'obtention de films épais de diamant hétéroépitaxié comprend deux étapes : une croissance réalisée au LCD pour épaissir le film à quelques microns (appelé "template") et une seconde croissance réalisée au LSPM pour épaissir le film jusqu'à quelques centaines de microns dans des conditions de croissance utilisées en homoépitaxie. Cette stratégie a permis de réaliser des premières diodes Schottky latérales sur un film de diamant épais provenant du projet HIRIS. Les mesures réalisées montrent le bon fonctionnement de 92% des diodes, démontrant la grande homogénéité des films de diamant synthétisés.

Afin d'éliminer le diamant polycristallin présent sur les bords des templates, j'ai mis au point un détourage à la scie à fil diamanté. Il permet de retirer les bords en un temps court (<30 min) et d'éviter une nucléation du diamant sur le substrat. Cette méthode a permis de réaliser des épaississements dans des conditions optimales. En 2019, un premier substrat de diamant épais autosupporté de 220 μ m a été réalisé. La

qualité cristalline sondée en spectroscopie Raman montre une qualité du film à l'état de l'art : FWHM de 2,43 cm⁻¹ pour une position du pic à 1331,7 cm-1.

Enfin, la qualité du film épaissi étant directement corrélée à la qualité cristalline du template, une stratégie de croissance des templates a été explorée : la croissance latérale ou ELO. Une nouvelle méthode de croissance ELO a été mise en œuvre. Celle-ci permet de sélectionner les zones de formation des domaines avant même de procéder à la nucléation par BEN. Cette méthode pourrait permettre de réaliser la croissance ELO sans contamination de la surface. Ceci a conduit au dépôt d'un brevet en septembre 2019.

La stratégie mise en œuvre au LCD, en collaboration avec les partenaires du projet DIAMWAFEL, permet actuellement de synthétiser des films hétéroépitaxiés sur des surfaces de 10x10 mm² sur des pseudo-substrats Ir/SrTiO₃/Si. Par ailleurs, il est possible d'obtenir des substrats de diamant monocristallin de 10x10 mm² mais leur coût est extrêmement élevé, ce qui limite leur usage à quelques cas bien particuliers. En revanche, les substrats de diamant monocristallin de 3x3 mm² ou 4x4 mm² sont, compte tenu de leur coût bien moindre, largement utilisés par les laboratoires. Toutefois, la qualité cristalline des films hétéroépitaxié est encore en deçà de celle des monocristaux.

Pour parvenir à développer un matériau suffisamment mature pour des applications dans le domaine de l'électronique de puissance, il faut focaliser les efforts de recherche et de développement sur deux axes distincts : la taille des substrats et la qualité du matériau. En ce qui concerne la taille des substrats et compte tenu de la capacité de l'INL à synthétiser des wafers de SrTiO₃/Si de 2 pouces, on perçoit immédiatement que des efforts sur le procédé de nucléation doivent être menés pour obtenir des films de diamant épitaxiés sur de telles surfaces. Le développement sur le réacteur MPCVD DIADEME de l'ellipsométrie spectroscopique *in situ* pour suivre la formation des domaines devrait permettre de réaliser ces progrès sur une échelle de temps assez courte. Cependant, ces développements n'ont de sens que si la qualité du matériau est suffisamment proche des monocristaux de diamant. Ainsi, dans les prochains programmes de recherche, les efforts devront être menés prioritairement sur la qualité du matériau hétéroépitaxié.

Associées aux stratégies développées lors de ma thèse, plusieurs méthodes utilisées pour l'amélioration cristalline des substrats monocristallins pourraient être transférées sur le matériau synthétisé au laboratoire, à savoir :

- des traitements de surface avant la croissance par gravure par plasma H₂/O₂, ICP ou RIE [37, 152, 153];
- l'utilisation de masques métalliques comme le platine pour réduire la densité de dislocations [49, 154];

 — la structuration des films par masquage avec des micro-sphères de silice et gravure suivi d'une croissance latérale [155, 156].

Enfin, en fonction des moyens mis en œuvre et des avancées de la communauté scientifique sur ce sujet, nous pouvons raisonnablement penser que la synthèse de wafers de 2 pouces de diamant hétéroépitaxié de haute qualité cristalline sera une réalité d'ici 10 à 15 ans. Bien sûr, les temps de développement pourront être réduits avec un fort investissement sur le sujet. Pour conclure, comme pour le SiC ou le GaN, la disponibilité de tels substrats alimentera des recherches plus intenses sur les composants électroniques et ouvrira la voie à des premiers développements industriels. Compte tenu du panorama actuel et des investissements passés, cette filière pourrait être portée par le CEA en collaboration avec les autres laboratoires nationaux qui possèdent des expertises de pointe et qui sont très complémentaires des développements que nous menons.

Annexe A

Croissance et caractérisations d'un template de taille 10x10 mm²

Une croissance template de 15h a été effectuée sur l'échantillon présenté dans le paragraphe 3.4.1.1 du chapitre III avec les paramètres suivants :

- puissance micro-onde de 1200W
- pression de 40mBar
- τ_{CH_4} dans H₂ de 0,5%
- un débit de gaz de 300sccm

Cette croissance nous a permis d'obtenir un film de diamant continu. Une analyse à l'interféromètre a été effectuée au centre de l'échantillon, nous permettant alors de mesurer une épaisseur de $4,6\mu$ m.



FIGURE A.1 – Observations MEB de la surface de l'échantillon après 15h de croissance

Le diffractogramme réalisé par DRX et présenté en figure A.2 démontre l'orientation majoritaire (001) du diamant. La mosaïcité ici mesurée est de 1,7°. Cette mosaïcité est à l'état de l'art compte-tenu de l'épaisseur de 4,6 μ m (Figure A.2).



FIGURE A.2 – Diffractogramme (à gauche) et mosaïcité selon la réflection (004) du diamant (à droite) du template de taille $10x10mm^2$

Des analyses en Raman UV ont également été réalisées par le GEMaC. Le pic Raman du premier ordre du diamant est ici situé à 1333,2cm⁻¹, montrant le caractère contraint du film. La cartographie réalisée sur l'ensemble de l'échantillon montre une largeur à mi-haute comprise entre 8 et 18 cm⁻¹. Ce pic possède une largeur à mi-hauteur moyenne de 14,2cm⁻¹ en corrélation avec le graphe 4.2 présenté dans le chapitre IV.



FIGURE A.3 – Analyses en Raman UV du film de diamant hétéroépitaxié de taille 10x10mm² avec (à gauche) la cartographie en FWHM du pic diamant du premier ordre et (à droite) le pic diamant du 1er ordre

Annexe B

Dépôt d'iridium sur un pseudo-substrat SrTiO₃/Si désorienté de 6°

En 2017, l'équipe de G. Saint-Girons et R. Bachelet à l'INL réalise un dépôt $SrTiO_3$ sur un wafer Si de deux pouces désorienté de 6° : ce résultat constitue une première internationale. C'est sur ce wafer que nous avons tenté des premiers dépôts d'iridium.

La croissance SrTiO₃ sur un wafer Si désorienté de 6° a été réalisé par MBE dans le même bâti utilisé pour la croissance de films SrTiO₃ sur des substrats plans. Celuici a tout d'abord été analysé par DRX à l'INL. Ces analyses ont permis d'en déduire une mosaïcité de 2,3°, soit une mosaïcité supérieure à celles obtenus sur des substrats plan. Des observations MEB ont également été réalisées au LCD (Figure B.1).



FIGURE B.1 – Observations MEB (à gauche) et mosaïcité (à droite) du film SrTiO $_3$ sur Si désorienté de 6°

Les observations MEB ont permis de mettre en évidence la présence de nombreux cristallites sur la surface. De plus, des lignes distantes d'environ 74 nm ont pu être observées. Nous pouvons faire l'hypothèse que celles-ci correspondent aux marches du silicium.

Ce wafer nous a permis de réaliser des premiers essais de dépôts d'iridium dans le bâti HURACAN. Pour cela, nous avons tout d'abord découpé un substrat de taille 7x7 mm² au centre du wafer avec la méthode de prédécoupe laser présentée dans le chapitre II. Un dépôt de 2h à 683°C a ensuite été effectué. Ce dépôt nous a permis d'obtenir un film d'iridium avec une épaisseur de 128 nm. Des observations MEB sont présentées en figure B.2. Plusieurs zones avec 3 morphologies différentes ont pu être observées :

- des zones correspondantes à de l'iridium non épitaxié ((a) sur la figure B.2)
- des zones correspondantes à des marches à la surface de l'iridium sont visibles ((b) sur la figure B.2)
- des zones correspondantes de l'iridium épitaxié mais non totalement coalescé ((c) sur la figure B.2)



FIGURE B.2 – Observations MEB du film d'iridium obtenu sur un substrat SrTiO₃/Si désorienté de 6° de taille 7x7 mm². Ce film présente des zones correspondant (a) à un film d'iridium non épitaxié (b) contenant des marches à la surface de l'iridium et (c) un film d'iridium épitaxié mais non totalement coalescé

Des analyses DRX ont également été réalisées à l'INL. Ces mesures ont permis de mettre en évidence une orientation majoritairement (001) mais également une orientation (111) (Figure B.3).



FIGURE B.3 – Analyse DRX du film d'iridium obtenu sur SrTiO_3/Si désorienté de 6°

La mosaïcité a été mesurée pour ces deux orientations : $1,6^{\circ}$ pour l'orientation (001) et $3,8^{\circ}$ pour l'orientation (111) (Figure B.4).



 $\label{eq:FIGURE B.4-Mosaïcité des orientations (001) et (111) présents dans le film d'iridium obtenu sur SrTiO_3/Si désorienté de 6^\circ$

Malgré cette qualité cristalline peu convaincante, j'ai tout de même appliqué le procédé de nucléation à ce film d'iridium avec les conditions propres aux substrats Ir/SrTiO₃/Si de taille 7x7 mm² :

- $P_{MX} = 600W$
- P = 20 mBar
- $\tau_{CH_4} = 4\%$
- Débit des gaz = 250sccm
- Tension de polarisation de -290V
- Une durée de 40min

Cependant, nous n'avons observé au MEB aucun trace de nucléation après cette étape. Plusieurs essais de dépôts ont été réalisés suite à celui présenté ici. Cependant,

les substrats $SrTiO_3/Si$ présentant de nombreux cristallites, nous n'avons pu obtenir de film d'iridium entièrement épitaxié sur ce type de substrat pendant ma thèse.

Bibliographie

- [1] https://www.lemonde.fr/big-browser/article/2012/01/23/futuril-y-a-cent-ans-l-homme-avait-presque-tout-vu-juste_5987947_ 4832693.html.
- [2] https://fr.ubergizmo.com/2012/12/26/futur-100-ans.html.
- [3] K. Ichikawa et AL. « High crystalline quality heteroepitaxial diamond using grid patterned nucleation and growth on Ir ». In : *Diam. and Relat. Mater.* 94 (2019), p. 92-100.
- [4] J. Narayan et AL. « On epitaxial growth of diamond films on (100) silicon substrates ». In : Applied Physics Letters, 53(19) (1988), p. 1823.
- [5] S. Barrat et AL. « Diamond deposition by chemical vapor deposition process : Study of the bias enhanced nucleation step ». In : *Journal of Applied Physics* 84(4) (1998), p. 1870.
- [6] S. Koizumi et AL. « Epitaxial growth of diamond thin films on cubic boron nitride {111} surfaces by dc plasma chemical vapor deposition ». In : *Applied Physics Letters* 57(6) (1990), p. 563.
- [7] B. R. Stoner et AL. « Textured diamond growth on (100) SiC via microwave plasma chemical vapor deposition ». In : *Applied Physics Letters* (1992), 60(6) :698.
- [8] https://pnpntransistor.com/vacuum-tube-vs-transistor/.
- [9] Chris J.H. Wort et AL. « Diamond as an electronic material ». In : *Mater. Today* 11.1-2 (2008), p. 22-28.
- [10] W. Ebert et AL. « High-voltage Schottky diode on epitaxial diamond layer ». Thèse de doct. 1997, p. 329-332.
- [11] https://www.ntt-review.jp/archive/ntttechnical.php?contents= ntr201008sf3.html.
- [12] M. TILLI. « SSilicon wafers : preparation and properties) ». In : Micro and Nano Technologies (2015), p. 86-103.
- [13] N. VAISSIERE. « Synthèse de films de diamant de haute qualité cristalline pour la réalisation de dosimètres pour la radiothérapie ». Thèse de doct. 2013.
- [14] https://www.industrie-techno.com/article/l-espoir-du-nitrure-degallium.25057.
- [15] https://www.nanographi.com/.
- [16] https://www.powerwaywafer.com/Bulk-GaN-cost.html.

- [17] Francis P. BUNDY. « Man-Made Diamonds ». In : Nature 176 (1955), p. 51-55.
- [18] https://www.scholr.com/ncert-solutions/what-are-allotropessketch-the-structure/46751/.
- [19] Francis P. BUNDY. « The P and T phase and reaction diagram for elemental carbon ». In : *Journal of Geophysical Research* 85 (1980), p. 6930-6936.
- [20] https://sdiindia.blogspot.com/2015/02/synthetic-diamonds.html.
- [21] H. Sumiya et AL. « High-pressure synthesis of high-purity diamond crystal ». In : *Diamond and Related Materials* 5 (1996), p. 1359-1365.
- [22] P. W. BRIDGMAN. « An Experimental Contribution to the Problem of Diamond Synthesis ». In : J. Chem. Phys. 15.2 (2005), p. 92-98.
- [23] P. W. BRIDGMAN. « Synthetic diamonds ». In : SCIENTIFIC AMERICAN 193 (1955), p. 42-46.
- [24] W.G. EVERSOLE. « Canadian Patent N.628 ». In : (1961), p. 42-46.
- [25] D. E. Meyer et AL. « Radio-frequency plasma chemical vapor deposition growth of diamond ». In : *Faculty Publications from the Department of Electrical and Computer Engineering* (1989).
- [26] R. H. Zhu et AL. « High temperature thermal conductivity of free-standing diamond films prepared by DC arc plasma jet CVD ». In : *Diam. Relat. Mater.* 50 (2014), p. 55-59.
- [27] E. M. A. Fuentes-Fernandez et AL. « Synthesis and characterization of microcrystalline diamond to ultrananocrystalline diamond films via Hot Filament Chemical Vapor Deposition for scaling to large area applications ». In : *Thin Solid Films* 603 (2016), p. 62-68.
- [28] A. P. Bolshakov et AL. « 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 ». In : *Diam. Relat. Mater.* 62 (2016), p. 49-57.
- [29] W. Piekarczyk et AL. « Diamond Deposition by Chemical Vapour Transport with Hydrogen in a closed system ». In : *Journal of Crystal Growth* 106 (1990), p. 30-39.
- [30] Nianjun YANG. Novel Aspects of Diamond From Growth to Applications. T. 121. 2015.
- [31] A.Edwards et AL. « Filament metal contamination and Raman spectra of hot filament chemical vapor deposited diamond films ». In : *Diam. and Relat. Mater.* 8 (1999), p. 101-109.
- [32] J. E. FIELD. « The mechanical and strength properties of diamond ». In : *Reports Prog. Phys.* 75.12 (2012).
- [33] M. Dodson et AL. « Single crystal and polycrystalline CVD diamond for demanding optical applications ». In : Window and Dome Technologies and Materials XII (2011).

- [34] D. F. Edwards et AL. « Infrared refractive index of diamond ». In : *J. Opt. Soc. Am.* 71.5 (1981), p. 607.
- [35] D. J. Twitchen et AL. « Thermal conductivity measurements on CVD diamond ». In : *Diam. Relat. Mater.* 10.3-7 (2001), p. 731-735.
- [36] Glen A. Slack et AL. « Thermal expansion of some diamondlike crystals ». In : J. Appl. Phys. 46.1 (1975), p. 89-98.
- [37] Cyrille BARBAY. « Films de diamant monocristallin dopes au bore pour des applications en électronique de puissance To cite this version : Films de diamant monocristallin dopés au bore pour application en électronique de puissance ». Thèse de doct. 2019.
- [38] https://4cs.gia.edu/en-us/blog/digging-diamond-types.
- [39] E. Gheeraert et AL. « Electronic states of boron and phosphorus in diamond ». In : *Phys. Status Solidi Appl. Res.* 174.1 (1999), p. 39-51.
- [40] S. KOIZUMI. « Growth and characterization of phosphorus doped n-type diamond thin films ». In : *Phys. Status Solidi Appl. Res.* 172.1 (1999), p. 71-78.
- [41] J. C. SLATER. « Atomic radii in crystals ». In : J. Chem. Phys. 41.10 (1964), p. 3199-3204.
- [42] A. et al. GRUBER. « Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers ». In : *Science (80-.).* 276.5321 (1997), p. 2012-2014.
- [43] K. Wang et AL. « Photoluminescence Studies of Both the Neutral and Negatively Charged Nitrogen-Vacancy Center in Diamond ». In : *Microscopy and Microanalysis* 22 (2016), p. 108-112.
- [44] I. Aharonovich et AL. « Diamond photonics ». In : *Nature Photonics* 5 (2011), p. 397-405.
- [45] L. Childress et AL. « Diamond NV centers for quantum computing and quantum networks ». In : *MRS Bulletin* 38 (2013), p. 134-138.
- [46] K. SOMOGYI. « Classical approximations for ionised impurity scattering applied to diamond monocrystals ». In : *Diamond and Related Materials* 11 (2002), p. 1686-691.
- [47] S. Kono et AL. « Reprint of imaging of diamond defect sites by electron-beaminduced current ». In : *Diam. Relat. Mater.* 63 (2016), p. 30-37.
- [48] A. Tallaire et AL. « Growth strategy for controlling dislocation densities and crystal morphologies of single crystal diamond by using pyramidal-shape substrates ». In : *Diam. Relat. Mater.* 33 (2013), p. 71-77.
- [49] M. Naamoun et AL. « Développement de nouvelles stratégies de croissance pour réduire la densité de dislocations dans les monocristaux de diamant CVD ». In : Symp. Genie Electr. Ef-Epf-Mge 2014, 8-10 Juillet 2014, Ens Cachan, Fr. (2014).

- [50] A.T. Blumenau et AL. « Dislocation Structures in Diamond : Density-Functional Based Modelling and High-Resolution Electron Microscopy ». In : Defect Diffus. Forum 226-228 (2009), p. 11-30.
- [51] A. Boussadi et AL. « Reduction of dislocation densities in single crystal CVD diamond by confinement in the lateral sector ». In : *Diamond Related Materials* 83 (2018), p. 162-169.
- [52] A. Tallaire et AL. « Reduction of Dislocations in Single Crystal Diamond by Lateral Growth over a Macroscopic Hole ». In : *Adv. Mater.* 29.16 (2017), p. 1604823.
- [53] C. Wild et AL. « Oriented CVD diamond films : twin formation, structure and morphology ». In : *Diam. and Rel. Mat.* 3 (1994), p. 373-381.
- [54] M. Fischer et AL. « Growth of twin-free heteroepitaxial diamond on Ir/YSZ/Si(111) ». In : J. Appl. Phys. 104.12 (2008).
- [55] A. Tallaire et AL. « Origin of growth defects in CVD diamond epitaxial films ». In : 17.1 (2008), p. 60-65.
- [56] J. E. Butler et AL. « A mechanism for crystal twinning in the growth of diamond by chemical vapour deposition ». In : *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 366.1863 (2008), p. 295-311.
- [57] A. CHAVANNE. « Heteroepitaxie du diamant sur Iridium ». Thèse de doct. 2011.
- [58] ndtcompany.com/.
- [59] H. Yamada et AL. « Fabrication and fundamental characterizations of tiled clones of single-crystal diamond with 1 inch size ». In : *Diam. Relat. Mater.* 24 (2012), p. 29-33.
- [60] S. Ohmagari et AL. « Schottky barrier diodes fabricated on diamond mosaic wafers : dislocation reduction to mitigate the effect of coalescence boundaries ». In : Applied Physics Letters 114 (2019), p. 082104.
- [61] S. Nad et AL. « Growth strategies for large and high quality single crystal diamond substrates ». In : *Diam. Relat. Mater.* 60 (2015), p. 26-34.
- [62] R. Issaoui et AL. « Thick and widened high quality heavily boron doped diamond single crystals synthetized with high oxygène flow under high microwave power regime ». In : *Diamond Related Materials* 94 (2019), p. 88-91.
- [63] J. C. Arnault et H. A. GIRARD. « Diamond nucleation and seeding techniques : two complementary strategies for growth of ultra-thin diamond films ». In : *Nanodiamond* (2014), p. 221-252.
- [64] S. Lijima et AL. « Growth of diamond particles in chemical vapor deposition ». In : *J. Mater. Res.* 6.7 (1991), p. 1491-1497.
- [65] O. A. Williams et AL. « Enhanced diamond nucleation on monodispersed nanocrystalline diamond ». In : *Chem. Phys. Lett.* 445.4-6 (2007), p. 255-258.

- [66] H. A. Girard et AL. « Electrostatic grafting of diamond nanoparticles : A versatile route to nanocrystalline diamond thin films ». In : ACS Appl. Mater. Interfaces 1.12 (2009), p. 2738-2746.
- [67] Yugo et S. AL. « Effects of electric field on the growth of diamond by microwave plasma CVD ». In : *Vacuum* 41.4-6 (1990), p. 1364-1367.
- [68] X. Jiang et AL. « Heteroepitaxial diamond growth on (100) silicon ». In : *Diam. Relat. Mater.* 2 (1993), p. 1112-1113.
- [69] T. Suesada et AL. « Initial growth of heteroepitaxial diamond on Si(001) substrates via SiC buffer layer ». In : *Jpn. J. Appl. Phys.* 34.9 (1995), p. 4898-4904.
- [70] J. A. Venables et AL. « Nucleation and growth of thin films ». In : Reports on Progress in Physics (1984), p. 399-459.
- [71] H. Liu et AL. « Studies on nucleation process in diamond CVD : an overview of recent developments ». In : *Diam. Relat. Mater.* 4.10 (1995), p. 1173-1188.
- [72] C. Sarrieu et AL. « Influence of silicon carbide interlayer evolution on diamond heteroepitaxy during bias enhanced nucleation on silicon substrates ». In : 20.8 (2011), p. 1246-1249.
- [73] B.R. Stoner et AL. « Epitaxial nucleation of diamond on SiC via bias-enhanced microwave plasma chemical vapor deposition ». In : *Diam. Relat. Mater.* 2.2-4 (1993), p. 142-146.
- [74] B. Massalski et AL. « Binary Alloy Phase Diagram-second edition ». In : Advanced Materials 3 (1972), p. 628-629.
- [75] A. Chavanne et AL. « Bias-enhanced nucleation of diamond on iridium : A comprehensive study of the first stages by sequential surface analysis ». In : *Surf. Sci.* 605.5-6 (2011), p. 564-569.
- [76] W.J. Arnoult et AL. « Solubility of carbon in rhodium, ruthenium, iridium and rhenium ». In : *Scripta Materialia* (1972), p. 1013-18.
- [77] M. Schreck et AL. « Diamond nucleation on iridium buffer layers and subsequent textured growth : A route for the realization of single-crystal diamond films ». In : *Appl. Phys. Lett.* 78.2 (2001), p. 192-194.
- [78] N. Vaissiere et AL. « Heteroepitaxial diamond on iridium : New insights on domain formation ». In : *Diamond and Related Materials* 36 (2013), p. 16-25.
- [79] F. et al. HORMANN. « First stages of diamond nucleation on iridium buffer layers ». In : *Diam. Relat. Mater.* 10.9-10 (2001), p. 1617-1621.
- [80] M. Schreck et AL. « Domain formation in diamond nucleation on iridium ». In : *Diam. Relat. Mater.* 12.3-7 (2003), p. 262-267.
- [81] M. Schreck et AL. « Ion bombardment induced buried lateral growth : the key mechanism for the synthesis of single crystal diamond wafers ». In : *Scientific Reports* (2017), p. 44462.

- [82] Kazuki Ohtsuka et AL. « Epitaxial Growth of Diamond on Iridium ». In : *Japanese Journal of Applied Physics* 35 (1996), p. 1072-1074.
- [83] M. Schreck et AL. « Diamond/Ir/SrTiO3 : A material combination for improved heteroepitaxial diamond films ». In : *Appl. Phys. Lett.* 74.5 (1999), p. 650-652.
- [84] Z. Dai et AL. « Epitaxial (100) iridium on A-plane sapphire : A system for wafer-scale diamond heteroepitaxy ». In : *Appl. Phys. Lett.* 82.22 (2003), p. 3847-3849.
- [85] V. Lebedev et AL. « Formation of icosahedron twins during initial stages of heteroepitaxial diamond nucleation and growth ». In : J. Appl. Phys. 125.7 (2019).
- [86] T. Yoshikawa et AL. « Influence of substrate holder configurations on bias enhanced nucleation area for diamond heteroepitaxy : Toward wafer-scale single-crystalline diamond synthesis ». In : J. Vac. Sci. Technol. B 37.2 (2019), p. 021207.
- [87] https://www.audiatec.de/.
- [88] S. T. Lee et AL. « The road to diamond wafers ». In : *Nature* 424 (2003), p. 500-501.
- [89] S. Gsell et AL. « A route to diamond wafers by epitaxial deposition on silicon via iridium/yttria-stabilized zirconia buffer layers ». In : *Appl. Phys. Lett.* 84.22 (2004), p. 4541-4543.
- [90] M. et al. FISCHER. « Preparation of 4-inch Ir/YSZ/Si(001) substrates for the large-area deposition of single-crystal diamond ». In : *Diam. Relat. Mater.* 17.7-10 (2008), p. 1035-1038.
- [91] J. M. Vila-Fungueirino et AL. « Integration of functional complex oxide nanomaterials on silicon ». In : *Front. Phys.* 3.June (2015), p. 1-12.
- [92] F. Hormann et AL. « Epitaxial Ir layers on SrTiO3 as substrates for diamond nucleation : Deposition of the films and modification in the CVD environment ». In : *Diam. Relat. Mater.* 9.3 (2000), p. 256-261.
- [93] Kee Han et al. LEE. « Epitaxy of iridium on SrTiO 3 /Si (001) : A promising scalable substrate for diamond heteroepitaxy ». In : *Diam. and Relat. Mater.* 66 (2016), p. 67-76.
- [94] T. Tsubota et AL. « Heteroepitaxial growth of diamond on an iridium (100) substrate using microwave plasma-assisted chemical vapor deposition ». In : *Diam. Relat. Mater.* 9.7 (2000), p. 1380-1387.
- [95] B. Golding et AL. « Diamond heteroepitaxy : Pattern formation and mechanisms ». In : *Diam. Relat. Mater.* 13.4-8 (2004), p. 545-551.

- [96] Alfred T.H. Chuang et AL. « Freestanding carbon nanowalls by microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition ». In : *Diam. Relat. Mater.* 15.4-8 (2006), p. 1103-1106.
- [97] Lawrence et AL. « Diamond : Electronic Properties and Applications ». In : *Springer US* (1995), p. 1013-18.
- [98] T. Yoshikawa et AL. « Wafer bowing control of free-standing heteroepitaxial diamond (100) films grown on Ir(100) substrates via patterned nucleation growth ». In : *Thin Solid Films* 594 (2015), p. 120-128.
- [99] K. Ichikawa et AL. « Dislocation in heteroepitaxial diamond visualized by hydrogen plasma etching ». In : *Thin Solid Films* 600 (2016), p. 142-145.
- [100] M. Mayr et AL. « Correlation between surface morphology and defect structure of heteroepitaxial diamond grown on off-axis substrates ». In : *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 211.10 (2014), p. 2257-2263.
- [101] M. Mayr et AL. « Interaction between surface structures and threading dislocations during epitaxial diamond growth ». In : *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 212.11 (2015), p. 2480-2486.
- [102] O. Klein et AL. « Propagation and annihilation of threading dislocations during off-axis growth of heteroepitaxial diamond films ». In : *Diam. Relat. Mater.* 65 (2016), p. 53-58.
- [103] Z. Dai et AL. « Heteroepitaxial diamond film growth : the a-plane sapphire iridium system ». In : 13 (2004), p. 552-556.
- [104] J. C. Arnault et AL. « Surface science contribution to the BEN control on Si(100) and 3C-SiC(100) ». In : *Chemical Vapor Deposition* 14 (2008), p. 7-8.
- [105] K. H. LEE. « Hétéroépitaxie de films de diamant sur Ir / SrTiO3 / Si (001) : une voie prometteuse pour l'élargissement des substrats ». Thèse de doct. 2016.
- [106] S. Gsell et AL. « Crystal tilting of diamond heteroepitaxially grown on vicinal Ir/SrTiO3(001) ». In : *J. Appl. Phys.* 96.3 (2004), p. 1413-1417.
- [107] J. A. Powell et AL. « Growth and Characterization of Silicon Carbide Polytypes for Electronic Applications ». In : Semiconductor Interfaces, Microstructures, and Devices : Properties and Applications (1993).
- [108] J. H. Kaneko et AL. « Growth and evaluation of self-standing CVD diamond single crystals on off-axis (001) surface of HP/HT type IIa substrates ». In : *Diam. Relat. Mater.* 26 (2012), p. 45-49.
- [109] M. Schreck et AL. « Multiple role of dislocations in the heteroepitaxial growth of diamond : A brief review ». In : *Physical Status Solidi a* 8 (2016), p. 2028-2035.
- [110] T. Bauer et AL. « High growth rate homoepitaxial diamond deposition on offaxis substrates ». In : *Diamond Related Materials* 14 (2005), p. 266-271.

- [111] M. Imanishi et AL. « Coalescence Growth of Dislocation-Free GaN Crystals by the Na-Flux Method ». In : *Appl. Phys. Express* 5 (2012), p. 095501.
- [112] Aida et AL. « Fabrication of freestanding heteroepitaxial diamond substrate via micropatterns and microneedles ». In : *Applied Physics Express* 3.9 (2016), p. 035504.
- [113] Bertrand Vilquin et AL. « Integration of functional oxides on silicon for novel devices ». In : *Hill inter edition1st International Symposium on Access Spaces* (*ISAS*) (2011), p. 294-298.
- [114] L. LOUAHADJ. « Développement de l'épitaxie par jet moléculaire d'oxydes fonctionnels sur silicium ». Thèse de doct. 2014.
- [115] Y. Wei et AL. « Mechanism of cleaning Si(100) surface using Sr or SrO for the growth of crystalline SrTiO3 films ». In : *Journal of Vacuum Science and Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures* 20(4) (2002), p. 1402.
- [116] G. Niu et AL. « Heteroepitaxy of SrTiO3 thin films on Si (001) using different growth strategies : Toward substratelike quality ». In : *Journal of Vacuum Science and Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures* 29(4) (2011), p. 041207.
- [117] G. Niu et AL. « Evidence for the formation of two phases during the growth of SrTiO3 on silicon ». In : *Physical Review B* 83(5) (2011), p. 054105.
- [118] http://www.corema.fr/pdf/produit/872.pdf.
- [119] M. LIONS. « Synthèse et caractérisation de films ultraminces de diamant polycristallin pour les applications Silicon-On-Diamond ». Thèse de doct. 2011.
- [120] G. PALISSIER. « Microscopic mechanisms of reactions associated with silicon MBE : A molecular dynamics investigation ». In : *Technical report, CNAM, Paris* (2010).
- [121] D. L. Smith et AL. « Thin film Deposition : Principles and Practice ». In : *Hill inter edition* (1995).
- [122] H. J. Gossmann et AL. « The influence of reconstruction on epitaxial growth : Ge on Si(100)-(2x1) and Si(111)-(7x7) ». In : *Surface Science* 155(2-3) (1985), p. 413-431.
- [123] H. J. Gossmann et AL. « Initial stages of silicon molecular-beam epitaxy : Effects of surface reconstruction ». In : *Surface Science* 32(1) (1985), p. 6-11.
- [124] D. W. Brenner et AL. « Microscopic mechanisms of reactions associated with silicon MBE : A molecular dynamics investigation ». In : *Surface Science* 198(1-2) (1988), p. 151-166.
- [125] G. Niu et AL. « Molecular beam epitaxy of SrTiO3 on Si (001) : Early stages of the growth and strain relaxation ». In : *Applied Physics Letters* 95(6) (2009), p. 062902.

- [126] J. W. Park et AL. « Quasi-single crystal (001) SrTiO3 templates on Si ». In : *Applied Physics Letters* 95(6) (2009), p. 061902.
- [127] S. Gsell et AL. « Reduction of mosaic spread using iridium interlayers : A route to improved oxide heteroepitaxy on silicon ». In : *Applied Physics Letters* 91(6) (2007), p. 061501.
- [128] BW. V. Sorin et AL. « Simultaneous thickness and group index measurement using optical low-coherence reflectometry ». In : *IEEE Photonics Technology Letters* 4 (1992), p. 105-107.
- [129] A.V. Ermakov et AL. « Recrystallization of deformed single crystals of iridium ». In : Scripta Materialia 42 (2000), p. 209-212.
- [130] G.K. Williamson et AL. « X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram ». In : *Acta Metallurgica* 1 (1953), p. 22-31.
- [131] Y.T. Prabhu et AL. «X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation ». In : World Journal of Nano Science and Engineering 4 (2013), p. 21-28.
- [132] V.D. Mote et AL. « Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles ». In : *Journal of Theoretical and Applied Physics* (2012).
- [133] J.C. Arnault et AL. « Enhanced deuterium diffusion in boron doped monocrystalline diamond films using bias-assisted MPCVD ». In : *Physics Letters A* 374 (2010), p. 31-32.
- [134] A. Chavanne et AL. « Effect of bias voltage on diamond nucleation on iridium during BEN ». In : AIP Conference Proceedings 1292 (2010), p. 137-140.
- [135] A. Chavanne et AL. « Surface investigations on different nucleation pathways for diamond heteroepitaxial growth on iridium ». In : *Diamond and Related Materials* 22 (2012), p. 52-58.
- [136] N. Vaissiere et AL. « Porous diamond foam with nanometric diamond grains using bias enhanced nucleation on iridium ». In : *Diamond and Related Materials* 68 (2016), p. 23-27.
- [137] S.Saada et AL. « Real time investigation of diamond nucleation by laser scattering ». In : *Diamond and Related Materials* 18(5-8) (2009), p. 707-712.
- [138] C. DELFAURE. « Etude et réalisation de fenêtres innovantes en diamant : application aux tubes à rayons X ». Thèse de doct. 2016.
- [139] T. Fujisaki et AL. « Fabrication of heteroepitaxial diamond thin films on Ir(001)/ MgO(001) substrates using antenna-edge-type microwave plasma-assisted chemical vapor deposition ». In : *Diamond and Related Materials* 11(3-6) (2002), p. 478-481.
- [140] F. Hormann et AL. « TEM analysis of nanometer-size surface structures formed by bias enhanced nucleation of diamond on iridium ». In : *Diamond and Related Materials* 12(3-7) (2003), p. 350-355.
- [141] R. Brescia et AL. « Transmission electron microscopy study of the very early stages of diamond growth on iridium ». In : *Diamond and Related Materials* 17(7-10) (2008), p. 1045-1050.
- [142] R. Brescia et AL. « Interaction of small diamond islands on iridium : A finite element simulation study ». In : *Diamond and Related Materials* 16(4-7) (2007), p. 705-710.
- [143] J. Bousquet et AL. « Spectroscopic ellipsometry of homoepitaxial diamond multilayers and delta-doped structures ». In : *Applied Physics Letters* 104 (2014), p. 021905.
- [144] S. Gupta et AL. « Study of the electron field emission and microstructure correlation in nanocrystalline carbon thin films ». In : *Journal of Applied Physics* 89 (2001), p. 5671.
- [145] Stehl et AL. « Efficiency of dislocation density reduction during heteroepitaxial growth of diamond for detector applications ». In : *Applied Physics Letters* 103 (2013), p. 151905.
- [146] Y. Von Kaenel et AL. « Stress distribution in heteroepitaxial chemical vapor deposited diamond films ». In : *Journal of Applied Physics* 81 (1997), p. 1726.
- [147] Y. H. Tang et AL. « Stress engineering of high-quality single crystal diamond by heteroepitaxial lateral overgrowth ». In : *Applied Physics Letters* 108(5) (2016), p. 052101.
- [148] Y. Ando et AL. « Patterned growth of heteroepitaxial diamond ». In : *Diamond Related Materials* 13(11-12) (2004), p. 1975-1979.
- [149] Y. Ando et AL. « Fabrication of freestanding diamond platelet by patterned heteroepitaxial growth ». In : New Diamond and Frontier Carbon Technology 16(2) (2006), p. 71-78.
- [150] S. Washiyama et AL. « Coalescence of epitaxial lateral overgrowth-diamond on stripe-patterned nucleation on Ir/MgO(001) ». In : *Applied Physics Express* 4(9) (2011), p. 095502.
- [151] Y. Ando et AL. « Epitaxial lateral overgrowth of diamonds on iridium by patterned nucleation and growth method ». In : *Japanese Journal of Applied Physics* 51(9R) (2012), p. 090101.
- [152] J. Achard et AL. « 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 ». In : *Physica Status Solidi (a)* 211(10) (2014), p. 2264-2267.

- [153] O. A. Ivanov et AL. « Experimental study of hydrogen plasma etching of (100) single crystal diamond in a MPACVD reactor ». In : *Material Letters* 151 (2015), p. 115-118.
- [154] M. Naamoun et AL. « Experimental study of hydrogen plasma etching of (100) single crystal diamond in a MPACVD reactorReduction of dislocation densities in single crystal CVD diamond by using self-assembled metallic masks ». In : *Diamond and Related Materials* 58 (2015), p. 62-68.
- [155] H. W. Choi et AL. « Fabrication of natural diamond microlenses by plasma etching ». In : *Journal of Vacuum Science and Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures* 23(1) (2005), p. 130.
- [156] L. Han et AL. « Experimental exploration of the fabrication of GaN microdome arrays based on a self-assembled approach ». In : *Optical Materials Express* 3(8) (2013), p. 1093.

Communications

Publication

 Publication du projet ANR DIAMWAFEL, Diamond on Ir/SrTiO₃/Si (001) : from material fine characterizations to fabrication of lateral Schottky diodes (en cours de redaction)

Présentations orales

- J. Delchevalrie et al., Ellipsometric spectroscopy : a tool to characterize the early stages of heteroepitaxial diamond?, French Japanese Workshop for Diamond Power Devices 2019, Aussois, 2019
- J. Delchevalrie et al., Nucleation of heteroepitaxial diamond films : toward in situ characterization of domain formation, International Conference on Diamond and Carbon Materials, Seville, 2019
- L. Mehmel et al., Dislocation density reduction in heteroepitaxial diamond using overgrowth on hole arrays, International Conference on Diamond and Carbon Materials, Seville, 2019

Posters

- J. Delchevalrie et al., Diamond Epitaxy On Ir/SrTiO₃/Si (001) Multilayer : Characterization By Spectroscopic Ellipsometry, Journée nationale en Ellipsométrie, Palaiseau, 2016
- J. Letellier et al., Lateral diamond Schottky diodes on heteroepitaxial substrate, SBDD XXIII, Hasselt, 2018
- J. Delchevalrie et al., La nucléation en épitaxie du diamant sur iridium : quels sont les mécanismes mis en jeu?, Association Française de Cristallographie, Lyon, 2018 – Prix du Poster
- J. Delchevalrie et al., La nucléation en épitaxie du diamant sur iridium : quels sont les mécanismes mis en jeu?, Cristallographie et Grands Equipements 2018, Gif-sur-Yvette, synchrotron SOLEIL, 2018
- L. Mehmel et al., Growth strategy for dislocation reduction in heteroepitaxial diamond using hole arrays, SBDD XXIV, Hasselt, 2019

Brevets

- J. Delchevalrie, S. Saada, J. C. Arnault, Nucléation sélective du diamant sur iridium, déposé en 2018
- J. Delchevalrie, S. Saada, J. C. Arnault, R. Bachelet, Procédé de réorganisation cristalline de films minces assisté par plasma polarisé, déposé en 2019

Titre : Films de diamant hétéroépitaxiés sur Ir/SrTiO₃/Si (001): une voie vers des substrats de plus grande taille

Mots clés : Hétéroépitaxie, Diamant, CVD, Iridium, Elargissement

ÉCOLE DOCTORALE

universite

PARIS-SACLAY

Physique et ingénierie :

électrons, photons, sciences du vivant (EOBE)

Résumé : Le diamant monocristallin est un candidat prometteur pour les applications en électronique de puissance et l'hétéroépitaxie est une alternative crédible à la synthèse de ce matériau. Lors de ce travail de thèse, chacune des étapes de la synthèse de films de diamant hétéroépitaxié sur des pseudo-substrats de Ir/SrTiO₃/Si(001) a été finement étudiée afin de progresser dans la reproductibilité et la qualité cristalline de ces films. Ainsi, un système de réflectométrie laser a été installé sur le bâti d'épitaxie d'iridium afin de caractériser in situ l'épaisseur des films réalisés. Une nouvelle méthode basée sur traitement plasma permettant la recristallisation de l'iridium à des températures comprises entre 800°C et 900°C a été mise au point et brevetée. Ensuite, une caractérisation de la surface de l'iridium après l'étape de nucléation du diamant (BEN) par ellipsométrie spectroscopique a été réalisée en bâtissant un modèle ellipsométrique à partir d'une

étude séquentielle en MEB, AFM et XPS. Cette étude démontre que l'ellipsométrie est sensible à la formation des domaines qui contiennent les cristaux de diamant épitaxiés. L'étape de nucléation a été étendue à des pseudo-substrats Ir/SrTiO₃/Si(001) de 10x10 mm². Une stratégie d'épaississement des films de diamant reposant sur deux étapes a été adoptée. La structure cristalline des films épaissis à plusieurs centaines de microns a été caractérisée par DRX et Raman. Des diodes Schottky latérales ont été fabriquées sur l'un des substrats épaissis. Les mesures électriques réalisées démontrent l'homogénéité du substrat de diamant hétéroépitaxié. Afin de mieux contrôler les premiers stades de la croissance, une nouvelle méthode de nucléation sélective a été mise au point et brevetée. Son application permettrait dans l'avenir d'obtenir une croissance latérale (ELO) dès la coalescence des premiers cristaux de diamant.

Title : Heteroepitaxial diamond films on Ir/SrTiO₃/Si(001): a pathway towards larger substrates

Keywords : Heteroepitaxy, Diamond, CVD, Iridium, Upscaling

Abstract : Single crystal diamond is a promising candidate for power electronics applications and heteroepitaxy is a credible alternative for the synthesis of this material. During this PhD, each step from the synthesis of heteroepitaxial diamond films on Ir/SrTiO₃/Si(001) pseudo-substrates was studied in details to progress in the reproducibility and the crystalline quality of films. Thus, a laser reflectometry system was installed on the iridium epitaxy reactor to characterize in situ the thickness of these films. A new approach based on plasma treatment leading to the iridium recrystallization at temperatures between 800°C and 900°C was developed and patented. Then, a characterization of the iridium surface after diamond nucleation (BEN) by spectroscopic ellipsometry was done by building an ellipsometric model based on a sequential study by SEM, AFM and

XPS. Results demonstrate that ellipsometry is sensitive to the formation of domains including epitaxial diamond crystals. The nucleation step was extented to Ir/SrTiO₃/Si(001) pseudo-substrates with a size of 10x10 mm². A strategy for the thickening of diamond films based on two steps was adopted. The crystalline structure of films, few hundreds of microns thick, was characterized by XRD and Raman. Lateral Schottky diodes were built on one of the thick substrates. Electrical measurements demonstrate the homogeneity of the heteroepitaxial diamond substrate. To better control the growth early stages, a new method of selective nucleation was developed and patented. Its application in the future would make possible a lateral growth (ELO) from the coalescence of the first diamond crystals.

