



HAL
open science

Ingénierie des défauts multidimensionnels dans le diamant synthétisé par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

Alexandre Tallaire

► **To cite this version:**

Alexandre Tallaire. Ingénierie des défauts multidimensionnels dans le diamant synthétisé par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Matériaux. Université Paris 13 - Sorbonne Paris Cité, 2017. tel-01456612

HAL Id: tel-01456612

<https://hal.science/tel-01456612>

Submitted on 5 Feb 2017

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.



Manuscrit présenté en vue d'obtenir

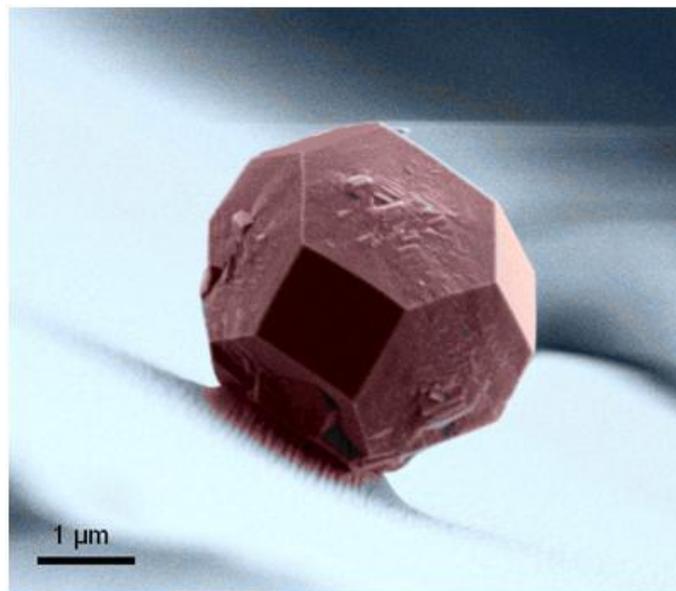
L'Habilitation à Diriger les Recherches de l'Université Paris 13

par

Alexandre Tallaire

Chargé de Recherches CNRS, Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux
(LSPM) - UPR3407

Ingénierie des défauts multidimensionnels dans le diamant synthétisé par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma



Soutenu publiquement le 26 janvier 2017, au Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, Villetaneuse

Page de garde : image MEB d'un micro-cristal cubo-octaédrique de diamant synthétisé par CVD sur un substrat de GaN (Crédit : Ovidiu Brinza, LSPM)

Composition du Jury

Rapporteurs :

Elisabeth Blanquet-Nicolas, Directrice de Recherches, Laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés, UMR 5266, Grenoble INP

Etienne Bustarret, Directeur de Recherches, Institut Néel, UPR 2940, Université Grenoble-Alpes

Christian Brylinski, Professeur, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, UMR5615, Université Claude Bernard Lyon 1

Examineurs :

Jocelyn Achard, Professeur, Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, UPR3407, Université Paris 13

Thierry Debuisschert, Chercheur, Thales Research & Technology Campus Polytechnique, Palaiseau

Philippe Goldner, Directeur de Recherches, Institut de Recherche de Chimie Paris, UMR 8247, Chimie-ParisTech

Khaled Hassouni, Professeur, Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, UPR3407, Université Paris 13

Résumé

Outre le fait qu'il soit une pierre gemme suscitant une grande convoitise, le diamant est un matériau présentant un très fort potentiel technologique du fait de ses propriétés mécaniques, thermiques ou électroniques extrêmes. Au cours des 2 dernières décennies, des progrès significatifs ont été acquis dans la synthèse de monocristaux millimétriques par la technique du dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (MPACVD). A l'heure actuelle la pureté des cristaux CVD dépasse de loin celle des meilleurs diamants naturels disponibles ce qui ouvre de fantastiques perspectives d'exploitation industrielles de ce matériau. En parallèle le niveau d'exigence en termes de quantité de défauts ponctuels et étendus contenus dans ces cristaux est devenu très élevé et nécessite des efforts importants d'optimisation de la méthode de synthèse.

*Dans ce manuscrit présenté en vue d'obtenir l'HDR j'ai cherché à réaliser un bilan de mes activités menées au LSPM et concernant l'étude et la maîtrise des défauts cristallins dans le diamant CVD. Après une **introduction générale** permettant de positionner ce matériau sur le plan industriel, une hiérarchie dimensionnelle a été choisie pour l'organisation du manuscrit. Ainsi la croissance de **monocristaux épais dénués de macles ou cristallites non-épitaxiales (défauts larges 3D)** est décrite, principalement sur des substrats conventionnels orientés (100) puis sur des orientations moins classiques telles que (111) et (113). Je me suis également fortement intéressé aux **dislocations (défauts étendus 1D)**. Après avoir assuré leur identification et dénombrement dans les cristaux CVD, des stratégies originales ont ainsi été mises en œuvre pour tenter de réduire leur apparition, en les bloquant ou déviant lors de la croissance. Finalement les **impuretés et lacunes (défauts ponctuels 0D)** représentent un enjeu important car même en très faible quantité elles conditionnent beaucoup les propriétés d'usage finales du diamant. Ainsi la création contrôlée et la localisation spatiale des centres luminescents tels que les complexes azote-lacune (dits centres NV) a été menée en raison du fort intérêt qu'ils suscitent pour l'information quantique et la réalisation de détecteurs ultra-sensibles.*

Table des matières

Résumé	5
PREAMBULE.....	9
Motivations.....	9
Brefs repères biographiques	9
Résumé des recherches et implication dans des projets	10
Plan du manuscrit	11
CHAPITRE 1.....	13
Introduction générale : le diamant synthétique.....	13
1.1. Le diamant synthétique, bref historique	14
1.2. Les techniques de croissance	15
1.2.1. La croissance à haute pression haute température (HPHT)	15
1.2.2. La croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	16
1.3. Positionnement du diamant synthétique à l'échelle industrielle.....	19
1.4. Conclusion	24
CHAPITRE 2.....	29
Etude des défauts 3D dans le diamant CVD : macles et cristallites non-épitaxiées	29
2.1. Défauts 3D sur orientation (100)	30
2.1.1. Formation de macles.....	30
2.1.2. Nature et origine des défauts 3D dans les couches monocristallines.....	31
2.1.3. Effet des conditions de croissance sur la formation de défauts 3D	33
2.1.4. Effet d'une désorientation sur la formation de défauts 3D.....	35
2.1.5. Effet de l'ajout d'impuretés d'azote sur la formation de défauts 3D.....	35
2.1.6. Contrôle de la morphologie des cristaux	36
2.2. Défauts 3D sur orientation (111)	38
2.2.1. Intérêt de la croissance sur (111).....	38
2.2.2. Difficultés	39
2.2.3. Optimisation des conditions de croissance sur (111).....	39
2.3. Défauts 3D sur orientation (113)	41
2.3.1. Intérêt de la croissance sur (113).....	41
2.3.2. Croissance de couches épaisses et dopées azote sur substrat (113) HPHT	42
2.3.3. Croissance de couches intrinsèques ou dopées bore sur substrat (113) CVD	43
2.4. Conclusion et perspectives	44
CHAPITRE 3.....	47

Etude des défauts 1D dans le diamant CVD : stratégies de réduction des dislocations	47
3.1. Les différents types de dislocations dans le diamant.....	48
3.2. Impact des dislocations sur les propriétés des cristaux.....	50
3.3. Origine des dislocations dans le diamant CVD	51
3.4. Méthodes d'observation et d'analyse des dislocations mises en œuvre	52
3.5. Amélioration de l'état de surface du substrat	53
3.5.1. Optimisation du polissage.....	54
3.5.2. Amélioration du traitement de gravure H ₂ /O ₂	55
3.5.3. Traitement de gravure par plasma ICP	56
3.6. Stratégie de masquage/blocage des dislocations	57
3.7. Déflexion des dislocations par croissance sur des surfaces inclinées.....	59
3.8. Stratégie de croissance latérale.....	63
3.9. Conclusions et perspectives	66
CHAPITRE 4.....	69
Etude des défauts 0D dans le diamant CVD : impuretés et centres luminescents	69
4.1. Introduction	70
4.1.1. Effet des impuretés sur les propriétés du diamant	70
4.1.2. Les défis posés par le contrôle des défauts ponctuels dans le diamant CVD	70
4.1.3. Les différents types de défauts ponctuels dans le diamant CVD.....	71
4.2. Synthèse de cristaux ultra-purs et contrôle des impuretés non-intentionnellement incorporées	73
4.2.1. Suppression des impuretés résiduelles.....	73
4.2.2. Exemples d'utilisation de cristaux ultra-purs en détection.....	74
4.2.3. Distribution des impuretés résiduelles.....	75
4.3. Contrôle de la pureté isotopique des couches de diamant	77
4.4. La création de centres luminescents dans le diamant	79
4.4.1. Les centres NV : principe et application en magnétométrie	79
4.4.2. Contrôle de l'orientation des centres NV	81
4.4.3. Contrôle de la distribution spatiale des centres NV.....	84
4.5. Conclusions et perspectives	85
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES A LONG TERME	87
Bilan des activités de recherche présentées dans ce manuscrit	87
Perspectives de recherche à plus long terme	88
Elargissement des films de diamant CVD pour la réalisation de composants électroniques	88
Centres luminescents et systèmes hybrides pour l'information quantique.....	89
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	91

PREAMBULE

Motivations

La rédaction du manuscrit en vue d'obtenir l'HDR est une occasion unique de faire un bilan des travaux menés au début de la carrière d'un chercheur. Plutôt que d'établir une liste exhaustive ou chronologique des projets et sujets de recherche étudiés, il est plus intéressant de tenter de dresser une ligne directrice qui a motivé le travail. Ainsi, au cours des 12 dernières années, c'est-à-dire depuis le début de ma carrière, je me suis essentiellement intéressé à la **synthèse de monocristaux de diamant massifs par la technique CVD plasma**. Les applications potentielles de ce matériau sont très vastes du fait de ses propriétés extrêmes et elles ont principalement motivé les études menées au LSPM. Historiquement l'électronique de puissance et les détecteurs de rayonnement sont deux domaines phares dans lesquels les monocristaux dopés ou intrinsèques présentent de forts atouts. Plus récemment la découverte des propriétés hors du commun des centres luminescents dans le diamant a aussi ouvert des perspectives intéressantes pour la spintronique et l'information quantique. J'ai tenté de contribuer à la réalisation d'un matériau compatible voire optimisé pour ces applications.

Plus particulièrement il me semble que l'enjeu majeur a toujours été **la compréhension et la maîtrise des défauts dans le diamant synthétique** qui conditionnent grandement les propriétés finales des cristaux. C'est la ligne directrice que j'ai choisie pour ce manuscrit. L'approche adoptée est « amont », c'est-à-dire qu'elle **concerne essentiellement la synthèse mais relativement peu l'aspect applicatif** qui est développé au travers des nombreuses collaborations que le laboratoire a tissé au fil des années. Par ailleurs, j'ai bénéficié du financement par projets (ANR, FUI ou Européen) grâce à la forte implication et visibilité du LSPM et notamment de l'équipe PEMA (Procédés d'Elaboration de Matériaux Avancés) dont je fais partie. De ce fait **les résultats et études présentés dans ce manuscrit ne peuvent être vus comme étant de mon seul fait mais ils s'inscrivent dans la dynamique et les orientations de recherche décidées dans PEMA**. Ils n'auraient pu avoir lieu sans l'ensemble de mes collègues de l'équipe ainsi que les étudiants qui se sont succédés au cours des années et que j'associe ici à ce bilan. J'ai néanmoins tenté de faire apparaître les études dans lesquelles mon implication a été la plus forte, voire déterminante.

Brefs repères biographiques

Ma carrière a débuté avec ma **thèse de doctorat effectuée au LIMHP (2003-2005)** et qui concernait déjà les monocristaux de diamant obtenus par CVD plasma pour des applications en électronique de puissance. A l'époque la technique n'était pas encore complètement établie pour la synthèse de cristaux intrinsèques épais (plusieurs centaines de μm). Les résultats publiés ont donc été bien reçus par la communauté et sont encore aujourd'hui assez cités. J'ai ensuite effectué un **post-doctorat à NTT (Nippon Telegraph and Telephone) au Japon (2006-2007)** durant lequel j'ai travaillé sur la synthèse de films de diamant pour la réalisation de transistors à effet de champ basés sur la conductivité de surface du diamant terminé hydrogène. Cette expérience m'a permis de mieux évaluer les enjeux et les difficultés à obtenir un procédé optimisé et viable pour la fabrication d'un composant électronique efficace. Entre 2007 et 2009 j'ai rejoint la branche britannique de l'entreprise **Aixtron à Cambridge comme ingénieur procédé** et j'ai donc changé de matériau de recherche tout en restant dans le domaine du dépôt épitaxié. J'ai ainsi été impliqué dans le développement et le démarrage de systèmes CVD d'organométalliques pour les couches minces de composés III-V (AlGaInN, AlGaAs, InP) et II-VI (ZnMgO). Les technologies de synthèse de ces matériaux sont aujourd'hui bien établies et les applications industrielles existent à grande échelle. Ils permettent de répondre à un vaste domaine applicatif : des structures LED pour l'éclairage grand public, aux lasers et composants de puissance. En 2009 j'ai ensuite été recruté comme **chargé de recherche CNRS** au LIMHP devenu

LSPM en 2011. Sur la base de l'expérience que j'ai acquise, mon travail a alors de nouveau concerné le diamant et surtout les défauts dans les monocristaux qui font l'objet principal de ce document.

Résumé des recherches et implication dans des projets

A mon arrivée, j'ai contribué aux efforts concernant **la croissance de films de diamant pour la réalisation de composants électroniques de puissance**. Cette thématique représente en effet depuis de nombreuses années un sujet fort au LSPM qui a été largement soutenu par la DGA (Direction Générale pour l'Armement). En particulier 2 projets FUI rassemblant des acteurs académiques et industriels ont été successivement menés entre 2007 et 2015 (*Diamonix 1 et 2*). Dans ce contexte, j'ai participé à l'encadrement des thèses de R. Issaoui puis A. Boussadi (direction J. Achard et A. Gicquel). Même si le dopage de type p par le bore des films de diamant est relativement bien établi, l'incorporation de grandes quantités de dopant de manière uniforme et sur des épaisseurs importantes ainsi que l'empilement abrupte de couches avec des dopages différents restent encore des défis. Par ailleurs le dépôt de couches de diamant hétéroépitaxié dopé bore va être étudié dans le cadre d'un projet ANR récemment accepté (*DIAMWAFEL*, 2016-2019, coordination CEA-LIST). Je co-encadre ainsi la thèse de Lahcene Mehmel sur ce sujet (Direction J. Achard).

J'ai également été très fortement impliqué dans **l'étude des mécanismes de formation et de propagation des dislocations** lors de la croissance du matériau par CVD. Ces défauts ont en effet un impact très important sur les propriétés optiques ou électriques des cristaux et leur maîtrise s'avère aujourd'hui essentielle. Un projet ANR spécifique porté par le LSPM (responsable J. Achard) a ainsi été conduit entre 2011 et 2015 (*CROISADD*). Dans ce contexte, j'ai co-encadré la thèse de M. Naamoun (Direction A. Gicquel et P. Doppelt) qui portait sur des techniques de blocage et déviation des dislocations. J'ai également contribué au dépôt de 2 brevets sur le sujet. A l'issue de ces études, notre compréhension des défauts a été grandement améliorée même si la croissance de cristaux parfaits (sans dislocations) reste encore un défi.

En parallèle à ces travaux, j'ai mené un certain nombre d'études sur **l'impact des défauts ponctuels et étendus sur le piégeage dans les détecteurs de particules en diamant**. J'ai ainsi œuvré à améliorer le procédé de croissance des cristaux pour cette application dans le cadre du projet ANR *MONODIAM-HE* (coordination IPHC) conduit entre 2012 et 2016, et pour lequel j'étais responsable scientifique pour le LSPM. Ce projet comportait également un volet important sur l'élargissement des cristaux CVD auquel je me suis intéressé.

C'est finalement sur la thématique des **centres luminescents dans le diamant pour des applications en détection magnétique et en information quantique** que mon implication a été la plus importante. Dans ce contexte, j'ai travaillé sur la production de monocristaux de diamant présentant une concentration contrôlée en centres NV (centres uniques dispersés ou au contraire ensembles), ainsi que l'orientation préférentielle et la localisation spatiale de ces centres. Ces travaux s'inscrivent dans le cadre d'un projet ANR (*ADVICE* 2010-2014, coordination LAC) pour lequel j'étais responsable scientifique pour le LSPM. Le laboratoire est aujourd'hui bien reconnu dans ce domaine ce qui lui a valu d'être sollicité pour la fabrication du matériau dans un projet Européen (*DIADEMS* 2013-2017, coordination Thales TRT).

A l'avenir je souhaite poursuivre et élargir mes recherches concernant l'exploitation de centres luminescents dans les cristaux pour les technologies quantiques. J'ai ainsi débuté une collaboration avec l'équipe de Philippe Goldner de l'IRCP (Institut de Recherche de Chimie Paris) concernant **les cristaux d'oxydes dopés par des ions terres-rares** (en particulier Y_2O_3 et Y_2SiO_5 dopés Eu ou Pr) qui constituent une autre approche analogue aux centres NV dans le diamant. A terme je souhaiterais améliorer la fabrication de ces oxydes sous forme de couches épitaxiées, voire coupler les 2 systèmes diamant/oxyde pour créer des structures hybrides avec de nouvelles fonctionnalités.

Enfin récemment, nous avons cherché à ouvrir une nouvelle thématique transversale aux équipes PEMA et MP4 du LSPM. Elle concerne le dépôt de matériaux par des **micro-décharges plasma à cathode creuse** (Micro-Hollow Cathode Discharge). L'intérêt réside dans la possibilité d'atteindre de forts taux de dissociation des espèces chimiques dans ces décharges ce qui est particulièrement critique en particulier pour les nitrures qui sont limités par la grande stabilité de l'azote moléculaire. Le système de démonstration prévu est le nitrure de bore hexagonal (h-BN) en raison du fort intérêt qui entoure ce matériau pour les applications électroniques, optoélectroniques voire d'information quantique. Une machine a été conçue au laboratoire et est en cours de caractérisation et d'optimisation. Je co-encadre ainsi la thèse de Salima Kasri avec Claudia Lazzaroni qui porte sur ce sujet (direction J. Achard).

Plan du manuscrit

Dans ce manuscrit, j'ai tâché de mettre en valeur les éléments les plus importants de mes activités de recherche. Il se divise en 4 chapitres avec comme fil conducteur **les défauts dans les monocristaux de diamant CVD**. Après avec une **introduction générale (chapitre 1)** permettant de positionner ce matériau sur le plan industriel et au niveau de ses applications potentielles, une hiérarchie dimensionnelle a été choisie pour la suite du manuscrit, des défauts 3D à 0D. Ainsi le **chapitre 2** est consacré aux travaux ayant permis de parvenir à la croissance de **monocristaux dénués de macles ou cristallites non-épitaxiales** (défauts 3D), principalement sur des substrats conventionnels (100) puis sur des orientations plus exotiques telles que (111) et (113). Le LSPM est à l'heure actuelle un des seuls laboratoires au monde à maîtriser la croissance de couches épaisses sur celles-ci. Le **chapitre 3** concerne **l'étude des dislocations** (défauts 1D), en particulier leur identification et comptage dans les cristaux CVD. Un certain nombre de stratégies originales ont été mises en œuvre pour tenter de réduire leur apparition, en les bloquant ou déviant lors de la croissance. Enfin le **chapitre 4** concerne les défauts ponctuels (0D) : **impuretés et lacunes**. Des efforts importants ont été menés pour les exclure autant que possible. En parallèle, l'introduction intentionnelle d'impuretés dopantes a été mise en œuvre de manière à contrôler leur localisation spatiale et densité. Ces études concernent principalement les centres luminescents tels que les complexes azote-lacune (NV). Le LSPM est aujourd'hui très reconnu pour la synthèse d'un matériau optimisé pour ces applications. A la fin de ce manuscrit, les **perspectives** concernant la croissance du diamant CVD seront présentées. On notera que les publications dans lesquelles j'ai été impliqué apparaissent en rouge pour plus de lisibilité.

CHAPITRE 1

Introduction générale : le diamant synthétique

La technique de croissance de larges monocristaux de diamant par CVD est longtemps restée en retrait par rapport aux techniques HPHT qui se sont fortement industrialisées depuis leur découverte. Toutefois des efforts intenses ont été mis en œuvre pour améliorer cette technique au cours des 30 dernières années. Alors que la CVD ne permettait à l'origine que le dépôt de couches minces, polycristallines ou de relativement faible qualité, la production de cristaux massifs, d'une pureté égale ou supérieure à celle des diamants naturels ou haute-pression est aujourd'hui devenue une réalité. Depuis moins de 10 ans des plaques de diamant CVD monocristallines de taille millimétriques et de haute pureté sont d'ailleurs commercialement disponibles. Les laboratoires internationaux peuvent ainsi explorer l'intégration de ce matériau dans des applications pour lesquelles il présente un fort potentiel : électronique, bio-capteurs, spintronique, optique laser et rayons X etc. Même si la recherche pure concernant les aspects croissance et procédé semble aujourd'hui être passée au second plan par rapport aux aspects applicatifs, un nombre important de verrous sur la synthèse du matériau subsiste encore. En effet les monocristaux CVD restent de dimensions modestes et le contrôle des défauts qu'ils contiennent très imparfait. La résolution de ces problèmes conditionnera beaucoup l'acceptation ou non de ce matériau dans une application industrielle de grande ampleur et de haute technologie qui fait encore défaut.

Dans ce chapitre les techniques de synthèse de diamant sont brièvement décrites. Un panorama des activités industrielles est également donné en vue d'éclairer les travaux de recherche que j'ai menés et qui sont décrits dans les chapitres suivants.

1.1. Le diamant synthétique, bref historique

A l'issue de la deuxième guerre mondiale la synthèse de diamant a constitué un axe de recherche important visant à s'affranchir de la dépendance pour ce matériau stratégique vis-à-vis de pays considérés comme ennemis ou peu stables politiquement. Les nombreux efforts menés aux USA, en Union Soviétique ou même en Suède n'étaient généralement que peu divulgués. En **1955 des chercheurs de General Electrics annoncent publiquement pour la première fois la synthèse de diamant par un procédé haute-pression haute-température** qui dominera l'industrie dans les décennies suivantes. Du carbone est ainsi dissous dans un bain de métal fondu et soumis à un gradient de température sous une forte pression, de manière à le re-condenser sous forme diamant dans des conditions où cette phase est stable. Cette technique est toujours utilisée à l'heure actuelle.

En parallèle à ces travaux, la croissance de diamant à basse pression, dans des conditions où le graphite est thermodynamiquement plus stable, a suscité beaucoup de scepticisme mais a fait l'objet de nombreux essais, souvent infructueux, principalement aux USA et en Union Soviétique [Angus 2014]. Vers la fin des années 60, la faisabilité du diamant à basse pression est démontrée par des procédés pour lesquels l'activation de la phase gazeuse est faite par un filament chaud de tungstène ou par des décharges électriques (Case Western State University, USA ; Institute of Physical Chemistry, Moscou). L'élément clé a été la découverte du rôle fondamental joué par l'hydrogène atomique dans la stabilisation de la phase diamant vis-à-vis du graphite. C'est ainsi qu'**au début des années 80, des chercheurs japonais du NIRIM (National Institute for Research in Inorganic Materials) très influencés par ces résultats, publient une série d'articles détaillant la synthèse de films de diamant sur différents supports au moyen d'un filament chaud, d'une source micro-onde ou d'un plasma RF**. Ces travaux marquent un véritable engouement pour la technique CVD, d'abord au Japon puis à l'échelle internationale, et au milieu des années 90, celle-ci est parfaitement bien établie.

L'amélioration de la technique a depuis lors permis de multiplier par plusieurs ordres de grandeur les vitesses de croissance accessibles. Même si la synthèse par HPHT reste dominante pour la réalisation de cristaux massifs, des diamants de plusieurs carats peuvent aujourd'hui être produits par CVD. Il est par ailleurs possible de revêtir différents substrats même fragiles et de grande surface, et de contrôler la pureté et la morphologie avec une grande flexibilité, autant d'atouts inaccessibles en hautes-pressions. **L'utilisation des propriétés hors du commun du diamant est alors devenue possible pour de nombreux domaines applicatifs**. Fenêtres optiques, outils de coupe, dissipateurs thermiques, composants électroniques, détecteurs, biocapteurs, électrochimie ou encore information quantique ne sont que quelques unes des nombreuses voies de recherche que la synthèse de diamant par CVD ont permis d'explorer.

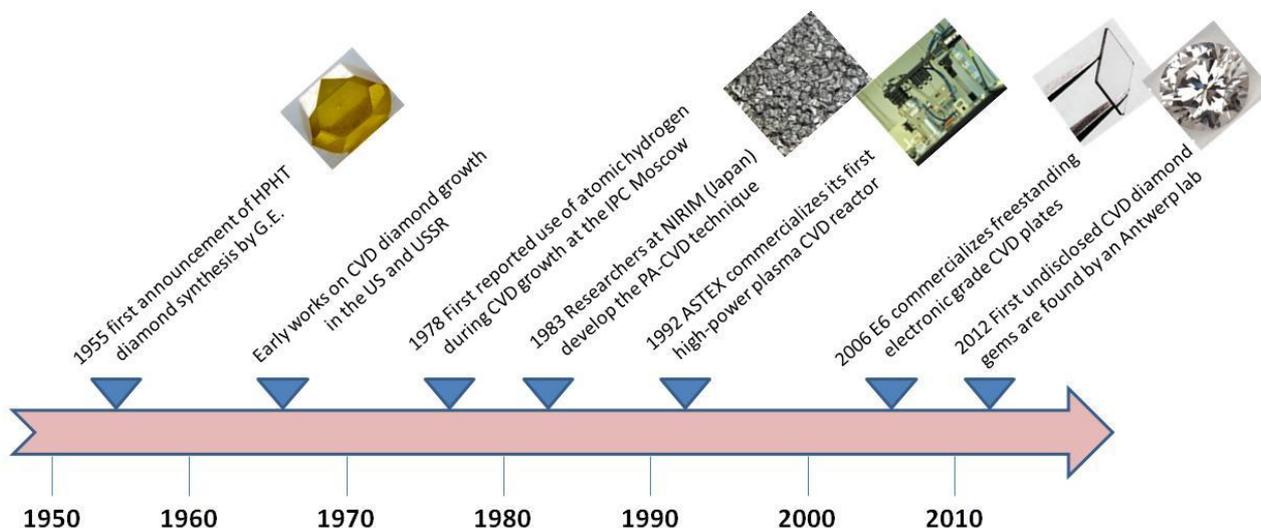


Fig. 1.1. Quelques repères historiques concernant la synthèse de diamant

1.2. Les techniques de croissance

1.2.1. La croissance à haute pression haute température (HPHT)

La croissance du diamant dans les conditions HPHT ne se fait généralement pas par conversion directe du graphite en diamant. L'utilisation d'**agents solvants** joue un rôle essentiel pour permettre l'obtention de monocristaux de diamant de grande taille dans des conditions de pression et de température plus modérées (1500°C, 5 GPa). Des métaux de transition tels que le Ni, Co ou Fe permettent ainsi de dissoudre une fraction importante de carbone qui lorsque les conditions sont appropriées se condense sous forme diamant [Kanda2005].

Le premier système développé par *General Electric* dit « **belt** » consiste à comprimer l'échantillon et son élément chauffant entourés par une ceinture en carbure de tungstène avec une enclume. Un autre dispositif (presse « **toroïdale** ») utilise une enclume inversée pour transférer la force sur des surfaces incurvées. D'autres systèmes à enclumes multiples ont également été développés, comme par exemple les presses « **cubiques** » ou encore les presses « **Bars** » très couramment employées dans la croissance diamant en Russie. La Fig. 1.2 présente une brève illustration comparative de ces différentes techniques [Deljanin2015].

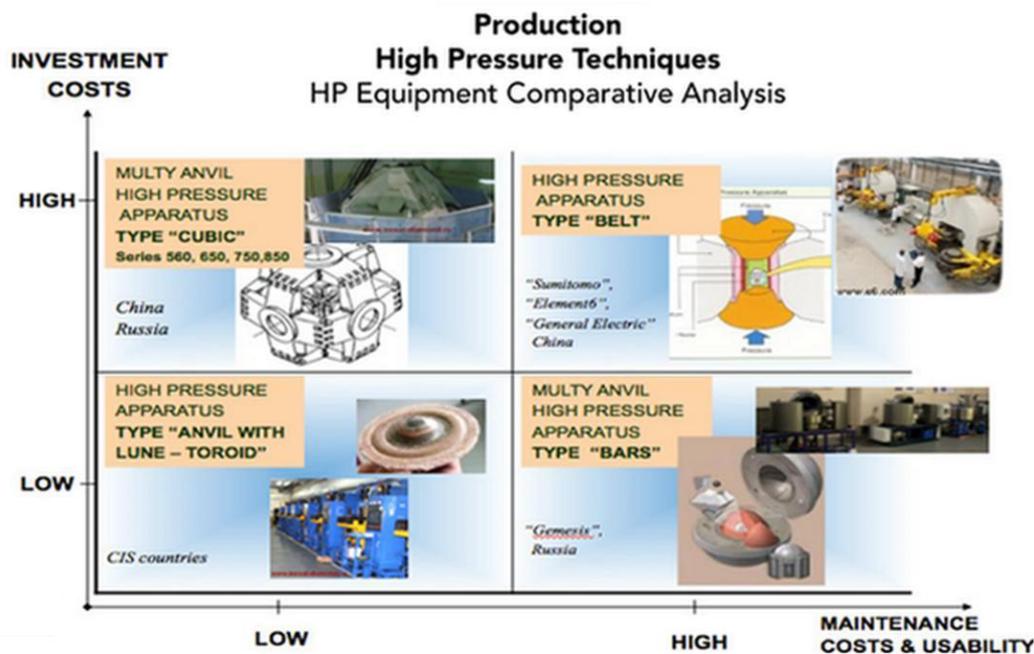


Fig. 1.2. Comparatif des différents types de presses HPHT utilisées pour la croissance de diamant. Données extraites de [Deljanin2015].

La cristallisation de la phase diamant sur le germe nécessite une variation de la sursaturation en carbone dans la solution qui est en général obtenue par un **gradient de température dans l'enceinte**. Il existe une gamme de température relativement étroite (quelques dizaines de degrés) permettant l'obtention de cristaux sans inclusions et avec un faible taux d'impuretés. La couleur des diamants ainsi produits est généralement jaune en raison de la présence d'azote incluse dans les porosités des matériaux de la chambre et de la source. La taille maximale accessible est limitée par celle de l'enceinte et ne dépasse généralement pas quelques mm. Bien que d'énormes progrès aient été accomplis depuis l'invention de cette technique, il existe relativement peu d'informations diffusées par les grands groupes industriels ou laboratoires impliqués. Néanmoins, des cristaux avec des tailles record de plusieurs dizaines de carats ont été synthétisés [Deljanin2015]. Des diamants *Ila* incolores ont été produits en ajoutant des éléments dits « nitrogen getter » dans le bain métallique (Ti, Zr, Al...), ou encore des diamants quasi-exempts de dislocations [Burns2009]. Le dopage bore est possible conduisant à l'obtention de diamants bleus et conducteurs électriques [Bormashov2013], de même que le contrôle de la morphologie cubique ou octaédrique [Khokhryakov2011]. La synthèse de diamant HPHT est ainsi devenue incontournable à l'échelle

industrielle. Par ailleurs ces cristaux sont généralement les substrats de base nécessaires à la croissance homoépitaxiale de diamant par CVD.

1.2.2. La croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Par la technique CVD, le diamant est synthétisé en activant **un mélange gazeux H_2/CH_4 riche en hydrogène dans des conditions de pression basses à modérées** où la phase graphite est thermodynamiquement la plus stable [Grotjohn2002]. La production d'hydrogène atomique joue alors un rôle essentiel dans la stabilisation de la phase diamant en saturant les liaisons pendantes à la surface et en assurant la gravure des phases non-diamant qui pourraient se co-déposer (carbone sp^2). Les radicaux méthyles (CH_3) aussi produits à partir de la dissociation du méthane sont considérés comme étant les principales espèces carbonées précurseur [Butler2009]. La croissance de films de diamant de haute qualité et à des vitesses de croissance élevées repose principalement sur **la capacité à produire une grande quantité d'hydrogène atomique dans le voisinage de la surface de croissance** [Gicquel2014]. Malgré la simplicité du mélange gazeux, le nombre de réactions et d'espèces chimiques impliquées rend leur étude complexe. De nombreux travaux portant sur la modélisation et l'analyse spectroscopique des plasmas ont donc été menés, en particulier au LSPM [Hassouni2010 et réf. associées], en vue d'améliorer la compréhension du procédé et mettre en évidence les paramètres clés pour la croissance du diamant.

Les techniques de croissance de diamant par CVD diffèrent par le moyen utilisé pour activer la phase gazeuse (voir par exemple le papier de revue de [Schwander2011]). Une **activation thermique** est possible avec un filament de tungstène chauffé à haute température (>2000 °C). Cette technique simple dite **HFCVD** permet de revêtir de larges surfaces à bas coût mais souffre de vitesses de croissance réduites et d'une contamination importante par les métaux constitutifs du filament. L'**activation chimique** peut aussi être réalisée de manière simple au moyen d'une **torche oxy-acétylénique** ($C_2H_2 + O_2$) où de hautes températures sont atteintes. Il est toutefois difficile de contrôler l'environnement gazeux (contamination par l'azote) et les surfaces traitées sont réduites. L'utilisation d'électrodes de large surface afin d'appliquer une différence de potentiel permet l'**activation électrique** de la phase gazeuse par la formation d'un **plasma DC** basse pression (quelques mbar) pour la forme la plus simple. Une version modifiée fonctionnant à plus haute pression (quelques centaines de mbar) et puissance (plusieurs kW) conduit à la formation d'un arc électrique qui sous l'action d'un fort flux gazeux permet la croissance de films à haute vitesse de croissance [Chen2011]. Cette technique dite **DC plasma arc-jet** reste encore peu utilisée en raison d'un coût de fonctionnement élevé et des faibles surfaces traitées.

Le moyen le plus répandu pour transférer de l'énergie à la phase gazeuse reste l'**activation électromagnétique**, en particulier par une source micro-ondes (**MW-PACVD**). Des puissances de 600 à 6 kW et des pressions de travail allant jusqu'à quelques centaines de mbar conduisent à températures de gaz très élevées (3500 K) au centre de la décharge plasma, favorisant ainsi la dissociation des espèces chimiques et donc des vitesses de croissance raisonnablement élevées. A cela s'ajoutent un contrôle précis de la composition et pureté des gaz et l'absence d'électrodes qui en font une technique majeure pour la croissance de diamant dit de « qualité électronique » [Achard2007a, Teraji2005]. Il existe différentes technologies de réacteurs micro-ondes [Grotjohn2002] dont la plupart utilisent des cavités résonantes aptes à produire des plasmas à des pressions relativement élevées et avec une taille typique de 2 à 3 pouces à 2,45 GHz. A plus basse fréquence (915 MHz par exemple) la zone de dépôt peut être augmentée jusqu'à six pouces. Une **bonne conception de la cavité résonante est particulièrement cruciale** de sorte que l'essentiel des très grandes puissances micro-onde injectées soit utilisé pour chauffer le gaz et non pas les parois ou guides d'onde du réacteur [Silva2009a, Lu2013, Li2011]. De même le design du porte-substrat (en général refroidi) doit être optimal pour permettre une bonne uniformité du dépôt et la croissance de couches épaisses pendant des temps longs. Enfin la proximité de hublots ou fenêtres diélectriques en quartz est assez critique car elle constitue une source potentielle de contamination par le silicium (voir § 4.2.1). La chambre à pression réduite dans laquelle le plasma est allumé peut être la cavité micro-onde elle-même pour un réacteur dit « métallique » (Fig. 1.3a) ou une cloche en quartz, elle-même insérée dans une cavité micro-onde pour un réacteur dit « bell-jar » (Fig. 1.3b). Ces 2 réacteurs mis au point au LSPM avant mon arrivée ont été utilisés dans le cadre de ces études.

Enfin, on notera qu'il existe des réacteurs micro-ondes à cavité non-résonante fonctionnant avec des ondes de surface [Tsugawa2011], des antennes linéaires [Frantisek2010] ou des sources distribuées [Mehedi2014]. Ceux-ci se sont développés récemment afin de permettre le revêtement par des films nanocristallins à très basse température ($< 200\text{ °C}$) et sur de larges surfaces, ce qui permet de contourner les limitations de la CVD micro-onde classique. Toutefois les vitesses de croissance mises en jeu sont extrêmement faibles (quelques dizaines de nm/h) et ces réacteurs ne conviennent pas à l'obtention de couches monocristallines très pures et de haute qualité cristalline.

Une liste des sociétés commercialisant des réacteurs de croissance diamant et les caractéristiques principales de ceux-ci sont présentées dans le tableau 1.1. Ces réacteurs sont aujourd'hui très aboutis et performants. Ils permettent d'envisager une large gamme de dépôts allant du revêtement nanocristallin à des monocristaux épais et l'ajout de dopants en concentration contrôlée. L'entreprise SEKI (anciennement ASTEX) est toujours dominante sur le marché des réacteurs diamant.

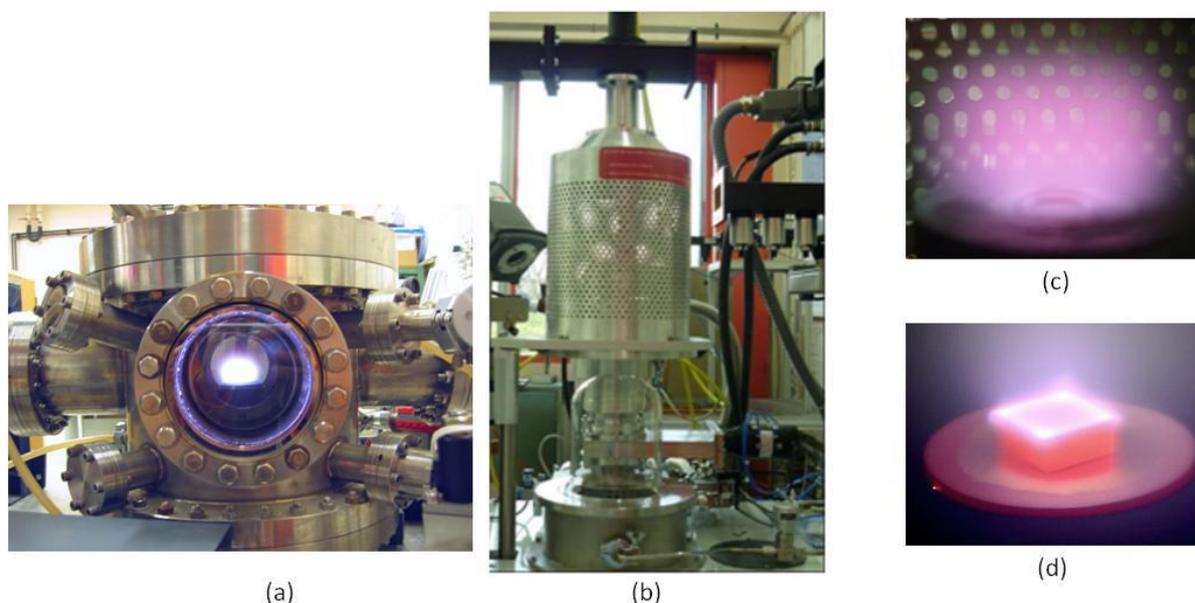


Fig. 1.3. Réacteurs de croissance PACVD développés au LSPM. (a) Réacteur à cavité métallique, (b) Réacteur « bell-jar » Plassys BJS150 en position ouverte, (c) plasma d'hydrogène, (d) échantillon de diamant monocristallin en cours de croissance.

Société	Type de réacteur	Modèles principaux	Caractéristiques
SEKI (Japon) – historiquement ASTEX	MWCVD (cavité métallique)	AX5000	Faible puissance (1,5 kW), porte-substrat chauffant, couches minces
	MWCVD (cavité métallique)	AX5250	Haute puissance (5kW), porte-substrat refroidi, couches monocristallines épaisses
	MWCVD (cavité métallique)	AX6500	Haute puissance (6-8kW), hublot en quartz en position latérale basse (faible contamination au Si), couches épaisses et larges surfaces
	MWCVD (cavité métallique)	AX6600	915 MHz, Haute puissance (30-100 kW), couches épaisses, très grandes surfaces (300 mm)
	MWCVD (antenne linéaire)	Nano 6	Films nanocristallins sur de très grandes surfaces et à basse température
Microwave Enterprises (USA) – anciennement Lambda (issue de Michigan Univ.)	MWCVD (bell-jar)	DT1200	Haute puissance (10kW), porte-substrat refroidi, couches poly et monocristallines épaisses
	MWCVD (bell-jar)	DT1800	915 MHz, Haute puissance (30-100 kW), couches épaisses, très grandes surfaces (200 mm)
IPLAS (Allemagne)	MWCVD (cavité)	Cyrannus	Couplage micro-onde latéral original, couches minces et épaisses
PLASSYS (France)	MWCVD (bell jar)	BJS150	Cloche, puissances modérées (3-4 kW), bonne uniformité, couches poly minces et épaisses (Collaboration LSPM)
	MWCVD (tube en quartz)	SSDR150	Nouveau système de couplage dans un tube en quartz, croissance multiples et épaisses (Collaboration LSPM)
Carat Systems (USA)	MWCVD (cavité)	CTS6U	Basé sur Seki AX6500 amélioré pour le travail à haute puissance, couches monocristallines épaisses
Opto-systems (Russie)	MWCVD (cavité)	ARDIS 100	2.45GHz (6kW) développé en collaboration avec le Prokhorov General Institute
ARIOS (Japon)	MWCVD (applicateur)	D-CVD 51A	Diamant monocristallin. Technologie originale avec applicateur micro-onde pour plasma dense mais confiné
AIXTRON (Allemagne)	MWCVD (bell-jar)	Plus commercialisé...	Système ovoïde original permettant un couplage optimum (plasma focalisé) - développé au Fraunhofer - 2,45 GHz et 915 MHz
sp3 Diamond Technologies (USA)	HFCVD	650series	Films polycristallins et revêtements Surface jusqu'à 300 mm
Blue Wave semiconductors (USA)	HFCVD	BWS-HFCVD1000	Films poly et nanocristallins, revêtements Surface de 50 mm
NeoCoat (Suisse)	HFCVD	CVDiam HF9	Films poly et nanocristallins, revêtements 9 kW max, 1200×1000 mm ²
		CVDiam HF120	Films poly et nanocristallins, revêtements 120 kW max, 4000×1300 mm ²

Tab. 1.1. Principaux fabricants de réacteurs dédiés à la croissance diamant (micro-onde en bleu et filament chaud en rose) et caractéristiques de ces équipements. (Lien vers le site internet des constructeurs accessible en cliquant sur le nom)

1.3. Positionnement du diamant synthétique à l'échelle industrielle

La consommation mondiale de diamant se divise en 2 grands secteurs : **le diamant industriel et le diamant de qualité gemmologique** (Fig. 1.4a) pour lesquels la répartition synthétique/naturel est exactement inverse. Alors que le marché de l'industrie est dominé à 99 % par le diamant d'origine synthétique, celui des pierres gemmes est quasi exclusivement d'origine naturelle (extraction minière). Le diamant industriel représentait en 2013 7 milliards de carats contre 130 millions pour le diamant gemmologique, mais ce dernier génère une marge de profits considérable. La demande en diamant gemmologique ne cesse en effet de s'accroître particulièrement en raison de l'amélioration du niveau de vie dans les pays émergents comme la Chine alors que la production minière n'augmente que modérément (2 % entre 2012 et 2013). Le volume de diamant industriel produit devrait également voir un accroissement de 7 % d'ici à 2020. Le diamant industriel est essentiellement utilisé pour ses propriétés mécaniques dans les domaines de l'énergie ou de la construction (Fig. 1.4b). Les applications dites « Hi-Tech » ne représentent qu'une part modeste de l'utilisation du diamant mais il est prédit que leur croissance sera supérieure à celles des autres, probablement en fonction de l'émergence et de la mise sur le marché de nouvelles technologies. Source : [GDR2014].

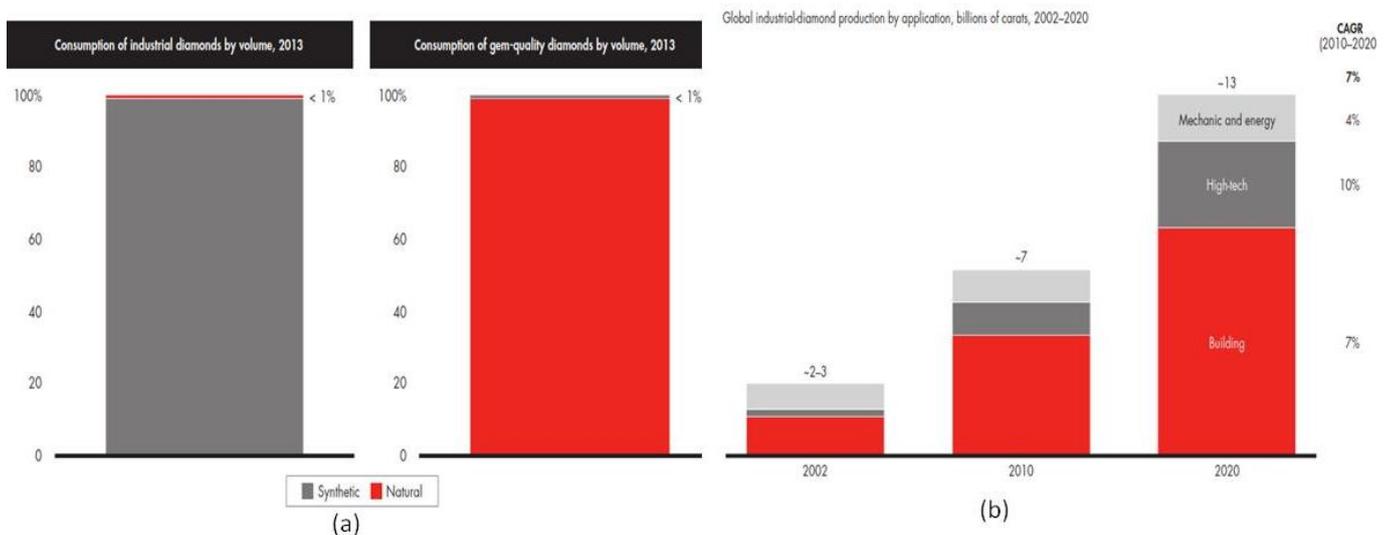


Fig. 1.4. Marché du diamant naturel et synthétique. (a) consommation de diamant industriel et de qualité gemmologique à l'échelle mondiale en 2013. (b) Production de diamant synthétique par secteurs d'activité en 2002, 2010 et prévision pour 2020. Données extraites du « Global Diamond Report 2014 ». [GDR2014]

Il est à présent intéressant de considérer dans le détail **le domaine d'activité des grands acteurs industriels, ce qui permet d'éclairer sur l'avancement technologique du matériau et des techniques de synthèse permettant de le fabriquer**. Il est difficile de dresser un panorama exhaustif de l'ensemble des sociétés impliquées de près ou de loin dans la synthèse de diamant et son utilisation, mais une liste des principaux acteurs et surtout les modèles de valorisation visés sont présentés dans le Tableau 1.2.

Les **applications mécaniques** permettent de mettre à profit la dureté exceptionnelle du diamant qui reste son atout principal. Des volumes importants de diamant industriel sont produits sous forme de poudres, en général par broyage de cristaux HPHT. Ces poudres sont ensuite utilisées dans l'industrie pour le polissage ou la fabrication d'outils (disques, lames etc.) en les assemblant au moyen d'un liant métallique (diamant dit « PCD »). Certaines sociétés proposent également des **monocristaux ou des polycristaux intégrés ou non dans un outil spécifique** (Fig. 1.5a-b) (DDK, Hebei, E6, Diamond Materials etc.) synthétisés par CVD, voire par HPHT (Sumitomo, E6). Ils permettent par exemple l'usinage de céramiques, graphite ou matériaux non-ferreux et sont également utilisés dans la construction (forage, découpe etc.) [Field1992].

Une autre stratégie plus ancienne (et probablement plus rentable) consiste à **réaliser directement des revêtements diamant par CVD sur différents supports**, de manière à augmenter la durabilité ou la performance d'un outil de coupe (*Cemecon, Crystallume, etc.*). Dans ce cas, il s'agit de dépôts poly ou nanocristallins souvent réalisés au moyen de réacteurs à filament chaud qui sont plus simples à mettre en œuvre et permettent de traiter de grandes surfaces avec des géométries complexes (Fig. 1.5c-d). Un nombre très important de sociétés ont adopté ce modèle.

Ces revêtements peuvent par ailleurs présenter un intérêt en **électrochimie pour le traitement des eaux usées ou la détection de polluants** en raison de la large gamme de potentiel électrochimique accessible par le diamant. Des cellules intégrant ce matériau existent déjà à la vente (*Condia, NeoCoat etc.*). Le diamant étant relativement inerte et compatible sur le plan biologique [Nebel2007], la fabrication de **bio-capteurs** est envisageable (*Advanced Diamond Technologies*). La problématique au niveau de la synthèse est en général la même que pour les revêtements mécaniques : grandes surfaces, adhérence, contrôle de la morphologie et rugosité etc., avec en plus la nécessité de rendre la couche mince conductrice par un dopage bore, voire azote pour des applications particulières.

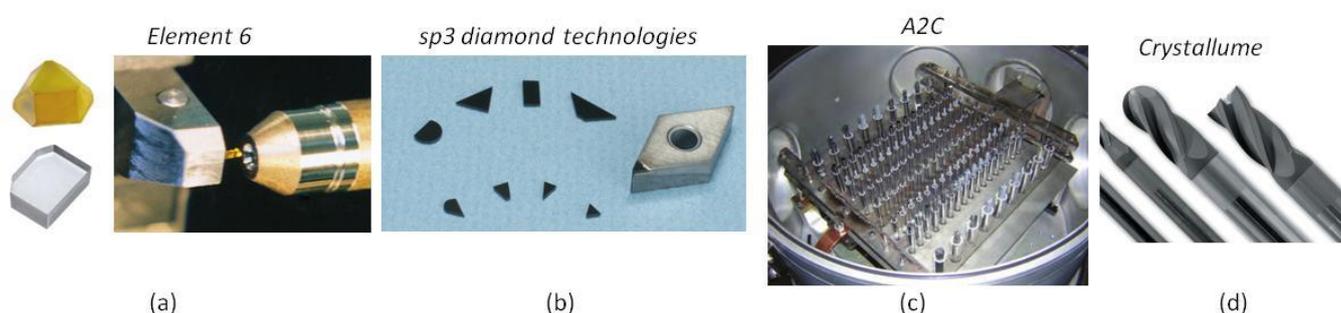


Fig. 1.5. Utilisation du diamant en mécanique. (a) Outils de coupe en diamant monocristallin HPHT ou CVD, (b) Inserts en diamant polycristallin, (c) revêtement de différents outils (fraises, mèches...) dans un réacteur HFCVD, (d) exemple d'outils revêtus diamant. Images extraites des sites commerciaux de Element 6, sp3, A2C et Crystallume.

L'utilisation du diamant dans des **applications optiques** représente un marché beaucoup plus restreint mais pouvant être lucratif. De **larges fenêtres** (jusqu'à 6 pouces) de **diamant polycristallin** épaisses (environ 1 mm) et polies (Fig. 1.6a) permettent de bénéficier d'une transmission inégalée de l'UV au THz (Fig. 1.6b-c), une très grande résistance aux agents chimiques et aux radiations et une conductivité thermique exceptionnelle. Un marché de niche existe pour les **lasers haute-puissance, les gyrotrons megawatt ou les applications militaires** (satellites, missiles etc.). La réalisation technique reste toutefois difficile en raison de l'épaisseur requise qui nécessite plusieurs jours (voire semaines de dépôt) sur de grandes surfaces. Au final les films sont très rugueux et nécessitent également un polissage qui n'est pas simple à mettre en œuvre. Un nombre restreint de sociétés fournissent ce type de matériau (*E6, Diamond Materials, II-VI...*). Pour certaines applications optiques plus exigeantes, **des monocristaux de diamant** peuvent aussi être utilisés. C'est le cas par exemple pour **les cavités laser, les lasers Raman ou les optiques de rayons X synchrotron**. Toutefois le degré de qualité requis est parfois si élevé (absence de biréfringence, de dislocations, pureté extrême...) que très peu d'entreprises sont en mesure de produire ce matériau. Ces applications restent relativement marginales mais à très haute valeur ajoutée.

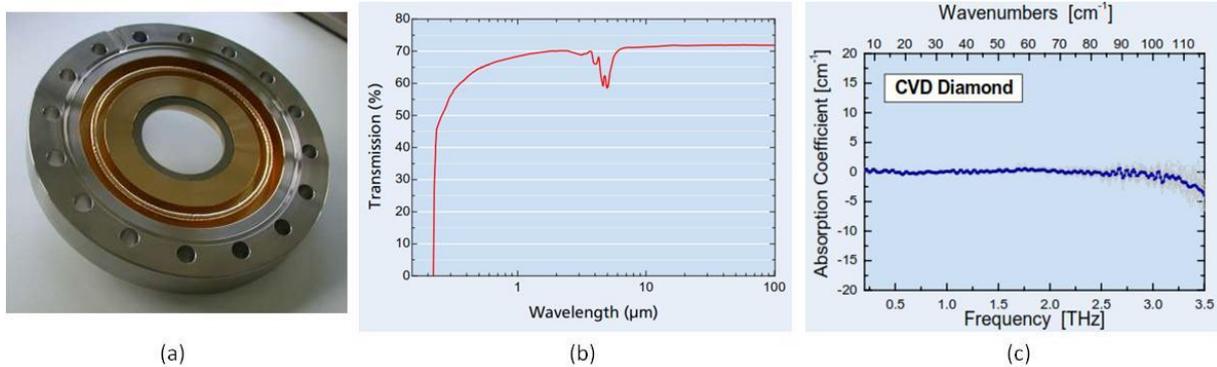


Fig. 1.6. Propriétés optiques de fenêtres en diamant CVD polycristallin. (a) Fenêtre brasée sur une bride, (b) Transmission dans le visible et IR où on note la bande d'absorption à 2 phonons caractéristique du diamant, (c) Absorption dans le domaine THz. *Données extraites de « CVD Diamond Booklet », Diamond Materials et Fraunhofer Institute*

L'utilisation du diamant en tant que **drain thermique pour le refroidissement de composants électroniques ou optoélectroniques** est susceptible de représenter un marché très important. La dissipation de nombreux watts par unité de surface est critique pour les transistors de puissance en GaN, les LEDs et VECSELS et conditionne fortement les performances finales ou les rendements quantiques d'émission. Le diamant est un matériau de choix en raison de sa forte conductivité thermique ($> 1500 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Les exigences sont relativement identiques à celles de l'optique : disposer de **larges surfaces (le polycristallin est donc préférable), bien polies et avec une microstructure à gros grains**. L'intégration du matériau dans le dispositif reste toutefois complexe. Le composant peut être fabriqué de manière classique puis transféré sur une plaque de diamant polycristallin autosupportée. Ou alors le diamant peut être directement déposé à l'arrière du composant par filament chaud ou préférablement par micro-ondes, après amincissement du substrat (Fig. 1.7) [Ejeckam2014, Sun2015]. Une société s'est largement démarquée dans ce domaine (*Group 4 labs*, USA) avant d'être rachetée par *Element 6* en 2013 qui est alors devenu leader dans ce domaine. Celle-ci a mis en place des partenariats avec des industriels produisant les composants (*Raytheon* et *TriQuint* par exemple). Cette approche peine toutefois à être adoptée à large échelle car le gain en performance doit être suffisamment important pour justifier le coût élevé des substrats et du procédé.

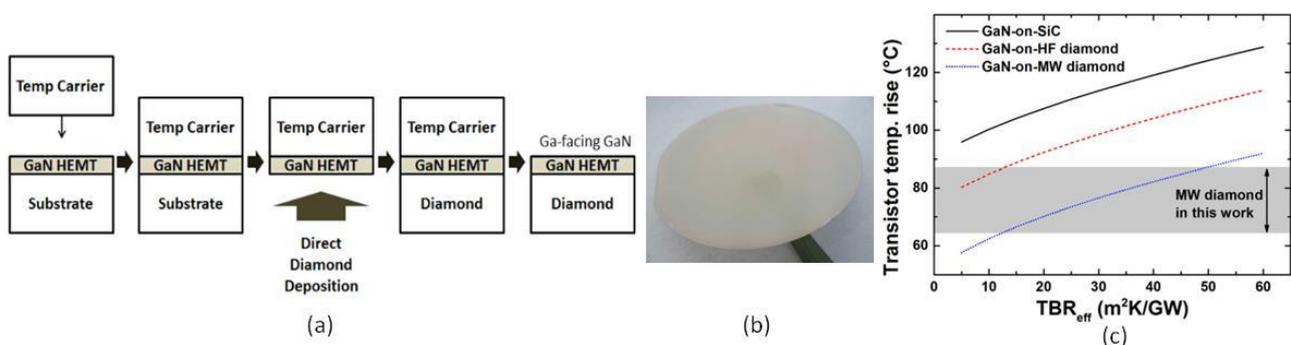


Fig. 1.7. Composants RF en GaN sur diamant. (a) Schéma explicatif du procédé de dépôt diamant sur GaN. (b) Image d'un film de GaN transféré sur une plaque de diamant CVD. (c) Résultats théoriques montrant la diminution de la température de travail d'un composant en GaN sur substrat de diamant réalisé par filament chaud (HF) ou micro-onde (MW) par rapport au SiC. *Données issues de [Ejeckam2014] et [Sun2015].*

L'électronique de puissance constitue bien entendu une application à très forte valeur ajoutée et avec un marché potentiel énorme où le diamant apparaît comme le matériau semiconducteur à large bande interdite ultime. Des recherches intenses ont été menées ces dernières décennies autour du sujet, en particulier en Europe et au Japon. Différents composants ont été étudiés en vue d'une exploitation industrielle : les transistors haute fréquence basés sur la conductivité de surface du diamant (terminaison hydrogène) ou sur un canal delta-dopé bore, des

diodes bipolaires avec jonction p-n, des diodes unipolaires simples verticales ou pseudoverticales, des commutateurs de puissance sous vide ou par effet d'émission de champ, etc [Sussmann2008, Shikata2016, Eon2016]. Plus récemment l'effet MOS a été démontré dans le diamant en utilisant Al_2O_3 ce qui permet d'entrevoir de nouvelles architectures. On ne peut cependant que constater **qu'il n'existe toujours pas de société proposant à la vente un composant de puissance en diamant**, en raison des performances très limitées en tenue en tension et densité de courant obtenues au regard du coût de production. Cela tient aux difficultés à synthétiser un matériau de suffisamment bonne qualité cristalline (nombreux défauts ponctuels et étendus), à la profondeur des dopants qui obligent à un travail à haute température et aux faibles dimensions des cristaux produits qui compliquent le procédé et l'encapsulation... Il sera intéressant de voir si dans les années à venir les composants de puissance en diamant seront à la hauteur de leurs promesses. Ils devront également compter avec ceux à base de GaN et de SiC qui ont atteint un niveau de maturité très élevé. L'adoption du diamant en électronique de puissance si elle a lieu, ne pourra probablement concerner que le domaine des très fortes puissances et fréquences et à haute température (ferroviaire, militaire, aéronautique etc.).

On constate **qu'un certain nombre d'entreprises ont choisi comme modèle la production de monocristaux de diamant fins ou épais pour diverses applications, notamment de très haute technologie ou à forte valeur ajoutée**. Cela permet de fournir, essentiellement aux laboratoires académiques, un matériau « sur mesure » (et donc d'un coût élevé) en misant sur l'émergence à court ou moyen terme d'une filière industrielle porteuse. Cela concerne l'électronique de puissance évoquée précédemment avec des substrats intrinsèques, de haute qualité cristalline ou fortement dopés bore de diverses orientations (dits « electronic grade »). Dans le cadre de la réalisation de **détecteurs de particules**, *E6* ou *Iia Technologies* proposent aujourd'hui des plaques de diamant monocristallines dites « detector grade » qui peuvent ensuite être métallisées et encapsulées par les laboratoires de recherche ou par certaines sociétés (*Cividec* par exemple). Toutefois la difficulté technique pour obtenir un détecteur sensible, stable et surtout reproductible reste très élevée et repose en grande partie sur la synthèse reproductible d'un matériau de très haute pureté/qualité et de grande taille. Il n'est pas sûr que le diamant arrive à supplanter les détecteurs en silicium sur ce créneau. Enfin face à l'avènement récent des **technologies à base de centres luminescents dits « NV » dans le diamant**, quelques sociétés fournissent des plaques de diamant de pureté extrême (« photonic grade ») ou des membranes (< 50 μm) pouvant ensuite être implantées par des atomes d'azote, ou nanostructurées. Des perspectives intéressantes sont envisagées en information quantique ou dans un avenir plus proche pour la réalisation de magnétomètres ultra-sensibles (voir § 4.4). A nouveau *Element 6* est fortement impliqué et propose même depuis peu un matériau ultra-pur (azote < 100 ppt) et même isotopiquement enrichi en ^{12}C . Les années à venir diront si l'une de ces applications se développera à l'échelle industrielle ou si elles resteront des objets de laboratoires...

Enfin il est intéressant de considérer une application non technique mais à laquelle on pense naturellement en évoquant le diamant, à savoir **la bijouterie et la gemmologie**. Des pierres gemmes allant jusqu'à quelques carats sont produites depuis longtemps par **la technique HPHT** et commercialisées en général sous la dénomination de « lab-grown diamonds » pour la bijouterie (*AOTC*, *NDT*, *Chatham Diamond*, etc.). Par le biais de traitements d'irradiation, de recuits, ou l'ajout d'impuretés il est possible d'obtenir des **colorations attractives** dites « fancy colours » très rares à l'état naturel (Fig. 1.8a). Dans la mesure où le prix n'est pas uniquement déterminé par les caractéristiques techniques de la pierre mais aussi par l'attachement que porte le consommateur à son origine, il n'est pas étonnant que ces cristaux soient 30 à 50 % moins chers que le diamant naturel de même taille, coupe, couleur ou clarté. Les diamants synthétiques sont en effet souvent perçus à tort comme des faux, ou des imitations. Depuis plus récemment des pierres HPHT incolores (*Iia*) sont également disponibles mais il semble que leur production soit beaucoup plus difficile et coûteuse, et le prix est alors équivalent à celui des pierres naturelles. Dans ce cas le principal argument de vente mis en avant est la production éthique ou écologique, alors que le diamant naturel est encore porteur d'une image conflictuelle du fait de l'historique de son extraction minière dans des pays africains instables. De manière assez anecdotique, une société ([Life Gem](#)) propose même d'incorporer les cendres de défunts dans le mélange carboné servant de base à la fabrication d'un diamant HPHT, ce qui permet d'augmenter l'attachement que le consommateur porte au produit...

Depuis quelques années on assiste cependant à l'émergence de nouvelles sociétés (*SCIO, Ila Technologies, Pure Grown Diamonds, Washington Diamonds, Diamond Foundry* etc.) **produisant des pierres gemmes par CVD** incolores, bleues, vertes, roses etc. ce qui souligne la maturité de cette technique (Fig. 1.8b et 2.9). Le principal atout vient de la possibilité de synthétiser des cristaux essentiellement incolores car l'environnement de croissance (pureté des gaz) peut être contrôlé de manière beaucoup plus poussée que dans des presses. Par ailleurs la mise à l'échelle (production de dizaines de cristaux en même temps dans un même réacteur) est plus facilement envisageable. Il n'est donc pas surprenant que la **pénétration récente de ce matériau synthétique sur le marché inquiète l'industrie traditionnelle du diamant naturel**, craignant une forte dévaluation des pierres (souvent considérées comme un placement financier sûr) ou le commerce camouflé de cristaux CVD pouvant être présentés comme naturels. Avec l'amélioration de la qualité cristalline et de la pureté des pierres, il devient en effet **difficile d'identifier avec certitude leur origine**. Des expertises et techniques très avancées sont parfois nécessaires (FTIR, PL à basse température, biréfringence, voire SIMS pour mesurer le rapport $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$!) ce qui peut être mis en œuvre sur quelques pierres de taille importante mais difficilement sur un ensemble de pierres de petite taille (dites « mêlées »). Des industriels développent ainsi des outils sophistiqués à destination des gemmologues (*DiamondView, DiamondSure, Automatic Melee Screening, D-screen...*), en vue d'identifier de manière rapide une luminescence ou absorption caractéristique du diamant CVD brut ou traité (azote isolée, lacunes liées à des traitements d'implantation ou impuretés de silicium) et permettant de lever le doute sur l'origine d'une pierre. Les activités de recherche des grands organismes certificateurs de diamant (*GIA* aux USA et *HRD* en Belgique par exemple) qui étaient surtout focalisées sur la détection des traitements d'amélioration de la couleur des pierres naturelles, sont devenues très intenses sur les pierres CVD. Un certificat « [Laboratory-Grown Diamond](#) » est même depuis peu disponible chez *HRD*. Toutefois la production de cristaux de haute qualité gemmologique et de grande taille (> 1 carat) par CVD reste encore très difficile techniquement et coûteuse. **La quantité actuellement sur le marché est donc infime** en comparaison avec les larges volumes de pierres naturelles en circulation (voir Fig. 1.4a). On notera que l'entreprise qui serait probablement la plus à même de maîtriser la synthèse de larges pierres gemmes (*Element 6*) ne le fera pas car elle est elle-même une filiale du géant *De Beers*, un des plus grands distributeurs de diamant naturel au monde.

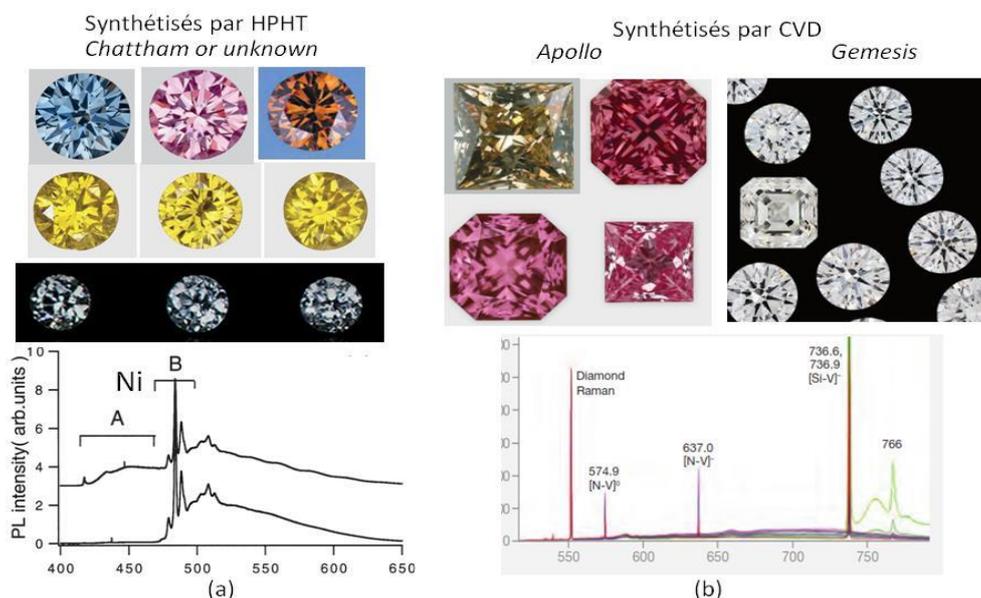


Fig. 1.8. Cristaux de diamant synthétiques de qualité gemmologique. (a) Monocristaux HPHT de différentes couleurs, voire incolores (en bas). Images extraites des rapports du GIA [Moses2010, Shigley2004, Soonthorntantikul2015]. Un spectre de PL à basse température caractéristique du diamant HPHT montre les luminescences liées aux impuretés de nickel (Extrait de [Kanda1999]). (b) Monocristaux obtenus par CVD. Généralement caractérisés par une couleur brune (en haut à gauche), des pierres roses, voire incolores ont été obtenues plus récemment. Extrait des rapports du GIA [Wang2007, Wang2010, Wang2012]. Un spectre de PL typique à basse température montre la présence d'impuretés d'azote (centres NV) et de silicium (centres SiV) bien caractéristiques de cette méthode de croissance.

1.4. Conclusion

Les techniques de synthèse HPHT et CVD qui sont aujourd'hui bien établies, ont été brièvement décrites dans ce chapitre. En particulier leurs évolutions et leur positionnement à l'échelle industrielle ont été évoqués à la lumière des applications potentielles de ce matériau. La croissance HPHT a connu des améliorations mais peu d'évolution majeure depuis sa découverte il y a près de 60 ans. Des **cristaux massifs ou des poudres sont aujourd'hui produits en très grande quantité et commercialisés**, essentiellement pour des applications mécaniques dans l'industrie lourde. Une tendance à l'amélioration de la pureté et de la qualité cristalline est toutefois perceptible. La technique CVD a quant à elle connu d'importantes évolutions et un essor considérable au cours des 30 dernières années. Alors qu'elle était principalement cantonnée à la fabrication de revêtements minces et de faible qualité, elle est devenue une des rares méthodes de croissance en phase gazeuse permettant la production de monocristaux épais. Même si la croissance d'échantillons massifs semble plus complexe, la CVD bénéficie de nombreux atouts en particulier au niveau du contrôle de la pureté et de la mise à l'échelle du procédé.

Il n'existe pour le moment pas, à mon avis, **d'application spécifique dans laquelle des monocristaux ou films polycristallins épais pourraient représenter à court terme un marché très important, en dehors de la mécanique** (outils de coupe et revêtements). Le nombre de sociétés ayant entrepris la synthèse de ce matériau reste donc assez limité, d'autant que l'investissement est lourd (réacteurs, outils de découpe et polissage etc.) et que les cristaux massifs restent difficiles à produire. **Ce sont surtout les applications de très haute technologie qui représentent les débouchés les plus prometteurs à moyen terme pour le diamant CVD** même si celles-ci peinent encore à faire surface. La fabrication de fenêtres en diamant polycristallin est un marché de niche mais probablement assez rentable en raison de la forte valeur ajoutée du diamant pour cette application. L'intégration du diamant en tant que matériau passif dans des dispositifs électroniques, essentiellement comme drain de chaleur est aussi en fort développement. Le gain technique lié à l'utilisation d'un substrat de diamant devra cependant être suffisant pour justifier le surcoût engendré et garantir son acceptation. Le diamant est aussi pressenti comme un matériau de choix pour l'électronique de puissance, la réalisation de détecteurs ultra-résistants et sensibles pour les radiations de hautes énergies, les polluants ou la magnétométrie.

La commercialisation de plaques monocristallines de diamant CVD a permis de mettre ce matériau à disposition des chercheurs en vue de son intégration dans de nombreuses applications « hi-tech ». Toutefois, **de sérieuses limitations existent encore qui tiennent à la difficulté à contrôler les défauts ponctuels et étendus dans ce matériau, à son dopage électrique peu efficace et à ses faibles dimensions (ou son coût élevé)**. L'adoption de ce matériau à une échelle industrielle plus large tiendra non seulement à des critères économiques, mais aussi à la capacité de surmonter ces difficultés techniques. Enfin, la fabrication de pierres gemmes en diamant CVD reste difficile techniquement mais a été démontrée. Pour pénétrer ce marché, les cristaux CVD devront s'afficher en tant que tels et trouver des critères de différenciation face aux cristaux naturels et HPHT : un coût moindre, de plus grandes dimensions, une coloration attractive (ou une absence de coloration), ou des critères moins rationnels (sans conflit, écologique etc.).

C'est dans ce contexte que se sont organisés mes travaux de recherche qui s'étendent sur une période d'environ 12 années. Je me suis attaché à tenter de surmonter certains des verrous technologiques qui ont été évoqués ici. Mon travail s'est particulièrement articulé autour de l'étude et du contrôle des défauts multidimensionnels présents dans le diamant CVD (mâcles, dislocations et impuretés). La suite de ce manuscrit détaille ces efforts.

Nom de la société	Localisation géographique	Technique de synthèse	Matériaux produits	Marchés présumés visés
IIa Technologies	Singapour	CVD (réacteur plasma micro-onde)	Monocristaux de grande taille et plaques de qualité optique ou électronique	Groupe industriel nouvellement créé. Politique commerciale proche de Element 6 (toutes applications pour R&D visées) avec en plus les <u>pierres gemmes</u> .
SCIO (anciennement Apollo Diamonds)	USA	CVD (réacteurs DC plasma ?)	Monocristaux larges et épais, incolores ou colorés	Essentiellement <u>pierres gemmes</u> mais aussi plaques de diamant pour l'industrie et la recherche
Diamante Industries	USA	CVD (bell-jar?)	Monocristaux de grande taille	Essentiellement <u>pierres gemmes</u> mais aussi plaques de diamant pour l'industrie et la recherche
Washington Diamonds (spin-off Carnegie Institute)	USA	CVD (réacteur plasma MW bell-jar)	Monocristaux de grande taille	<u>Pierres gemmes</u>
Diamond Foundry	USA	CVD (réacteur plasma micro-onde)	Monocristaux de grande taille	<u>Pierres gemmes</u>
Applied Diamond Inc and Delaware Diamond Knives	USA	CVD	Polycristaux de petite taille et monocristaux d'orientations diverses (faible production)	Principalement mécaniques mais aussi optique et services de découpe, polissage, mise en forme
DIDCO	USA	CVD	Monocristaux de faible qualité cristalline et polycristaux	Mécanique
EDP (spin-off AIST)	Japon	CVD	Larges monocristaux de diamant par l'assemblage dit « mosaïque » (faible production)	Essentiellement électronique ou électrochimie
Hebei Diamond	Chine	CVD	Monocristaux de faible qualité et polycristaux	Outils de coupe et fenêtres optiques
CCD diamond (spin-off MSU -Fraunhofer USA)	USA	CVD (réacteur plasma MW bell-jar)	Revêtements nano et polycristallins et monocristaux épais avec ou sans dopage bore	Toutes applications R&D visées : mécanique, fenêtres...
Diamond Materials (spin-off Franhofer Institute)	Allemagne	CVD par réacteur ovoïde Aixtron	Fenêtres polycristallines et membranes, revêtements	Acteur historique. Applications mécaniques et optiques (fenêtres).
II-VI Infrared	USA	CVD	Fenêtres polycristallines pour l'optique	Applications mécaniques et optiques (fenêtres).
Audiatec	Allemagne	CVD	Monocristaux larges par hétéroépitaxie (spin off Augsburg University)	R&D optique, thermique, électronique
Namiki	Japon	CVD	Monocristaux larges par hétéroépitaxie (collaboration Aoyama Gakuin University)	R&D optique, thermique, électronique
Heyaru Engineering	Inde	CVD (HPHT?)	Monocristaux élargis et poudres de diamant	Principalement R&D, mécanique et optique
Element 6 (De Beers)	Royaume-Uni, Afrique du Sud et US	CVD et HPHT (réacteurs développés en interne)	Larges fenêtres polycristallines et monocristaux épais (0,5-1 mm) avec une surface allant jusqu'à 7x7 mm ² , de qualité optique ou électronique (très haute pureté) et de différentes orientations.	Le groupe industriel le plus actif dans le domaine. Acteur historique. Toutes applications industrielles sauf pierres gemmes : mécanique, électronique, optique, détection...

Taidiam	Chine	CVD et HPHT	Monocristaux de relativement grande taille et diverses couleurs	Pierres gemmes
PDC diamonds	Hong Kong	CVD et HPHT	Monocristaux de relativement grande taille et diverses couleurs	Pierres gemmes. Couleur bleu sans ajout de bore.
Pure Grown Diamonds (anciennement Gemesis – connection avec IIA technologies)	USA	CVD et HPHT	Monocristaux de très grande taille et diverses couleurs	Pierres gemmes incolores ou « fancy colour », traitements haute-pression pour améliorer la couleur. Détient le record du plus gros diamant CVD (3 carat)
Chatham diamonds	USA	HPHT	Monocristaux de grande taille de diverses couleurs ou incolores	Pierres gemmes
New Diamond Technology	Russie	HPHT	Monocristaux de grande taille de diverses couleurs ou incolores, dopage bore	Pierres gemmes : taille record de 10 carat pour un cristal synthétique taillé, enclumes et substrats pour l'électronique
AOTC	Hollande	HPHT	Monocristaux de grande taille et diverses couleurs	Pierres gemmes
New Age Diamond	Russie	HPHT	Monocristaux de grande taille et diverses couleurs	Pierres gemmes
Lucent Diamonds	USA	HPHT	Traitements d'amélioration de la couleur par HPHT	Pierres gemmes
Takara diamonds	USA	HPHT	Monocristaux de grande taille et diverses couleurs	Pierres gemmes
Sumitomo	Japon	HPHT	Monocristaux HPHT principalement de type <i>Ib</i> de diverses tailles et orientations (Jusqu'à 1 cm ²)	Un des plus importants producteurs mondiaux. Mécanique.
Tomei Diamond	Japon	HPHT	Monocristaux de petite taille et poudres	Mécanique
Huanghe Whirlwind, Zhongnan, Sinocrystal	Chine	HPHT	Monocristaux de petite taille et poudres	Mécanique
CEMECON	Allemagne	CVD par filament chaud	Revêtements nano et polycristallins sur outils + Systèmes HFCVD	Mécanique
DIAMAZE	Allemagne	CVD par filament chaud	Revêtements nano et polycristallins sur lames	Mécanique
Rho-Best coatings	Autriche	CVD par filament chaud	Revêtements nano et polycristallins sur outils	Mécanique
A2C	France	CVD par filament chaud	Revêtements nano et polycristallins sur outils	Mécanique
Crystallume	USA	CVD par filament chaud	Revêtements nano et polycristallins sur outils. Dissipateur thermique.	Mécanique, thermique
Condias	Allemagne	CVD par filament chaud	Revêtements nano et polycristallins conducteurs électriques	Electrochimie et Mécanique
DIACCON	Allemagne	CVD par filament chaud	Revêtements nano et polycristallins conducteurs électriques	Electrochimie et mécanique
Neocoat	Suisse	CVD par filament chaud	Revêtements nano et polycristallins nanostructurés+ Systèmes HFCVD	Electrochimie et détection, mécanique

sp3 diamond Technologies	USA	CVD par filament chaud	Revêtements nano et polycristallins sur outils ou sur silicium	Mécanique, dissipateur thermique
CVDVale	Brésil	CVD par filament chaud	Revêtements de diamant CVD sur pointes	Mécanique, fraises de dentiste
Advanced Diamond Technologies (spin-off Argonne)	USA	CVD par plasma	Revêtements minces nanocristallins avec dopage	Biocapteurs, électrochimie, mécanique, pointes AFM revêtues

Tab. 1.2. Principaux industriels impliqués dans la synthèse de diamant et marchés visés (extrait des sites internet commerciaux de ces sociétés). En rose : technique CVD uniquement, en vert : techniques CVD et HPHT, en bleu : technique HPHT uniquement, en orange : technique CVD mais pour la réalisation de couches minces et revêtements uniquement. (Lien vers le site internet des sociétés accessible en cliquant sur le nom)

CHAPITRE 2

Etude des défauts 3D dans le diamant CVD : macles et cristallites non-épitaxiées

Les défauts tri-dimensionnels observés dans le diamant CVD correspondent à de larges domaines pour lesquels l'orientation cristalline initiale du substrat n'est pas conservée en raison de phénomènes de maillage souvent multiples. Ceux-ci peuvent conduire à une perte totale d'épitaxie de la couche et influent donc de manière drastique sur les propriétés des cristaux produits. La formation de ces défauts 3D a longtemps été une des limitations principales à l'obtention de cristaux épais et de bonne qualité par CVD. Grâce aux progrès considérables obtenus en améliorant la technique PACVD, la croissance sur orientation (100) est aujourd'hui relativement bien maîtrisée à l'échelle internationale. La croissance sur d'autres orientations plus atypiques reste toutefois beaucoup moins bien établie.

Les travaux que j'ai menés au début de ma carrière ont principalement visé une meilleure compréhension et maîtrise de ces défauts 3D dans les couches de diamant épaisses orientées (100). La motivation principale était essentiellement l'utilisation de ce matériau pour l'électronique, avec un financement de thèse par la DGA pour des commutateurs de puissance et un post-doctorat sur les transistors à effet de champ (FET) en diamant au sein de NTT au Japon. Les principaux résultats obtenus sur la croissance (100) seront décrits dans la première partie de ce chapitre. Plus récemment, depuis mon recrutement comme chargé de recherche au LSPM, je me suis également intéressé aux orientations non conventionnelles (111) et (113). En effet l'incorporation de dopants ou de centres luminescents est favorisée sur ces orientations cristallines qui présentent donc un intérêt majeur. Ces études s'inscrivent plus particulièrement dans le cadre des projets FUI Diamonix sur l'électronique de puissance (dopage bore et phosphore) et le projet ANR Advice et européen Diadems sur les centres NV. Elles seront décrites dans la 2^{ème} et 3^{ème} partie de ce chapitre.

2.1. Défauts 3D sur orientation (100)

L'orientation (100) est la plus couramment utilisée pour la croissance de films homoépitaxiaux car il est généralement admis qu'elle conduit à une **meilleure qualité cristalline**. Toutefois la présence de défauts non-épitaxiés reste relativement courante à la surface des films CVD et a souvent été une sévère limitation à la synthèse de couches épaisses. Ils conduisent à une forte rugosité de surface, à l'apparition de phases graphitiques, de joints de grains et à l'incorporation préférentielle d'impuretés (azote, silicium). Leur densité ou leur probabilité de formation augmente généralement avec l'épaisseur du film déposé et varie en fonction de la préparation de la surface du substrat ou des conditions de croissance adoptées. Une fois formés, ils peuvent se développer de manière préférentielle, pour finalement conduire à une **perte totale d'épitaxie de la couche** (film polycristallin). **Leur suppression est donc indispensable** pour obtenir des films compatibles avec des applications électroniques ou optiques.

2.1.1. Formation de macles

La formation de domaines cristallins maclés est fréquemment observée lors de la croissance de films CVD. Ces domaines partagent une direction [111] commune avec la face sur laquelle ils prennent origine mais avec une rotation de 60° ou 180° selon cet axe. Une fois formés, ils peuvent se développer rapidement pour former des excroissances bien caractéristiques à la surface du film, donnant ainsi l'illusion d'un cristal « passant au travers de l'autre ». De tels défauts ont été très largement rencontrés et étudiés en particulier pour le diamant polycristallin en raison de l'impact important qu'ils peuvent avoir sur les propriétés des films [Wild1994], [Tamor1994].

On peut différencier 3 types de macles. (i) Les **macles de contact** sont toujours formées sur des plans (111) par une rotation azimutale du plan par rapport à la face parente tout en conservant les 2 faces parallèles. On peut les dénoter $\{111\}_c$. (ii) Lorsque la rotation se fait de telle manière que la facette formée sur (111) forme un angle de 19.5°, on parle alors de **macle de pénétration sur (111)** et on la dénote $\{111\}_p$ (Fig. 2.1a). (iii) Enfin si **la face parente est (100)**, la **macle de pénétration** forme un angle de 15.8° et peut être dénotée $\{100\}_p$ (Fig. 2.1b).

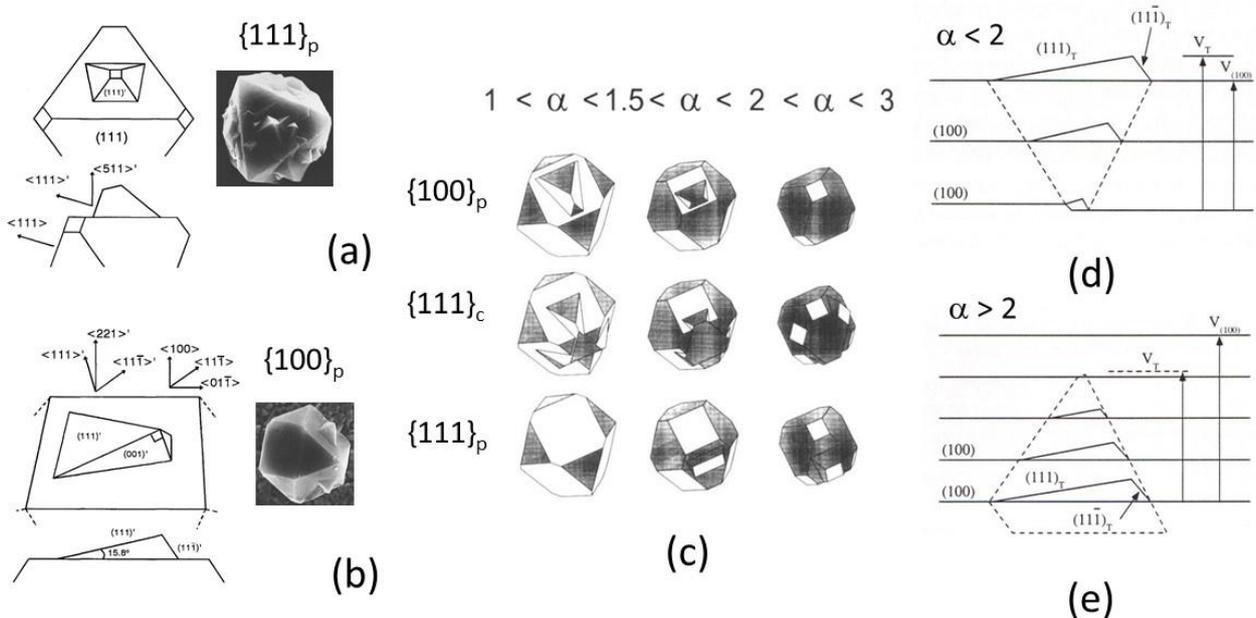


Fig. 2.1. Macles dans le diamant CVD. (a) Macle de pénétration sur face (100): représentation et image MEB, (b) Macle de pénétration sur face (111) : représentation et image MEB. (c) Evolution de la forme des macles de pénétration et contact en fonction de la valeur du paramètre α qui représente les vitesses de croissance respectives des faces (100) (en blanc) et (111) (en gris). (d) et (e) Représentation de l'évolution d'une macle de pénétration sur (100) pour des valeurs $\alpha < 2$ et $\alpha > 2$ conduisant à l'apparition ou la disparition du domaine maclé. (Adapté de [Wild1994] et [Tamor 1994])

Sans présumer des phénomènes qui conduisent à l'apparition d'une macle, il est aussi important de considérer les conditions nécessaires à leur développement. En effet pour qu'une macle persiste à la surface, il est nécessaire qu'elle présente « **un avantage de croissance** » **conséquent avec la face parente** qui lui a donné naissance. Cela peut être évalué par le paramètre α défini par Wild et al. [Wild1994] et qui représente les vitesses de croissance respectives des plans $\{100\}$ par rapport aux plans $\{111\}$. Ainsi pour des valeurs de $\alpha < 3/2$, les macles de pénétration persistent seulement sur $\{100\}$ mais pas sur $\{111\}$. A l'inverse pour $\alpha > 2$, elles ne subsistent que sur $\{111\}$. Enfin pour des valeurs intermédiaires les macles peuvent être rencontrées sur ces 2 types de faces. Les Fig. 2.1d et 2.1e illustrent ainsi l'évolution (par des considérations purement géométriques) d'une macle de pénétration sur $\{100\}$ dans des conditions où elles se développent et où elles sont enterrées par la couche parente respectivement. On notera également que le maclage peut avoir lieu de manière multiple sur un même plan de macle conduisant ainsi pour les films polycristallins à une morphologie de type « chou-fleur ».

2.1.2. Nature et origine des défauts 3D dans les couches monocristallines

Les considérations précédentes de maclage et de stabilité des macles ont permis d'expliquer l'apparition de défauts simples en particulier sur des micro-cristaux facettés comme ceux des Fig. 2.1a et 2.1b. Il est néanmoins intéressant de considérer aussi par une approche plus macroscopique l'évolution de la morphologie de surface de couches de diamant monocristallin sur orientation $\{100\}$. En effet, en particulier dans des conditions de basse densité de puissance plasma (typiquement 1000 W, 50 mbar), certaines structures peuvent être observées (Fig. 2.2a) [Tallaire2008a]. On distingue ainsi des **crystallites non épitaxiés (UC : « unepitaxial crystal »)** qui semblent n'avoir aucune relation claire avec la couche CVD sur laquelle elles ont nucléé [Sawada2001] (Fig. 2.2c). Ces micro-cristaux qui surnagent à la surface présentent parfois des facettes avec du maclage multiple visible par exemple sur la Fig. 2.2c. Des **défauts pyramidaux (PH : « pyramidal hillocks »)** se développent également, semblant conserver une forme de relation d'épitaxie avec la couche initiale (Fig. 2.2d). Ils sont souvent décorés d'une cristallite ou macle simple ou multiple en leur sommet. La formation de ces pyramides de croissance a été fréquemment rapportée dans la littérature [Van Enkevort1993, Tsuno1994, Sutcu1992]. Enfin plus rarement on constate que certaines pyramides présentent une surface supérieure plane **sans cristallite à leur sommet (FH : « flat hillocks »)** (Fig. 2.2e).

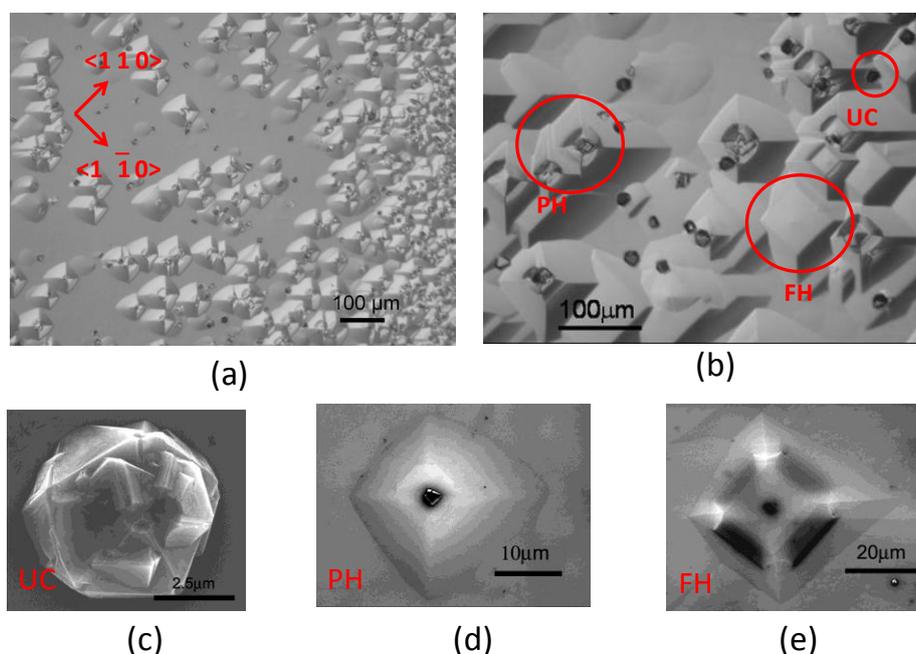


Fig. 2.2. Formation de défauts 3D sur un film de diamant CVD épitaxié orienté $\{100\}$ synthétisé à basse densité de puissance micro-onde. (a) et (b) Images en microscopie optique à faible et fort grandissement sur lesquelles on distingue 3 différents types de défauts (Unepitaxial Crystals UC, Pyramidal Hillocks PH et Flat Hillocks FH) ; (c), (d), (e) ces mêmes défauts vus au MEB.

L'utilisation d'étapes de gravure par plasma H_2/O_2 [Tallaire2004] et de croissances épitaxiales successives nous a permis de visualiser l'évolution de ces défauts et d'expliquer leur origine. Pour **les défauts UC**, la gravure ayant permis de les retirer par attaque préférentielle, nous avons constaté qu'ils n'apparaissent pas au même endroit lors de la croissance suivante. Il semble donc que **ces défauts nucléent de manière aléatoire à la surface du cristal sans être nécessairement liés à un défaut sous-jacent**, ce qui est confirmé par l'image MET en coupe transverse de la Fig. 2.3a. Ces défauts pourraient donc être produits par nucléation sur une contamination de surface (particules étrangères...). Une autre possibilité suggérée par Tsuno et al. est la formation d'une macule à partir d'une petite facette (111) présente dans un trou de faible taille à la surface [Tsuno1994].

Pour **les défauts de type FH**, l'image MEB de la Fig. 2.2e montre une zone particulière noire au centre du cristal, ce qui correspond en analyse AFM (Fig. 2.3c) à une légère ex-croissance circulaire. Cela suggère que **les FH sont liés à la présence d'un défaut qui accélère localement la croissance par création de marches atomiques** en analogie avec les spirales de croissance bien connues en croissance cristalline [Ohtani2007]. Ces défauts sont d'ailleurs mis en évidence par la gravure qui s'effectue préférentiellement au centre de la face plane de la pyramide. Une coupe MET a alors été réalisée au sommet d'un FH (Fig. 2.3b). On y voit clairement des faisceaux de dislocations qui prennent origine à l'interface, sur des inclusions métalliques (Fe et Mo) et qui donnent probablement origine au FH.

S'agissant du **dernier type de défaut (PH)**, l'analyse AFM a montré que le maillage a une grande probabilité de prendre naissance au sommet d'un FH (Fig. 2.3d). Il peut ainsi avoir lieu directement sur la dislocation ou sur une facette (111) générée lors de la gravure préférentielle de celle-ci [Blumeneau2002a, Tallaire2008b]. Lorsque la cristallite est formée, elle se comporte comme une source de marches très efficace [Van Enkevort1995] qui va permettre le développement rapide d'une pyramide de croissance comme l'illustre l'encadré de la Fig. 2.3d. Ainsi au cours des étapes de croissance successives, nous avons constaté que les défauts de type FH se transforment souvent en défauts de type PH.

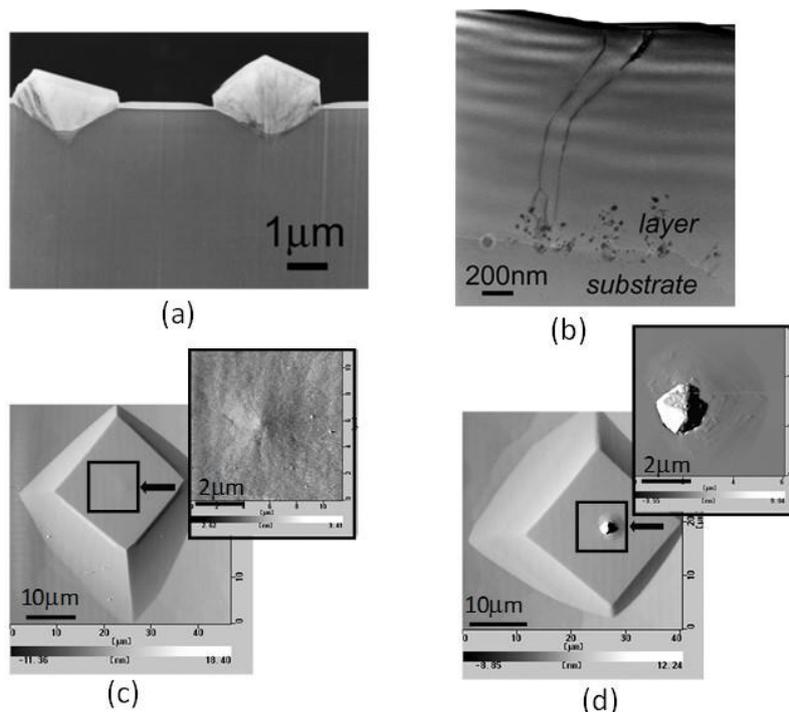


Fig. 2.3. Etude de l'origine des défauts 3D. Images TEM en coupe montrant (a) la présence de 2 défauts UC en surface de la couche de diamant CVD (b) des dislocations au centre d'un FH qui ont pris naissance à partir d'inclusions noires à l'interface. Images AFM d'une pyramide de type FH (c) et PH (d) (l'encadré présente une zone de plus fort grandissement au centre).

2.1.3. Effet des conditions de croissance sur la formation de défauts 3D

Bien que les défauts 3D apparaissent fréquemment sur orientation (100), l'utilisation de conditions de croissance optimisées permet de fortement limiter leur formation. Ainsi des couches atomiquement lisses ont été obtenues dès les années 90 par des chercheurs du NIMS (Japon) **en utilisant des concentrations en méthane ultra-faibles (< 0,1 %) associées à une légère désorientation** (Fig. 2.4) [Okushi2002]. A d'aussi faibles sursaturations, la croissance est très lente (quelques dizaines de nm/h tout au plus) et procède par écoulement de marches (« step-flow ») ce qui permet aux espèces carbonées responsables de la croissance de diffuser et de s'incorporer efficacement dans la maille cristalline du diamant. Bien que les densités de puissance micro-onde utilisées soient faibles (typiquement 750 W pour une pression de 30 mbar), la concentration en hydrogène atomique reste suffisante par rapport à celle des espèces carbonées pour limiter la formation de phases sp^2 et de macles (Fig. 2.4b). Ces conditions de croissance particulières sont toujours utilisées par de nombreux laboratoires car elles permettent d'obtenir des couches minces de qualité électronique [Hoshino2012, Koizumi2006]. Elles sont également très utiles lorsqu'un contrôle précis des épaisseurs déposées est requis comme c'est le cas pour les couches delta-dopées ou les superstructures [Chicot2012, Fiori2014]. En revanche, la croissance de couches plus massives est difficile en raison des très faibles vitesses de croissance mises en jeu ce qui explique que nous n'avons pas choisi ce type de conditions.

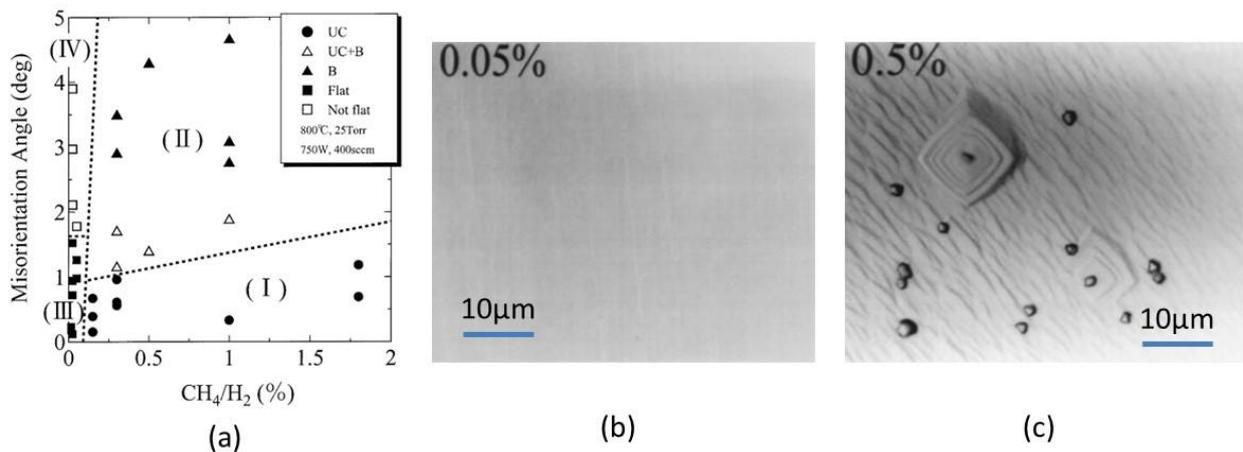


Fig. 2.4. Croissance de couches minces (1 µm) sans défauts 3D par l'utilisation de concentrations en méthane ultra-faibles. (a) Diagramme illustrant l'effet de la désorientation et du pourcentage de méthane sur la morphologie des couches. UC correspond à « unepitaxial crystals » et B à « step bunching ». Images en microscopie optique avec 0,05% CH₄ (b) et 0,5% CH₄ (c). Résultats extraits de [Okushi2002].

L'utilisation de **réacteurs plasmas fonctionnant à très haute densité de puissance** (plusieurs kW et quelques centaines de mbar) constitue une alternative permettant de produire de larges quantités d'hydrogène atomique [Gicquel2014] garantissant ainsi à la fois des vitesses de croissance compatibles avec l'obtention de couches épaisses (de l'ordre de 10 µm/h) et de bonnes morphologies, sans défauts 3D (Fig. 2.5b) [Chayahara2004, Teraji2005, Achard2007, Asmussen2008, Muchnikov2010]. Cet axe de recherche a été largement développé au laboratoire par le biais d'activités concernant **la modélisation des plasmas H₂/CH₄** [Hassouni2010 et ses références] et **le design de réacteurs micro-onde capables d'opérer dans ces conditions extrêmes** [Silva2009a]. Il a été constaté que les vitesses de croissance augmentent avec la densité de puissance en W/cm³ (cette valeur représentant la puissance micro-onde injectée rapportée au volume du plasma) comme l'illustre la Fig. 2.5a [Tallaire2006]. Des concentrations en méthane plus élevées de 3 à 10 % peuvent alors être utilisées. Au-delà, la formation de suies dans la décharge qui s'accumulent sur les parois ne permet pas de maintenir la croissance pendant des durées très longues. L'utilisation de densités de puissance de plus de 150 W/cm³ dans le réacteur à cavité métallique du LSPM est également problématique car le flux de chaleur qu'il faut extraire pour refroidir le réacteur et maintenir la température du substrat autour de 800°C devient très grand. A cela s'ajoutent parfois une gravure accélérée du hublot en quartz pouvant conduire à une contamination des films par le silicium (voir § 4.2.1).

La possibilité de développer des réacteurs pouvant travailler plus efficacement dans ces conditions devient alors critique de manière à gérer plus efficacement le couplage des micro-ondes dans la cavité, la thermique et les sources de contamination éventuelles. **Toutefois dans des conditions intermédiaires, des films d'épaisseur millimétrique peuvent être synthétisés (Fig. 2.5c) à des vitesses typiques de 5-10 $\mu\text{m/h}$ sans formation de défauts 3D.**

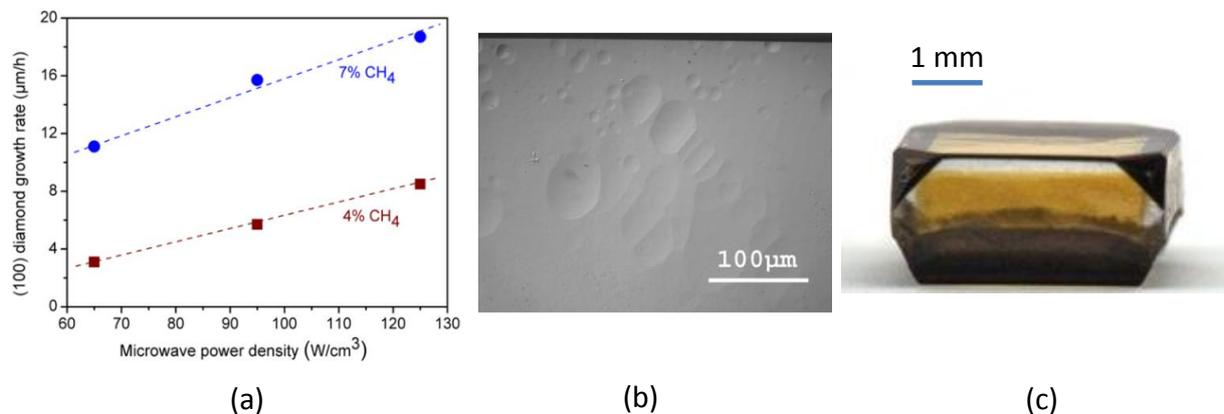


Fig. 2.5. Synthèse de couches épitaxiales épaisses sans défauts 3D à haute densité de puissance. (a) Vitesses de croissance obtenues en fonction de la densité de puissance micro-onde et du taux de méthane, (b) morphologie typique observée en microscopie optique (3kW – 200 mbar -4 % CH_4) et (c) image d'un film CVD épais de $500\mu\text{m}$ sur substrat HPHT Ib de couleur jaune.

L'utilisation de densités de puissance élevées ne permet pas à elle seule de garantir l'absence de défauts 3D même si elle diminue fortement leur probabilité d'apparition. **La plage de température permettant d'obtenir des films lisses est en effet extrêmement réduite** (une cinquantaine de degrés tout au plus en conditions de haute pureté). Il n'est pas rare que la température dévie au cours de la croissance en raison de l'accumulation de suies ou de l'élargissement du substrat lui-même ce qui peut nécessiter un ajustement des conditions. Il est critique que le porte-substrat et son système de refroidissement permette de maintenir une température constante pendant plusieurs jours de dépôt. La Fig. 2.6 illustre ainsi la différence de morphologie constatée pour des films épais synthétisés à 870 et 920°C [Tallaire2013a]. Il est probable qu'à basse température la probabilité de maillage reste la même mais que la vitesse de développement de cette macle comparée à celle de la face parfaitement orientée du cristal est telle qu'elle ne peut pas survivre (voir § 2.1.5). En fonction des conditions croissance cette gamme de température optimale peut également varier.

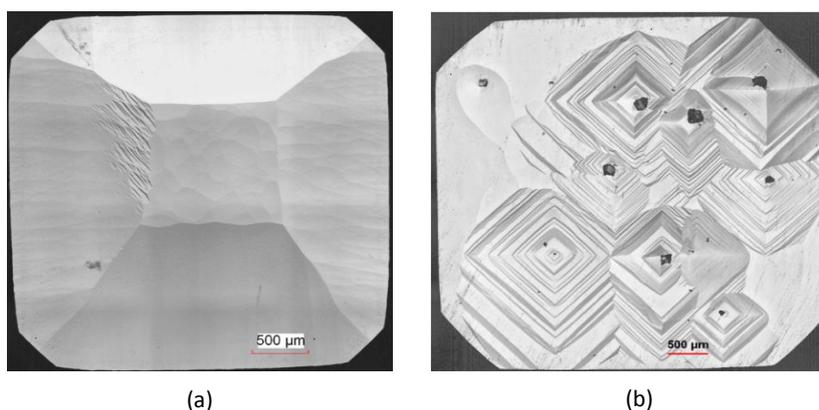


Fig. 2.6. Effet de la température sur la morphologie de films CVD épais. Images en microscopie laser pour des croissances réalisées à 3kW – 200 mbar -4 % CH_4 et une température de (a) 870°C, (b) 920 °C.

2.1.4. Effet d'une désorientation sur la formation de défauts 3D

De nombreuses études ont montré une **forte influence de la désorientation de la face (100) sur la morphologie finale** de surface [Badzian1995]. Ainsi sur la Fig. 2.4a, il apparaît clairement que la présence d'une faible désorientation permet d'étendre favorablement la gamme dans laquelle la croissance de couches lisses est possible. La désorientation permet d'augmenter la densité de marches atomiques favorisant ainsi un mécanisme de croissance par écoulement de marches qui limite l'apparition de défauts de croissance de type cristallites ou pyramides. Au-delà d'une certaine désorientation ($> 2^\circ$), à faible concentration en méthane et faible densité de puissance, on observe parfois l'apparition de macro-marches dirigées selon $\langle 110 \rangle$ qui augmente la rugosité totale de la surface mais toujours sans défauts 3D [Ri2002, Takeuchi2000]. A plus haute concentration en méthane et plus haute densité de puissance, les surfaces sont lisses et d'excellente qualité cristalline pour des désorientations plus élevées de 2 à 5° selon $\langle 110 \rangle$ comme le montrent les observations et analyses CL [Miyatake2007, Maida2008]. Des désorientations de 2 à 8° ont également permis de montrer une accélération des vitesses de croissance (jusqu'à $30\mu\text{m/h}$) et une diminution des défauts structuraux. Pour la croissance de couches épaisses (plusieurs centaines de μm) cet effet ne perdure cependant pas car progressivement le cristal tend à se réorienter selon une direction $\langle 100 \rangle$ exacte, la face inclinée ayant tendance à disparaître rapidement [Bauer2005, Bauer2006]. On notera également que la présence d'une désorientation affecte fortement l'incorporation d'impuretés de bore [Ogura2011] ou de phosphore [Pinault-Thaury2011].

Au laboratoire des désorientations encore plus élevées ($10\text{-}30^\circ$) ont été utilisées selon les directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. Il ne s'agit alors plus vraiment de désorientation à proprement parler car on s'approche d'orientations cristallines également stables en CVD telles que (111) ou (113). Un des intérêts réside d'ailleurs dans l'effet qu'ont ces faces inclinées sur les dislocations (voir § 3.7). Mais cette désorientation est aussi fortement bénéfique à l'obtention de morphologies lisses, sans défauts 3D. Il est alors possible d'étendre la gamme maximale de température acceptable ou d'allonger les temps et épaisseurs de dépôt. Sur l'exemple de la Fig. 2.7, la face inclinée est sur le point de disparaître mais est encore visible. La surface est lisse micro et macroscopiquement en comparaison à des croissances effectuées sur des substrats non désorientés (Fig. 2.6a par exemple).

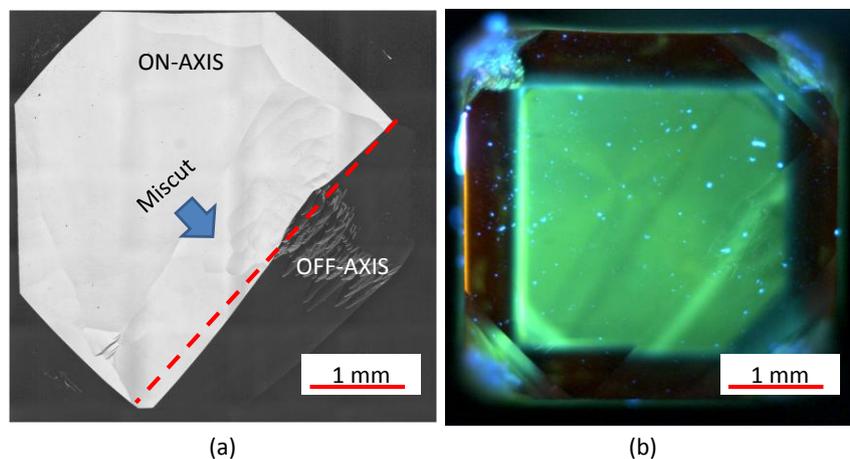


Fig. 2.7. Croissance sur substrat HPHT désorienté d'environ 10° par polissage. (a) Image au microscope optique laser indiquant les régions orientées et désorientées délimitées par une ligne en pointillés rouge et (b) image de PL-UV montrant la luminescence verte du substrat HPHT et la faible luminescence liée aux impuretés dans la couche CVD.

2.1.5. Effet de l'ajout d'impuretés d'azote sur la formation de défauts 3D

L'ajout intentionnel de quantités d'azote faibles à modérées (de 0,1 à 100 ppm) est connu pour fortement augmenter les vitesses de dépôt (voir § 4.2.1) [Dunst2009]. Il permet également de stabiliser les faces (100) vis-à-vis du maclage et de conserver de bonnes morphologies de surface sans apparition de défauts 3D même à plus

haute température. Il est ainsi souvent utilisé pour étendre favorablement la gamme de température de travail optimale [Tallaire2013]. La présence d'azote peut pourtant conduire à une morphologie relativement rugueuse en raison du ralentissement des marches par un phénomène de step-bunching, Fig. 2.8a [De Theije 2000]. L'augmentation de la température permet ainsi de compenser partiellement ce problème [Achard2007].

Pour des quantités plus élevées (> 20 ppm dans nos conditions), même si la face (100) reste de bonne qualité, **une dégradation importante du contour du cristal est souvent observée** (Fig. 2.8b), probablement liée à une plus grande sensibilité au maclage des faces (110) présentes sur les arêtes en présence d'azote. Il en résulte que même si les vitesses de croissance normales sont fortement accélérées, l'élargissement du cristal est quasi-inexistant et le contour devra ensuite être retiré par découpe laser. Enfin, l'apparition d'une coloration brune liée à une plus grande absorption de la lumière notamment dans les courtes longueurs d'onde est souvent constatée. La nature des défauts impliqués n'est pas totalement élucidée mais une forte amélioration de la transparence est possible par des recuits haute pression haute température [Charles2004]. Même s'il est possible d'obtenir des cristaux épais en un temps plus court, l'ajout d'azote est donc généralement évité ou limité à des valeurs inférieures à 4 ppm pour obtenir des couches de bonne qualité cristalline et épaisses [Willems2014].

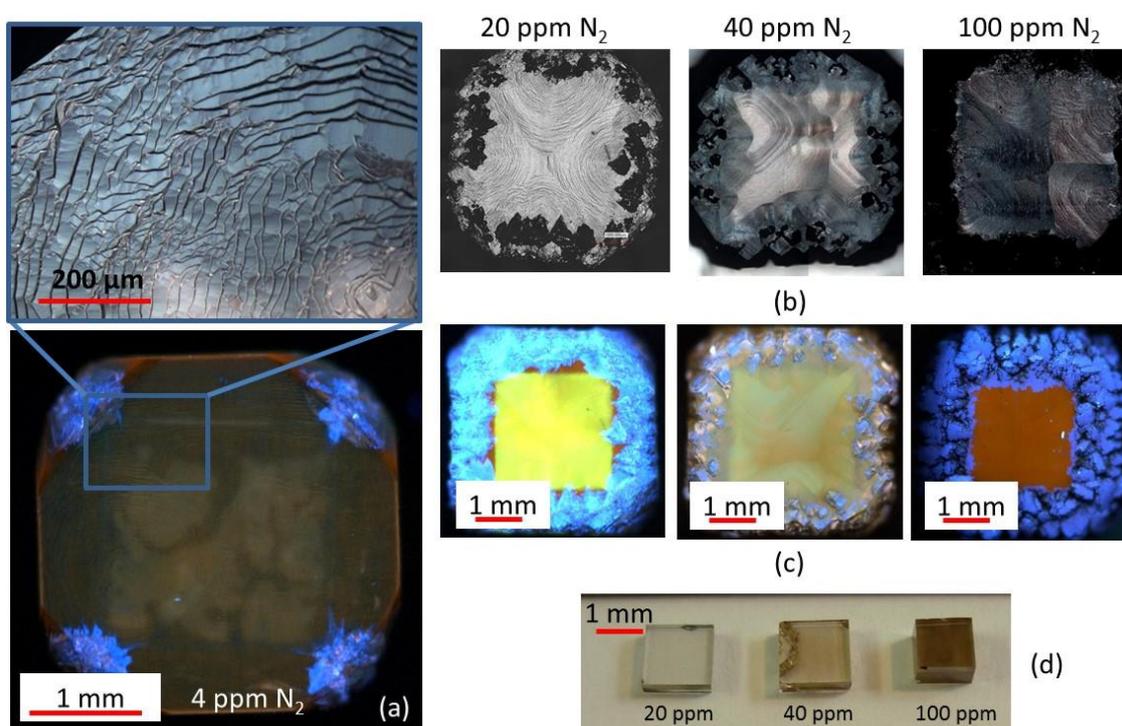


Fig. 2.8. Croissance de films épais en présence d'azote. (a) L'ajout de 4 ppm d'azote conduit à l'apparition de macro-marches caractéristiques en microscopie optique. La coloration rouge sur l'image de PL-UV indique l'incorporation de centres luminescents azotés. (b) Images en microscopie optique de films monocristallins de 950 μm , 1100 μm et 1700 μm d'épaisseur réalisés avec des ajouts de 20, 40 et 100 ppm d'azote en phase gazeuse. On constate l'apparition de larges défauts 3D sur le contour des échantillons. (c) Ces défauts conduisent à une forte luminescence bleu en PL-UV. (d) Par découpe laser il est possible d'obtenir des cristaux CVD autosupportés mais pour les plus fortes teneurs en azote, une coloration brune est visible.

2.1.6. Contrôle de la morphologie des cristaux

On notera que les conditions de croissance influent sur **les vitesses respectives des différents plans cristallins et donc sur la morphologie des cristaux**. Dans la partie 2.1.1. il est ainsi décrit comment le paramètre α permet de définir la probabilité de survie ou disparition d'une macle de pénétration. On peut également définir les paramètres β et γ [Silva2006, Silva2008] correspondant aux vitesses de croissance des plans (100) relativement aux plans (110) et (113) (Fig. 2.9a). Connaissant ces 3 paramètres il est possible de décrire l'évolution de la forme

d'un cristal de départ (par exemple un cube {100}) après une croissance longue, uniquement sur des considérations géométriques. Un modèle de croissance prédictif a été mis au point au laboratoire et a ensuite été repris et mis à disposition des chercheurs par Bogatskiy et al. [Bogatskiy2016].

Ainsi, dans les conditions classiques de croissance (850 °C, 4 % CH₄, 200 mbar, 3 kW) et pour une épaisseur de 500 µm on observe la formation de faces (110) aux arêtes du cristal qui peuvent induire de fortes contraintes. Il a été montré expérimentalement qu'une légère augmentation de la température est alors suffisante pour les faire disparaître ce qui est confirmé par le modèle lorsque β < 1 (Fig. 2.9b) [Brinza2009]. De même lorsque le paramètre γ est suffisamment grand, la formation de faces (111) indésirables aux coins du cristal est également inhibée. C'est ce qui se produit lorsque la concentration en diborane est augmentée dans le réacteur dédié au dopage bore et qu'une faible quantité d'oxygène est introduite (Fig. 2.9c) [Issaoui2011] par exemple.

Un des aspects les plus intéressants de ce modèle réside dans la prédiction de la forme finale du cristal pour une croissance infiniment longue. Il est ainsi possible d'envisager **une augmentation de la surface (100) disponible**. Néanmoins, ce sont généralement les facettes (113) qui finissent par dominer (Fig. 2.9d, encadré rouge) ce qui conduira à une diminution de la surface. Il serait judicieux de déterminer des conditions de croissance permettant une augmentation continue de la surface (100) supérieure tel qu'illustré sur la figure encadrée en pointillés rouge). Toutefois le degré de liberté est extrêmement réduit, les conditions de croissance étant très restrictives et ne permettant pas d'explorer une large gamme de (α, β, γ). Il serait intéressant de prolonger ces études sur la base de ce modèle.

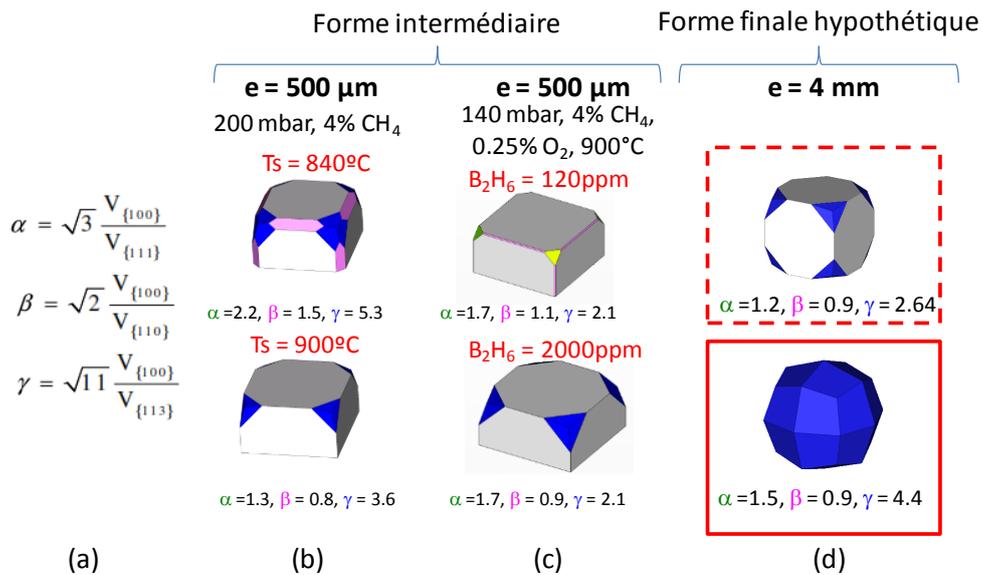


Fig. 2.9. Illustration de l'utilisation du modèle 3D géométrique de croissance. (a) Définition des paramètres α , β et γ . (b) Effet de la température et (c) effet de l'ajout de diborane sur la forme intermédiaire d'un film de 500µm déposé sur substrat (100). (d) Forme finale hypothétique obtenue pour une croissance ultra-longue (épaisseur 4 mm). Les conditions classiques conduisent invariablement à la forme encadrée en rouge alors qu'un élargissement de la surface serait désirable comme illustré sur la forme encadrée en pointillés. (blanc : faces {100}, jaune : faces {111}, rose : faces {110}, bleu : faces {113}) (Résultats issus du travail de F. Silva, et des thèses de O. Brinza et R. Issaoui).

L'utilisation de conditions de croissance optimisées sur des substrats d'orientation (100) permet ainsi aujourd'hui d'obtenir **des films homoépitaxiés dénués de macles, cristallites et pyramides de croissance avec des épaisseurs allant jusqu'à 1-2 mm**. Il devient ainsi possible d'envisager la croissance de cristaux massifs pouvant éventuellement présenter un intérêt pour la gemmologie [Martineau2004, Wang2005, Wang2012]. Nous avons ainsi fait réaliser un brillant de 0,44 carats en collaboration avec l'Institut HRD et Almax EasyLab (Fig. 2.10)

[Willems2014]. Celui-ci présente de très bonnes caractéristiques en termes de couleur et clarté. Pour des épaisseurs dépassant 3 à 4 mm, il devient toutefois très difficile de conserver des conditions de croissance constantes et d'éviter le maillage qui a lieu au niveau des coins de l'échantillon (luminescence bleu sur la Fig. 2.8a par exemple). Celui-ci finit en effet par empiéter sur la surface supérieure du cristal, obligeant généralement à une interruption de croissance. Poursuivre la croissance peut alors nécessiter d'effectuer une découpe pour extraire la zone centrale de bonne qualité ce qui complique fortement le procédé [Tallaire2013a, Meng2011]. La fabrication de monocristaux de bonne qualité présentant de très grandes épaisseurs (> 3 mm) reste donc encore relativement difficile et coûteuse. Récemment par une modification du porte-substrat des chercheurs ont réussi à fortement ralentir la formation de défauts latéraux ce qui constitue une approche intéressante pour l'élargissement et l'épaississement des films de diamant [Nad2016].

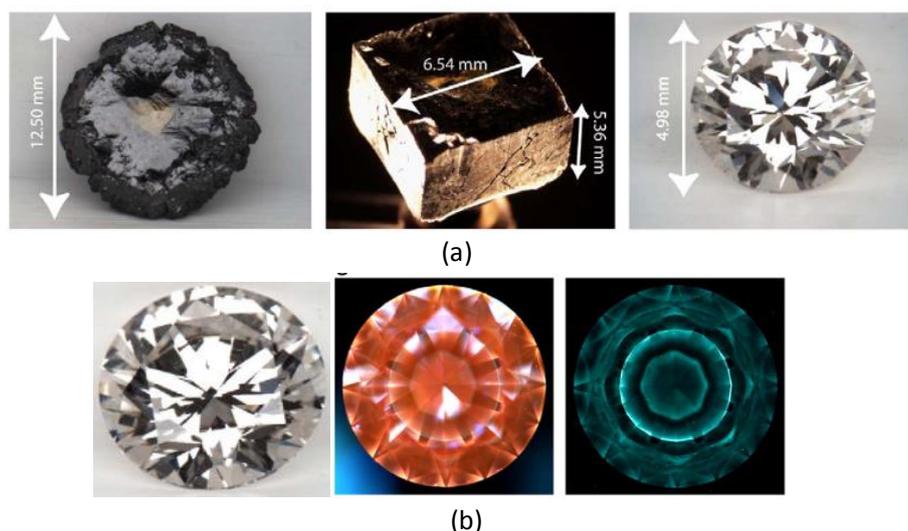


Fig. 2.10. Fabrication d'un brillant de 0,44ct (couleur G, VVS2) dans un diamant CVD épais du LSPM. (a) Photographies montrant l'échantillon brut, le cube qui en est extrait et le brillant taillé et poli. (b) De gauche à droite, photographie, images de PL-UV et de phosphorescence montrant la présence d'impuretés d'azote résiduelles (centres NV en rouge) ainsi qu'une luminescence bleu rémanente typiques du diamant CVD. Celles-ci permettent généralement son identification sans ambiguïté. (Collaboration B. Willems, Institut HRD et Almax EasyLab)

2.2. Défauts 3D sur orientation (111)

2.2.1. Intérêt de la croissance sur (111)

La très grande majorité des travaux concernant la croissance homoépitaxiale de films de diamant de haute qualité cristalline est réalisée sur (100) en raison d'une plus grande facilité de croissance et de la disponibilité de substrats HPHT de bonne qualité sur cette orientation. Un des inconvénients majeurs tient néanmoins à la faible efficacité d'incorporation et à la forte compensation observée dans les couches de diamant dopées phosphore sur (100). Les composants électroniques nécessitant la mise en œuvre d'un dopage de type n doivent le plus souvent être réalisés sur orientation (111). Il est ainsi possible d'obtenir **des dopages élevés** ($> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) et une relativement **faible compensation** (10 %) et **résistivité** [Pinault-Thaury2011]. Des efforts importants ont donc été menés pour optimiser la croissance sur cette orientation pour l'électronique de puissance ou les diodes électroluminescentes [Koizumi2013, Tokuda2008, Makino2009b]. Un autre intérêt récent provient de l'utilisation de centres NV dans le diamant pour l'information quantique et la magnétométrie. La liaison N-V étant dirigée selon une direction $\langle 111 \rangle$ la manipulation de centres natifs incorporés sur (111) permet de faciliter l'alignement du champ magnétique perpendiculairement à l'échantillon lors de la mesure et conduit à une meilleure extraction de la lumière émise. Enfin la croissance sur (111) a mené à la découverte récente de **l'orientation préférentielle des centres NV** [Michl2014, Tallaire2014, Fukui2014] (voir § 4.4.2).

2.2.2. Difficultés

La disponibilité de substrats HPHT orientés (111) est relativement faible et leur coût est 3 à 4 fois plus élevé qu'une orientation standard. En général les cristaux HPHT ont une forme cuboctaédrique avec leur face principale orientée (100). Il est alors nécessaire de les découper avec un angle de $54,7^\circ$ ce qui conduit à une grande perte de matière et à des plaques de petites dimensions (typiquement $2 \times 2 \text{ mm}^2$). Par ailleurs l'orientation (111) est notoirement connue pour être extrêmement difficile à polir en raison de sa dureté [Schuelke2013]. Des techniques spécifiques de polissage ont par exemple été développées en utilisant des agents oxydants [Tokuda2009, Thomas2014]. En général l'utilisation d'un faible angle de désorientation facilite le polissage. Toutefois l'endommagement surfacique lié à ce procédé reste relativement élevé.

L'Institut Sobolev de Géologie et Minéralogie de Novosibirsk a développé un procédé de croissance HPHT conduisant à des **cristaux de forme octaédrique** [Khokhryakov2011], ce qui facilite grandement l'obtention de plaques monosecteur orientées (111) par clivage ou découpe laser sur lesquelles une croissance CVD peut être réalisée. Nous avons pu obtenir un certain nombre de cristaux en collaboration avec ce laboratoire. Ceux-ci présentent par ailleurs une très bonne qualité cristalline et montrent une faible luminescence sous UV voire même parfois une absence de coloration qui indiquent une relativement faible concentration en impuretés.

Lors de la croissance de couches CVD sur (111) **la probabilité de maclage est particulièrement élevée** et il est généralement très difficile d'obtenir des couches lisses et de bonne qualité [Tamor1994, Kasu2003] (voir §2.1.1). Butler et al. ont décrit un modèle de croissance dans lequel il apparaît clairement qu'une espèce de croissance arrivant sur une surface (111) a **environ 50% de chance d'être incorporée en conduisant à une macle ou un défaut d'empilement** [Butler2008] en raison de la faible différence énergétique entre une configuration normale et maclée. En utilisant des conditions de croissance très lentes par écoulement de marches, il est possible de limiter cet effet. Tokuda et al. ont ainsi rapporté, à très faible pourcentage de méthane (0,025 %) et à basse densité de puissance, l'élargissement d'une terrasse triangulaire de diamant (111) dont les facettes latérales sont orientées selon $\langle 112 \rangle$ [Tokuda2008]. L'incorporation des espèces se fait préférentiellement aux coins et bords de marche alors que la nucléation au sommet de la terrasse est fortement limitée. Il est ainsi possible d'obtenir des films d'une très grande qualité cristalline susceptibles d'être intégrés dans des dispositifs électroniques en diamant. Toutefois il apparaît clairement que la vitesse de croissance par cette méthode est très faible (quelques dizaines de nm par heure) et ne permet pas d'envisager des films de plusieurs dizaines de μm d'épaisseur. Nous avons proposé une alternative permettant, en utilisant des conditions de haute densité de puissance, d'obtenir des films de bonne qualité sans contrepartie réelle au niveau des vitesses de croissance.

2.2.3. Optimisation des conditions de croissance sur (111)

Malgré l'extrême probabilité de maclage sur (111), il a été montré que sous certaines conditions, la vitesse de croissance d'une macle de pénétration peut être beaucoup plus faible que celle de la face parente sur laquelle elle a été formée. Il advient que **cette macle ne peut se développer puisqu'elle est rapidement dépassée par la croissance de la face exactement orientée** [Wild1994]. Cette condition correspond à une valeur du paramètre α (défini sur la Fig. 2.9a) inférieure à 1.5. La valeur de α peut être évaluée en mesurant les vitesses de croissance obtenues sur un substrat (111) et (100) dans les mêmes conditions. En variant les conditions (température, méthane, ajout d'impuretés), il est apparu que **de très faibles valeurs de α pouvaient être obtenues à forte densité de puissance (3,5 kW ; 250 mbar) pour des concentrations en méthane inférieure à 2% et à haute température (> 1000 °C)**. Dans ce cas les films sont lisses (Fig. 2.11e) et contrastent fortement avec la morphologie polycristalline habituellement obtenue (Fig. 2.11a par exemple). Par ailleurs il est possible de conserver des vitesses de croissance élevées (6 $\mu\text{m/h}$) et compatibles avec l'obtention de films épais (> 100 μm) en un temps raisonnable [Tallaire2014].

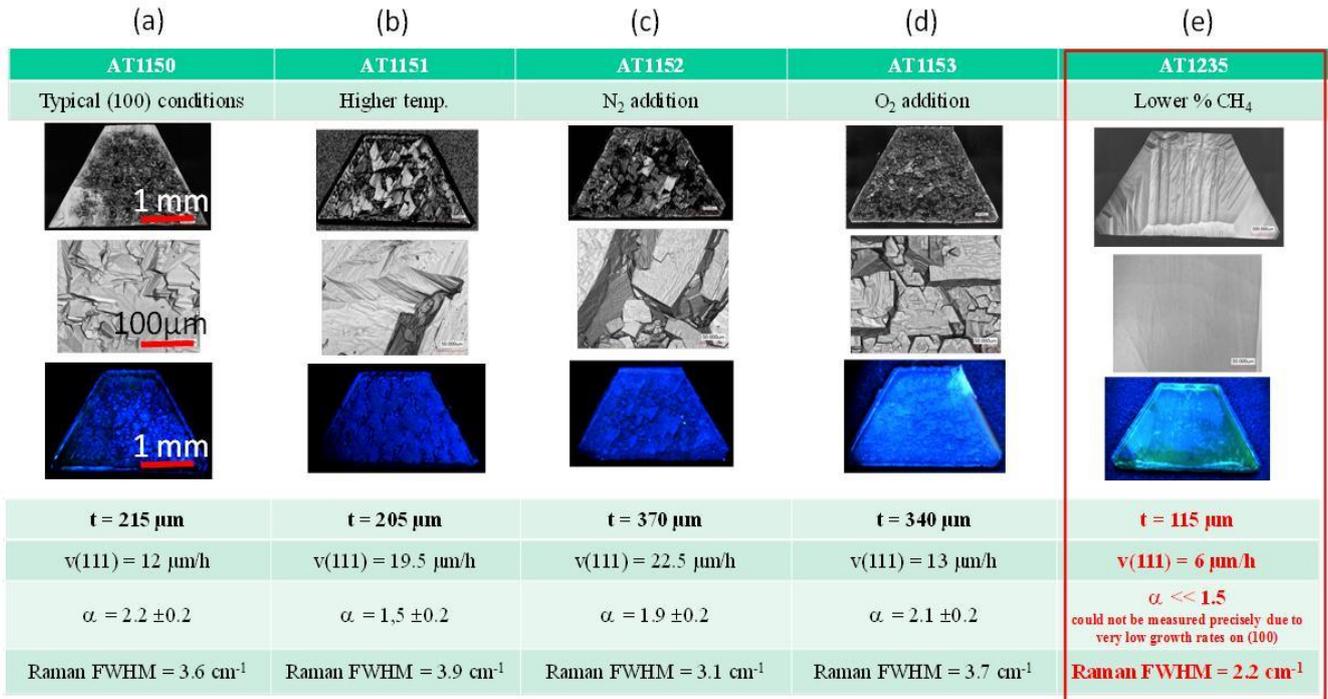


Fig. 2.11. Effet des conditions de croissance sur la morphologie de films de diamant homoépitaxiés sur substrat HPHT (111). A faible pourcentage de méthane (encadré rouge), pour des valeurs de α très faibles, des couches relativement lisses et non maclées peuvent être obtenues. Des images en microscopie optique laser et en PL-UV sont présentées. Les épaisseurs, vitesses de croissance, valeurs de α et largeurs à mi-hauteur obtenues par analyse Raman à 632 nm sont également indiquées. (Collaboration I. Kupriyanov, SIGM Novosibirsk)

Les films obtenus dans ces conditions optimisées présentent une **largeur à mi-hauteur du pic Raman modérée de 2,2 cm⁻¹** quand des valeurs de 1,8 cm⁻¹ sont classiques pour des films de haute qualité sur (100). L'analyse par CL (collaboration GEMaC) a permis de montrer la présence d'une **luminescence de bord de bande** (excitons libres) bien qu'elle soit moins intense que pour un film CVD (100) en raison de la présence de défauts émettant dans le visible (bande A) (Fig. 2.12). La **contamination par des impuretés** (bore, azote et silicium) reste également plus prononcée (20× plus grande pour le bore qui est mesuré à 2×10¹⁵ cm⁻³) du fait de la plus grande efficacité d'incorporation sur cette orientation comme mentionné précédemment.

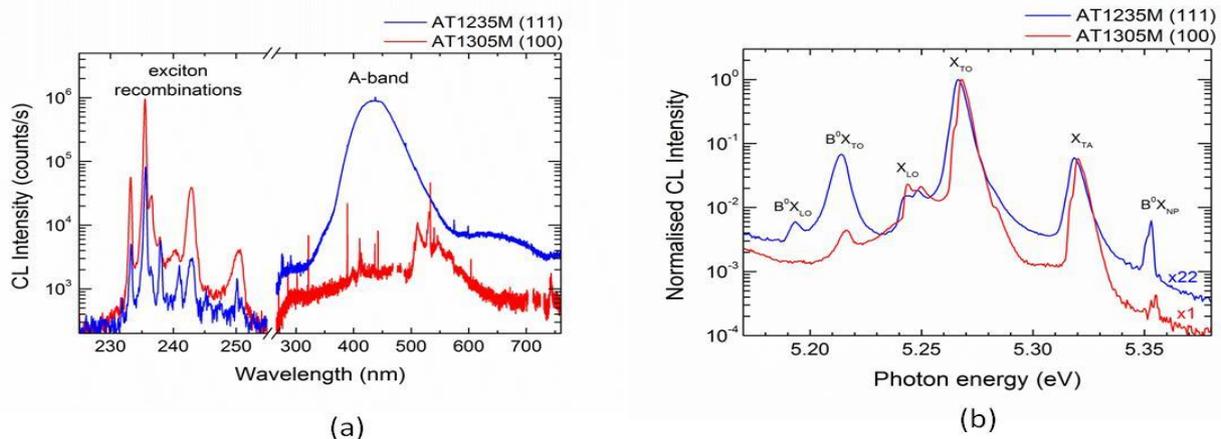


Fig. 2.12. Comparaison en cathodoluminescence d'un film CVD sur orientation (111) synthétisé avec un α faible et sur orientation (100) standard. (a) Spectre complet montrant la luminescence des excitons et de la bande bleue de défauts plus intense pour le (111), (b) Agrandissement dans la région excitonique montrant les luminescences des excitons libres (X_{TO}, X_{TA} et X_{LO}) ainsi que celle des excitons liés au bore (B⁰X_{NP}, B⁰X_{TO}, B⁰X_{LO}). La contamination par des impuretés de bore est plus importante pour le (111). (Collaboration J. Barjon, GEMaC)

Afin de valider les conditions optimales, d'autres substrats ont également été utilisés : des monocristaux HPHT (*Sumitomo*) et CVD (Collaboration *Element 6*, projet *Diadems*) découpés et polis selon une direction $\langle 111 \rangle$. Il a alors été constaté que **l'état de surface de ces substrats joue un rôle fondamental**. Les surfaces clivées et rugueuses ou fortement endommagées par le polissage ne permettent pas d'obtenir des films de bonne qualité et conduisent parfois à une forte fissuration (Fig. 2.13a). L'emploi d'un traitement de gravure ICP avant croissance permet de fortement limiter l'apparition de ce problème en retirant l'endommagement de surface (mise en œuvre V. Mille, *LSPM*). Des films d'excellente qualité ont ainsi été obtenus (Fig. 2.13b). Ces conditions de croissance ont ensuite été transposées avec succès dans le réacteur dédié au dopage bore et ont permis la synthèse de films épais lourdement dopés bore ($> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) sur (111) (Fig. 2.13c). Ces résultats laissent envisager la possibilité de réaliser des **diodes verticales avec jonction p-n sur cette orientation**.

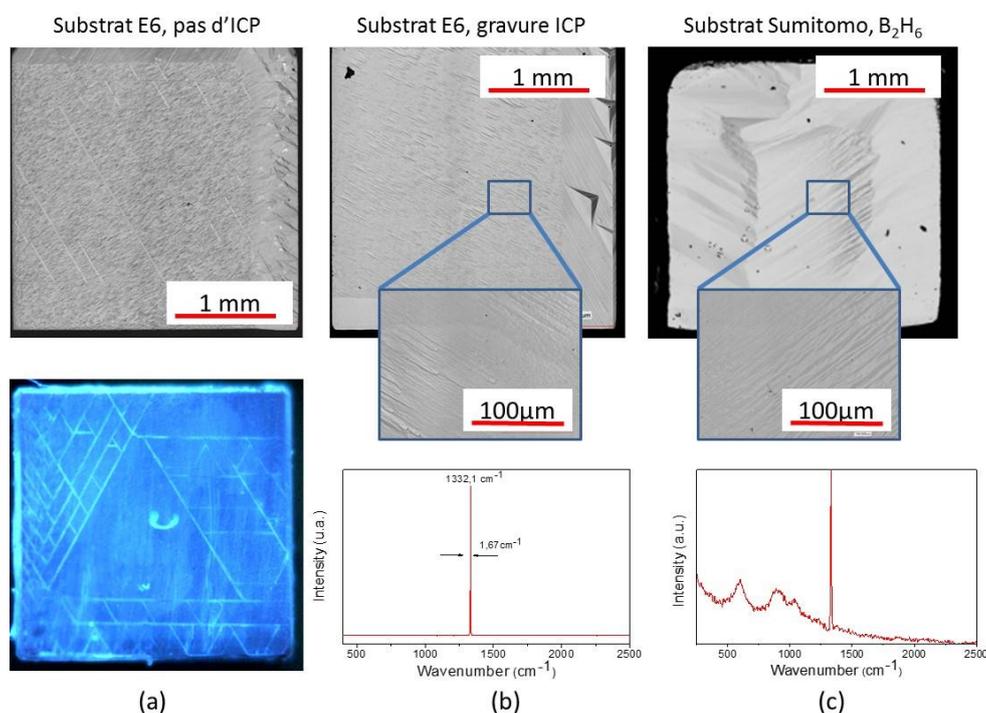


Fig. 2.13. Croissance de couches CVD épaisses sur différents substrats (111) avec des conditions de α faible. (a) Sur substrat CVD (111) (Collaboration *Element 6*, UK) la croissance peut conduire à une forte fissuration (image microscope optique laser et PL-UV). (b) Image microscope optique laser montrant l'absence de fissuration lorsque la surface est préparée de manière adéquate par gravure ICP avant la croissance. Les films présentent alors uniquement un pic Raman pour une excitation à 632 nm très intense et fin. (c) Sur substrat HPHT *Sumitomo* (111), des films dopés bore ($B/C = 1000 \text{ ppm}$) de bonne qualité ont également été obtenus (Image microscope optique laser). On note la distorsion du pic Raman pour une excitation à 632 nm et les larges bandes à basse fréquence indicatifs d'un dopage important (Thèse *Amine Boussadi*).

2.3. Défauts 3D sur orientation (113)

2.3.1. Intérêt de la croissance sur (113)

Comme décrit précédemment l'orientation (111) présente certains avantages en particulier pour des applications en magnéto-métrie ou en information quantique, du fait de l'orientation préférentielle des centres NV et de leur alignement perpendiculairement à la surface. L'incorporation et l'activité des dopants sur cette orientation (notamment le phosphore mais aussi le bore) est aussi généralement meilleure. Néanmoins la qualité cristalline des films CVD (111) synthétisés reste moindre que celle obtenue sur (100). Les conditions de croissance optimales étant très restrictives, elles ne permettent pas, par exemple, l'ajout d'une quantité importante d'azote ou d'atteindre

des vitesses très élevées. Finalement les substrats sont assez peu disponibles, coûteux et extrêmement difficile à polir.

L'orientation (113), qui est stable sous certaines conditions de croissance CVD, pourrait être **un substitut potentiel intéressant à (111)**. Le plan (113) se situe à mi-chemin entre les plans (100) et (111). La croissance sur cette orientation a pourtant été très peu étudiée. Silva et al. [Silva2009b] ont décrit l'évolution de la forme des cristaux en utilisant un modèle géométrique et ont montré qu'ils pouvaient conduire à des **surfaces élargies**. Les essais de croissance effectués dans le cadre de la thèse de O. Brinza n'ont cependant pas montré l'élargissement escompté mais des **films lisses et de bonne qualité** ont été obtenus [Brinza2009]. Ces expériences ont été poursuivies, notamment en vue de l'utilisation de centres NV sur cette orientation [Lesik2015].

2.3.2. Croissance de couches épaisses et dopées azote sur substrat (113) HPHT

Les substrats (113) n'étant pas disponibles commercialement, ils peuvent être obtenus par découpe laser d'un cristal HPHT orienté (100) suffisamment épais (1,5 mm) avec un angle de 25,2° (Almax Easy-Lab, Belgique). La croissance a été réalisée dans les conditions haute-puissance standard pour le (100) (900°C, 250 mbar, 3500W, 4 % CH₄). Des quantités d'azote allant de 0 à 50 ppm ont été intentionnellement introduites. Les résultats sont présentés sur la Fig. 2.14.

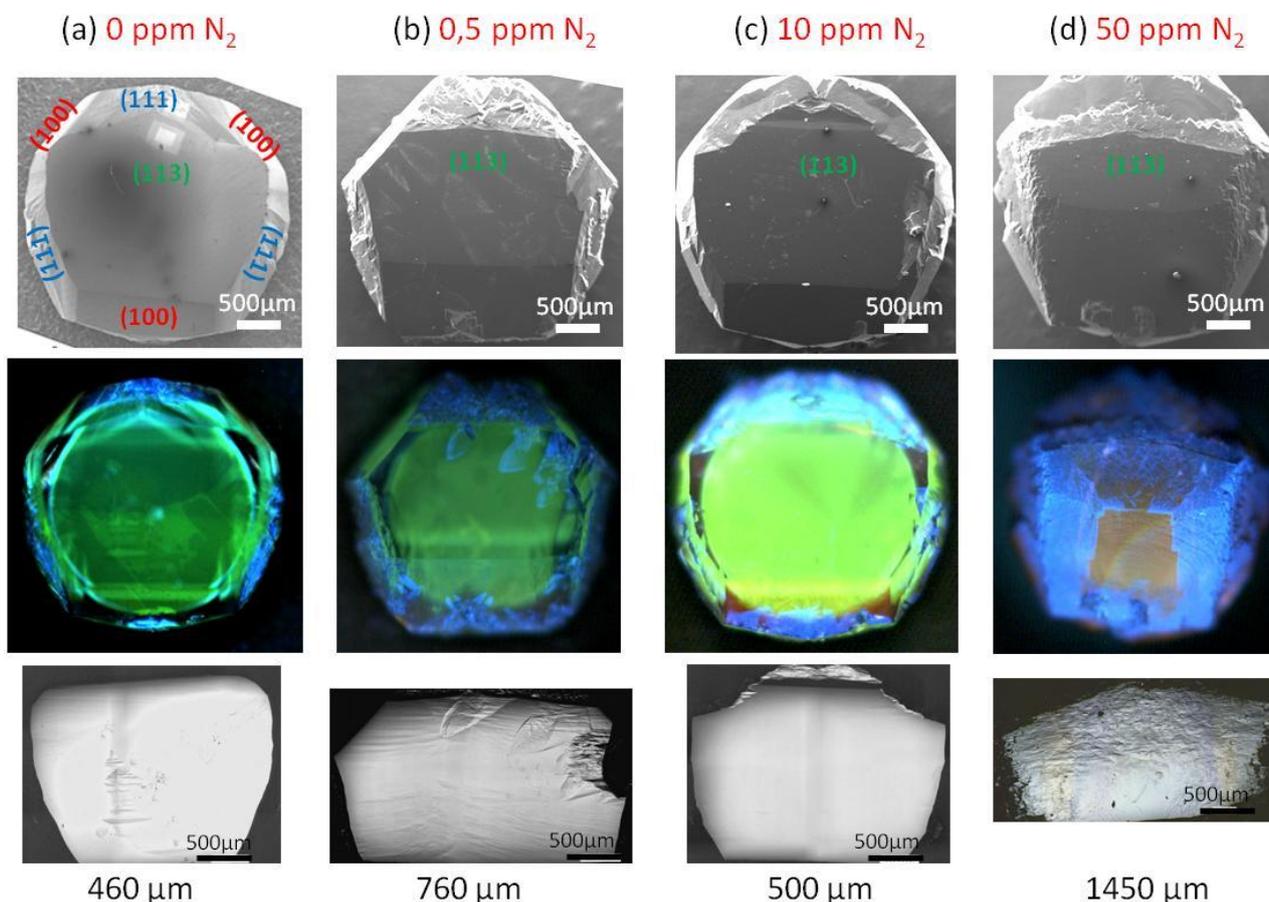


Fig. 2.14. Croissance de couches épaisses sur substrats (113) avec ajout de (a) 0, (b) 0,5, (c) 10 et (d) 50 ppm d'azote en phase gazeuse. De haut en bas : images MEB, PL-UV, et microscope optique laser. Les différentes faces cristallines sont indiquées de même que l'épaisseur finale de la couche CVD. (La luminescence verte provient du substrat HPHT)

On constate que les couches sont **lisses et dénuées de défauts 3D**. Seul le dopage le plus élevé conduit à une dégradation de la morphologie principalement sur les faces (111) latérales. La luminescence en PL est très

limitée. De manière surprenante, les **vitesse de croissance sont au moins 2 fois plus élevées** que sur une orientation (100) conventionnelle avec de 15 à 50 $\mu\text{m/h}$ pour 0 et 50 ppm d'azote respectivement. On ne constate cependant pas de réel élargissement du cristal. Au contraire, à fort dopage et pour des épaisseurs importantes ($> 1 \text{ mm}$) la face (113) est même substantiellement réduite.

L'analyse Raman pour une excitation à 473 nm (Fig. 2.15a) montre un **pic intense et étroit**. Seul l'échantillon le plus dopé présente un élargissement et un décalage du pic Raman et la présence d'une luminescence des centres NV incorporés pendant la croissance. Les études sur les centres NV dans ce matériau ont montré une orientation préférentielle avec une probabilité de 75 % (voir § 4.4.2). Les spectres de CL de l'échantillon non dopé se comparent **très favorablement à des monocristaux (100) de qualité électronique**. A l'inverse une couche (111) de bonne morphologie présente de fortes luminescences dans le visible liées à la présence de nombreux défauts (Fig. 2.15b). Dans la couche (113) la luminescence de bord de bande est très intense et sans contamination par le bore détectable (Fig. 2.15c).

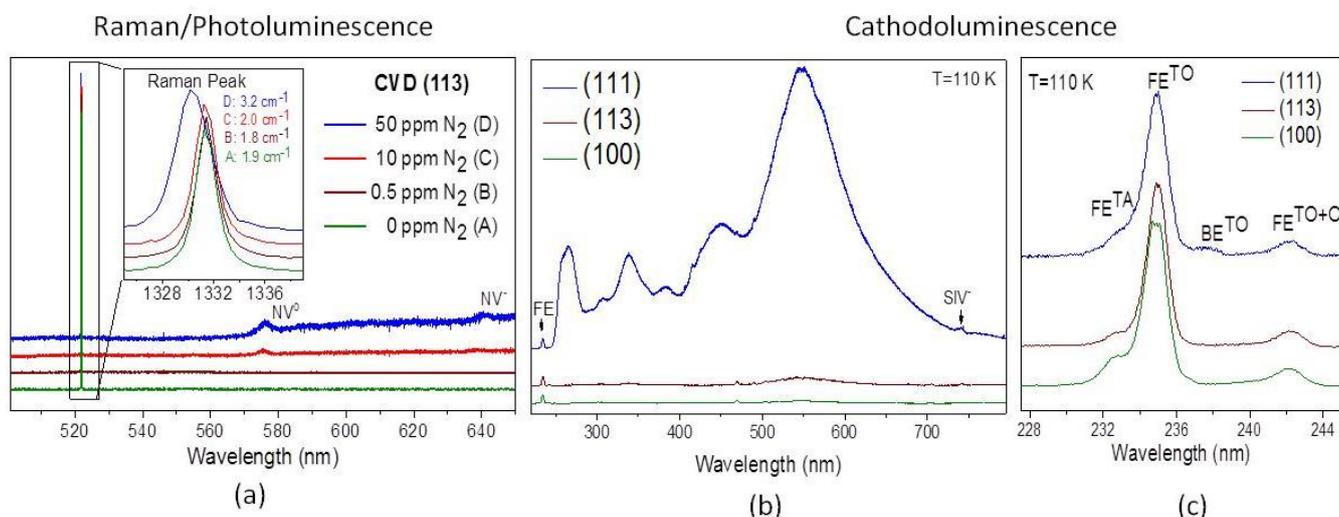


Fig. 2.15. Caractérisation de films CVD synthétisés sur substrats orientés (113). (a) Spectres Raman/PL pour une excitation à 473 nm et à température ambiante en fonction du dopage azote montrant l'apparition de luminescences NV pour les plus forts dopages et un élargissement du pic diamant pour la couche à 50 ppm d'azote. Spectres de cathodoluminescence à 110 K en vue de comparer un film (113) sans ajout d'azote avec des films CVD synthétisés sur (111) et (100). (b) large gamme spectrale, (c) en bord de bande (UV). FE et BE correspondent aux recombinaisons des excitons libres et liés (free and bound excitons) respectivement, assistés par des phonons transverse optique (TO) et transverse acoustique (TA).

2.3.3. Croissance de couches intrinsèques ou dopées bore sur substrat (113) CVD

Des substrats de **diamant monocristallin CVD (113) de plus grande surface** ($3 \times 3 \text{ mm}^2$) obtenus par découpe d'une lame très épaisse de diamant CVD nous ont ensuite été fournis dans le cadre d'une collaboration avec l'entreprise *Element 6* (Projet Européen Diadems). La croissance de couches **non dopées, sans défauts 3D** sur la face supérieure a été possible sur ces substrats de manière relativement aisée (Fig. 2.16a). Un film de plus de 900 μm a ainsi pu être préparé permettant la découpe d'une plaque CVD (113) autosupportée. On notera que le traitement par un plasma H_2/O_2 permettant de révéler les dislocations a généré des figures de gravure étirées de forme non-conventionnelle (Fig. 2.16a). Ceci indique que le réseau de dislocations dans ce matériau est probablement incliné par rapport à la surface ce qui peut avoir des implications importantes (voir § 3.7).

Par ailleurs il est intéressant d'évaluer la capacité sur cette orientation à obtenir des couches de **bonne morphologie et fortement dopées bore** pour des applications électroniques. En effet dans nos conditions de croissance, le dopage bore sur (100) souffre d'une saturation vers 10^{19} cm^{-3} particulièrement lorsque la croissance

est effectuée à haute densité de puissance [Issaoui2010]. Pour ces raisons, de grandes quantités de diborane doivent être introduites (>10000 ppm) et des densités de puissance plus modérées utilisées (2400W, 140 mbar). Cela s'accompagne de la formation de suies dans la décharge et de vitesses de croissance inférieures à $2 \mu\text{m/h}$. Les premiers essais menés sur orientation (113) ont montré **une efficacité d'incorporation du bore environ 4 fois plus grande que sur (100)**. Les morphologies sont relativement rugueuses (Fig. 2.16b) mais sans formation de défauts 3D. Par ailleurs il a été possible d'atteindre des **vitesses de croissance de plus de $4 \mu\text{m/h}$** dans des conditions similaires au (100). Une plaque de diamant fortement dopée bore ($4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) et autosupportée a ainsi été obtenue pour la première fois. Elle présente une résistivité de seulement **0.06 ohm.cm** (Fig. 2.16b). De tels échantillons pourraient avantageusement servir de substrat pour la réalisation de diodes verticales [Tallaire2016a].

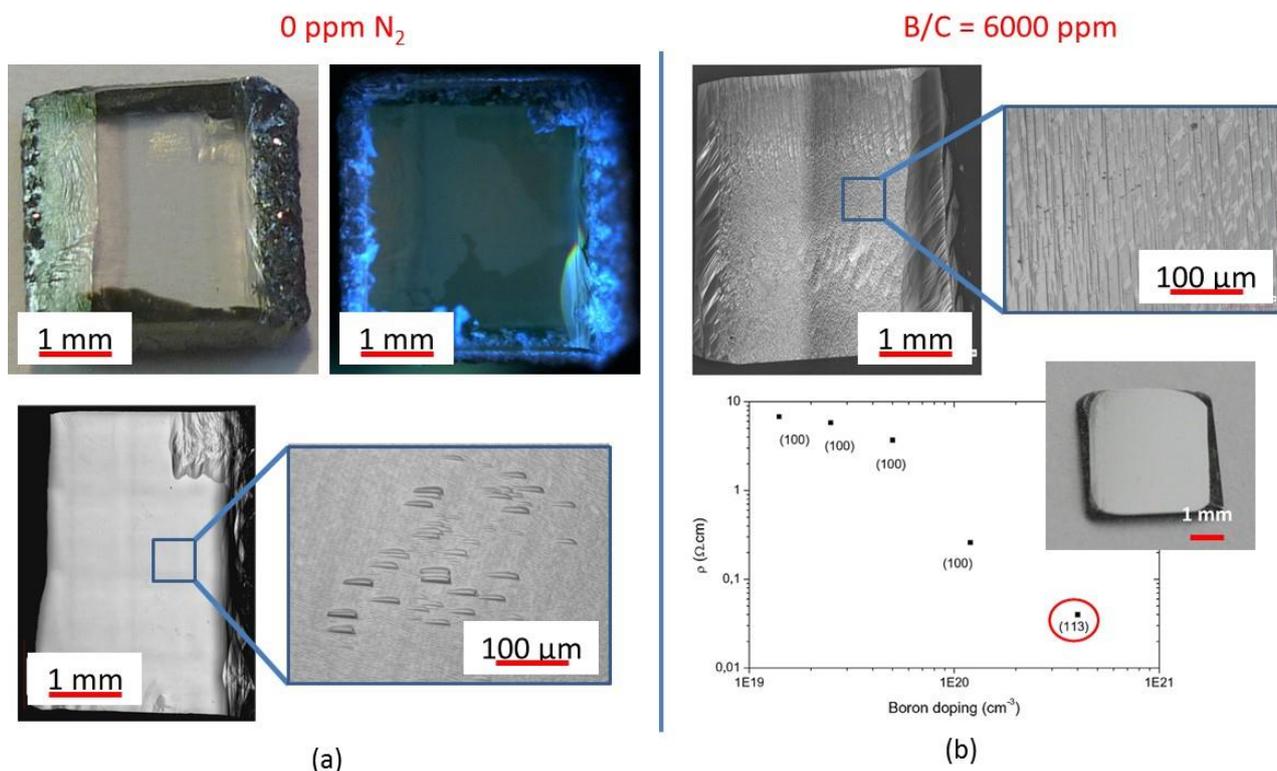


Fig. 2.16. Croissance sur substrats CVD (113). (Collaboration Element 6, UK) (a) Echantillon non-dopé avec une couche d'épaisseur $900 \mu\text{m}$: image optique, PL-UV (en haut) et microscope laser de la face (113) supérieure (en bas). L'encadré montre les figures de gravure observées après plasma de révélation H₂/O₂. (b) Images au microscope optique laser d'une couche dopée bore d'épaisseur $350 \mu\text{m}$. Une photographie d'une plaque CVD autosupportée est présentée en bas. Sa résistivité est comparée à celle de plaques fortement dopées obtenues sur (100).

2.4. Conclusion et perspectives

Des phénomènes de maillage décrits dans la première partie de ce chapitre conduisent souvent à la formation de défauts tridimensionnels lors de la croissance de couches de diamant par CVD. Si les faces orientées {111} sont plus propices à l'apparition de macles, les faces {100} n'en sont pas forcément exemptes. Il est possible, par des critères purement géométriques, de déterminer les conditions dans lesquelles ces défauts vont être amenés à se développer ou à être ensevelis dans la face parente. A l'échelle macroscopique, en fonction des conditions de croissance et de l'état de surface du substrat, ces phénomènes se traduisent par l'apparition de défauts tels que des cristallites non épitaxiées, des pyramides à sommet plat ou décoré d'une cristallite. Dans la plupart des cas, ils se développent de manière préférentielle pouvant conduire à une perte totale d'épitaxie de la couche, diminuant ainsi fortement ses propriétés d'usage potentielles. Ils résultent probablement de la présence conjuguée **d'imperfections émergentes** à la surface (contaminations par des particules, faisceaux de dislocations ou secteurs

de croissance sous-jacents etc.) de **conditions de croissance inadaptées** (puissance, température, concentration de méthane) conduisant ainsi par exemple à des valeurs de α propices à leur développement. Les travaux menés ont permis de limiter avec succès leur formation.

Ainsi, à l'heure actuelle, l'orientation cristalline (100) est la plus courante et la plus favorable à l'obtention de couches lisses et dénuées de défauts 3D. La croissance sur des surfaces légèrement désorientées, l'ajout de faibles quantités d'azote ou le maintien d'une température optimale sont autant de paramètres ayant une forte influence sur la morphologie. Mais c'est surtout l'utilisation de **fortes densités de puissance** (haute pression et haute puissance micro-onde) qui s'est avérée jouer un rôle clé dans la synthèse de films monocristallins à des vitesses de croissance de plusieurs $\mu\text{m/h}$, lorsque des épaisseurs importantes sont requises. En effet, ces conditions favorisent la production d'hydrogène atomique, espèce clé dans la stabilisation de la phase diamant. Le **développement de réacteurs et de systèmes de maintien** de l'échantillon plus performants capables d'opérer de manière efficace et de gérer de forts flux de chaleur pendant des temps très longs constitue donc un enjeu important en vue de la réalisation de cristaux massifs. Aujourd'hui un certain nombre de réacteurs commerciaux répondent à ces critères (*Seki, Plassys*, etc.). Malgré tout, l'apparition de défauts 3D en particulier sur les arêtes et coins des cristaux constitue un facteur limitatif important. Des stratégies visant à limiter ces effets devront être mises au point pour atteindre des épaisseurs dépassant plusieurs millimètres.

On notera que si l'obtention de couches épaisses de diamant CVD sur orientation (100) est aujourd'hui relativement bien acquise à l'échelle internationale, un enjeu important réside dans **l'élargissement de la surface disponible**. Le modèle de croissance mis au point au LSPM permet d'envisager des stratégies pour parvenir à une certaine augmentation des dimensions latérales de la face supérieure mais celle-ci restera limitée. L'utilisation d'autres approches comme par exemple **l'assemblage de cristaux sous forme de mosaïques** déjà entrepris il y a plusieurs années [Janssen1995, Findeling-Dufour1998] ou la **croissance hétéroépitaxiale sur iridium** [Ando2004, Bednarski2003, [Bensalah2016](#)] pourront jouer un rôle. On constate d'ailleurs un regain d'intérêt pour ces techniques ces dernières années [Yamada2010, Vaissiere2013, Stehl2013, Aida2016] avec des tentatives d'industrialisation (entreprises [EDP](#) et [Namiki](#) au Japon, et [Audiatech](#) en Allemagne). Il sera intéressant de constater les évolutions à venir dans ce domaine.

L'optimisation de la croissance sur des orientations non conventionnelles a également été entreprise en vue d'obtenir des couches épaisses et sans défauts 3D. Sur **substrats (111)** nous avons déterminé des conditions de croissance permettant de **fortement limiter la formation de macles à la surface**. Même si la qualité cristalline reste en deçà de celle obtenue sur (100), des films lisses de plusieurs centaines de μm ont pu être obtenus pour la première fois. Cela a permis d'ouvrir de nouvelles perspectives en particulier dans le cadre de **l'utilisation de centres NV** pour la magnétométrie, avec la démonstration de l'orientation préférentielle des centres et des rendements de luminescence très importants. Ces expériences se poursuivent en vue de réaliser des membranes autosupportées, dopées azote et enrichies en ^{12}C qui présentent un grand intérêt pour cette application (collaboration *Université de Bale*). Dans le cadre de la fabrication de **dispositifs électroniques de puissance**, la fabrication de films épais sur (111) permet également d'envisager la réalisation de diodes verticales à jonction p/n. Cet aspect continuera d'être développé à l'avenir.

Enfin, la croissance CVD sur **substrats orientés (113) HPHT ou CVD** bien que très peu répandue présente une forte potentialité. Les défauts 3D sont peu enclins à se former sur cette orientation et il est possible d'obtenir des **couches lisses à des vitesses de croissance plus élevées** que sur (100) pour une qualité cristalline comparable. Par ailleurs le dopage par l'azote ou par le bore est possible dans une gamme beaucoup plus étendue que sur (100). Là encore des perspectives d'intégration de ce matériau dans des applications en magnétométrie ou en électronique de puissance sont en vue et mériteront d'être explorées. Le LSPM est aujourd'hui très bien positionné sur la croissance de diamant sur ces orientations non conventionnelles dont l'intérêt est illustré dans le tableau 2.1.

	Conventional (100)	(111)	(113)
Substrates availability	++	+	-
Range of growth conditions	+	-	++
Growth rates	+	+	++ (x2)
Crystalline quality	++	-	++
NV center orientation	- (25%)	++ (100%)	+ (73%)
N doping efficiency	-	++	+
Boron doping efficiency	-	++ (x10)	+ (x5)

Tab. 2.1. Comparaison des propriétés des films CVD synthétisés sur différentes orientations cristallines (standard (100) et alternatives (111) et (113)). Les signes « + » et « - » indiquent si l'orientation est avantageuse ou problématique pour chacun des critères considérés. (Présentation invitée Tallaire, conférence SBDD, Hasselt 2016)

CHAPITRE 3

Etude des défauts 1D dans le diamant CVD : stratégies de réduction des dislocations

Les dislocations constituent un type de défaut étendu très fréquemment rencontré dans le diamant CVD. Avec les progrès obtenus dans la synthèse de ce matériau, ayant conduit à des cristaux de plus grande taille, sans macles ni cristallites et d'une très haute pureté, ces défauts commencent à faire l'objet d'une attention plus grande de la part de la communauté scientifique. La littérature reste toutefois relativement peu abondante sur le sujet. L'impact qu'ont les dislocations sur les propriétés d'usage des cristaux est assez mal compris et il n'existe que très peu d'études présentant des stratégies permettant de réduire efficacement la quantité de ces défauts. On constate toutefois un intérêt grandissant sur le sujet notamment au regard des efforts visant à développer des composants électroniques performants en diamant.

Mon implication sur cette thématique a été forte depuis mon recrutement au LSPM. Elle s'inscrit essentiellement dans le cadre du projet ANR Croisadd (2011-2015, coord. J. Achard) qui visait à réduire de plusieurs ordres de grandeur les densités de dislocations en associant les compétences en croissance du LSPM avec celles en caractérisation de ces défauts par TEM, CL et biréfringence de différents partenaires. J'ai également eu l'occasion de co-encadrer le stage de master et la thèse de Mehdi Naamoun soutenue en décembre 2013 sur le sujet. L'ensemble de ces projets nous a permis de mieux comprendre la nature et l'origine de ces défauts en vue d'élaborer de nouvelles stratégies de préparation des substrats et de croissance visant à réduire leur occurrence dans les films CVD monocristallins. Je suis co-déposant d'un brevet en 2015 sur le sujet et j'ai obtenu 2 conférences invitées sur cette thématique.

Après une introduction générale sur les dislocations dans le diamant, les efforts du LSPM dédiés à la réduction de ces défauts dans les cristaux synthétiques seront décrits. Ceux-ci s'organisent autour de deux axes principaux : (i) maîtriser l'état de surface des substrats pour favoriser une bonne reprise d'épitaxie, (ii) mettre au point des stratégies visant à dévier ou bloquer les dislocations traversantes qui se propagent dans les couches.

3.1. Les différents types de dislocations dans le diamant

Une dislocation est une discontinuité dans l'empilement parfait du réseau cristallin du diamant correspondant à une déformation plastique du cristal. Elle est caractérisée par un vecteur de Burgers (b) qui quantifie le déplacement de la maille distordue par rapport à une maille élémentaire parfaite, et une ligne (l) qui désigne la direction dans laquelle s'étend la déformation induite par le déplacement. On distingue les dislocations de type « coin » correspondant à l'insertion d'un demi-plan cristallin supplémentaire ($b \perp l$) et les dislocations dites « vis » correspondant à un cisaillement de la maille ($b \parallel l$). Une dislocation possédant à la fois un caractère vis et coin est dénommée mixte et dans ce cas b et l formeront un angle quelconque [Holt2007, Hirth1982].

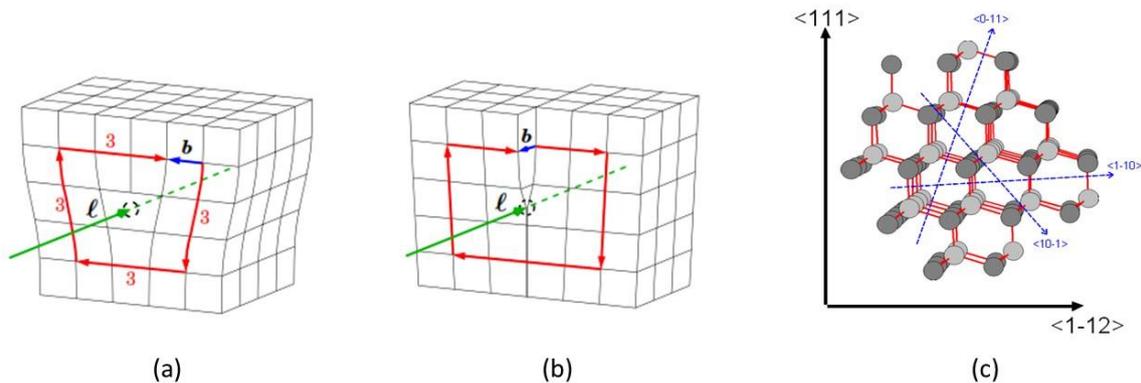


Fig. 3.1. Les différents types de dislocations. Représentation schématique d'une dislocation coin ($b \perp l$) (a) et d'une dislocation vis ($b \parallel l$) (b). (c) Projection de la structure diamant dans laquelle les directions denses selon lesquelles les plans peuvent glisser sont identifiées par des flèches en pointillé bleu.

Dans le diamant, les plans et directions denses sont $\{111\}$ et $\langle 110 \rangle$ respectivement. Il est donc attendu que le glissement s'effectue **dans le système $\{111\}\langle 110 \rangle$** . Sur la figure 3.1c, on comprend aisément qu'il existe 3 directions privilégiées selon lesquelles il est possible de rompre le cristal en brisant un nombre minimum de liaisons. Ce type de glissement peut également être visualisé sur le tétraèdre de Thompson qui présente les différentes directions de glissement pour chacun des 4 plans denses de la famille $\{111\}$. **Le vecteur de Burgers des dislocations dans le diamant est ainsi presque toujours dirigé selon une des directions équivalentes à $\langle 110 \rangle$** . Dans ce contexte, deux types de dislocations parfaites de plus faible énergie existent dans le diamant [Blumeneau2002a] :

- les **dislocations mixtes 60°** pour lesquelles b selon $\langle 101 \rangle$ et l selon $\langle 110 \rangle$ par exemple présentent un angle de 60° . Elles sont formées par l'insertion d'un demi-plan d'atomes selon $\{111\}$, et, du fait de la structure diamant, elles peuvent se terminer dans le cristal de 2 manières différentes. On parle ainsi de « glide set » et « shuffle set ». Il s'agit du type de dislocation le plus favorable en terme d'énergie de cœur.
- les **dislocations vis** avec b et l parallèles et dirigés selon $\langle 110 \rangle$ ou équivalent. Elles sont moins favorables que les précédentes.

Il est probable que pour réduire encore leur énergie, les dislocations mixtes 60° et les dislocations vis se décomposent en 2 dislocations dites partielles séparées par un défaut d'empilement intrinsèque dont la longueur peut varier de 25 à 42 Å. Dans ce cas les dislocations partielles auront des angles de 30° ou 90° et leur vecteur de Burgers sera du type $1/6\langle 112 \rangle$. Blumeneau et al. ont modélisé les structures atomiques possibles pour tous ces défauts [Blumeneau2002b] dont quelques exemples sont présentés dans les figures 3.3a, b et c pour les dislocations vis et mixtes 60° non dissociées.

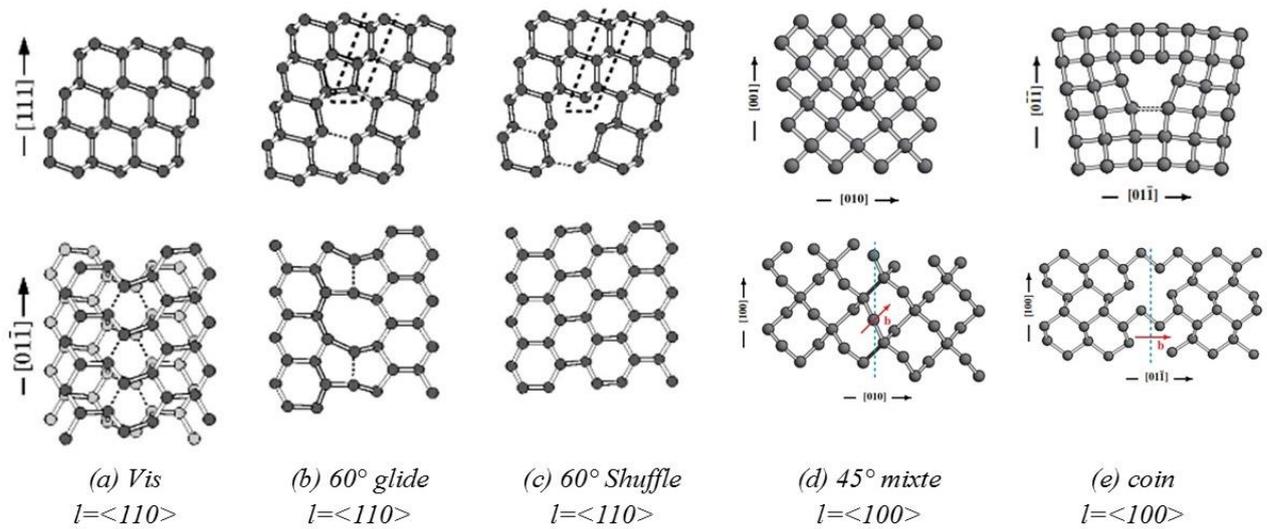


Fig. 3.2. Représentation de la structure de cœur de différentes dislocations dans le diamant. (a), (b) et (c) pour un plan de glissement (111) et une ligne de direction $\langle 110 \rangle$ (essentiellement diamant naturel) ; (d) et (e) pour un plan de glissement (100) et une ligne de direction $\langle 100 \rangle$ (diamant CVD principalement). Images extraites de [Fujita2006] et [Blumeneau2002b]

Il est donc attendu que les dislocations aient préférentiellement une ligne de direction dirigée selon $\langle 110 \rangle$, ce qui est généralement le cas pour le diamant naturel. En plus des dislocations vis et mixtes 60° précédemment décrites, des dislocations mixtes 45° et coins peuvent également exister avec une ligne direction identique bien que leur apparition soit moins probable. Des observations ont également montré que les dislocations dans le diamant ne suivent pas toujours une ligne droite mais peuvent présenter une succession de marches ou zig-zag. B. Willems a ainsi observé par TEM en plus des dislocations $l = \langle 110 \rangle$ précédemment décrites, un nombre important de dislocations coins dite « fautives » qui sont dirigées selon une direction $l = \langle -1-12 \rangle$ ($b = 1/2 \langle -110 \rangle$) et qui peuvent représenter près de 50% de la population totale de dislocations dans le diamant naturel brun [Willems2006a].

Le diamant CVD représente un cas de figure assez particulier, puisque de manière surprenante, **les dislocations semblent ne pas se trouver dans les plans de glissement attendus**. Ainsi lorsque la croissance s'effectue sur des substrats orientés (100), ce qui est généralement le cas, les dislocations se propagent perpendiculairement à la surface et suivent donc une orientation cristallographique préférentielle (ligne et plan de glissement selon $\langle 100 \rangle$, $b = 1/2 \langle 110 \rangle$). Kato et al. [Kato2012a, Umezawa2011] ont observé en topographie X sur des couches CVD épitaxiées la présence prépondérante de 2 types de dislocations : des **dislocations purement coin, et des dislocations mixte 45°**. Leur structure atomique a été modélisée par Fujita et al. et est présentée dans les figures 3.2 d et e [Fujita2006, Fujita2007]. Les calculs tendent à montrer qu'avec une énergie de 2.8 eV/Å, ce type de dislocation présente en fait une stabilité plus grande qu'une succession de petits segments en zig-zag dirigés selon des directions $\langle 110 \rangle$ (4.2 eV/Å) et qui suivraient un chemin quasi-parallèle à $\langle 100 \rangle$. Ceci est également confirmé par un papier récent [Tsubouchi2016] même si une controverse semble encore exister sur le plan de glissement ((111) dans ce cas).

Un diamant HPHT *Ila* de grande qualité cristalline (dislocations $< 2000 \text{ cm}^{-2}$) a été analysé quantitativement et qualitativement en topographie X par Kato et al. [Kato2012b]. Il apparaît que celui-ci comprenait près de 50 % de dislocations mixtes 45° ($l = \langle 001 \rangle$ et $b = 1/2 \langle 101 \rangle$), le reste étant des dislocations de type coin, mixte 60° et des partielles 30°. En résumé, les différents types de dislocations pouvant être rencontrés dans le diamant sont présentés sur la Figure 3.3. On distingue ainsi en (a) et (b) les dislocations dont la ligne est orientée selon $\langle 110 \rangle$, fréquents dans les cristaux naturels et en (c) et (d) celles dont la ligne est selon $\langle 100 \rangle$ et qui sont plutôt caractéristique des cristaux CVD et HPHT. Pour chaque type il peut exister plusieurs directions possibles pour le vecteur de Burgers associé de manière à obtenir l'angle voulu. Cette représentation rejoint les

différentes configurations étudiées en topographie X et présentées dans le tableau publié par Kato et al. [Kato2012a].

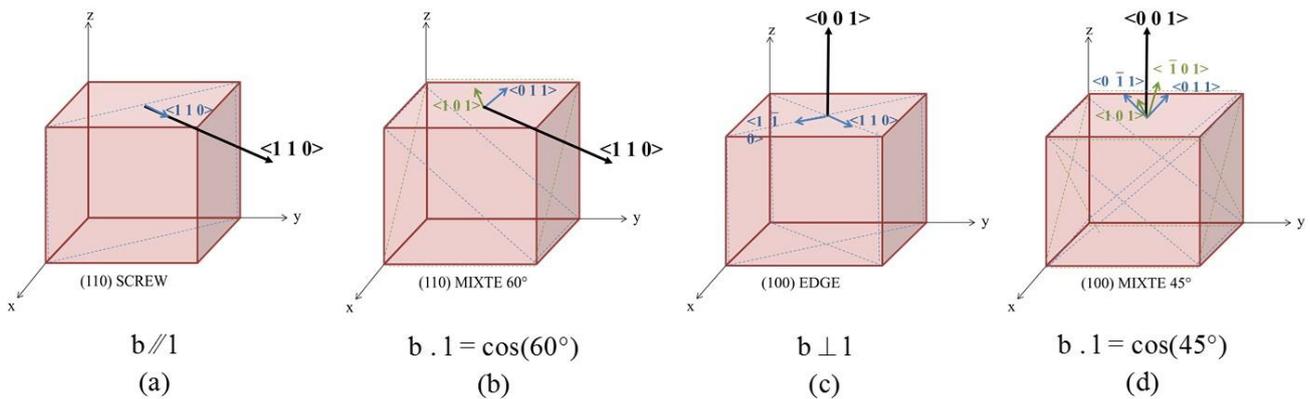


Fig. 3.3. Différents types de dislocations rencontrées dans le diamant et vecteurs de Burgers possibles. (a) et (b) pour une ligne de dislocation selon $\langle 110 \rangle$, (c) et (d) pour une ligne de dislocation selon $\langle 100 \rangle$.

3.2. Impact des dislocations sur les propriétés des cristaux

Les densités de dislocations typiquement mesurées dans le diamant peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur. Ainsi les **diamants naturels peuvent contenir des densités considérables** ($10^9 - 10^{10}$ par cm^2) résultant de la déformation plastique subie par le cristal au cours des millions d'années pendant lesquelles il a résidé dans le manteau terrestre. **Le diamant synthétique élaboré par CVD présente des densités plus faibles typiquement de l'ordre de 10^4 à 10^7 cm^{-2} selon les conditions de croissance.** C'est par la technique HPHT que les cristaux présentant la plus grande perfection ont été obtenus avec **des densités quasiment indétectables de dislocations** [Burns2009, Khokhryakov2011], permettant d'envisager la réalisation de diffractomètres pour faisceau X synchrotron [Shvydko2010]. Les défauts d'empilements deviennent alors les défauts étendus majoritaires devant les dislocations. De tels cristaux sont toutefois rares et très coûteux à produire car ils nécessitent, en plus d'une maîtrise parfaite du procédé, des vitesses d'élaboration beaucoup plus lentes que celles mises en jeu classiquement bien que les industriels soient peu enclins à révéler ces informations. L'épaisseur de cristal nécessaire à l'obtention d'une plaque exempte de défauts est considérable (plusieurs mm) ; la zone en proximité du germe étant de qualité moindre, elle doit être retirée par découpe laser. Dans les diamants HPHT de qualité standard commercialement disponibles (type *Ib*), et plutôt destinés à des applications mécaniques, les densités de dislocations sont plus élevées mais restent modérées, (10^4 - 10^5 cm^{-2}) [Naamoun2013a]. Ceux-ci peuvent ainsi avantageusement faire office de germe pour la croissance CVD.

La déformation cristalline au cœur des dislocations ne concerne que quelques atomes, pourtant la contrainte induite qui s'étend à l'échelle macroscopique peut avoir une forte influence sur les propriétés des cristaux. Ainsi les dislocations sont souvent à l'origine d'une **biréfringence non désirée** qui peut fortement compromettre l'utilisation du matériau pour des applications optiques telles que les lasers Raman [Lubeigt2010]. A certaines concentrations extrêmes, il est suspecté que les dislocations soient responsables de la **coloration brune** des cristaux naturels, peut-être en association avec des lacunes [Jones2009, Willems2006b]. Il est probable que la distribution et la densité de dislocations dans le cristal affecte également fortement les propriétés mécaniques de ce matériau, souvent destiné à être utilisé comme outil de coupe. Enfin certains types de dislocations peuvent créer des **niveaux d'énergie dans la bande interdite du diamant**, ce qui modifie fortement les propriétés électroniques du matériau. La création de ces niveaux peut être liée à la présence de liaisons pendantes, de nouvelles liaisons C-C dans le cœur de la dislocation, ou de la très forte contrainte élastique liée à la déformation. Il a par exemple été rapporté que la présence de certains de ces défauts est responsable de la création de courants de fuite importants dans les diodes de puissance en diamant [Umezawa2013, Ohmagari2011]. Du fait du manque de maturité des technologies à base de diamant et des connaissances limitées dans la nature de ces défauts, il n'existe à l'heure actuelle aucune étude

définissant de manière claire et systématique l'impact précis des dislocations (type, densité) sur les propriétés d'usage du matériau. C'est ce constat qui a essentiellement motivé les recherches menées au LSPM sur cette thématique.

3.3. Origine des dislocations dans le diamant CVD

De manière évidente, les dislocations présentes dans le substrat HPHT lui-même n'ont pas de raison de se terminer lors de la croissance épitaxiale. Ainsi un substrat de faible qualité cristalline ne pourra pas *a priori* permettre la croissance d'un film CVD de qualité exceptionnelle. Ceci est d'autant plus vrai qu'à la différence d'autres matériaux (ex : SiC [Dhanaraj2003]) l'épaississement et l'élargissement est relativement faible et ne permet pas une élimination efficace des dislocations à chaque génération. Au contraire, dans une étude récente en collaboration avec le LMGP (T. Ouisse), des analyses de biréfringence menées avant et après dépôt de la couche CVD montrent que non seulement les dislocations issues du substrat persistent (*dislocations primaires*) mais que **de nouvelles dislocations sont formées, prenant origine à l'interface avec le substrat** (*dislocations secondaires*) [Hoa2014] (voir Figure 3.4a et b). Ces défauts se propagent alors irrémédiablement au travers de la couche (dislocations traversantes, « threading dislocation »).

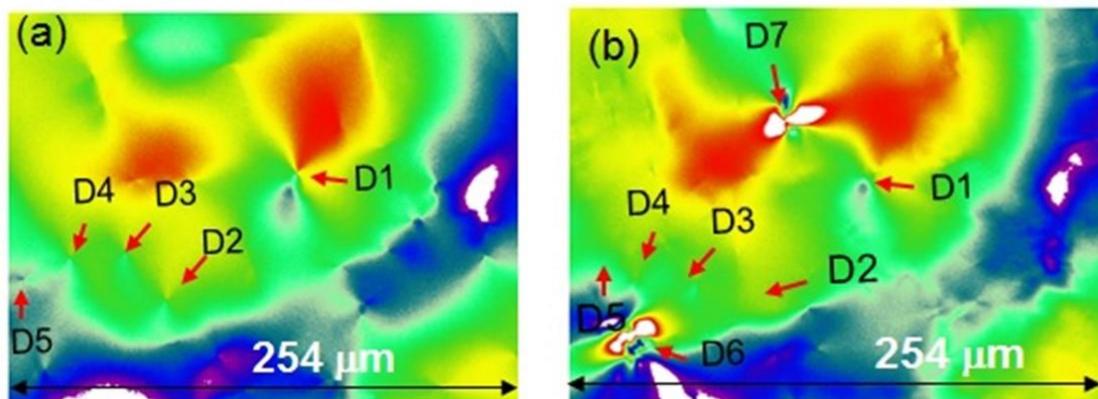


Fig. 3.4. Images de biréfringence acquise en transmission sur (a) un substrat HPHT, (b) au même endroit sur ce même substrat mais après dépôt d'une couche CVD d'environ 100µm. On constate la persistance des motifs liés aux dislocations dites primaires D1-D5 et l'apparition de nouveaux défauts dits secondaires notés D6 et D7 (LMGP, T. Ouisse).

Alors que la réduction des dislocations primaires dans les couches CVD passe par la sélection de substrats de qualité exceptionnelle, plusieurs raisons peuvent expliquer la formation de dislocations secondaires:

- les **défauts de polissage** (rayures, endommagement mécanique de la surface, trous etc...) qui perturbent l'empilement atomique de la surface sur des épaisseurs relativement importantes (jusqu'à plusieurs µm).
- les **contaminations et inclusions** qui peuvent se trouver à la surface du substrat et qu'il est parfois difficile d'éliminer. Des inclusions métalliques de molybdène sont ainsi parfois observées à l'interface en analyse TEM (crédit : O. Brinza) provenant probablement du porte-substrat.
- les **secteurs de croissance** des substrats HPHT, en particulier la présence de fortes contraintes entre secteurs adjacents qui se comportent comme des régions favorisant la nucléation de dislocations. Il en est de même pour les fautes d'empilements généralement présentes dans les secteurs de croissance (111) [Martineau2009a].
- la présence d'une **forte rugosité** sur une surface gravée chimiquement par exemple dans la mesure où cette rugosité, même cristallographique (figures de gravure) conduit à la présence de faces indésirables propices à la formation de défauts.

- **l'augmentation du paramètre de maille** lié à la présence de quantités importantes d'azote (dans les substrats *Ib*) qui est susceptible de mettre en tension l'interface entre le HPHT et le CVD et de contribuer à la génération de dislocations [Prokhorov2013], ou de fortes concentrations en bore [Alegre2014].

L'image de la figure 3.5a présente par exemple la surface d'une couche CVD déposée sur substrat HPHT après révélation par un traitement de gravure. On constate clairement que des rayures de polissage (flèche bleue) sont décorées de nombreux « etch-pits » témoignant de la formation de dislocations. Dans un coin, un secteur de croissance du substrat HPHT (flèche rouge), et les arêtes du substrat (flèche verte) qui sont souvent endommagées mécaniquement sont également à l'origine de la formation de nombreuses dislocations. Les autres dislocations réparties aléatoirement sur la surface sont soit issues de défauts déjà existants dans le substrat, soit nouvellement créées à l'interface.

Ainsi la réduction de la densité de dislocations dans le matériau synthétique CVD pourra faire appel à 2 stratégies : (i) la sélection judicieuse des substrats présentant le moins de défauts susceptibles de se propager dans la couche CVD (dislocations primaires), ou (ii) la préparation de la surface du substrat de manière à obtenir autant que possible une surface dite « epi-ready » comme c'est le cas pour d'autres matériaux semiconducteurs. Ceci en vue de réduire la formation de dislocations secondaires.

3.4. Méthodes d'observation et d'analyse des dislocations mises en œuvre

Du fait de leur taille réduite, de leur relativement faible densité dans le matériau et de leur nature complexe, observer les dislocations dans le diamant, n'est pas une tâche aisée. Pourtant obtenir une analyse à la fois qualitative et quantitative est indispensable à la mise en place d'une stratégie visant à réduire leur occurrence. Plusieurs moyens complémentaires sont à notre disposition dont la liste peut être faite par ordre de complexité croissante.

(i) La **gravure par plasma de mélange H_2/O_2 (98/2)** effectuée à haute densité de puissance (3 kW-200 mbar) est simple de mise en œuvre [Khokhryakov2006] et permet d'avoir un retour rapide sur le nombre de dislocations à condition que la surface soit suffisamment bien préparée (Figure 3.5a). En effet certains défauts de surface induits par le polissage peuvent masquer la révélation des dislocations. Ces techniques de gravure sont particulièrement bien établies pour d'autres matériaux semiconducteurs comme le GaN ou le SiC [Lu2008, Yao2012] mais moins clairement pour le diamant.

(ii) Certaines dislocations sont connues pour être responsables d'une **luminescence bleue** lorsque le cristal est soumis à une excitation UV, qui peut être visualisée par des systèmes de photoluminescence tels que le *DiamondView*TM (Figure 3.5b).

(iii) l'analyse par **biréfringence** des cristaux a été utilisée en collaboration avec T. Ouisse du LMGP [Hoa2012]. Dans la mesure où elle génère de la biréfringence, la contrainte induite par la présence de dislocations se traduit par l'apparition de motifs en croix dont la forme est directement liée à la nature de la dislocation (Figure 3.5c) [Pinto2009].

(iv) L'imagerie de **cathodoluminescence** d'une section transverse du matériau permet de mettre en évidence la distribution et les directions privilégiées des dislocations (collaboration GEMaC). En effet ces défauts étendus constituent des chemins de recombinaison non-radiatifs très efficaces pour les excitons libres créés par le faisceau d'électron. L'imagerie effectuée à la longueur d'onde d'émission des excitons (235 nm environ) révèle ainsi la présence de lignes sombres caractéristiques (Figure 3.5d). Cette analyse nécessite toutefois un équipement complexe et la préparation d'une section transverse.

(v) La **topographie de rayons X** [Black2004] est d'une efficacité redoutable pour mettre en évidence ces défauts étendus qui distordent la maille cristalline (Figure 3.5e). Un certain nombre de clichés ont été réalisés en collaboration avec J. Hartwig (synchrotron ESRF) et M. Kasu (Université de Saga, Japon). Leur interprétation

s'avère toutefois particulièrement difficile en raison de la trop forte densité de dislocations qui ne permet pas de les visualiser individuellement de manière très claire.

(vi) Enfin, la **microscopie électronique en transmission** est une technique reine pour l'identification des dislocations (Figure 3.5f) [Delclos1998]. Par un choix judicieux des conditions d'analyse, il devient possible de déterminer le vecteur de Burgers de la dislocation. Toutefois la préparation des lames est particulièrement difficile et la faible densité relative de dislocations rend leur observation difficile. Des analyses ont été réalisées en collaboration avec le laboratoire toulousain CEMES (M. Legros).

Récemment nous nous sommes attachés à **corrélérer certaines de ces techniques** afin de parvenir à une description complète de la quantité et nature des dislocations présentes dans une plaque de diamant CVD [Tallaire2016b]. Ces études nous ont permis de mettre au point une méthode de gravure optimisée permettant d'éliminer les artefacts liés aux défauts de polissage. **Deux types distincts de figures de gravure** ont ainsi été mis en évidence en fonction de leur profondeur et ont été associés aux dislocations mixtes 45° et coin.

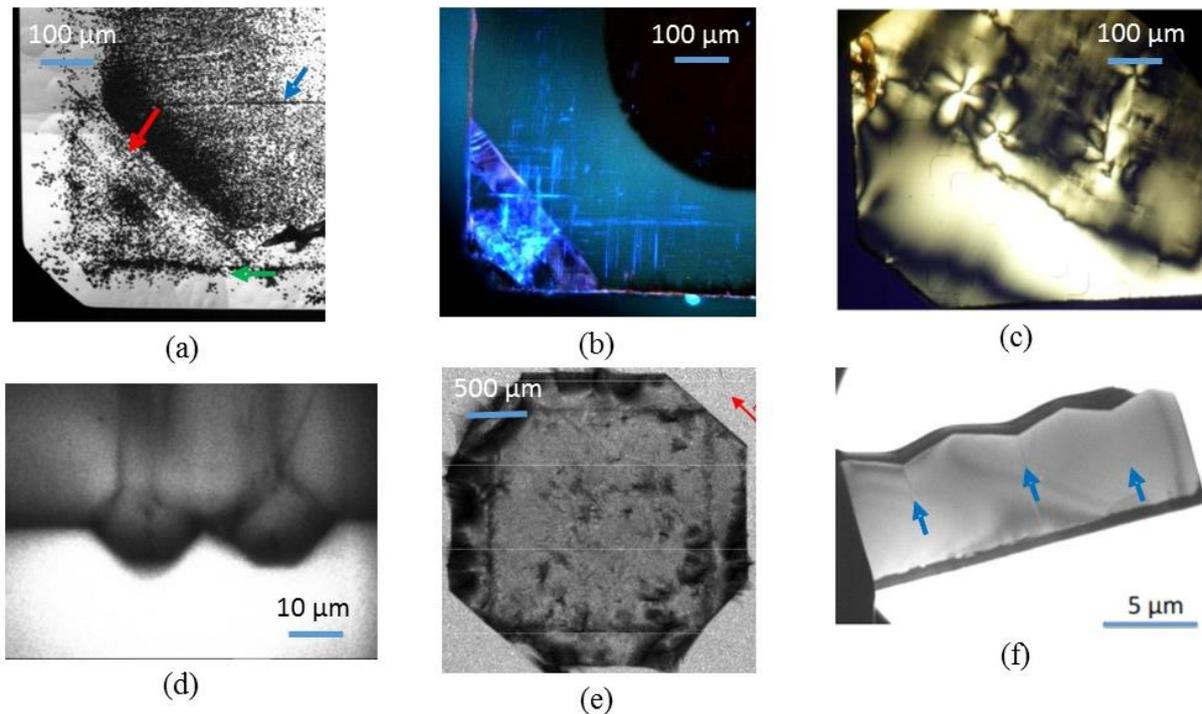


Fig. 3.5. Illustration de différentes méthodes mises en œuvre pour visualiser la présence de dislocations dans le diamant. (a) révélation par gravure plasma H_2/O_2 , (b) image PL montrant des motifs luminescents bleus, (c) biréfringence sous polariseurs croisés, (d) cathodoluminescence montrant la formation de dislocations à partir de la rugosité de surface (J. Barjon, GEMaC), (e) topographie X d'une plaque CVD autosupportée (J. Hartwig, ESRF), (f) image TEM de dislocations qui débouchent sur un « etch-pit » dans une lame FIB (M. Legros, CEMES)

3.5. Amélioration de l'état de surface du substrat

L'un des leviers d'action les plus efficaces pour diminuer les dislocations dans les films de diamant CVD homoépitaxiés consiste à améliorer l'état de surface du substrat de diamant de départ. Les substrats HPHT *1b* typiquement utilisés dans notre procédé sont de forme cubique, avec les faces latérales et supérieure $\{100\}$, et de dimensions $3 \times 3 \times 1,5 \text{ mm}^3$. Produits par la firme Sumitomo, ils sont essentiellement destinés à des applications mécaniques et sont donc très loin de la qualité de surface attendue d'un substrat pour l'épitaxie. Leur face supérieure est polie de manière relativement grossière et les faces latérales découpées par laser présentent généralement un état de surface « graphitisé » assez mauvais. Afin d'améliorer l'épitaxie sur ces substrats, une cartographie de luminescence est systématiquement réalisée afin de sélectionner les meilleurs substrats ne

présentant qu'un seul secteur de croissance [Secroun2007]. Un nettoyage acide et une gravure par plasma H_2/O_2 sont également couramment employés [Tallaire2004]. L'utilisation de ces traitements n'est toutefois pas suffisante pour empêcher la propagation et la formation de défauts étendus dans les cristaux, ce qui justifie les études menées au cours de ces dernières années au LSPM.

3.5.1. Optimisation du polissage

Le polissage de « qualité optique » des monocristaux de diamant est relativement bien maîtrisé depuis plusieurs siècles du fait de son utilisation en gemmologie. Il répond à un certain savoir-faire que peu de polisseurs sont enclins à partager. Des études scientifiques plus récentes ont néanmoins permis de sortir de l'empirisme des ateliers de joaillerie afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans ce procédé [Hird2004].

Le polissage est réalisé sur des plateaux en fonte poreuse tournant à très grande vitesse (> 2000 rpm) dits « scaife ». La surface du plateau est enduite manuellement d'une poudre micrométrique de diamant et d'une huile dédiée (parfois de l'huile d'olive !). L'échantillon fixé sur un support appelé « tang » est orienté par rapport au mouvement de rotation du plateau de manière à présenter une direction « soft » facilement polissable qui, pour les faces (001), est une des 4 directions équivalentes $\langle 100 \rangle$. Le frottement de la surface ainsi orientée contre les facettes (111) des micro-cristaux imprégnés dans le plateau provoque un fort échauffement qui conduit à la graphitisation locale du cristal et à l'enlèvement de matière à des vitesses pouvant atteindre plusieurs dizaines de μm par heure lorsque le conditionnement du plateau, la charge et la vitesse de rotation sont parfaitement optimisés. Ce mécanisme de polissage diffère donc des procédés classiques basés sur le micro-clivage ou l'arrachement mécanique de matière. Même si des rugosités faibles, de l'ordre de 1 nm peuvent être atteintes, **la surface du cristal n'est pas exempte d'endommagement mécanique (écrouissage) qui peut varier grandement selon les conditions de polissage**. Les rayures et trous induits par le polissage peuvent ainsi être à l'origine de la nucléation de nouvelles dislocations traversantes dans la couche CVD. Par l'utilisation d'un nouveau procédé de polissage assisté par UV, Kato et al. ont récemment obtenu des surfaces ultra-lisses à partir desquelles ils affirment que la formation de nouvelles dislocations à la reprise d'épitaxie est inhibée [Kato2013]. L'utilisation de substrats de qualité exceptionnelle (HPHT *Ila*) associé à un polissage optimisé peut ainsi permettre d'obtenir des films CVD de très faible densité de dislocations, inférieure à 400 cm^{-2} [Martineau2009, Mokuno2014]. Par ailleurs, il a été suggéré qu'un polissage grossier avant la croissance CVD est plutôt à l'origine de dislocations mixtes 45° alors qu'un polissage amélioré conduit plutôt à la formation de dislocations de type coin sans qu'une explication précise ait pu être avancée [Gaukroger2011].

Au LSPM, des efforts ont également été dédiés à l'amélioration de la reproductibilité du polissage des substrats commerciaux, grâce à l'acquisition en 2012 d'un système *scaife*. Le polissage de surfaces de diamant avec des rugosités de quelques nm est maintenant établi de manière routinière. Afin de réduire encore l'endommagement de la surface, **des essais de polissage mécano-chimique (CMP)** ont été menés (mise en œuvre J. Achard) au moyen **d'une solution d'eau oxygénée (H_2O_2)** en raison de sa faible toxicité, de son fort potentiel oxydant [Chen2013] et de sa facilité d'utilisation (liquide) en comparaison à d'autres oxydants plus forts. La figure 3.6 illustre la différence obtenue pour la même région d'un substrat HPHT après révélation des défauts par gravure H_2/O_2 , pour un polissage *scaife* ou un polissage CMP. On constate que la densité de figures de gravure est nettement diminuée. Sur la même figure, une croissance épitaxiale CVD a été réalisée sur 2 substrats polis par ces 2 techniques. Le résultat est sans équivoque montrant clairement l'intérêt de la méthode CMP. On le nuancera néanmoins dans la mesure où, pour l'échantillon poli *scaife*, le traitement de gravure plasma H_2/O_2 n'ayant pas été utilisé, les densités de dislocations sont beaucoup plus élevées que dans notre procédé classique.

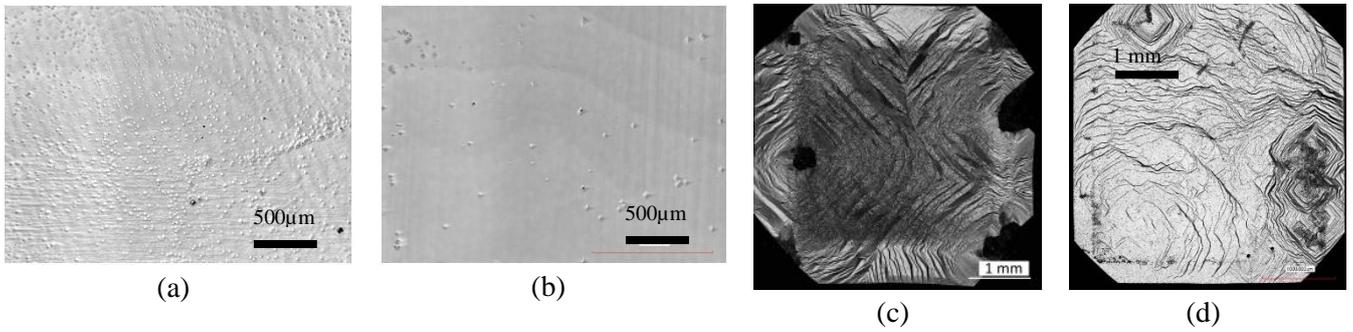


Fig. 3.6. Evaluation de l'impact de différentes méthodes de polissage sur la génération de défauts révélés par plasma de gravure. (a) et (b) même région d'un substrat HPHT après polissage « scaife » et CMP respectivement, puis gravure ; (c) et (d) films CVD épais réalisés sur des substrats polis « scaife » ou CMP respectivement puis gravés [Achard 2014].

Les essais de polissage CMP préliminaires réalisés au laboratoire ont permis de réduire d'environ 1 ordre de grandeur les densités de dislocations par rapport à un polissage classique, celles-ci restant toutefois de l'ordre de 10^5 cm^{-2} . Ces valeurs pourraient probablement être encore améliorées avec une optimisation fine du polissage CMP. La méthode est malgré tout peu reproductible et d'un rendement faible (polissage manuel individuel de chaque échantillon). Pour ces raisons nous sommes également intéressés à des techniques de gravure sèches en vue de retirer la couche de surface endommagée par le polissage.

3.5.2. Amélioration du traitement de gravure H_2/O_2

Le traitement de gravure par plasma H_2/O_2 réalisé in situ dans le bâti de croissance CVD est aujourd'hui utilisé de manière routinière. Il permet d'une part de graver la surface du substrat avec des vitesses de l'ordre de $1\text{-}5 \text{ }\mu\text{m/h}$ selon les conditions de puissance micro-onde et de température de l'échantillon, assurant ainsi **le retrait efficace de la couche endommagée par le polissage**. Par ailleurs, l'échantillon étant entièrement immergé dans le plasma, il permet **le traitement des faces latérales** qui, du fait de la découpe laser sont généralement d'assez mauvaise qualité. De fait, il a été observé qu'en l'absence du traitement de ces faces par le plasma, la création de contraintes au cours de la croissance de films épais devient telle qu'elle peut conduire à la rupture du cristal [Brinza2009].

Le principal inconvénient de cette gravure vient de sa nature chimique et donc très sélective, même si cela peut devenir un avantage quand il s'agit de révéler des défauts comme nous l'avons vu précédemment. Une très forte rugosité de surface liée à la formation de « etch-pits » dont la taille et la profondeur augmente avec la durée du traitement est donc générée. Cette rugosité, bien que cristallographique est à l'origine de la formation de dislocations (voir figure 3.5d par exemple). Une optimisation récente a permis de définir **des durées maximales de 90 min** qui assurent un retrait efficace de matière en surface tout en limitant l'augmentation de rugosité inhérente au traitement [Naamoun2012].

Afin de limiter encore l'augmentation de la rugosité à l'issue du traitement, nous avons proposé l'utilisation de surfaces désorientées. Ainsi pour **une désorientation dans la direction $\langle 110 \rangle$** (selon la diagonale de la face supérieure) et des angles **supérieurs à 10°** , la vitesse de gravure normale à la surface devient supérieure à celle qui apparaît sélectivement sur les défauts cristallins. Il est ainsi possible **de graver de manière anisotrope la surface et de garder une très faible rugosité à l'issue du traitement** ($R_a = 15\text{-}30 \text{ nm}$ sur $50 \times 50 \text{ }\mu\text{m}^2$) sans apparition de figures de gravure comme l'illustre la figure 3.7a pour 2h de gravure plasma [Naamoun2013b]. Une croissance épaisse a été réalisée sur un échantillon test pour lequel une zone biseautée a été polie avec une désorientation de 10° selon $\langle 110 \rangle$ pour évaluer l'impact sur la formation de dislocations (Fig. 3.7b et c). On constate que dans la zone désorientée la densité de etch-pits (environ 10^5 cm^{-2}) est fortement réduite par rapport au reste de l'échantillon et devient comparable à celle mesurée pour des échantillons polis CMP. Cette amélioration peut s'expliquer par la plus faible rugosité de surface du substrat de départ à l'issue de la gravure plasma H_2/O_2 .

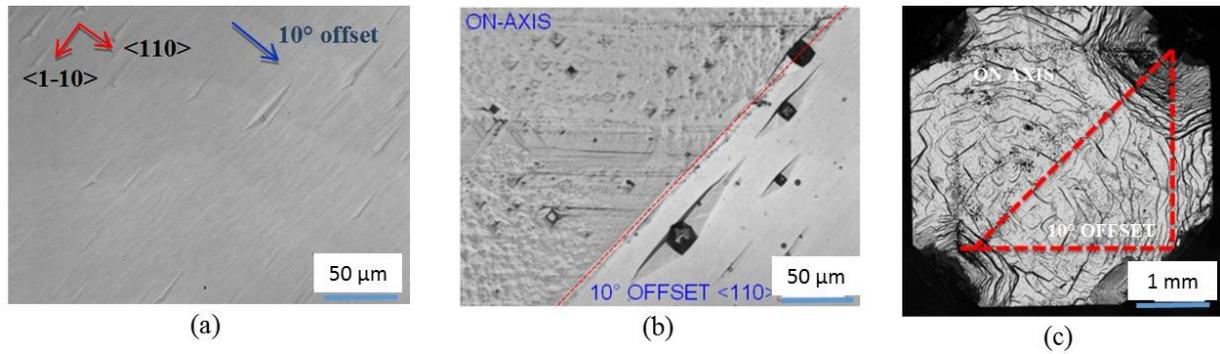


Fig. 3.7. Effet d'un plasma de gravure long sur une surface désorientée. (a) substrat HPHT désorienté de 10° selon $\langle 110 \rangle$ après 2 h de gravure plasma H_2/O_2 , (b) comparaison entre une zone parfaitement orientée et une zone désorientée après gravure, (c) film CVD épais après révélation des défauts par gravure. La zone encadrée en rouge correspond à celle qui était désorientée.

3.5.3. Traitement de gravure par plasma ICP

Afin de circonvier au problème de rugosité de surface lié à l'emploi de plasmas H_2/O_2 , d'autres traitements de surface moins agressifs peuvent être mis en œuvre. Bien qu'elles ne concernent généralement que des couches de diamant CVD assez fines, un certain nombre d'études ont ainsi rapporté une amélioration de la qualité cristalline lorsqu'une gravure RIE (Reactive Ion Etching) a été utilisée au préalable [Tavares2005, Volpe2009]. Du fait de **l'action beaucoup plus physique et directionnelle des espèces chimiques** et ioniques du plasma (en raison de la polarisation du porte-substrat), de très faibles rugosités de surface peuvent être obtenus avec des mélanges Ar/O_2 ou Ar/Cl_2 [Enlund2005, Lee2008].

Une optimisation des conditions de gravure dans un bâti ICP-RIE (Inductively Coupled Plasma) (50% Ar , 50% O_2 , puissance RF 500W, polarisation 300W) (mise en œuvre V. Mille, LSPM) a permis de parvenir à un retrait efficace de matière de plusieurs micromètres en surface presque sans augmentation de la rugosité. Ce traitement permet de diminuer efficacement la densité de dislocations finalement obtenue lors de la reprise d'épitaxie CVD (Fig. 3.8b), de manière identique au polissage CMP sans qu'il soit possible de déterminer si l'un des deux est meilleur que l'autre (la densité obtenue dépendant fortement du substrat de départ). Néanmoins du fait de l'aspect directionnel de la gravure, **seule la face supérieure du substrat est érodée par le plasma alors que les faces latérales restent intactes**. Puisqu'en l'absence du traitement de ces faces, la croissance de films conduit généralement à la création de fortes contraintes, il reste indispensable d'avoir recours au plasma H_2/O_2 . Une combinaison des 2 traitements apparaît comme un bon compromis. La gravure H_2/O_2 peut ainsi être réalisée en premier pour traiter l'ensemble des faces. Une étape de polissage *scaife* intermédiaire permet de retirer la rugosité créée avant d'appliquer le traitement ICP (Figure 3.8c).

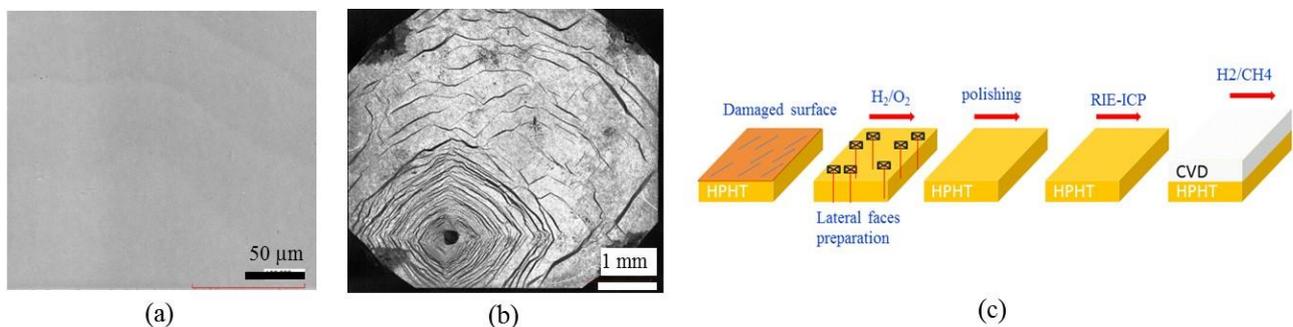


Fig. 3.8. Préparation de la surface d'un substrat HPHT par plasma ICP. (a) Image du substrat HPHT avec traitement ICP puis gravure de révélation. On constate la quasi-absence de figures de gravure ; (b) Image du film CVD synthétisé sur substrat traité ICP après gravure de révélation (à comparer avec la figure 3.6c) ; (c) Illustration de l'utilisation complémentaire de la gravure H_2/O_2 et du traitement ICP.

3.6. Stratégie de masquage/blocage des dislocations

Agir sur l'état de surface du substrat de départ constitue un moyen important pour éliminer une partie des dislocations formées lors de la croissance. La densité finale de dislocations dans la couche CVD reste toutefois fortement tributaire de la qualité du substrat de départ. Face à la très faible disponibilité de substrats HPHT exempts de défauts et à leur coût prohibitif, il serait judicieux de développer des techniques permettant, **à partir d'un substrat de qualité moyenne d'obtenir des couches CVD présentant une plus faible densité de dislocations**. Dans ce but, des stratégies de masquage et blocage des dislocations traversantes au moyen de nanoparticules métalliques ont été développées dans le cadre de la thèse de M. Naamoun et ont fait l'objet du dépôt d'un brevet CNRS [Doppelt2012].

Cette approche s'inspire des techniques utilisées pour les nitrures III-V (GaN et AlN) pour lesquels le principal frein à la réalisation de dispositifs opto-électroniques (LED, laser VECSEL) ou électroniques (transistor HEMT de puissance) vient des densités de dislocations très élevées de l'ordre de 10^9 cm^{-2} . En effet, ce système de matériaux est réalisé par hétéroépitaxie sur saphir, Si ou SiC avec de fortes différences de paramètres de maille. Dans les nombreuses publications et brevets existant sur le sujet, la réduction des dislocations dans le GaN exploite une idée centrale : **parvenir à faire croître de larges îlots avant de les faire coalescer** [Benett2010, Kappers2007]. Ceci est généralement obtenu par une ou plusieurs étapes de masquage et/ou de gravure (one-step ou two-step Epitaxial Lateral OverGrowth) [Gibart2004]. La croissance des îlots peut ainsi s'effectuer de manière latérale au-dessus de masques de SiO_2 ou SiN , ou dans les tranchées. Dans certains cas un espace d'air (voids) [Frajtag2011, Svensk2013] sur lequel les dislocations peuvent se terminer est créé ; on parle alors de « pendéo-épitaxie ». Ainsi deux moyens d'action existent : (1) d'une **part la présence du masque assure le blocage des dislocations** qui ne peuvent plus se propager dans la couche, (2) d'autre part la croissance latérale permet **une propagation des dislocations avec un angle de 90° par rapport à la normale** de l'échantillon, et elles peuvent alors éventuellement s'annihiler sur le front de coalescence [Beaumont2008].

Dans le cas du diamant homoépitaxié, les densités de dislocations sont inférieures de plusieurs ordres de grandeur à celles du GaN hétéroépitaxié. Pour cette raison le bénéfice d'un masquage aléatoire d'une partie de la surface n'est pas forcément évident. Nous avons proposé d'effectuer **un masquage sélectif des défauts du substrat par des nanoparticules de platine avant croissance**. Le choix du platine se justifie par la faible solubilité du carbone dans ce métal ce qui permet sa compatibilité avec le procédé de croissance diamant. Le dépôt d'un film de platine de quelques nm d'épaisseur est possible au laboratoire par MOCVD grâce à un précurseur disponible dans l'équipe [Doppelt2010]. Cette technique permet le dépôt de films de très bonne qualité et pureté à basse température (300°C), avec l'avantage supplémentaire de présenter une meilleure accroche sur les défauts cristallins. La formation du réseau de nanoparticules est assurée par le démouillage du film grâce à un recuit thermique sous plasma d'hydrogène qui peut être effectué *in situ* avant la croissance [Mehedi2012, Janssen2011]. Afin de s'assurer que les défauts sont préférentiellement masqués par les particules, le substrat a subi avant dépôt de platine et croissance épitaxiale, un traitement de gravure visant à faire apparaître des figures de gravure (trous pyramidaux). Le procédé complet mis au point est ainsi représenté schématiquement sur la Fig. 3.8a.

L'optimisation des conditions de dépôt de Pt et de recuit ont permis de parvenir à **une bonne concordance entre les « etch-pits » et les nanoparticules de platine** comme le montre la figure 3.8a. Les particules tendent à se localiser préférentiellement dans les trous de gravure soit pour minimiser leur énergie de surface [Basu2009], soit parce que l'accroche du film sur les défauts cristallins est plus grande. **La reprise d'épitaxie par PACVD qui suit permet de conserver une bonne qualité cristalline**, la présence de nanoparticules enterrées ne semblant pas avoir d'effet néfaste sur la croissance (Fig. 3.8b), ce qui en soit constitue un résultat intéressant [Naamoun2015]. Une équipe japonaise du NIMS et une équipe allemande ont également rapporté la réalisation de réseaux de Pt ou d'Ir recouverts de diamant monocristallin [Mitani2006, Bauer2007] bien que ces études ne concernaient pas l'interaction des dislocations avec les particules.

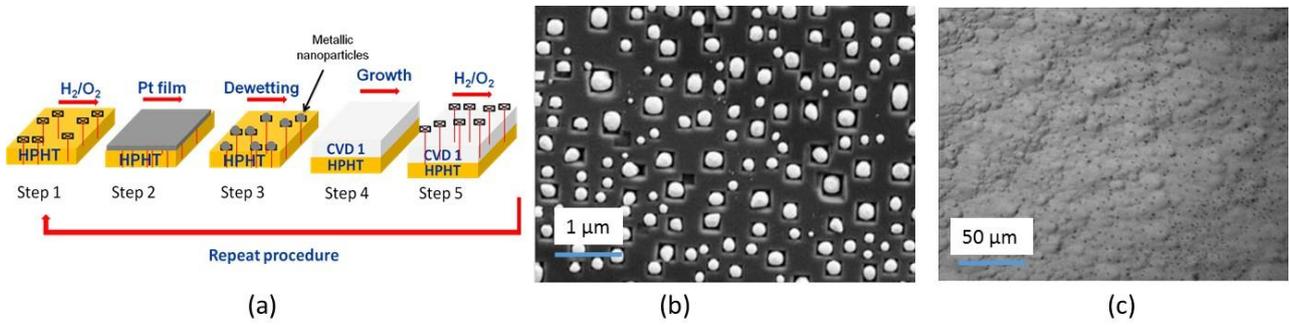


Fig. 3.8. Procédé de masquage sélectif des défauts. (a) Représentation schématique des différentes étapes du procédé (b) Image MEB montrant la concordance entre les figures de gravure et les nanoparticules de Pt (Step 3). (c) après croissance CVD (step 4), le film présente une bonne morphologie bien que les particules de Pt enterrées soient visibles (points noirs).

Des analyses TEM et CL ont été effectuées pour vérifier si un blocage des dislocations a eu lieu. Dans certains cas il a été observé que les particules s'éloignent du front de croissance initial (« surnagent ») et que certaines dislocations semblent traverser ce front de croissance sans perturbation (Fig. 3.9e). Toutefois la présence des nanoparticules n'a pas eu pour effet de multiplier le nombre de dislocations comme on pourrait s'y attendre dans le cas d'une inclusion positionnée de manière quelconque sur la surface. Afin de valider la pertinence de la technique, celle-ci a été menée de manière successive sur plusieurs couches CVD (Fig. 3.9a) et la densité de « etch-pits » a été mesurée après chaque étape, pour 5 échantillons différents de manière à réduire l'effet de dispersion statistique dû aux différences d'un substrat à l'autre. Contrairement à un échantillon témoin qui a subi la même procédure mais sans étape de masquage (Fig 3.9b), et pour lequel les dislocations se multiplient à chaque interface (Fig. 3.9d), **la densité se réduit à chaque étape jusqu'à des valeurs de l'ordre de 10^5 cm^{-2}** (Fig. 3.9e). Ainsi même si toutes les dislocations ne sont probablement pas bloquées par le masque, le traitement semble globalement avoir eu un effet bénéfique.

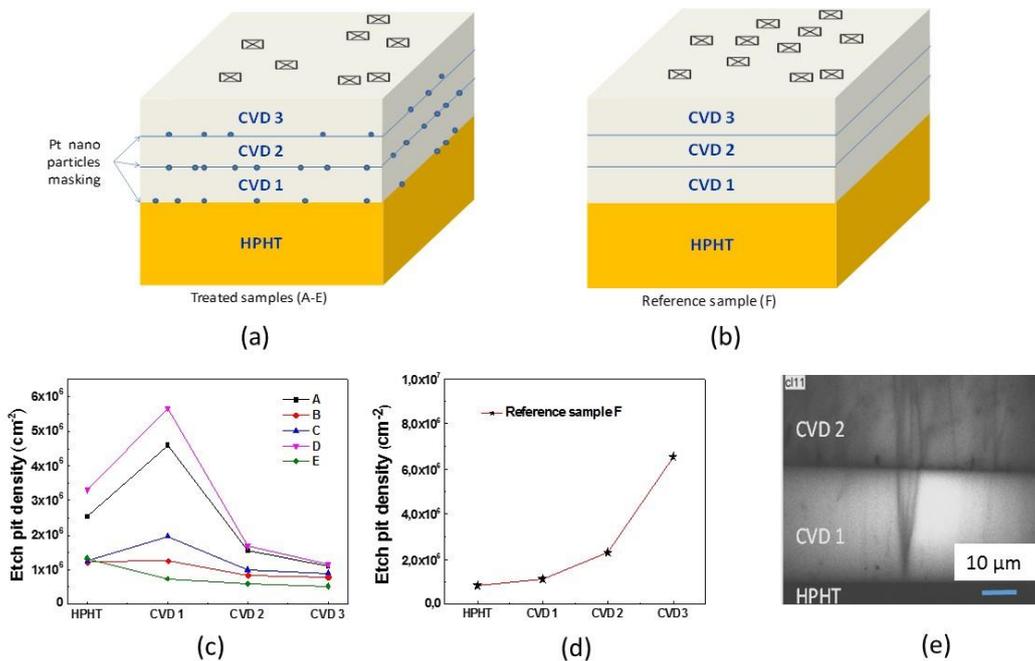


Fig. 3.9. Effet de la technique de masquage par les nanoparticules de Pt sur la densité de figures de gravure. (a) et (b) représentation schématique de la procédure consistant à répéter 3 fois successivement l'étape de masquage (échantillon traité et échantillon témoin) (c) densité de figures de gravure mesurée après chaque étape de traitement pour 5 échantillons différents traités, et pour un échantillon témoin non traité (d). (e) Imagerie de CL-UV permettant de visualiser les dislocations et montrant que certaines dislocations traversent l'interface sans être stoppées.

Bien que les tendances extraites de la mesure de densité de figures de gravure soient plutôt prometteuses, **les valeurs obtenues sont très en deçà de ce qu'on aurait pu espérer**. L'amélioration n'atteint en effet au mieux qu'un facteur 5. Si l'effet de blocage des dislocations semble exister, il ne concerne peut-être qu'un certain type de dislocations puisque certaines d'entre elles ne semblent pas du tout affectées par la présence des particules. Une optimisation supplémentaire, soit de la nature du masque (Ir plutôt que Pt par exemple) soit de la taille des particules et des figures de gravure devra être entreprise. En raison de la lourdeur technique de cette stratégie, d'autres solutions ont été étudiées.

3.7. Déflexion des dislocations par croissance sur des surfaces inclinées

Dès 2006, un papier d'une équipe allemande a rapporté la propagation de dislocations inclinées lorsque la croissance CVD est effectuée sur des substrats fortement désorientés de 2 à 8° [Bauer2006]. Des chercheurs de la *DTC (Diamond Trading Company)* ont ensuite montré, dans deux papiers successifs [Martineau2009, Davies2011], que **les dislocations dans le diamant CVD pouvaient changer brutalement de direction**. Dans le cas d'une croissance en présence d'azote qui donne lieu à la formation de macro-marches, les dislocations qui rencontrent la face inclinée des contre-marches tendent ainsi à s'orienter selon une direction $\langle 110 \rangle$ avant de revenir selon $\langle 100 \rangle$ lorsqu'elles rencontrent à nouveau un front de croissance horizontal. Ce type de croissance donne alors lieu à une succession de segments de dislocations droits et inclinés (Fig. 3.10a). Ce comportement s'explique par le fait que la dislocation minimise son énergie en réduisant sa longueur par rapport au déplacement du front de croissance [Klapper2010]. Connaissant l'énergie par unité de longueur de chaque type de dislocation, il est ainsi possible de prédire l'angle minimum à partir duquel un changement de direction devient favorable. Par exemple pour une inclinaison de la surface de plus de 10°, une dislocation coin (direction $\langle 100 \rangle$) peut se transformer en dislocation mixte 60° de plus faible énergie (direction $\langle 110 \rangle$) et donc inclinée de 45° par rapport à celle qui lui a donné naissance.

Une méthode a été proposée pour effectuer la croissance sur un substrat orienté (100) et obtenu par une découpe verticale d'un substrat CVD épais permettant ainsi **une rotation de 90° de la direction de croissance** (Fig. 3.10b) [Gaukroger2008]. Bien que prometteuse cette méthode n'a pas réellement permis de réduire l'apparition des dislocations ni de changer leur direction de propagation **puisqu'elles tendent à se propager à nouveau perpendiculairement à la surface**. Ainsi la ligne de direction passe de $\langle 100 \rangle$ à $\langle 010 \rangle$ en conservant le même vecteur de Burgers. Un degré supplémentaire dans l'ingénierie des dislocations dans le matériau a été franchi dans un brevet déposé en 2014 par *Element6* [Dhillon2014]. Dans ce cas la croissance a été effectuée à nouveau sur une lame découpée verticalement à partir d'un substrat CVD épais mais cette fois-ci en diagonale **permettant d'accéder à une orientation (110)**. Lorsque la préparation de surface est effectuée de manière rigoureuse, et que les vitesses de croissance selon cette direction sont dites « lentes », **un réseau de dislocations interpénétrées se propageant à 45° de la surface (110) est obtenu**. Ce résultat est illustré sur la figure 3.10c. Un tel réseau de dislocations inclinées peut permettre de modifier les propriétés optiques ou mécaniques du matériau. Ces quelques études montrent qu'en jouant sur l'orientation cristalline du front de croissance, il est possible d'avoir un certain degré de contrôle sur la nature et la direction des dislocations et permettre ainsi d'influencer les propriétés d'usage finales du matériau.

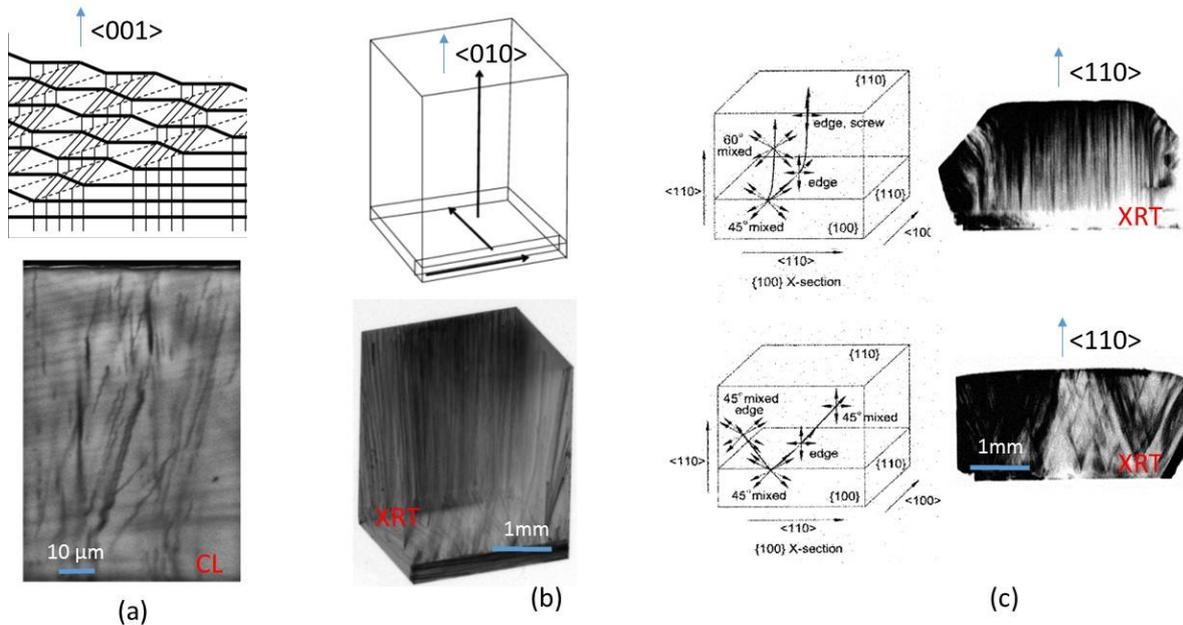


Fig. 3.10. Exemples d'ingénierie de dislocations dans le diamant CVD. (a) Représentation schématique et image de CL-UV montrant que la présence de macro-marches en surface conduit à la formation de segments de dislocations alternativement selon $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ (Données extraites de [Martineau2009]) ; (b) Représentation schématique et image en topographie X illustrant la présence de dislocations verticales pour une croissance effectuée sur une lame CVD découpée verticalement selon $\langle 010 \rangle$ (Extrait de [Gaukroger2008]) ; (c) Représentation schématique et image en topographie X montrant la croissance sur une lame découpée verticalement selon $\langle 110 \rangle$. Dans des conditions défavorables, un réseau de dislocations verticales (ligne $\langle 110 \rangle$) est obtenue (en haut) alors que dans des conditions favorables, un réseau de dislocations inclinées à 45° est obtenu (ligne selon $\langle 100 \rangle$, en bas) (adapté de [Dhillon2014]).

Au LSPM, plutôt que de partir des substrats cubiques habituellement utilisés, nous avons proposé de les faire polir en forme de pyramide avec des facettes désorientées de 20, 30 voire 40° selon les directions $\langle 100 \rangle$ (vers les arêtes du cristal) ou $\langle 110 \rangle$ (vers les coins du cristal) [Tallaire2012] (Fig. 3.11a). Il est attendu que la présence de ces secteurs de croissance inclinés permette de défléchir la ligne de direction des dislocations vers les faces latérales du cristal et de réduire ainsi leur apparition en surface sur la base des principes énoncés précédemment.

Quelle que soit la direction et l'angle de désorientation, les croissances CVD réalisées montrent une disparition progressive de la forme pyramidale du fait de la vitesse de croissance accélérée sur les faces inclinées comme l'illustre la Fig. 3.11b pour une épaisseur de $300 \mu\text{m}$. Pour une désorientation selon $\langle 100 \rangle$, la disparition des faces initiales (en rouge sur la Fig. 3.11c) se fait par l'apparition de nouvelles facettes (en bleu) orientées selon les arêtes du cristal et qui ont une croissance plus lente. Pour une désorientation selon $\langle 110 \rangle$, aucune nouvelle facette ne se forme. Dans les 2 cas, lorsque l'élargissement progressif du carré central au sommet de la pyramide (en blanc) atteint les extrémités du cristal, **la forme pyramidale a totalement disparu**. Il est possible de prédire par calcul connaissant les vitesses de croissance de chacun des plans, **l'épaisseur minimum nécessaire pour atteindre une forme stable** (voir Fig. 3.12). Ainsi dans les conditions de croissance mises en jeu ici, cette épaisseur est d'autant plus grande que la désorientation est élevée. Elle peut atteindre $2,2 \text{ mm}$ pour une désorientation de 40° selon $\langle 110 \rangle$. Un des avantages principaux de cette approche vient ainsi de **la stabilisation de la face (100) supérieure pour de fortes épaisseurs**. En effet, tant que la forme pyramidale subsiste, la formation de cristallites et de macles, notamment au niveau des arêtes et coins de l'échantillon est inhibée et ne vient pas empiéter sur la face supérieure. La Fig 3.13 présente ainsi un film de diamant de $1,7 \text{ mm}$ d'épaisseur pour lequel presque aucun défaut de croissance n'a été observé, permettant ainsi l'obtention d'une plaque CVD autosupportée d'excellente qualité cristalline. L'image de PL montre l'absence d'incorporation d'azote ou de stress résiduel important.

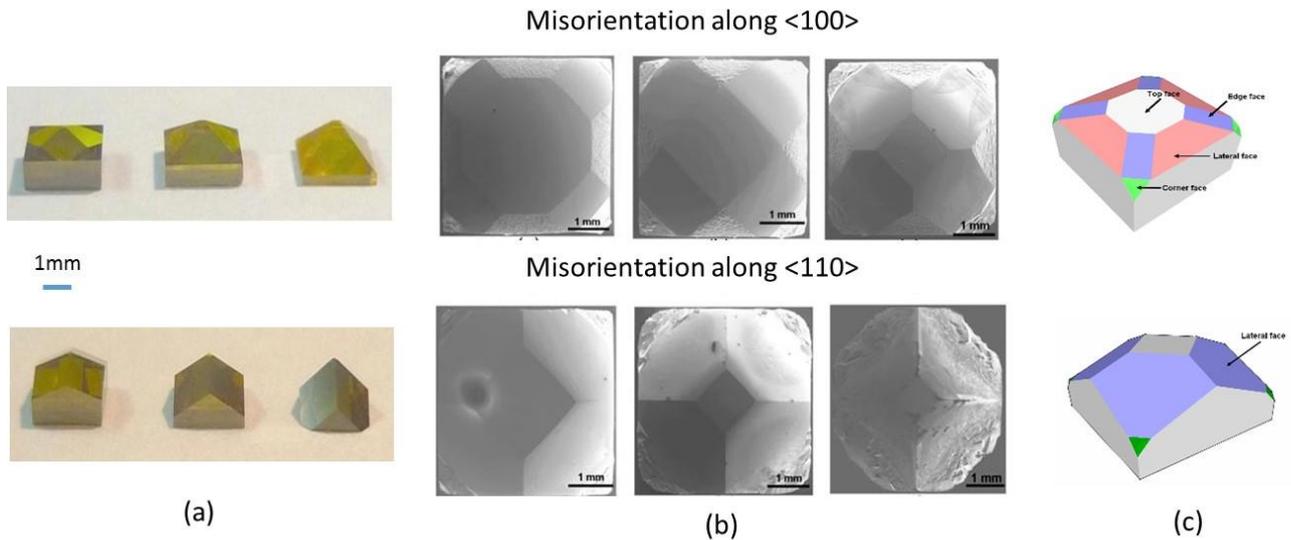


Fig. 3.11. Croissance de diamant sur substrats pyramidaux. (a) Image de substrats HPHT pyramidaux polis avec différents angles et directions de désorientation ; (b) Image MEB de ces mêmes substrats après croissance de 300 μm de diamant CVD ; (c) Représentation schématique de l'évolution de la forme des substrats désorientés selon $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ au cours de la croissance CVD.

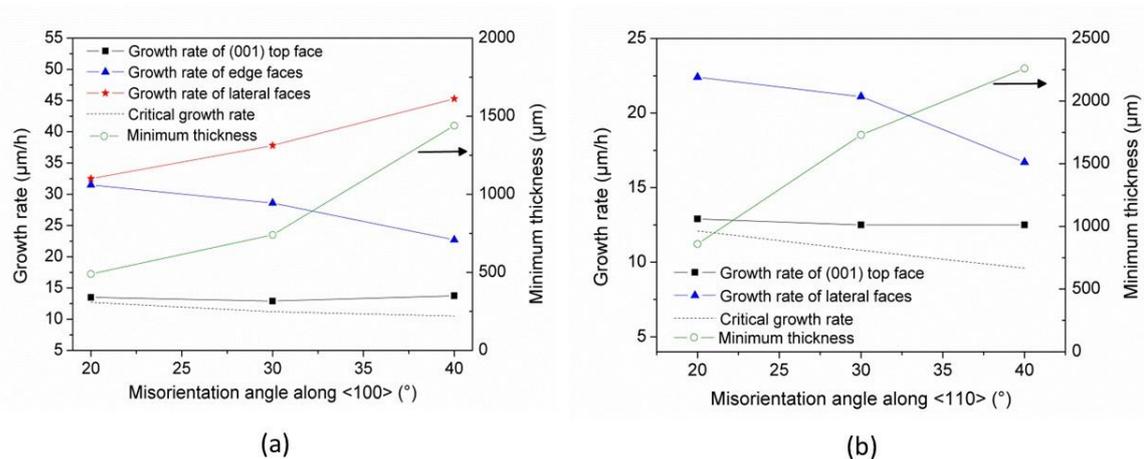


Fig. 3.12. Evolution des vitesses de croissance des différents plans cristallins d'un cristal de forme pyramidale en fonction de l'angle pour des désorientations selon (a) $\langle 100 \rangle$ ou (b) $\langle 110 \rangle$. La vitesse de croissance critique des faces latérales et l'épaisseur minimale nécessaire à la disparition complète de la forme pyramidale sont également indiquées.

L'utilisation de substrats pyramidaux pour la croissance présente donc un intérêt majeur pour obtenir des cristaux de diamant CVD très épais mais elle permet également **d'agir sur la direction de propagation des dislocations**. Les images de PL ou de topographie X (Fig. 3.14a) montrent très clairement que les dislocations sont inclinées de 45° (donc selon une direction $\langle 110 \rangle$) même pour des pyramides d'angle de 20° , ce qui devrait théoriquement permettre de les dévier vers les faces latérales du cristal. Toutefois une observation plus minutieuse montre également que **cet effet de déviation est annulé dès lors que la dislocation rencontre la frontière entre les 2 fronts de croissance verticaux et latéraux** (« growth boundary », GB). Ce point d'inflexion est indiqué par une flèche bleue sur l'image de CL de la Fig. 3.14b. Ainsi pour des angles du GB $\theta < 45^\circ$ (par exemple 10°), les dislocations vont nécessairement l'intercepter et se propager verticalement (Fig. 3.14c). Pour $\theta > 45^\circ$, une zone quasi-exempte de dislocations symbolisée par le carré en pointillé sur la Fig. 3.14d peut théoriquement être obtenue. Néanmoins, plus l'angle du GB est élevé, plus l'épaisseur de matériau déposée devra être importante pour permettre l'élargissement de la face (100) supérieure (c'est à dire la disparition de la forme pyramidale). Pour un

angle de 45° , cette épaisseur est d'environ 2 mm pour parvenir à une plaque de 3 mm de largeur, ce qui représente des durées de croissance très longues. Il est donc préférable d'avoir des angles supérieurs à 45° mais le plus proche possible de cette valeur.

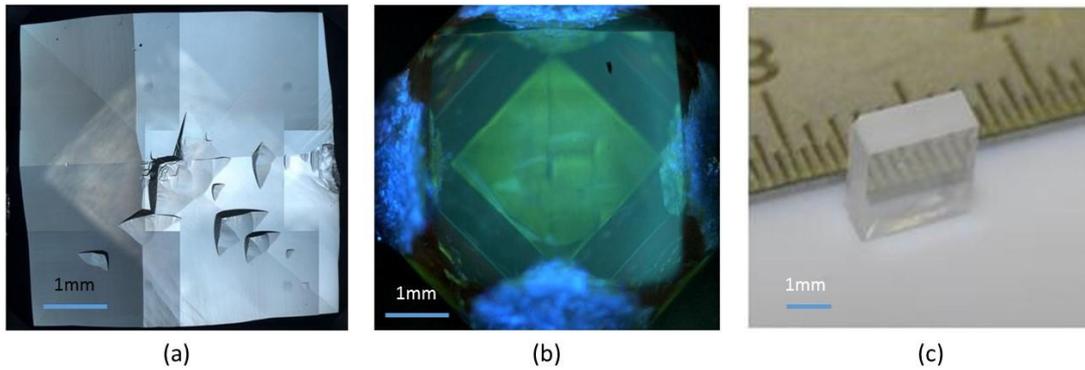


Fig. 3.13. Obtention d'un cristal de diamant CVD très épais (1,7 mm) par croissance à partir d'un substrat de forme pyramidale désorienté de 30° selon $\langle 110 \rangle$. (a) Image microscopie optique laser de la surface (b) image PL-UV, (le carré vert central est le substrat HPHT visible en transparence) (c) photographie du cristal CVD autosupporté après retrait du substrat et polissage.

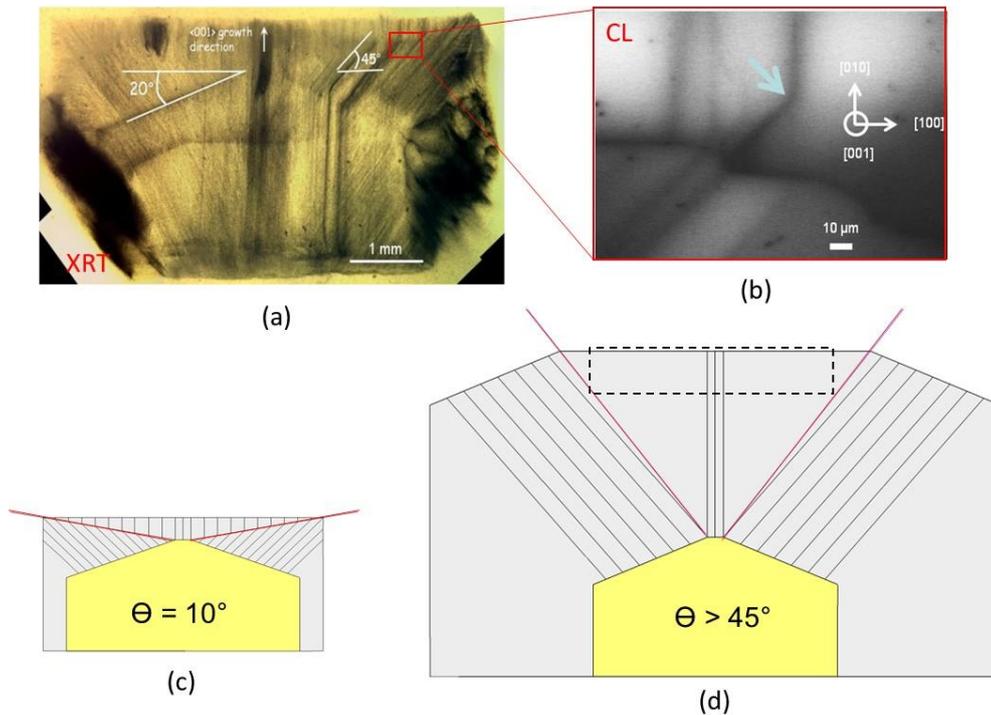


Fig. 3.14. Propagation des dislocations dans les couches CVD sur substrats pyramidaux. (a) Image en topographie X de la section transverse d'un film CVD épais ($750\mu\text{m}$) déposé sur un substrat pyramidal (20° selon $\langle 100 \rangle$) (collaboration M. Kasu Saga University, Japon) ; (b) Image CL acquise à 235 nm montrant les dislocations inclinées issues des faces de la pyramide et un point d'inflexion indiqué par une flèche (collaboration J. Barjon, GEMaC). (c) et (d) Représentation schématique montrant les directions de propagation des dislocations pour 2 valeurs d'angles entre les fronts de croissance. Pour un angle supérieur à 45° , il est en théorie possible d'extraire une lame à très faible densité de dislocations (en pointillés).

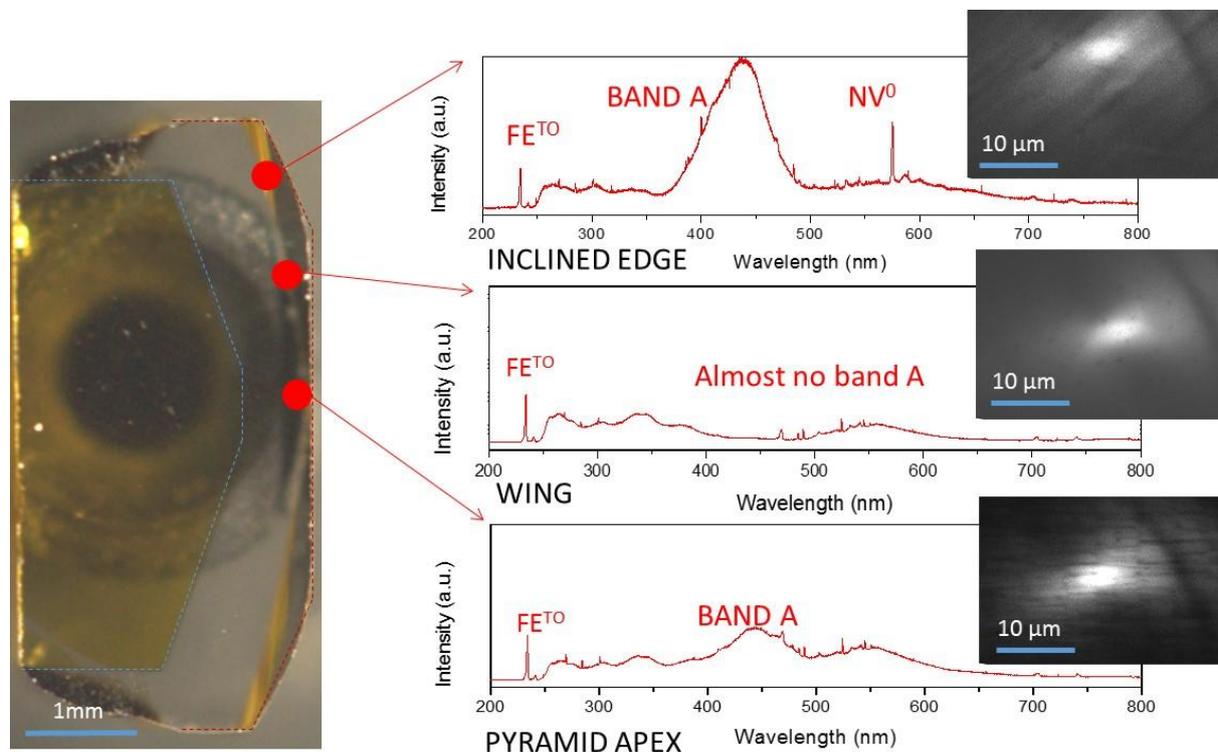


Fig. 3.15. Propagation des dislocations pour une couche CVD sur substrat pyramidal synthétisée dans des conditions optimisées. Un spectre de CL est présenté pour 3 régions différentes de la coupe transverse, ainsi que l'image CL correspondante acquise à 235 nm. Dans la zone élargie (« wing ») la bande A est peu intense et aucune dislocation n'est visible. La zone située au-dessus de la pyramide montre des dislocations droites et la bande A est détectable. Les dislocations inclinées se retrouvent confinées dans le secteur latéral ce qui se traduit par une bande A plus intense.

Dans les conditions de croissance classiques, les angles du GB sont de l'ordre de 18° ce qui ne permet pas d'envisager une déviation définitive des dislocations dans le matériau. Toutefois des études récentes, menées notamment dans le cadre de la thèse de A. Boussadi ont montré **qu'en variant les conditions de croissance, il était possible d'influer assez fortement sur cet angle** [Boussadi2016]. En particulier, dans un réacteur *bell-jar*, pour des puissances de 2400 W et une pression de 140 mbar, un angle du GB de 38° a été obtenu (Fig. 3.15). L'analyse CL menée sur une coupe transverse de cet échantillon montre le confinement des dislocations dans le secteur latéral, le secteur élargi se trouvant ainsi quasi-exempt de dislocations. Les vitesses de croissance très faibles dans ce réacteur ($2 \mu\text{m/h}$) n'ont pas encore permis la synthèse d'une lame épaisse auto-supportée. Ces efforts devront être poursuivis en tâchant d'améliorer les vitesses de dépôt tout en conservant des angles du GB élevés ce qui n'est pas simple.

Une autre piste qui a commencé à être exploitée, consiste à **micro-structurer la surface**. Ainsi la reprise de croissance sur un réseau de pointes inclinées, voire de piliers est susceptible d'avoir un effet sur la propagation des dislocations dans le matériau en analogie avec les résultats obtenus pour les nitrures. La réalisation technique reste toutefois complexe car elle repose sur les techniques de micro-structuration en salle blanche. Par ailleurs il reste à confirmer que le bénéfice obtenu est suffisant en regard des défauts qui peuvent être introduits par la structuration de la surface à cette échelle.

3.8. Stratégie de croissance latérale

Afin d'améliorer encore l'efficacité des techniques de déviation des dislocations précédemment décrites, nous avons envisagé de **promouvoir la croissance latérale du film par rapport au germe**, en analogie avec les

techniques dites ELO (Epitaxial Lateral Overgrowth) pour les autres matériaux semi-conducteurs. Dans le cas de la croissance CVD du diamant, il a été constaté que les secteurs latéraux élargis par rapport au substrat contiennent une densité de dislocations beaucoup plus réduite [DeSio2013]. Les dislocations étant en effet issues de la surface du substrat HPHT et se propageant selon la direction $\langle 100 \rangle$, elles sont principalement confinées dans le secteur de croissance immédiatement au-dessus du germe. La figure 3.16a présente un film CVD ayant subi un traitement de gravure pour révélation pour lequel l’empreinte carré du substrat est bien visible. La densité de dislocations dans ce film était toutefois particulièrement plus élevée que la normale, lui conférant une coloration brune [Willems2014].

Nous avons proposé l’utilisation de substrats « ajourés » par découpe laser de manière à ne partir que d’un anneau carré de cristal HPHT et de réduire ainsi au maximum la surface initiale du substrat sans compromettre la taille finale de l’échantillon [Tallaire2015b, Tallaire2017]. Les dimensions du trou ainsi découpé sont de $1,5 \times 1,5$ ou de 2×2 mm² (Fig. 3.16b) dans un substrat classique de dimensions 3×3 mm². Cette stratégie a pour but de promouvoir la croissance latérale au-dessus du trou. Nous avons constaté que bien souvent la coalescence des fronts de croissance issus de chaque extrémité de l’anneau du substrat s’accompagne de la formation de larges macles ou de cristallites. En ajustant les conditions de croissance, **des films lisses, dénués de défauts 3D et pour lesquels le trou carré central a entièrement disparu ont toutefois été obtenus** (Fig. 3.16c et d). On note que ces cristaux présentent une légère forme de « dôme » en raison de l’accélération de la croissance au centre du cristal car c’est à partir de cet endroit que partent les marches atomiques et macro-marches. Pour des substrats cubiques classiques, on obtient au contraire plutôt une forme de « cuvette » liée à la génération de marches depuis les arêtes extérieures du cristal.

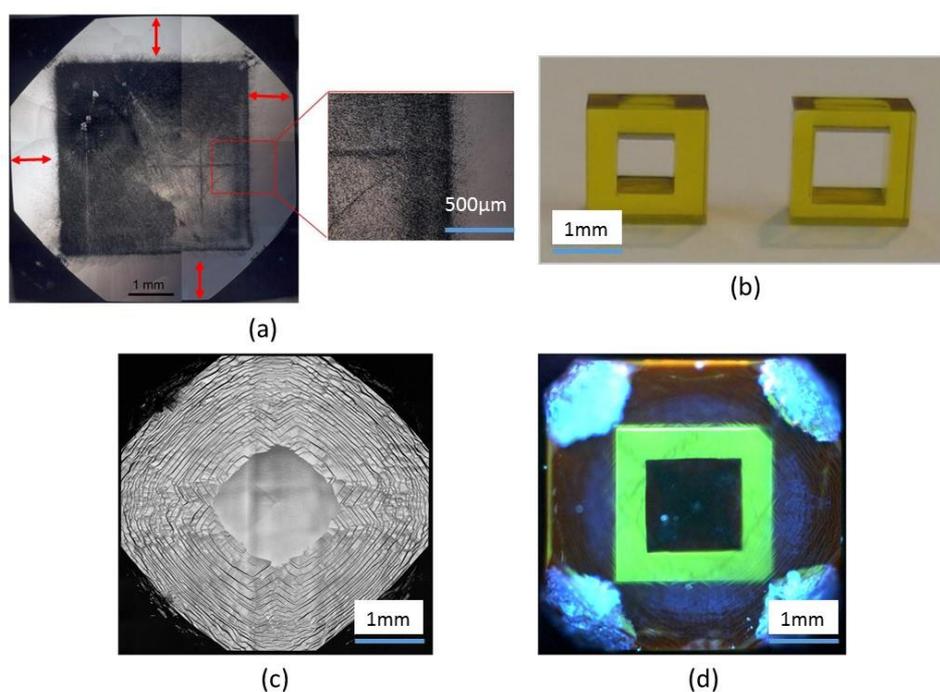


Fig. 3.16. Croissance latérale de diamant CVD. (a) La densité de figures de gravure sur la zone élargie (mise en évidence par des flèches) est réduite par rapport à celle située directement au-dessus du substrat HPHT. (b) Substrats HPHT dans lesquels un trou carré de dimensions $1,5 \times 1,5$ ou 2×2 mm² a été découpé au laser. (c) Image au microscope laser et (d) en PL-UV d’un film CVD d’environ 1 mm d’épaisseur déposé sur un substrat HPHT ajouré d’un trou de 2×2 mm².

Pour évaluer l’effet de cette stratégie de croissance, un traitement de révélation par gravure a été effectué sur l’échantillon après croissance CVD (Fig. 3.17a). Comme attendu, la densité de figures de gravure est beaucoup plus grande au-dessus du substrat (Fig. 3.17b) avec des valeurs classiques de l’ordre de 8×10^5 cm⁻² que dans la zone centrale où la croissance latérale a eu lieu (Fig. 3.17c) avec une densité de seulement quelques 10^3 cm⁻². Ceci

constitue à l'heure actuelle la plus faible valeur que nous ayons obtenu en partant de substrats HPHT de qualité standard, indiquant que cette stratégie a été la plus efficace. Un des inconvénients néanmoins vient du fait que des épaisseurs importantes de matériau doivent être synthétisées pour obtenir une plaque autosupportée. En effet seule la partie supérieure après coalescence des fronts de croissance latéraux peut être exploitée. Cela correspond à une perte d'environ 500-600 μm de matériau (environ 48 h de croissance) pour un trou de 2 mm (Fig. 3.18a).

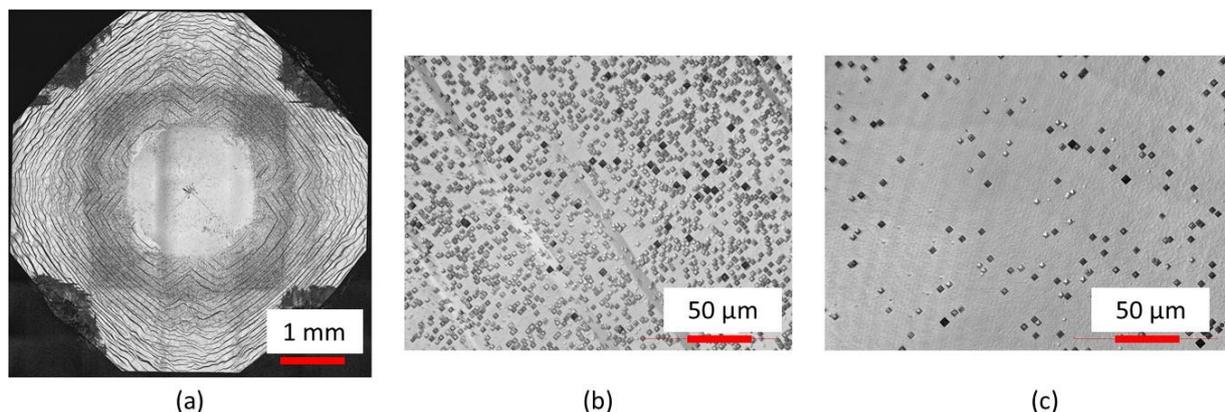


Fig. 3.17. Impact de la croissance latérale sur la densité de dislocations. Images au microscope optique laser de la surface de la couche CVD après croissance sur substrat ajouré et traitement de gravure pour révélation des dislocations. (a) vue d'ensemble, (b) région au-dessus du substrat, (c) région centrale où la croissance latérale a eu lieu.

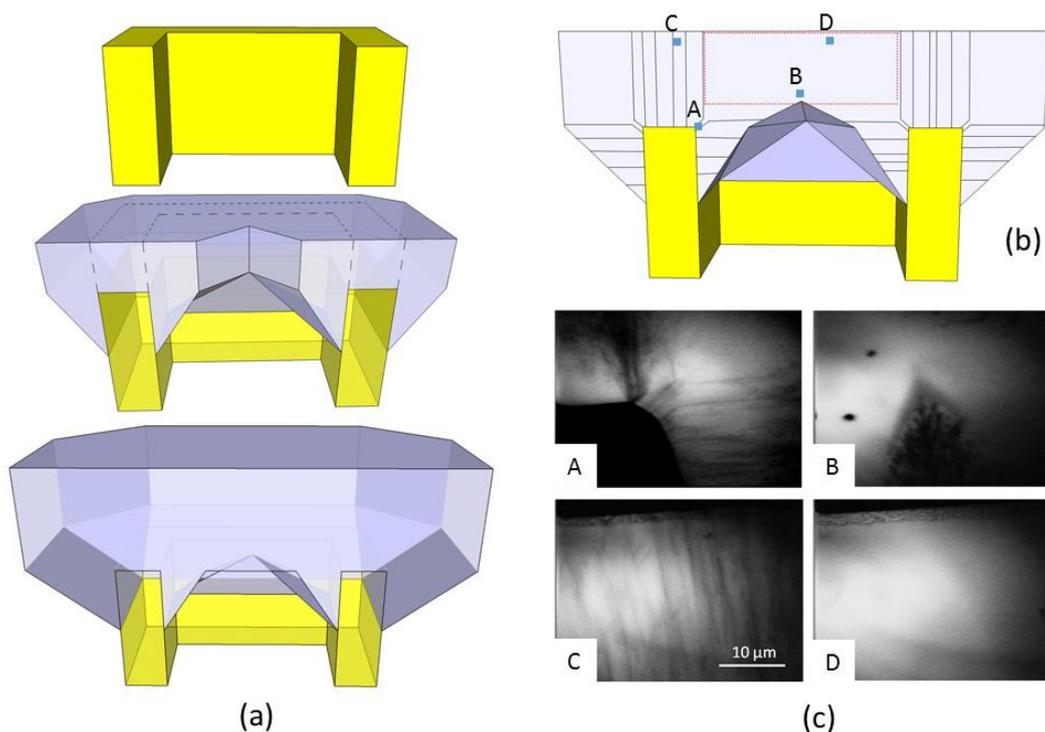


Fig. 3.18. Impact de la croissance latérale sur la direction de propagation des dislocations. (a) représentation schématique en coupe de l'évolution de la forme de l'échantillon au cours de la croissance. (b) illustration du chemin de propagation des dislocations. La ligne en pointillé montre l'endroit où devrait être effectuée la découpe pour obtenir une plaque CVD autosupportée. (c) Images CL obtenues à 234 nm dans 4 régions différentes A, B, C et D identifiées sur la représentation précédente.

Afin de visualiser l'effet de la croissance latérale sur la propagation des dislocations, un des échantillons a été préparé en coupe transverse afin d'accéder à la zone élargie et observé en CL au LSPM. Une illustration

schématique est proposée sur la Fig. 3.18b où la position des images A-D acquises à la longueur d'onde de la recombinaison des excitons libres (FE^{T0}) à 234 nm est identifiée. On constate que les dislocations se propagent essentiellement verticalement et horizontalement à partir du substrat (Fig. 3.18c, image A) alors que la zone élargie est relativement exempte de dislocations. A l'endroit où les fronts de croissance coalescent (Fig. 3.18c, image B) on constate néanmoins la présence d'une zone fortement perturbée qui s'étend sur une cinquantaine de micromètres. En proximité de la surface, la différence en termes de densité de dislocations est très nette puisque l'image C montre la présence de nombreuses lignes noires qui ne sont pas visibles sur l'image D. Ces analyses montrent sans ambiguïté l'effet bénéfique de la croissance latérale sur la propagation des dislocations dans le diamant CVD permettant ainsi de valider cette stratégie. Un brevet a été déposé en Juillet 2015 [Tallaire2015b].

3.9. Conclusions et perspectives

Les différentes stratégies de croissance mises en œuvre au LSPM afin de réduire la quantité de dislocations dans les monocristaux CVD sont basées sur 2 approches complémentaires.

- (i) Si l'on dispose d'un substrat germe de relativement bonne qualité, l'état de surface de ce cristal jouera un rôle essentiel dans la densité finale de défauts présents dans la couche CVD. Il est donc indispensable de **limiter au maximum l'endommagement lié au polissage ou la présence de contaminants en surface générant des dislocations « secondaires »**. Une nette amélioration a été obtenue en optimisant la gravure par plasma H_2/O_2 sur des substrats désorientés, en utilisant un polissage mécano-chimique ou encore une gravure douce par plasma ICP. L'efficacité maximale est obtenue lorsque ces techniques sont utilisées en association bien que cela rallonge considérablement la durée de préparation et donc le coût associé à la fabrication du cristal. Nous avons obtenu sur des substrats standards, des couches épaisses présentant des densités de figures de gravure de l'ordre de quelques 10^5 cm^{-2} ce qui est équivalent, même si c'est légèrement supérieur à ce qui est couramment mesuré pour les substrats eux-mêmes montrant ainsi que **la formation de dislocations « secondaires » peut être fortement limitée**.
- (ii) En parallèle il est judicieux de mettre en œuvre des stratégies permettant de **réduire la densité de dislocations « primaires » qui se propagent directement depuis le substrat dans la couche CVD**. L'utilisation de masques de nanoparticules de platine sélectivement déposés sur les défauts du substrat a fait l'objet d'une étude poussée au LSPM. Même si certains éléments montrent une stabilisation voire une légère réduction de la densité de dislocations par ce type de traitement, la complexité de sa mise en œuvre et le bénéfice limité nous ont amené à nous tourner vers d'autres stratégies. Ainsi la croissance à partir de substrats pyramidaux a permis de mettre en évidence la possibilité de fortement dévier les dislocations par un angle de 45° vers les faces latérales du cristal. Toutefois dans les conditions de croissance utilisées, celles-ci ré-émergent rapidement vers la surface dès qu'elles rencontrent le front de croissance vertical. Des efforts sont en cours pour tenter de conserver le plus longtemps possible le bénéfice de ces facettes inclinées. **La stratégie la plus efficace a consisté à promouvoir la croissance latérale** en utilisant des substrats HPHT au centre desquels un trou de plusieurs mm a été découpé. De cette manière la densité finale de dislocations dans la partie du cristal située au-dessus du trou est réduite à quelques 10^3 cm^{-2} , ce qui représente une amélioration d'au moins un ordre de grandeur.

Dans un futur proche il serait intéressant de mettre en œuvre de manière complémentaire les 2 approches décrites précédemment en vue de limiter la formation de dislocations primaires et secondaires. Cela permettrait d'estimer jusqu'à quel point la densité de dislocations peut être réduite en partant d'un substrat standard. De même la compréhension précise de l'effet de ces dislocations sur les propriétés d'usage des monocristaux reste à améliorer.

D'autre part, des essais de croissance devront également être entrepris au moyen de substrats HPHT *Ila* de qualité exceptionnelle (quasi exempts de défauts) qui ne sont que très peu disponibles. Des contacts ont d'ores et déjà été établis avec la société russe New Diamond Technology (NDT) qui s'est illustrée dans la production massive de cristaux d'excellente qualité. Les premiers essais de croissance CDV sur ces substrats sont très encourageants. Il semble évident toutefois que le substrat ne peut pas simplement être sacrifié à l'issue de la croissance et que, pour être réellement intéressante, cette approche devra s'appuyer sur des techniques permettant de recycler le germe. Il pourra s'agir de techniques de lift-off [Locher1997], ou d'une découpe laser optimisée permettant de limiter la perte de matière [Muelhe2014]. Ainsi même si de nombreux progrès ont été acquis dans la compréhension et la maîtrise des dislocations dans le diamant CVD au travers des études menées, des efforts importants sont encore nécessaires pour implémenter une procédure permettant l'obtention reproductible et peu coûteuse de substrats sans défauts étendus.

CHAPITRE 4

Etude des défauts 0D dans le diamant CVD : impuretés et centres luminescents

La diversité des défauts ponctuels et impuretés dans le diamant est extrême ce qui rend leur étude et leur contrôle dans les couches de diamant CVD particulièrement complexe. Il serait donc impossible d'en faire une description exhaustive dans ce mémoire. En fonction de l'application visée, il peut être nécessaire de les exclure complètement ou au contraire de privilégier un type d'impureté en particulier. Ainsi le dopage par des impuretés de bore ou de phosphore vise à contrôler la conductivité électrique du diamant et nécessite donc de limiter toute autre impureté susceptible de les compenser électriquement. L'ajout de certains éléments modifie également les propriétés optiques des cristaux, comme leur couleur ou leur absorption par exemple, ce qui peut parfois être souhaitable. Par ailleurs, un intérêt grandissant existe depuis plusieurs années sur la création de défauts ponctuels dans le diamant qui sont susceptibles d'être manipulables et indexables pour réalisation de technologies d'information quantique.

Après une introduction sur les défauts ponctuels les plus couramment rencontrés dans le diamant CVD et leur impact sur les propriétés des cristaux, les principaux défis posés par leur contrôle seront présentés. Mon implication sur ce sujet a été forte et a débuté dès ma thèse au cours de laquelle j'ai évalué l'ajout de très faibles quantités d'azote pendant la croissance. Je me suis également attaché à limiter la présence d'impuretés résiduelles dans les cristaux intrinsèques épais. Les principaux résultats obtenus dans ce domaine seront évoqués ici. Le contrôle de la pureté isotopique du diamant ($^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$) a été entrepris plus récemment au LSPM, en particulier au travers d'une collaboration avec le GEMaC (J. Barjon). Cette étude a permis d'ouvrir des pistes de recherche intéressantes sur l'étude des propriétés optiques et physiques de ce matériau. Enfin la croissance de couches de diamant CVD dopées par des centres luminescents azotés (dits NV) sera détaillée à la lumière des applications potentielles qui ont vu le jour ces dernières années. Ce travail s'est inscrit dans une collaboration forte avec l'ENS Cachan/LAC (V. Jacques, J.F. Roch, projet ANR ADVICE) et dans le projet Européen [Diadems](#) coordonné par Thalès (T. Debuisschert). Bien que le dopage bore soit un axe de recherche important du laboratoire, la problématique du dopage électrique du diamant par cette impureté ne sera pas décrite ici, du fait de mon implication moindre sur ce sujet.

4.1. Introduction

4.1.1. Effet des impuretés sur les propriétés du diamant

Les défauts ponctuels sont présents dans le diamant sous des formes très diverses. Même en faible quantité, **ils confèrent au cristal des propriétés remarquables** et ont fait l'objet de nombreuses études. En particulier, **les propriétés optiques, mécaniques, thermiques, électroniques ou physiques** dépendent de la nature et de la concentration de ces défauts. La combinaison de différents défauts peut par exemple conduire à une grande variété de couleurs (brun, rose, vert, gris-bleu etc.) [DeWeerdt2001]. Ainsi le bore est connu depuis longtemps pour conduire à une coloration bleu très attractive en gemmologie et l'utilisation de traitements HPHT visant à modifier la nature des défauts ponctuels dans les pierres est largement utilisée pour **améliorer leur couleur** (voir Fig. 1.8). La teneur en azote dans le cristal est aussi capable de modifier notablement les **constantes élastiques** du diamant [Djemia2007] et des films ultra-résistants mécaniquement ont déjà été rapportés [Liang2009]. Le transfert de chaleur se faisant exclusivement par vibration des atomes du réseau cristallin, la diffusion de phonons sur des impuretés est la cause majeure de résistance thermique dans le diamant monocristallin [Hartmann2000] et doit donc être prise en compte pour **son utilisation en tant que drain thermique**. Par ailleurs, la présence d'impuretés en substitution au carbone capables de s'ioniser pour fournir ou capter un électron peut aussi permettre de **moduler favorablement la conductivité électrique** de ce semiconducteur à grand gap (dopage de type *p* avec le bore [Deneuille2003] et type *n* avec le phosphore [Koizumi2013]). A l'inverse certains défauts peuvent être responsables du **piégeage des porteurs** de charge et diminuer la sensibilité ou les performances d'un dispositif électronique. Enfin, certains défauts ponctuels luminescents, comme les centres NV, peuvent être désirables en raison de caractéristiques physiques particulières pouvant être exploitées pour **l'électronique de spin** [Bradac2013]. Pour cette dernière application par ailleurs, une contrainte supplémentaire vient de la nécessité de contrôler précisément la présence de l'isotope ^{13}C du carbone qui est naturellement présent en plus de l'isotope ^{12}C .

Ces quelques exemples illustrent le rôle central que jouent les impuretés et défauts ponctuels dans le diamant. Afin de mieux exploiter le fort potentiel applicatif du matériau, il apparaît essentiel de maîtriser : (i) **la nature des défauts** mis en jeu (type d'impuretés et position dans la maille cristalline), (ii) **leur densité** (faible ou au contraire très forte – jusqu'à 1%), (iii) **leur répartition spatiale** dans le cristal. Ces défis restent difficiles à relever au moyen de la technique de croissance PACVD et doivent souvent s'appuyer sur une optimisation poussée du procédé que nous avons entreprise au laboratoire.

4.1.2. Les défis posés par le contrôle des défauts ponctuels dans le diamant CVD

Certains défauts ponctuels peuvent être non-intentionnellement incorporés. Il est parfois **difficile d'exclure de l'environnement de croissance des impuretés résiduelles** telles que l'azote ou le bore qui sont adsorbés sur les parois. D'autres contaminations peuvent provenir de la gravure des matériaux du réacteur par le plasma (silicium, molybdène). Ces impuretés peuvent venir perturber la création contrôlée d'un défaut particulier.

Il est **relativement difficile d'introduire intentionnellement des impuretés** au cours de la croissance (sous forme gazeuse ou solide) en raison de la grande compacité de la maille cristalline du diamant. La plupart des défauts ponctuels rencontrés dans le diamant CVD mettent donc en jeu des atomes de faible rayon covalent : azote, bore, carbone, hydrogène, lacunes mais plus rarement des atomes de plus grande taille tels que silicium, phosphore, arsenic et métaux de transition.

L'incorporation d'une quantité importante d'un type de défaut peut également parfois saturer, avant même d'atteindre la limite de solubilité de l'élément étranger dans le diamant **en raison de problèmes inhérents au procédé lui-même**. Ainsi l'ajout d'une trop grande quantité d'un précurseur donné peut causer une instabilité du procédé obligeant à limiter son ajout dans le réacteur. C'est le cas du diborane (B_2H_6) qui catalyse fortement la formation de suies dans la décharge plasma [Issaoui2010]. La présence d'une grande quantité de dopants rend également plus probable **la formation d'agglomérats** qui ne possèdent parfois pas les propriétés escomptées. Des

mesures de DLTS ont mis en évidence la présence de pièges profonds liés à la formation de complexes bore-bore ou bore-hydrogène dans des couches fortement dopées par cet élément [Muret2011].

Le contrôle de la conductivité électrique du diamant par l'ajout d'impuretés dopantes p ou n n'est pas évident en raison de la profondeur des dopants. Le dopage p par le bore est relativement aisé et peu compensé [Baron2006, Deneuille2003] mais est encore pénalisé par un certain nombre de limitations lorsqu'il s'agit de doper fortement et sur de grandes épaisseurs [Achard2012, Issaoui2010]. L'énergie d'activation (360 meV) est assez élevée car seul 0,1 % des dopants sont actifs à température ambiante. Le dopage n quant à lui constitue sans aucun doute un des principaux freins à l'utilisation du diamant en électronique avec une énergie d'activation de 600 meV et une incorporation difficile [Koizumi2013]. Des progrès importants ont été obtenus en parallèle à l'amélioration des technologies de croissance et principalement grâce à l'effort conjugué de quelques groupes très actifs dans le monde. Toutefois un certain nombre d'incertitudes subsistent encore quant à la possibilité d'élaborer un composant performant mettant en jeu ce type de dopage. Il pourrait être tentant d'introduire *a posteriori* les impuretés **par implantation**. Malheureusement ce procédé génère souvent **une forte perturbation du réseau cristallin** (lacunes, interstitiels) qui rend l'obtention d'une large quantité d'un type de défaut donné très ardue. **Ces défauts ne peuvent être facilement résorbés** en raison de la nature métastable du diamant, ce qui requiert l'utilisation de recuits haute température (1700-2000°C) et haute pression (quelques GPa) [Ueda2006, Ueda2007]. Ceci restreint fortement l'application du diamant en électronique.

La distribution spatiale en profondeur des défauts ponctuels pour obtenir des interfaces abruptes entre les différentes couches et des épaisseurs bien définies est relativement difficile dans le diamant CVD. La création de couches dites delta-dopées comportant une quantité donnée de défauts et une très faible épaisseur est pourtant souvent désirable que ce soit pour la réalisation de composants électroniques dopés bore [Chicot2012] ou pour la création de centres NV dans un environnement bien défini rendant leur état de spin plus facilement manipulable [Ohno2013]. Ceci est principalement dû aux effets mémoires de certaines espèces et aux temps de résidence relativement longs dans les conditions typiquement utilisées.

La distribution spatiale des impuretés dans le plan de croissance est encore plus difficile même si toutefois quelques exemples existent dans la littérature. L'utilisation de **la gravure ICP-RIE** (approche *top-down*) peut permettre d'isoler spatialement des zones présentant un type de dopant donné. A partir d'un empilement de couches p - n , il est alors possible de réaliser des structures dites « méssa » qui peuvent être contactées. Ces techniques sont aujourd'hui assez bien établies pour la réalisation de composants électroniques en diamant [Makino2009, Nawawi2013, Volpe2009b]. **La croissance localisée ou sélective a aussi été obtenue sur des surfaces structurées** en forme de tranchées (approche *bottom-up*) en utilisant des conditions de croissance permettant de favoriser une direction de croissance cristalline particulière par rapport aux autres [Iwasaki2012, Kato2009]. Il devient ainsi possible de créer en surface des régions présentant des dopages différents (n et p). Les conditions plasma étant relativement agressives, il est difficile **de masquer localement la croissance** et cette option n'est généralement pas retenue.

4.1.3. Les différents types de défauts ponctuels dans le diamant CVD

La diversité des défauts existants étant très grande, il est difficile d'en faire ici une liste exhaustive. Dans « Diamond Optical Properties », A. Zaitsev recense ainsi plusieurs centaines de transitions optiques qui sont généralement associées à un ou plusieurs types de défauts ponctuels [Zaitsev2001]. Les travaux menés à l'Université de Warwick dans l'équipe de M. Newton sont également extrêmement abondants et instructifs sur la nature des défauts rencontrés dans le diamant (CVD, HPHT ou naturel), leur évolution possible en fonction des traitements réalisés (recuits, traitements haute pression) et leur relation avec les transitions optiques observées. On notera également que des transferts de charge sont fréquents entre défauts adjacents ce qui peut compliquer leur observation ou quantification. Sans pouvoir présenter ces contributions dans tous leurs détails, le tableau 4.1. vise à décrire brièvement les défauts les plus fréquemment rencontrés dans le diamant CVD.

Impureté	Nature du défaut	Fréquence et propriétés optiques ou électroniques
Azote	<i>En substitution</i> Ns ⁰ ou Ns ⁺	Extrêmement fréquent dans le diamant CVD Donneur profond (E _a =1.7 eV) Ns ⁰ est détectable en RPE et absorption en FTIR à 1130 et 1344 cm ⁻¹ Ns ⁺ est diamagnétique et contribue principalement à des absorptions en FTIR à 1332 et 950 cm ⁻¹ [Liggins2010]
	<i>Associé à une lacune</i> NV ⁻ et NV ⁰	Représentent moins de 0.5 % de l'azote total [Edmonds2012] mais leur proportion peut être augmentée par irradiation et recuit. Luminescence à 637 et 575 nm NV ⁻ détectable en RPE Propriétés de spin remarquables de NV⁻ Peuvent donner une coloration rose aux cristaux CVD [Wang2010]
	<i>Lacune et hydrogène</i> NVH ⁻ et NVH ⁰	Fréquents dans le diamant CVD NVH ⁻ défaut paramagnétique quantifiable en RPE [Glover2003] NVH ⁰ absorption en FTIR à 3123 cm ⁻¹
	<i>En agrégat</i> NVN ⁻ (H2), NVN ⁰ (H3)	Relativement rare dans le CVD car l'azote n'est normalement pas mobile aux conditions typiques de synthèse Très fréquent dans les diamants HPHT Luminescences à 978 et 503 nm
Hydrogène	<i>Associé à une lacune</i> VH ⁻ et VH ⁰ (centre H1)	Fréquents dans le diamant CVD Détectables en RPE [Mizuochi2004] Diffusion de l'hydrogène possible, pouvant passer d'autres défauts
Lacunes	<i>Isolées</i> V ⁰ (Centre GR1), V ⁻ (centre ND1)	Peu courants dans le CVD sauf si créés à la suite d'une irradiation Luminescences à 741nm et 394nm Diffusion possible des lacunes dès 600°C pour s'associer à d'autres défauts.
	<i>En clusters</i> V-V-V...	Détectable en spectroscopie d'annihilation des positons [Maki2009] Pièges efficaces pour les porteurs et probablement impliqués dans la coloration brune des cristaux [Jones2009] voire orange [Twitchen2010]
Silicium	<i>En substitution</i> Si _s ⁰	Il est probable que ce défaut existe dans le diamant CVD mais il est inactif en RPE et il n'existe pas d'études le concernant.
	<i>Associé à une lacune</i> SiV ⁻ et SiV ⁰	Fréquemment rencontrés dans le diamant CVD en tant qu'impuretés non-intentionnelles. Luminescences à 737 et 946 nm, actifs en RPE
	<i>Associé à plusieurs lacunes</i> SiV ₂ et SiV ₂ :H	Le silicium se comporte comme un piège très efficace pour les lacunes et la formation de ces défauts semble avoir lieu sous forte irradiation. [D'Haenens2012]
Bore	<i>En substitution</i> B _s	Facilement incorporé par dopage intentionnel ou non Dopant de type p efficace (E _a =0,36eV) Concentration mesurable en CL par le rapport d'intensité exciton lié (BE _{TO}) exciton libre (FE _{TO}) [Barjon2011]. Passivation probable par l'hydrogène
Phosphore	<i>En substitution</i> P _s	Incorporation difficile sauf pour croissance sur orientation (111) Dopant de type n peu efficace (E _a =0,6eV) Concentration mesurable en CL [Barjon2007]
Arsenic	<i>En substitution</i> As _s	Suggéré comme étant un dopant de type n [Sque2005] Peut être incorporé en substitution par croissance CVD [Frangieh2008] ou par implantation [Barjon2014] mais peu efficace électriquement.
Nickel	<i>Substitution ou interstitiel</i> Ni _s ou Ni _i	Soluble dans le diamant mais très rare dans le CVD sauf si dopage intentionnel [Wolfer2010] ; commun dans le HPHT

Tab. 4.1. Liste non exhaustive des défauts les plus fréquemment rencontrés dans le diamant CVD et de leurs caractéristiques

4.2. Synthèse de cristaux ultra-purs et contrôle des impuretés non-intentionnellement incorporées

4.2.1. Suppression des impuretés résiduelles

Plusieurs applications requièrent **un taux d'impuretés dans le diamant monocristallin exceptionnellement faible** ($< 1 \text{ ppb} = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$). C'est le cas par exemple des **détecteurs de rayonnement** pour lesquels la moindre impureté se comportera comme un piège pour les porteurs de charge créés sous l'action de la particule ionisante ce qui diminuera d'autant le signal électrique mesuré. Les applications en **magnétométrie et en spintronique** peuvent également nécessiter des monocristaux ultra-purs afin de générer *a posteriori* par implantation des défauts dans un environnement parfaitement contrôlé. Dans le cadre de l'utilisation du diamant pour l'électronique, on cherchera en général à limiter la présence incontrôlée d'impuretés qui peuvent compenser certains dopants ou se comporter comme des centres de recombinaison.

Les impuretés résiduelles peuvent avoir plusieurs origines : (i) des **micro-fuites** dans le réacteur, (ii) le **mélange gazeux** utilisé, (iii) la **gravure des matériaux de la chambre** en raison de la présence d'un plasma haute température très réactif. Ces sources de contamination conduisent généralement à la présence dans l'environnement de croissance d'éléments pouvant s'incorporer relativement facilement dans le diamant, à savoir l'azote, le silicium et le bore, mais d'autres éléments peuvent également être présents (Fe, Mo, Ni, Na etc...).

Un certain nombre de leviers d'actions peuvent donc être mis en œuvre. Le **choix judicieux des éléments de vide** (joints, connexions et systèmes de pompage) associé à une vérification périodique du vide de la chambre (test de fuite) permet de limiter au maximum les fuites. La spectroscopie optique d'émission est un moyen de contrôle in-situ très efficace car la présence d'azote même en faible quantité (sensibilité d'environ 1 ppm) se traduit par une émission lumineuse dans le plasma des espèces CN dont la bande la plus intense se situe à 388,34 nm. Il est aussi indispensable de **purifier les gaz utilisés** pour la croissance. Les purificateurs d'hydrogène à membrane de palladium permettent d'atteindre une pureté très élevée (9N¹). Le méthane est disponible à des puretés de l'ordre de 6N² ce qui peut être encore amélioré par des purificateurs à cartouche qui sont depuis peu disponibles sur le marché. Enfin le **choix des matériaux et le design du réacteur** lui-même [Silva2009a] peuvent être optimisés pour limiter les contaminations par les sources solides (parois, hublots etc...). L'utilisation d'un réacteur à parois métalliques (type SEKI AX6500) plutôt qu'un réacteur à cloche de quartz [Gu2012] (type Michigan State University) permet de réduire fortement la présence de silicium dans les cristaux (voir Tableau 1.1). Eviter de positionner la fenêtre diélectrique en regard du plasma est aussi un avantage [Li2011]. Une activité assez intense sur la fabrication de nouveaux réacteurs plus performants et moins contaminants a ainsi pris de l'ampleur depuis quelques années. Le LSPM a développé en 2007 en collaboration avec la société Plassys, un réacteur diamant qui est aujourd'hui commercialisé.

Au LSPM la synthèse de monocristaux de diamant épais ($> 500 \mu\text{m}$), de bonne qualité cristalline et contenant des concentrations en azote inférieures à 1 ppb est aujourd'hui bien établie (voir Fig. 4.1a). La maîtrise des contaminations résiduelles autorise alors **l'ajout intentionnel de très faibles quantités d'azote** (quelques ppm seulement, Fig 4.1b) ce qui se traduit par une forte augmentation des vitesses de croissance sans porter préjudice aux propriétés optiques du cristal (Fig. 4.1c). En effet la présence d'azote semble abaisser les barrières d'énergie des différentes étapes conduisant à l'incorporation d'un atome de carbone dans la maille cristalline du diamant à partir des espèces carbonées présentes en phase gaz [Yiming2013]. Nous avons pu montrer que l'efficacité d'incorporation de l'azote sous forme N_s^0 (i.e. la quantité présente dans le cristal par rapport à celle dans la phase gazeuse) est d'environ 10^{-5} dans nos conditions de travail [Tallaire2006a] tandis que le taux de création des centres NV^- ($[NV^-]/[N_s^0]$) est d'environ 0,3 %. **La densité de dislocations dans ces cristaux** reste encore une limitation importante à leur utilisation et des efforts importants sont actuellement mis en œuvre au LSPM pour tenter de

¹ 99,9999999%

² 99,9999%

limiter leur occurrence (voir chapitre 3). De même l'élargissement des cristaux est aussi une préoccupation importante [Findeling-Dufour1998, Yamada2010, Tallaire2013a].

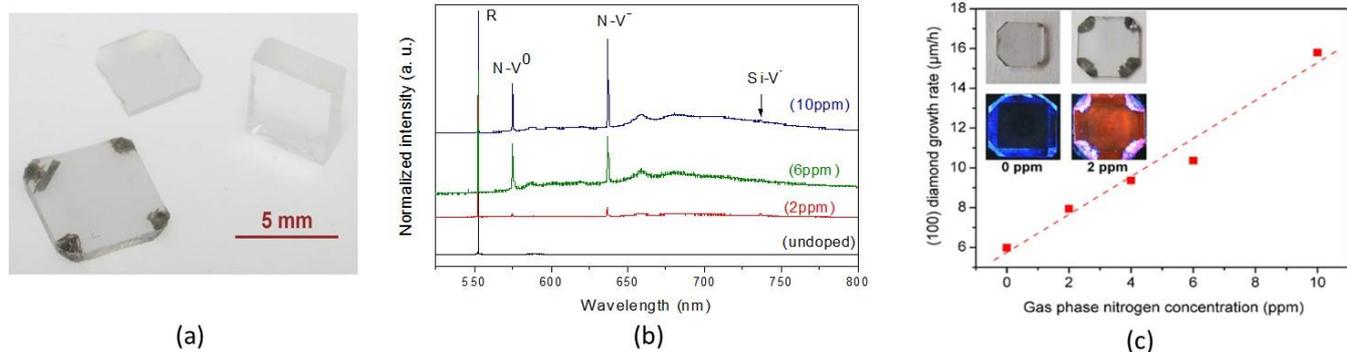


Fig. 4.1. Monocristaux (100) de diamant CVD dans lesquels de faibles quantités d'azote sont intentionnellement ajoutées. (a) Monocristaux CVD de haute pureté de différentes tailles et épaisseurs synthétisés au LSPM, (b) Spectre de PL à 100 K de monocristaux réalisés avec des dopages allant de 0 à 10 ppm d'azote en phase gazeuse montrant la présence des luminescences NV et parfois SiV. (c) Evolution de la vitesse de croissance en fonction de l'ajout d'azote. L'encart est une image de PL-UV montrant l'absence de coloration rouge pour l'échantillon non-dopé.

4.2.2. Exemples d'utilisation de cristaux ultra-purs en détection

La disponibilité de cristaux de diamant CVD ultra-purs ouvre de nombreuses perspectives d'applications. Par exemple ce matériau constitue un support idéal pour **l'implantation de centres luminescents azote-lacune, dits NV** (voir § 4.4). Le spin électronique de ces défauts peut être manipulé optiquement avec des temps de cohérence pouvant dans certains cas atteindre la milliseconde, ce qui constitue un des systèmes les plus prometteurs pour l'information quantique mais aussi pour la réalisation de magnétomètres ultra-sensibles. Il est toutefois nécessaire de localiser ces centres à la surface des cristaux et dans une matrice présentant peu ou pas de luminescence de fond. En collaboration avec l'université de Bochum en Allemagne, de l'ENS Cachan et de Thalès TRT [Lesik2013, Chipaux2015, Groote-Berning2014, Spinicelli2011] des réseaux de centres ont été implantés avec succès dans les monocristaux du LSPM (Fig. 4.2a). La pureté des cristaux typiquement produits **semble convenir parfaitement à ce type d'applications.**

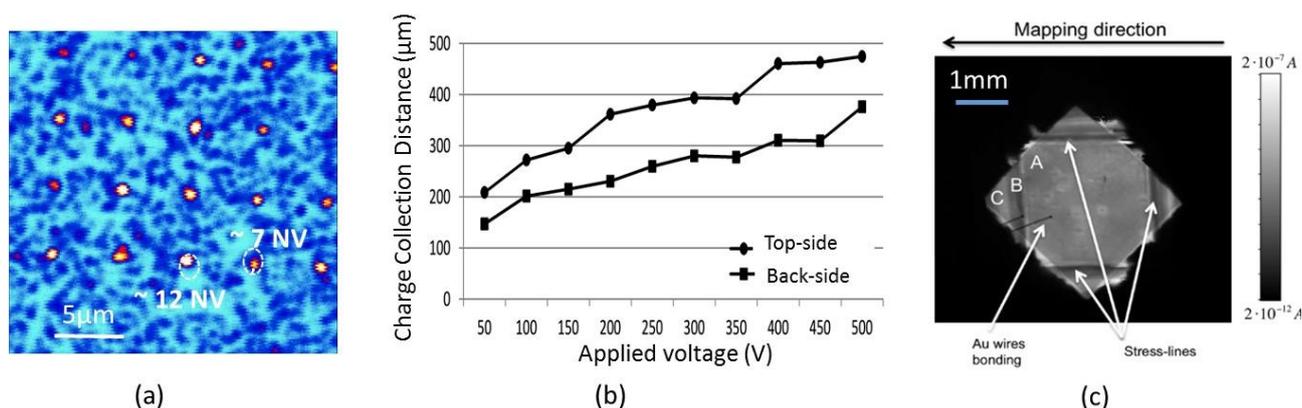


Fig. 4.2. Utilisation de monocristaux de diamant ultra-purs pour la fabrication de détecteurs. (a) Imagerie de PL (excitation à 532 nm) d'un réseau de centres NV implanté dans un film CVD ultra-pur du LSPM (collaboration S. Pezzagna, Université de Leipzig). (b) Distance de collection de charges produites par un rayonnement β dans un détecteur en diamant monocristallin (épaisseur de 500 μm) en fonction de la tension de polarisation (Collaboration J.M. Brom, IPHC). (c) Photocourant mesuré dans une plaque CVD sous l'action d'un rayonnement X synchrotron et montrant la présence d'une zone de plus faible sensibilité (B) délimitant une zone centrale (A) et une zone élargie (C) par rapport au substrat initial (Collaboration A. de Sio, Université de Florence).

La réalisation de **détecteurs de rayonnement efficaces** avec des monocristaux de grande pureté est aussi un enjeu important qui ne peut être atteint qu'à partir de cristaux relativement épais et ultra-purs. Récemment grâce à l'optimisation des conditions de croissance des plaques de diamant CVD synthétisées au LSPM, des distances de collection de charge (CCD) sous irradiation β **proches de 100 %** ont pu être obtenues ce qui indique que la quantité de pièges est faible (Fig. 4.2b). Pour cette application, le niveau de qualité cristalline requis est extrêmement élevé car le piégeage se traduit souvent par des CCD réduites et des tenues en tension faibles. Par ailleurs un effet d'asymétrie entre les 2 faces de l'échantillon est souvent observé. Ces études s'inscrivent dans le cadre du projet ANR MONODIAM-HE piloté par l'IPHC. De même **l'augmentation de la taille des détecteurs est une préoccupation majeure** en vue de leur utilisation. Une étude menée en collaboration avec des équipes italiennes, a permis de caractériser la réponse à une illumination par des rayons X synchrotron d'un monocristal de diamant CVD élargi lors d'une croissance longue [DeSio2013] (Fig. 4.2c). La présence de fortes contraintes entre les zones centrale et élargie modifie fortement la sensibilité de détection. Ainsi des travaux devront encore être menés pour parvenir à un élargissement suffisant des cristaux tout en conservant une bonne homogénéité de la réponse sur l'ensemble de la surface.

4.2.3. Distribution des impuretés résiduelles

Les impuretés résiduelles ne sont généralement pas uniformément réparties dans les films de diamant CVD. Ainsi nous avons constaté qu'**à la reprise d'épithaxie, elles se concentrent à l'interface**. L'image de luminescence de la Fig. 4.3a révèle ainsi clairement 2 interruptions de croissance qui conduisent à une phosphorescence bleue probablement liée à une recombinaison donneur-accepteur [Watanabe1997]. Une étude plus poussée en CL (collaboration J. Barjon, GEMaC) [Tallaire2011a] et en PL (collaboration B. Willems, HRD) [Willems2012] a effectivement mis en évidence la présence à cette interface d'impuretés de silicium (Fig. 4.3b) et de bore (Fig. 4.3c) mais aussi la formation de nouvelles dislocations (Fig. 4.3d). Ce résultat a été interprété comme étant dû à **une plus grande efficacité d'incorporation des impuretés à l'interface en raison d'une forte rugosité** liée à l'attaque de la surface au démarrage du plasma. Une étude précédente en CL menée à NTT (Japon) sur des échantillons polis en biseau pour accéder à l'interface avec le substrat HPHT avait aussi montré la présence d'une contamination au bore plus importante à cet endroit. Celle-ci dépend du substrat utilisé en raison de phénomènes de gravure et de ré-incorporation de contaminants dans la couche CVD [Tallaire2008a]. Ainsi la contamination par le bore à l'interface est supprimée pour une croissance sur des diamants naturels ne contenant pas cet élément. Ces études revêtent une importance particulière car pour de nombreuses applications, **l'empilement de couches aux caractéristiques différentes (dopage, pureté isotopique) peut nécessiter l'interruption de la croissance** ou la synthèse de couches très fines. Ce phénomène doit donc être pris en considération et les conditions ajustées pour limiter au maximum son apparition ce qui reste assez compliqué.

Le contrôle des impuretés résiduelles est donc problématique aux interfaces mais il peut l'être aussi lorsque de grandes épaisseurs de matériau sont nécessaires. **Maintenir des conditions de croissance identiques sur plusieurs centaines d'heures est en effet un défi technique important** puisque l'augmentation de la taille du cristal, le dépôt de polycristaux sur le porte-substrat ou la formation de suies peut entraîner des variations importantes de température pendant la croissance qu'il faut souvent compenser (Fig. 4.4b). Or l'incorporation d'impuretés, notamment d'azote est fortement dépendante de la température de croissance (voir § 4.4.3). **Une plus grande quantité d'azote a ainsi été mise en évidence dans les cristaux synthétisés à basse température** [Achard2007]. L'image de PL-UV de la tranche d'un monocristal CVD épais de 1,7 mm (Fig. 4.4a) synthétisé en présence d'une forte concentration d'azote (100 ppm) présente une variation de la coloration rouge/orange qui coïncide parfaitement avec la variation de température mesurée. Ceci traduit une distribution inhomogène de centres luminescents azotés.

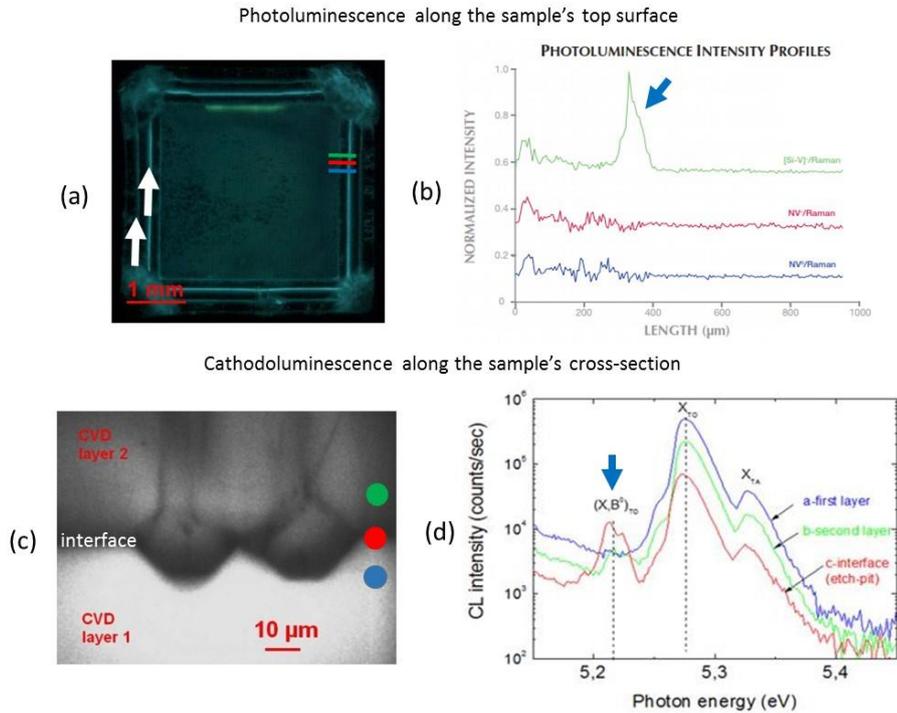


Fig. 4.3. Effet d'une interruption/reprise de croissance sur l'incorporation d'impuretés et de défauts. (a) Image de phosphorescence UV (vue de dessus) montrant la présence d'encadrés luminescents bleus à l'emplacement du substrat au moment des 2 interruptions de croissance (flèches blanches). (b) Cartographie de PL montrant la luminescence associée au silicium (flèche bleue, courbe verte) au niveau de l'interface où a eu lieu l'interruption de croissance (collaboration B. Willems, HRD). (c) Image CL-UV (vue en coupe) montrant la forte rugosité de l'interface entre 2 couches CVD successives avec interruption de croissance qui conduit à la formation de nouvelles dislocations (lignes noires). (d) Analyse CL sur la tranche d'un échantillon avant (bleu), après (vert) et sur l'interface (rouge) montrant la contribution de l'exciton lié au bore (flèche bleue) à la reprise d'épitaxie (Collab. J. Barjon, GEMaC).

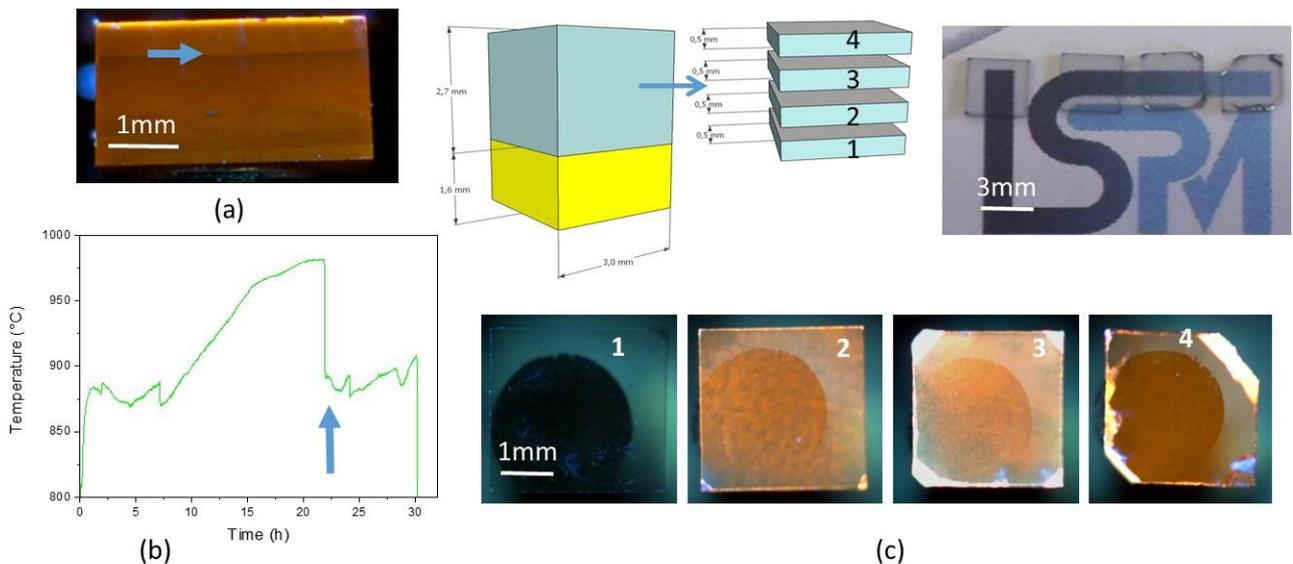


Fig. 4.4. Contrôle des impuretés résiduelles d'azote pour des croissances épaisses. (a) Image de PL-UV sur la tranche d'un cristal CVD épais (1,7 mm) et dopé azote (100 ppm) montrant une inhomogénéité de la distribution des centres azotés (flèche bleue). Celle-ci correspond à une déviation de la température de croissance visible sur la courbe (b). (c) 4 plaques CVD extraites à partir d'un même cristal épais (2 mm) non intentionnellement dopé. L'observation en PL-UV indique une augmentation de la contamination par l'azote lorsqu'on s'éloigne du substrat (1→4) probablement en raison d'une plus grande rugosité de surface.

Par ailleurs il est difficile de conserver une surface de croissance très lisse puisqu'au-delà de quelques centaines de micromètres, on peut constater l'**apparition de macro-marches. L'incorporation d'impuretés de bore** [Ogura2011] **et d'azote** [Martineau2009] **est accentuée en bord de marche** ce qui conduit à une plus grande contamination. La figure 4.4c présente 4 plaques CVD découpées horizontalement dans le même cristal épais synthétisé sans ajout intentionnel d'azote. La première tranche est exempte de luminescence liée aux centres NV alors que ce n'est pas le cas pour les 3 autres. Ceci illustre les problèmes liés au contrôle des conditions de croissance et à la rugosité de surface pour de fortes épaisseurs qui complique fortement l'obtention de monocristaux épais de très haute pureté.

4.3. Contrôle de la pureté isotopique des couches de diamant

Le diamant synthétisé par PACVD au moyen de méthane de pureté isotopique naturelle est majoritairement constitué de carbone ^{12}C puisque le ^{13}C ne représente que **1,1 % de la fraction totale de carbone**. En particulier pour des applications d'électronique de spin, le contrôle de la pureté isotopique des couches s'avère essentiel (voir § 4.4.1). En effet, le ^{13}C possède un spin nucléaire non nul et de ce fait perturbe l'environnement des centres NV [Dréau2014], réduisant les temps de cohérence (T_2) pendant lesquels le défaut reste dans un état de spin donné. Il est donc désirable de synthétiser des monocristaux de diamant **non seulement ultra-purs mais excluant autant que possible l'isotope ^{13}C** .

Du méthane purifié en ^{12}C ou en ^{13}C (99,99%) est disponible sur le marché bien qu'à un coût élevé et avec une pureté en azote relativement faible (70 ppm environ). Au LSPM la croissance de couches monocristallines enrichies en ^{12}C a ainsi été entreprise (Fig. 4.5a) avec la particularité d'avoir choisi une orientation (111) qui conduit de surcroît à un alignement préférentiel des centres (voir § 4.4.2). Les figures 4.5b et 4.5c comparent la mesure de T_2 effectuée par la méthode de l'écho de spin [Childress2006] en collaboration avec l'université de Bâle sur une couche de pureté isotopique naturelle et sur une couche enrichie en ^{12}C . On constate que dans le deuxième cas, les temps caractéristiques T_2 sont allongés jusqu'à près de 1 ms alors que les oscillations induites par la présence de ^{13}C sont totalement supprimées. **La pureté isotopique peut donc être contrôlée à un niveau satisfaisant dans nos bâtis et conditions de croissance**. Des essais d'optimisation de la croissance sont actuellement en cours au LSPM en vue de réaliser des nanostructures (membranes, piliers) pouvant être utiles aux applications de magnéto-métrie.

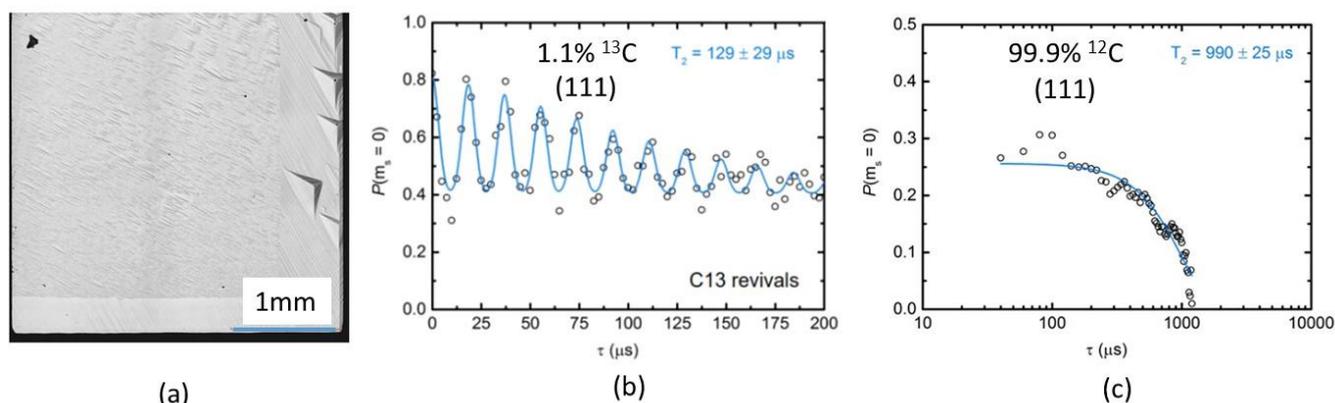


Fig. 4.5. Contrôle de la pureté isotopique sur orientation (111). (a) Image en microscopie laser de la surface d'une couche de $35 \mu\text{m}$ de diamant CVD déposée sur un substrat (111) et constituée d'un empilement d'une couche de pureté isotopique naturelle et d'une couche enrichie en ^{12}C . (b) Mesure des temps de cohérence (T_2) par la méthode d'écho de spin pour un centre NV dans une couche (111) de pureté naturelle et (c) pour 1 centre NV dans une couche (111) enrichie en ^{12}C . Dans cette dernière le temps T_2 atteint presque 1 ms et les oscillations liées aux interactions avec le spin nucléaire du ^{13}C sont absentes. (Collaboration P. Maletinski Université de Bâle).

L'empilement de ces couches a également été entreprise dans le cadre d'études plus fondamentales visant à **comprendre les mécanismes de diffusion des excitons dans le diamant**, en collaboration étroite avec le GEMaC. En effet **l'énergie de bande interdite du diamant est augmentée de 15,4 meV [Watanabe2013] lorsque celui-ci est constitué de ^{13}C** ce qui représente la variation la plus grande parmi les semiconducteurs et ce qui ouvre des possibilités d'ingénierie de bande interdite en homoépitaxie. Ainsi Watanabe et al. ont-ils pu montrer un effet de confinement des porteurs dans des couches de ^{12}C (« puits ») de quelques dizaines de nanomètres séparées par des « barrières » de ^{13}C [Watanabe2009]. La figure 4.6a montre par exemple sur des spectres de CL le décalage des excitons libres (X_{TO} , X_{LO}) et liés au bore ($\text{B}^0\text{X}_{\text{TA}}$, $\text{B}^0\text{X}_{\text{NP}}$) en fonction de la composition isotopique des couches.

La réalisation de ces empilements nécessite toutefois d'être capable de maîtriser la pureté isotopique avec des interfaces abruptes et autant que possible dénuées de défauts qui constitueraient des centres de recombinaison privilégiés des excitons. En optimisant la transition d'un isotope vers l'autre, sans arrêt du plasma, des interfaces **sans luminescence intempestive** liée à l'incorporation préférentielle d'azote ou de bore ont été obtenues. Les **raideurs d'interface mesurées en SIMS sont de l'ordre de 45 nm** seulement. Le principe de la mesure est schématisé sur la Fig. 4.6b. Elle consiste à exciter le matériau par la tranche dans la région du ^{13}C en proximité du puits de ^{12}C et à mesurer la luminescence émise. Lorsque le faisceau d'électrons est suffisamment proche du puits, les émissions X_{TO}^{12} et X_{TO}^{13} sont visibles. Lorsque l'excitation se fait dans le ^{12}C , seule la luminescence X_{TO}^{12} est détectable, confirmant l'effet de confinement (Fig. 4.6c). En variant la distance d'excitation au ^{12}C , il est alors possible de calculer de manière précise la distance parcourue par les excitons depuis la zone ^{13}C pour se recombinaison dans la zone ^{12}C . **Des valeurs d'environ 8 μm ont ainsi pu être déduites pour la première fois [Barjon2012]** ce qui confirme les longues distances de diffusion des excitons dans le diamant en comparaison à d'autres semiconducteurs (ZnO, Si...) [Sakr2015]. La densité d'excitons étant également très grande dans le puits de ^{12}C , des phénomènes de condensation peuvent apparaître (**formation de polyexcitons ou de liquide d'excitons**) lorsque la puissance du faisceau électronique d'excitation est fortement augmentée [Omachi2013]. Les travaux menés entre le LSPM et le GEMaC ont permis de montrer la formation de ces polyexcitons par confinement spatial dans des puits de ^{12}C fins ce qui constitue une première. Pour cela des empilements mettant en jeu des couches de ^{12}C de plus en plus fines ont été réalisés comme l'illustre l'imagerie SIMS de la Fig. 4.6d Des études sont actuellement en cours de manière à mieux expliquer ces phénomènes fondamentaux qui sont assez nouveaux pour le diamant.

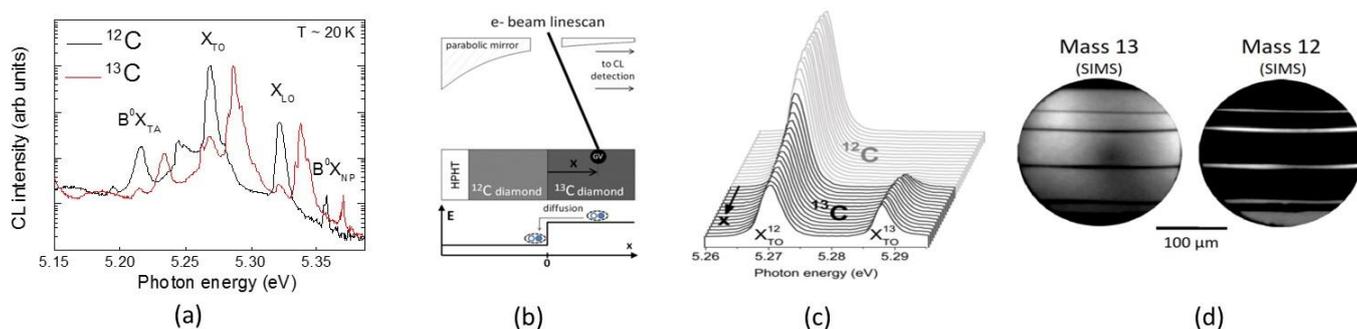


Fig. 4.6. Etude de la diffusion des excitons dans le diamant de pureté isotopique contrôlée. (a) Spectres CL illustrant la variation de bande interdite avec la composition isotopique : les pics liés au ^{13}C sont décalés vers les plus hautes énergies. (b) Représentation schématique du principe de la mesure de la diffusion des excitons en CL. (c) Spectres CL mesurés à différentes distances de l'interface. L'excitation dans le ^{13}C montre la contribution de la recombinaison des excitons X_{TO}^{12} et X_{TO}^{13} alors que l'excitation dans le ^{12}C ne montre que la recombinaison des excitons X_{TO}^{12} confirmant l'effet de confinement. (d) Imagerie SIMS sur un empilement $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ réalisé au LSPM avec des épaisseurs de « puits » de ^{12}C variables. Collaboration GEMaC (J. Barjon, G. Sakr, F. Jomard).

4.4. La création de centres luminescents dans le diamant

4.4.1. Les centres NV : principe et application en magnétométrie

Depuis une dizaine d'années, les centres luminescents dans le diamant et en particulier les centres NV suscitent un intérêt grandissant dans la communauté scientifique pour **des applications en technologies quantiques** grâce aux propriétés de spin remarquables de ce défaut [Bradac2013]. Ils présentent en effet l'avantage considérable d'être manipulables à température ambiante ce qui permet de simplifier fortement leur mise en œuvre en comparaison à d'autres systèmes quantiques à l'état solide nécessitant des températures cryogéniques (quantum dots, terres rares etc.). La luminescence des centres NV dans le visible à 637 nm est par ailleurs très intense autorisant l'utilisation de centres uniques isolés. L'inconvénient majeur réside néanmoins dans le fait que leur luminescence dans la raie à zéro phonons est relativement limitée et que près de 70 % de la luminescence globale est assistée par des phonons (phonon sideband). La stabilité de ces centres est par ailleurs parfois mise en défaut (effet de blinking) et ils sont très sensibles à leur environnement proche, comme la présence de contraintes ou d'impuretés paramagnétiques. Ils n'en restent pas moins l'un des systèmes quantiques à l'état solide les plus prometteurs à l'heure actuelle même si d'autres centres ne présentant pas les inconvénients pré-cités sont également activement recherchés.

Ces défauts sont constitués **d'un atome d'azote et d'une lacune en substitution à 2 atomes de carbone**. Ils forment un dipôle pouvant être orienté selon l'une des 4 directions présentées sur la Fig. 4.7.

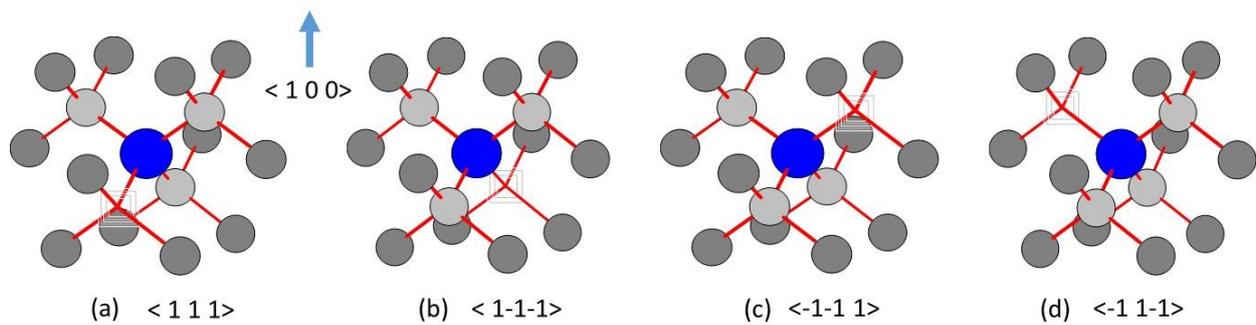


Fig. 4.7. Représentation cristallographique de la structure diamant montrant les 4 orientations possibles pour le centre NV. Les atomes en gris foncé et gris clair sont des carbones tandis que l'atome bleu est un azote. Le carré gris représente une lacune. La direction $\langle 100 \rangle$ est indiquée.

C'est dans son état de charge négatif que ce centre (NV^-) présente un intérêt important du fait de sa structure composée d'un triplet de spin à l'état fondamental ($|0\rangle, |+1\rangle, |-1\rangle$, Fig. 4.8a). L'état de charge négatif est généralement acquis par la capture d'un électron provenant d'une impureté d'azote substitutionnelle ionisée ($N_s^0 + NV^0 \rightarrow N_s^+ + NV^-$). Il peut être stabilisé en modifiant la surface : une terminaison oxygène ou fluor permettant d'éviter l'accumulation de charges positives [Petrankova2013], ou par l'implantation d'un donneur tel que le phosphore. Des techniques de contrôle actif de l'état de charge par l'application de champs électriques au moyen d'une diode *p-i-n* ou Schottky ont également été démontrées [Kato2013b, Schreyvogel2014] afin de moduler l'émission lumineuse des centres NV.

Le centre NV^- est initialisé en le portant à un niveau d'énergie supérieur par excitation optique au moyen d'un laser d'énergie suffisante (à 532 nm par exemple). La désexcitation se fera soit par émission de radiation à 637 nm (${}^3E \rightarrow {}^3A$) en conservant l'état de spin, soit par un autre chemin non-radiatif (${}^1E \rightarrow {}^1A$). Dans ce dernier cas, l'état fondamental $m_s = 0$ sera principalement peuplé, ce qui conduira à **une polarisation progressive du défaut dans l'état de spin $|0\rangle$** qui par ailleurs présentera **une photoluminescence plus intense**. Ainsi **l'état de spin du centre NV peut-il être manipulé et lu optiquement de manière simple à température ambiante**. L'application d'un champ micro-onde résonant (par l'intermédiaire d'une simple ligne micro-ruban en or déposée sur

l'échantillon par exemple) à une fréquence $D \approx 2,87$ GHz, permet de favoriser l'état de spin $|\pm 1\rangle$ conduisant ainsi à une chute de la luminescence visible sur la Fig 4.8b (à 0 G). Si l'état $|\pm 1\rangle$ est dédoublé par l'application d'un champ magnétique imposé à l'échantillon (Zeeman splitting), on observera alors 2 chutes de luminescence correspondant aux 2 énergies de ce double niveau et dont la séparation en fréquence sera proportionnelle à l'intensité du champ (voir Fig 4.8b à 1,8-14,4 G). Les spectres ESR (*Electron Spin Resonance*) permettent ainsi d'effectuer des mesures de magnétométrie avec une sensibilité très grande pouvant atteindre quelques dizaines de $\text{pT/Hz}^{1/2}$ [Rondin2014]. On notera que le champ magnétique effectif « vu » par le défaut est en réalité **la projection du champ appliqué selon l'axe du dipôle** constitué par le défaut ce qui peut avoir de sérieuses implications selon l'orientation du défaut considéré. Le décalage en fréquence entre les différents niveaux de spin est également affecté par la présence de contraintes locales qui peuvent modifier la symétrie du défaut, ce qui conduit à un élargissement des pics ($\Delta\nu$) et donc à une diminution de la sensibilité au champ magnétique. Cette contrainte est par exemple beaucoup plus importante dans des nanocristaux que dans un matériau massif. La Fig. 4.8c présente l'utilisation d'un centre NV dans un nanocristal greffé au bout d'une pointe AFM. Elle permet d'imaginer comment ces centres peuvent être concrètement utilisés pour imager des structures magnétiques de petite dimension.

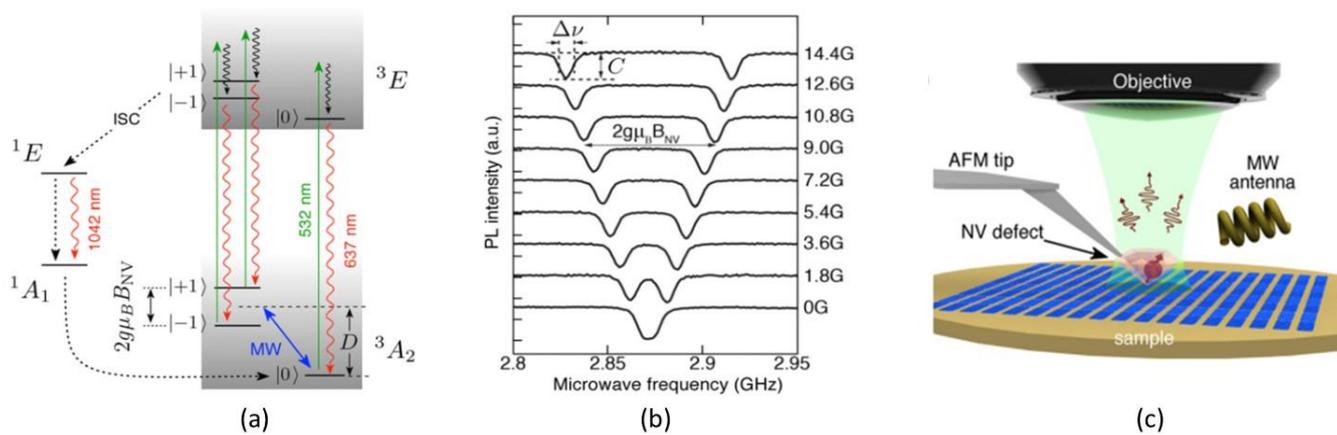


Fig. 4.8. Propriétés physiques des centres NV et application en magnétométrie. (a) Niveaux d'énergie du centre NV. A et E représentent l'état fondamental et excité respectivement. (b) Spectre ESR avec détection optique en fonction du champ magnétique appliqué (de 0 à 14,4 G). $\Delta\nu$ représente la largeur de bande ESR et C le contraste ESR, (c) Centre NV greffé sur une pointe AFM pour effectuer la mesure du champ magnétique d'un disque dur Données extraites de [Rondin2014].

L'amélioration de la sensibilité au champ magnétique qui constitue l'objectif essentiel en vue d'applications concrètes avec les centres NV peut reposer sur plusieurs approches.

- (i) **L'amélioration des temps de cohérence** (dits T_2) pendant lesquels le défaut reste dans un état de spin donné. La présence d'impuretés paramagnétiques présentant un spin non-nul, telles que l'azote substitutionnel ou l'isotope ^{13}C du carbone jouent un rôle prépondérant dans la décohérence [Bar-Gill2012]. L'utilisation de diamant ultra-pur enrichi en ^{12}C permet ainsi d'atteindre des valeurs de plusieurs ms [Balasubramanian2009] contre quelques μs seulement pour des cristaux HPHT de faible pureté. La création de centres NV par implantation conduit également à des temps de cohérence fortement réduits par rapport à des centres natifs introduits pendant la croissance par dopage azote, vraisemblablement en raison de la présence de défauts co-introduits pendant la procédure d'implantation [Pezzagna2011].
- (ii) **La localisation spatiale du centre NV par rapport au champ magnétique** qui varie inversement avec le cube de la distance. Idéalement le centre NV doit ainsi être positionné à quelques dizaines de nm de la surface. La surface exerce néanmoins un effet néfaste à la fois sur la stabilisation de l'état de charge négatif du centre et sur les temps de cohérence de ceux-ci et un compromis est donc parfois nécessaire.

- (iii) **L'utilisation d'ensembles de centres NV**, plutôt qu'un centre unique. La sensibilité de la mesure magnétique varie en effet en $1/N^{1/2}$ [Rondin2014]. Cette amélioration est toutefois contre-balançée par une plus grande quantité d'impuretés paramagnétiques puisque la conversion $N_s \rightarrow NV^-$ est généralement moins bonne à forte densité, et par la présence de centres non alignés par rapport au champ magnétique qui perturbent la mesure et réduisent les temps de cohérence.
- (iv) **L'amélioration de l'efficacité de collection de la lumière émise par les centres**. En raison de l'indice de réfraction élevé du diamant ($n = 2,4$), une grande partie des photons émis sont réfléchis à l'interface air-diamant conduisant à une forte réduction de la sensibilité de détection. De nombreuses études ont ainsi été menées au moyen de nanopiliers, de structures photoniques, ou de lentilles à immersion solide en vue d'améliorer l'extraction de la lumière des centres [Hausmann2012, Tomljenovic2013].

Dans le cadre de ces applications, la synthèse de diamant par CVD est essentielle car elle permet un contrôle inégalé sur la présence de défauts ponctuels, l'environnement proche du défaut ou la pureté isotopique des couches. La création de centres NV pendant la croissance plutôt que par implantation permet également d'obtenir des propriétés très sensiblement supérieures, notamment grâce à la découverte récente de la possibilité de contrôler l'orientation des centres NV créés *in-situ*. Les efforts menés au LSPM sur ce sujet sont ici décrits. Ceux-ci reposent principalement sur des collaborations établies entre autres avec l'ENS-Cachan, le LAC, Thalès TRT, l'université de Bochum et Leipzig (Allemagne) et l'université de Bâle (Suisse).

4.4.2. Contrôle de l'orientation des centres NV

L'optimisation de la croissance sur orientation (111) ayant permis l'obtention de couches lisses et de bonne qualité cristalline (voir § 2.2), l'analyse des centres NV natifs a été entreprise. La Fig. 4.9a montre les spectres ESR obtenus pour chacune des 4 orientations. Lorsque le champ est perpendiculaire à la surface (parallèle à l'axe du NV orienté $\langle 111 \rangle$), la dégénération Zeeman des niveaux est maximale ce qui se traduit par un large écart entre les 2 chutes de luminescence (spectre rouge). Pour les 3 autres orientations, la valeur du champ projeté selon l'axe des centres est équivalente en raison de l'angle de 120° que font les liaisons entre elles (spectre bleu). Les mesures ESR permettant de distinguer l'orientation des différents centres, il a été constaté que **les centres natifs incorporés sur une orientation (111) sont orientés à 97 % selon l'axe de croissance** [Lesik2014] (Fig.4.9b). Cette découverte constitue une avancée importante pour leur utilisation en magnéto-métrie où seul un type de défaut peut être manipulé à la fois. Dans ces conditions, les autres orientations induisent une luminescence parasite ou de la décohérence et il est avantageux de les éliminer.

Les mesures de photoluminescence en fonction de la polarisation du laser confirment le résultat précédent. Dans le cas de centres orientés $\langle 111 \rangle$, l'axe du dipôle étant dans l'axe optique d'excitation, ils ne sont pas sensibles aux variations de polarisation du laser (courbe rouge de la Fig.4.9d) et **l'extraction de la lumière est par ailleurs beaucoup plus efficace** (Fig.4.9e). Des temps de cohérence (T_2) de 200-300 μs comparables à ceux de centres naturellement présents dans le diamant CVD synthétisé sur (100) ont été mesurés, ce qui montre que cette orientation préférentielle ne se fait pas au détriment des propriétés des centres. Deux articles parus quasi simultanément au notre par un groupe allemand [Michl2014] et japonais [Fukui2014] montrent la compétitivité des recherches dans ce domaine. Une explication sur les mécanismes conduisant à cette orientation a été proposée en s'appuyant sur des modèles *ab-initio* [Miyasaki2014]. Une orientation préférentielle partielle (environ 50 %) avait déjà été démontrée sur des surfaces orientées (110) [Edmonds2012] ou des surfaces (100) présentant des macro-marches [Pham2013].

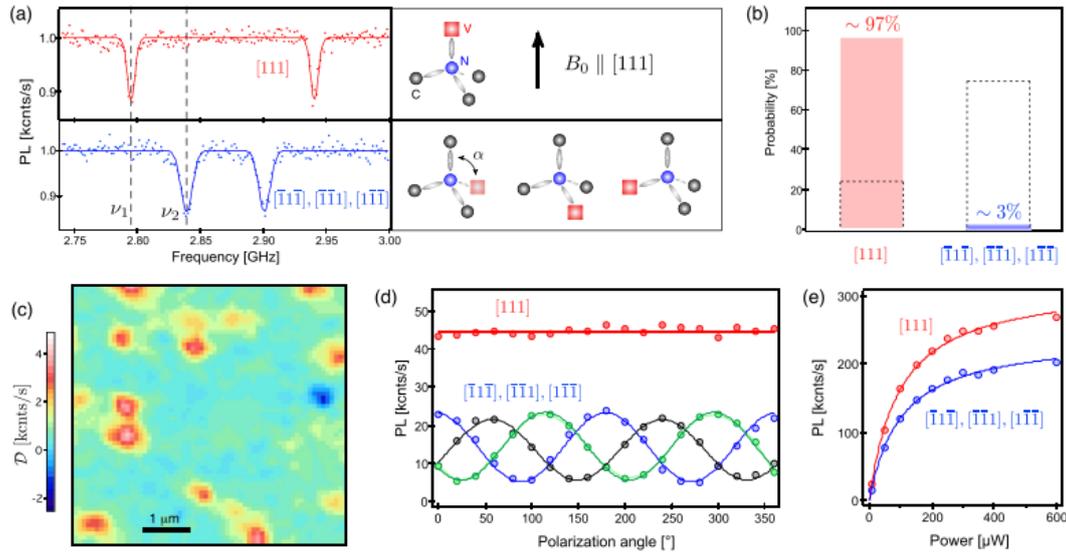


Fig. 4.9. Caractérisation de centres NV natifs dans le diamant CVD (111). (a) Mesures ESR sous application d'un champ magnétique de 5 G pour différentes orientations des centres. (b) Statistique montrant la distribution mesurée pour environ 200 centres NV. Le diagramme en pointillé indique la distribution attendue pour une orientation aléatoire. (c) Imagerie PL montrant en rouge les centres orientés selon $\langle 111 \rangle$ et en bleu les autres. (d) et (e) Photoluminescence mesurée en fonction de l'angle de polarisation et de la puissance d'excitation du laser. (Collaboration M. Lesik, V. Jacques, ENS Cachan)

Outre l'orientation préférentielle, les surfaces (111) offrent également **une plateforme idéale pour la fabrication de nanostructures** tels que les nanopiliers dans la mesure où l'axe du dipôle NV coïncide alors avec celui du pilier, permettant une extraction plus facile de la lumière (Fig. 4.10 a,b,c). Bien que les structures fabriquées soient pénalisées par une distribution variable du centre NV dans l'axe du pilier et par une luminescence de fond importante, des luminescences record ont été obtenues [Neu2014], montrant la pertinence de cette configuration pour l'application visée (Fig. 4.10d). Cette piste de recherche prometteuse est actuellement poursuivie en tâchant d'améliorer la distribution spatiale des centres et en utilisant des sources enrichies en ^{12}C .

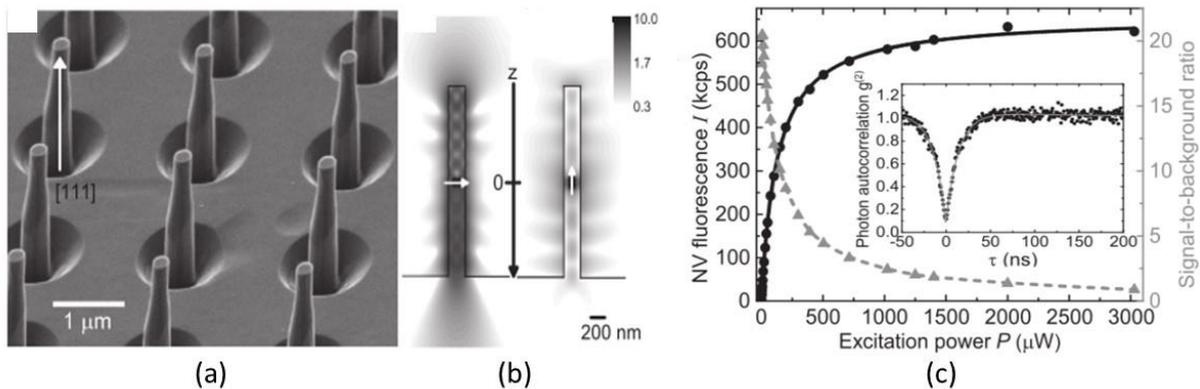


Fig.4.10. Nanostructures réalisées dans du diamant CVD orienté (111). (a) Images MEB de nanopiliers. (b) Simulation montrant le couplage du centre NV lorsque le dipôle est perpendiculaire (gauche) ou parallèle (droite) à l'axe du pilier. (c) Saturation de la fluorescence d'un centre NV orienté en fonction de la puissance du faisceau laser d'excitation. L'encart montre la fonction d'auto-corrélation caractéristique d'un centre unique. (Collaboration Université de Bâle)

Néanmoins, les échantillons CVD réalisés sur orientation (111) présentent un certain nombre **d'inconvénients majeurs**. La contrainte dans les couches reste très élevée ce qui conduit à l'apparition d'une luminescence bleue parasite, voire à une fissuration des couches (Fig. 2.12a) qui rend très problématique la fabrication de structures de type membrane, d'autant que le polissage de cette face est très ardu. Par ailleurs les

vitesse de croissance nécessaires à l'obtention de couches lisses sont réduites à quelques $\mu\text{m}/\text{h}$ tout au plus. Le contrôle de la densité en centres NV n'est également pas simple dans la mesure où l'ajout de quantités d'azote supérieures à quelques ppm favorise le maillage et détériore fortement la qualité cristalline des couches en raison d'une plage optimale de travail extrêmement réduite. Enfin les substrats HPHT ou CVD obtenus sur cette orientation par découpe à partir d'un cristal de plus grande taille sont généralement très coûteux et d'une disponibilité réduite.

L'orientation (113) apparaît comme une alternative intéressante méritant d'être étudiée. Elle peut être obtenue relativement facilement par découpe laser ou polissage d'une face (100) avec un angle de 25° vers la direction $\langle 111 \rangle$. Les faces (113) se trouvent donc en quelque sorte à « mi-chemin » entre les faces (100) et (111). La croissance sur (113) a été relativement peu étudiée [Silva2008]. Nous avons constaté qu'il est possible d'obtenir des films épais, très lisses et d'excellente qualité cristalline sur cette orientation (voir § 2.3) et l'évaluation des propriétés des centres NV dans ces couches apparaît donc comme pertinente. Les mesures effectuées à l'ENS Cachan ont ainsi mis en évidence que **l'une des 4 directions cristallines est favorisée avec une occurrence d'environ 75%** [Lesik2015]. Les autres centres NV sont alors partagés entre 2 autres orientations, la 3^{ème} étant absolument indétectable (Fig. 4.11).

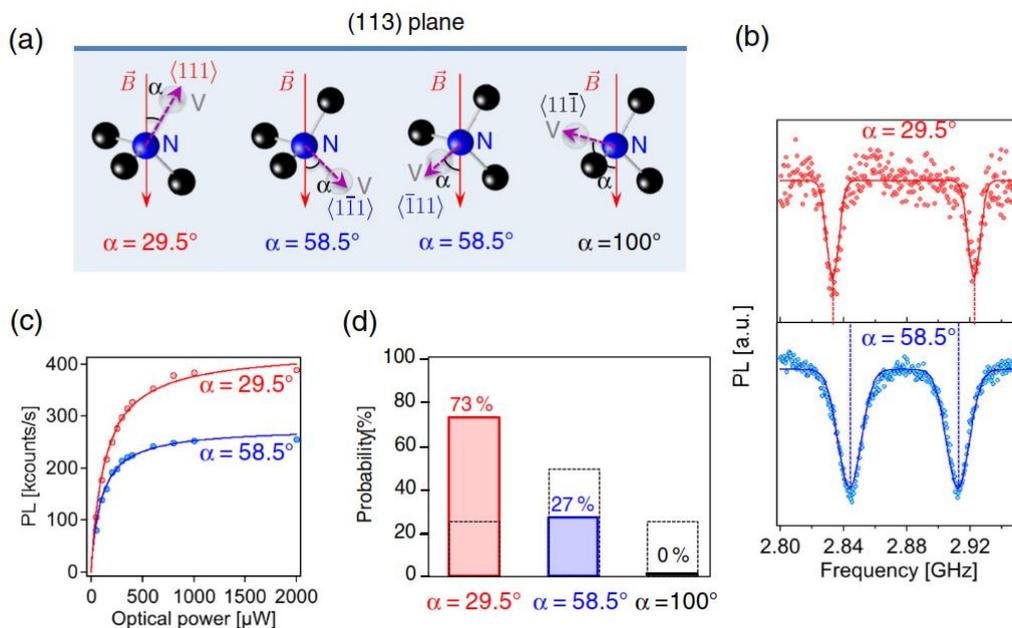


Fig. 4.11. Mesures d'orientation de centres NV incorporés lors d'une croissance CVD sur (113). (a) Représentation de l'angle α que forment les centres NV avec la direction $\langle 113 \rangle$ selon laquelle le champ magnétique est appliqué. (b) Spectres ESR mesurés et correspondant à 2 angles différents. (c) Saturation de la luminescence avec la puissance laser pour les 2 angles mesurés, (d) Statistique montrant la distribution de l'orientation des centres. On constate que seules 3 orientations sont détectables dont l'une est prépondérante (73 %). En pointillé est représenté le résultat attendu pour une distribution aléatoire. (Collaboration ENS Cachan)

Une tentative d'explication peut être donnée en observant les 4 positions possibles des centres NV dans les films orientés (113) présentées sur la figure 4.12. On constate qu'une orientation fait seulement un angle de 10° avec le plan de croissance, une autre est à 29.5° alors que les 2 restantes font un angle équivalent de 58.5° avec la surface (90° moins l'angle α présenté sur la Fig. 4.11). Les travaux précédents avaient mis en évidence que pour des orientations « dans le plan » la formation du centre NV était généralement inhibée (3 pour (111) et 2 pour (110)). Cela semble en accord avec le fait que l'orientation à 10° ne soit pas détectable. La distribution statistique pour les 3 autres centres reste toutefois difficile à expliquer sans entreprendre une étude plus détaillée basée sur la modélisation atomistique. Celle-ci devra prendre en compte la reconstruction de surface probable des faces (113) en présence d'hydrogène atomique. Ainsi même si l'orientation (113) ne permet pas d'aboutir au même degré de contrôle sur l'orientation préférentielle des centres NV natifs, **la facilité de croissance sur cette orientation ainsi**

que la plus grande souplesse dans le contrôle de la densité des centres en font un compromis intéressant en vue de la réalisation de structures utiles pour la magnétométrie.

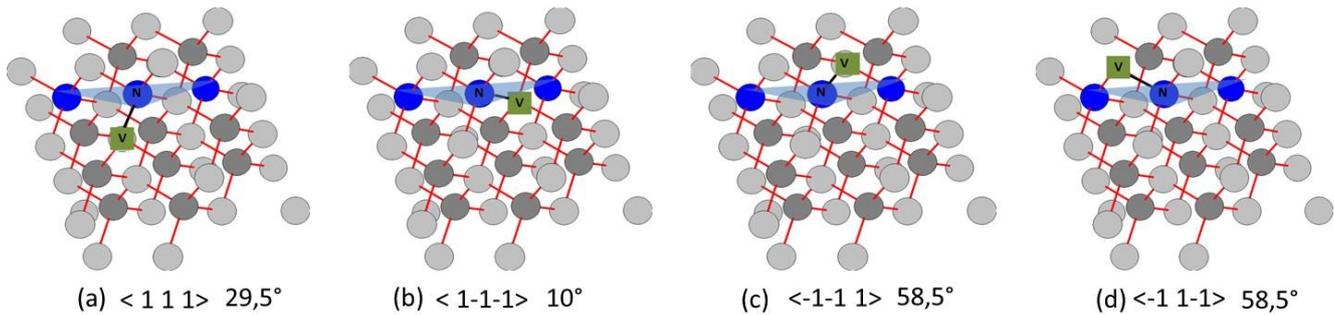


Fig. 4.12. Illustration schématique des 4 orientations possibles pour un centre NV dans une structure diamant orientée selon $\langle 113 \rangle$. Les atomes en bleu définissent le plan (113) (triangle bleu) tandis que l'atome d'azote N et la lacune (V) sont identifiés. L'axe d'orientation du centre et l'angle qu'il fait avec le plan (113) sont donnés.

4.4.3. Contrôle de la distribution spatiale des centres NV

Dans le cadre d'applications en magnétométrie, il est également particulièrement désirable de manipuler un centre ou un ensemble de centres NV qui soient très proches de la surface de manière à avoir une sensibilité de détection maximale. Pour cet objectif la technique de croissance CVD est peu compétitive à l'heure actuelle en comparaison avec l'implantation qui permet un positionnement ultra-précis à la fois dans le plan et en profondeur surtout avec un FIB [Lesik2013]. Quelques travaux ont toutefois présenté **la synthèse de couches de diamant CVD dites « delta-dopées » à l'azote** montrant ainsi pour la première fois une précision nanométrique dans la profondeur de localisation des centres [Ishikawa2012, Ohno2013, Ohashi2013]. Ces techniques reposent sur un procédé plasma à très faible densité de puissance permettant de réduire drastiquement les vitesses de dépôt à quelques dizaines de nm par heure. Cela se fait toutefois au détriment de l'efficacité de création des centres qui restent en-dessous de 10^{12} cm^{-3} car le plasma est peu énergétique et ne dissocie que faiblement l'azote moléculaire. Elles nécessitent donc l'ajout de plusieurs % d'azote durant la croissance.

Afin de permettre une localisation en profondeur des centres tout en s'assurant qu'ils soient présents en grande quantité, nous avons récemment proposé **une nouvelle stratégie de croissance basée sur l'effet de la température sur l'efficacité de création des centres NV** [Tallaire2015]. En effet la densité de NV est environ 4 fois plus importante à 780°C qu'à 860°C (Fig. 4.13a et b). Une baisse de température peut être obtenue très rapidement en diminuant de quelques mbar seulement la pression de travail dans l'enceinte du réacteur dans nos conditions de forte densité de puissance. Au contraire toute variation de la composition de la phase gazeuse peut prendre plusieurs dizaines de minutes en raison des faibles débits de gaz (typiquement 500 sccm) et de la taille importante de la chambre de dépôt (22 litres). **Par cette technique, il devient alors possible de synthétiser des couches de faible épaisseur, présentant une forte densité de centres NV** (plusieurs centaines par μm^3) et des transitions abruptes. Ainsi la Fig. 4.13c présente une image de luminescence de couches dopées à l'azote par la technique de variation de la température dont la plus fine est inférieure à 850 nm pour une durée de 5 minutes de croissance. Cette valeur est probablement surestimée en raison de la limite de diffraction de la lumière à ces faibles épaisseurs. L'emploi de vitesses de croissance plus réduites et d'une variation de température plus grande devrait permettre d'atteindre des épaisseurs plus faibles et des variations de concentration plus grandes, ce qui serait souhaitable pour l'application en magnétométrie de centres NV. Ce travail est actuellement en cours de développement.

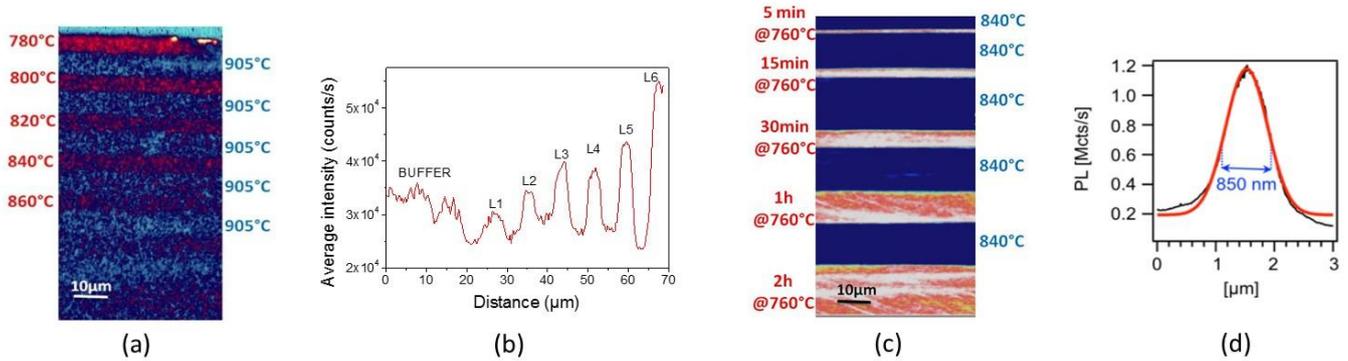


Fig. 4.13. Amélioration de la localisation spatiale des centres NV dans le diamant par variation de la température de dépôt CVD. (a) Image PL (excitation à 532 nm) d'un empilement de couches vu en coupe montrant la plus forte luminescence rouge à basse température de croissance ; (b) Variation de l'intensité PL moyennée avec la température de dépôt. ; (c) Image PL d'un empilement avec un temps de dépôt de plus en plus court ; (d) Intensité PL de la couche la plus fine (5 min de dépôt) montrant une largeur à mi-hauteur de 850 nm. (Collaboration ENS-Cachan, LAC)

4.5. Conclusions et perspectives

Une **extrême diversité de défauts ponctuels** existe dans les diamants qu'ils soient naturels ou synthétiques et la communauté scientifique est particulièrement active encore aujourd'hui dans le domaine de leur identification et caractérisation. Ceci est en partie dû au fait qu'avant d'être un semiconducteur, le diamant est une pierre gemme dont la couleur peut être variée en fonction de la nature des défauts qu'elle contient. Mais c'est aussi en raison de l'impact qu'elles ont sur les propriétés optiques ou électroniques du cristal, que les impuretés dans le diamant jouent un rôle essentiel dans l'ingénierie de ce matériau. Elles conditionnent ainsi fortement son intégration dans des applications pour lesquelles il serait susceptible de remplacer d'autres systèmes de matériaux bien établis, c'est le cas par exemple pour la détection ou l'électronique de puissance.

Au LSPM, de nombreux efforts ont été dédiés au **contrôle des impuretés résiduelles non intentionnellement incorporées** pendant la croissance. La synthèse de monocristaux épais (plusieurs centaines de μm) avec de très faibles teneurs en azote (< 1 ppb) en bore (< 10^{14} cm⁻³) et en silicium (non détectable) a été obtenue ce qui constitue une réelle avancée par rapport aux puretés standards d'échantillons commerciaux. Ces cristaux constituent l'élément principal de détecteurs performants, qu'ils soient basés sur l'utilisation de centres luminescents ou sur la génération de porteurs sous irradiation. Un certain nombre de pièges et impuretés restent toutefois présents et des perspectives d'amélioration existent. Ensuite nous avons constaté une distribution inhomogène des impuretés qui se **concentrent dans les interfaces** ou varient lorsque la croissance est maintenue sur des épaisseurs très grandes. Ceci est particulièrement crucial pour des applications nécessitant l'empilement de couches différentes avec des arrêts intentionnels de la croissance, ou des changements de réacteur.

Le **contrôle de la pureté isotopique du matériau** a été obtenu de manière relativement aisée en utilisant des sources de méthane enrichies. L'empilement de couches ¹²C ou ¹³C a permis d'ouvrir des perspectives intéressantes, à la fois dans l'utilisation des centres luminescents qui sont très sensibles à la présence de l'isotope 13 mais aussi pour des études plus fondamentales sur la diffusion des excitons dans le diamant. Ces approches seront poursuivies dans les années à venir.

Enfin un aspect très important des recherches développées au laboratoire au cours des dernières années concerne la production par CVD de **centres luminescents NV** en vue de leur utilisation en magnéto-métrie. Le travail effectué a permis d'aboutir par croissance sur des surfaces orientées (111) ou (113) à une **orientation préférentielle** des centres avec une probabilité respectivement de 97 et 73 %. Ces résultats ont eu des répercussions importantes dans la communauté et sont susceptibles de contribuer au succès de ce matériau pour les applications en magnéto-métrie quantique. Le LSPM est aujourd'hui très reconnu dans la croissance d'un matériau « quantum

grade » et est extrêmement sollicité par les groupes travaillant dans le domaine. La possibilité de contrôler la **répartition spatiale en profondeur des centres** a également été étudiée. En variant la température de croissance de manière abrupte, nous avons montré qu'il était possible d'avoir un degré de liberté supplémentaire sur l'efficacité de création des centres NV dans le matériau. Ce travail devra toutefois être poursuivi en vue de démontrer que par ces techniques, des couches fines (quelques dizaines de nm) et contenant une forte teneur en NV peuvent être produites en proximité de la surface ce qui constituerait un atout essentiel pour l'application visée. Par ailleurs des travaux sont en cours pour **les localiser dans le plan par croissance sélective** et obtenir ainsi des réseaux de centres NV. Les recherches dans le domaine des centres luminescents dans le diamant constituent à l'heure actuelle une activité en plein essor ce qui permet d'établir des collaborations fructueuses et promet d'animer encore beaucoup la communauté diamant.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES A LONG TERME

Le procédé CVD de synthèse de monocristaux massifs de diamant a connu ces dernières décennies de très forts développements qui en font aujourd'hui **une technique bien établie** et complémentaire au procédé traditionnel par haute pression haute température. La mise sur le marché de ce matériau dès 2007 par E6 (plaques CVD de 500 μm d'épaisseur) et la multiplicité récente des acteurs industriels tentant une exploitation, principalement sur l'aspect joaillerie (détaillé dans le premier chapitre) soulignent la maturité du procédé. L'utilisation du diamant dans des **applications hautement techniques** (électronique, spintronique, optique etc.) reste toutefois au jour d'aujourd'hui encore limitée à l'échelle des laboratoires. Malgré des propriétés théoriques bien supérieures à celle de matériaux concurrents, **la présence de défauts cristallins ponctuels ou étendus, les faibles dimensions et disponibilité de cristaux ainsi que la difficulté à créer un dopage électronique efficace** sont autant de facteurs limitatifs qui ont contraint à revoir à la baisse les attentes sur les performances finales envisageables avec ce matériau.

Il me semble toutefois que **le diamant synthétique se trouve dans une période charnière de son histoire**. Maintenant que les briques principales nécessaires à son élaboration sont acquises, relever les défis préalablement cités va nécessiter plus que jamais un travail important tant technologique que scientifique. On peut espérer que le développement du diamant par divers acteurs industriels permettra de tirer vers le haut la R&D peut-être via l'application directe en gemmologie et que cela aura pour effet dans les années à venir de mettre à disposition un matériau plus optimisé et capable de pénétrer d'autres secteurs du marché. On peut ainsi citer l'exemple du GaN pour lequel l'application LED envisagée et démontrée dans les années 90 a motivé la création de nombreuses sociétés qui ont œuvré en commun ou en parallèle. Aujourd'hui des dispositifs d'éclairage avec des rendements sans précédent sont commercialisés et d'autres secteurs sont maintenant concernés comme l'électronique de puissance, les diodes laser ou les détecteurs.

Bilan des activités de recherche présentées dans ce manuscrit

Dans ce manuscrit présenté en vue d'obtenir l'HDR, j'ai tâché de décrire les efforts menés afin de **comprendre, limiter ou contrôler la formation de défauts multi-échelle** lors de la croissance de films monocristallins de diamant par CVD assistée plasma. Ce travail a bénéficié de la dynamique et des nombreuses collaborations que l'équipe PEMA du LSPM a su tisser au fil des années. Le LSPM est plus que jamais extrêmement bien identifié à l'échelle internationale dans la fabrication d'un matériau « sur mesure » et potentiellement viable pour de nombreuses applications. Bien que les résultats présentés ne puissent être considérés comme étant de mon seul fait, j'ai essayé de mettre en exergue les aspects dans lesquels mon implication a été très forte depuis mon recrutement.

Les **défauts de grande dimensionnalité (3D)** tels que les macles, pyramides de croissance et cristallites non épitaxiées peuvent aujourd'hui être exclus pour des croissances épaisses effectuées sur des orientations (100) classiques. En particulier l'utilisation de pré-traitements adaptés des substrats et de conditions de croissance mettant en œuvre des densités de puissance plasma élevées sont très favorables. Pour la croissance de couches d'épaisseur extrême ($> 2\text{mm}$) il est toutefois difficile d'éviter la formation de ce type de défauts au niveau des coins et arêtes des échantillons. Dans ce cas une optimisation supplémentaire des conditions de croissance ou le développement de systèmes de maintien et translation verticale de l'échantillon pour compenser l'effet de pénétration dans le plasma en cours de croissance seront inévitables. Concernant les autres orientations cristallines telles que (111) et (113), l'équipe PEMA a été la première à démontrer la croissance de couches épaisses de très bonne qualité cristalline sur ces substrats. Elles présentent par ailleurs des avantages évidents pour l'ingénierie de défauts ponctuels (centres NV et dopage bore) et devront continuer à être investiguées.

Les **défauts étendus de type 1D** constituent un facteur limitatif important dans l'utilisation de monocristaux de diamant en affectant les propriétés électroniques ou optiques. Nous avons tout d'abord tâché de mettre en œuvre une procédure robuste permettant de dénombrer et d'identifier les dislocations présentes. Celles-ci sont essentiellement de type mixte 45° et coin avec une ligne de direction [001] et se distinguent par la forme des motifs de gravure générés. Les efforts menés pour améliorer l'état de surface du substrat avant épitaxie (polissage, gravure physique ou chimique etc.) nous ont ensuite permis de fortement limiter la création de nouvelles dislocations à l'interface substrat/film CVD, au début de la croissance. Enfin des stratégies innovantes visant à bloquer ou infléchir les dislocations ont été développées afin de réduire la densité finale de dislocations indépendamment de la quantité de défauts présents dans le substrat. Aujourd'hui des films CVD présentant une densité de dislocations fortement réduite (d'un ou 2 ordres de grandeur par rapport à l'état de l'art initial) peuvent être réalisés. Il serait néanmoins nécessaire de poursuivre ces efforts afin de réduire encore ces densités et peut-être mettre en place des procédures simples pouvant être menées de manière systématique. Par ailleurs il semble indispensable de mieux connaître l'effet qu'ont ces défauts sur les propriétés d'usage des cristaux afin de tenter de n'éliminer que les plus problématiques.

Nous avons également tâché de mieux contrôler les **impuretés et défauts ponctuels** (0D), notamment les contaminations indésirables d'azote, bore ou silicium souvent localisées aux interfaces. Nous avons ainsi réalisé des plaques CVD « ultra-pures » (azote < 1ppb) pouvant servir de matériau de base à de nombreuses applications. Le contrôle de la pureté isotopique ($^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$) s'est également révélé particulièrement important pour l'étude des propriétés physiques du cristal mais aussi pour l'usage des centres luminescents. C'est dans le cadre de cette dernière application que des efforts importants d'optimisation du matériau ont été menés afin de parvenir au contrôle de l'orientation préférentielle, de la concentration et de la localisation spatiale des centres NV. La manipulation quantique des centres NV constitue aujourd'hui une thématique extrêmement prometteuse mais qui nécessite l'accès à des cristaux d'exception que peu de laboratoires sont en mesure de produire. Le LSPM se trouve ainsi actuellement dans une position favorable

Perspectives de recherche à plus long terme

Comme suggéré précédemment, les travaux concernant l'**étude des défauts dans les diamants CVD** devront être poursuivis dans les années à venir en tâchant de mettre au point des routines permettant l'obtention de cristaux contenant peu de dislocations mais aussi en parvenant à contrôler plus précisément l'incorporation et la localisation des impuretés dans les multicouches. D'une manière générale il apparaît néanmoins que la croissance CVD est devenue un outil au service des chercheurs, plutôt qu'un objet de recherche à part entière. Je souhaite donc mettre en évidence 2 perspectives principales à plus long terme pour la synthèse du diamant CVD qui sont essentiellement liées à 2 applications potentiellement de rupture.

Elargissement des films de diamant CVD pour la réalisation de composants électroniques

La faible surface des films de diamant homoépitaxiés a toujours constitué un facteur limitatif extrêmement important. La **production de « wafers » diamant de haute qualité et d'une surface de 1 ou 2 pouces** constituerait une forte avancée qui faciliterait grandement les étapes technologiques de fabrication de composants ou l'intégration de ce matériau dans différents systèmes électroniques ou optoélectroniques. Sous cette forme le diamant deviendrait plus compétitif et pourrait être directement comparé à ses concurrents semiconducteurs. Plusieurs possibilités sont envisageables.

L'élargissement par la croissance sur **des matrices de monocristaux de plus petite taille** agencés et orientés favorablement a fait l'objet de nombreuses études. Malgré quelques démonstrations assez convaincantes, la mise à l'échelle et la reproductibilité de ce procédé reste limitée. L'orientation des cristaux germes est particulièrement complexe à obtenir et les défauts et contraintes produits à la jointure des cristaux sont limitants. Ainsi les efforts pour parvenir à augmenter les surfaces de cette manière peuvent parfois être considérables. Cette

approche reste néanmoins encore prometteuse et pourra continuer d'être explorée au LSPM en proposant quelques solutions technologiques originales.

La **croissance hétéroépitaxiée de diamant sur iridium** constitue également une approche d'élargissement historique. L'empilement de départ est en général du type substrat/oxyde/iridium. Plusieurs variantes existent pour le substrat (MgO, SrTiO₃, saphir, silicium) ou l'oxyde (SrTiO₃, yttrium-ZrO₂) et chaque groupe de recherche a développé son système spécifique. L'étape de nucléation assistée par polarisation du diamant est particulièrement critique en vue d'obtenir une faible mosaïcité et nécessite une optimisation fine. Enfin l'utilisation de techniques de croissance localisées sur des bandes ou des pointes permet une amélioration substantielle de la qualité cristalline et une réduction des densités de dislocations. On note une forte résurgence de l'activité autour de ces techniques complexes et une nette tendance à l'amélioration est perceptible. Le LSPM est engagé sur cette thématique auprès du CEA-LIST et les efforts dans ce sens seront poursuivis dans les prochaines années. La solution la plus simple techniquement devra être privilégiée et il me semble qu'au vu de la disponibilité et du faible coût des substrats de saphir larges, cette piste pourrait être intéressante.

Enfin une alternative consisterait à bénéficier de la disponibilité récente de plaques de plus grande dimensions obtenues par les techniques HPHT (jusqu'à 15×15 mm²) afin de les utiliser comme substrats. Si la croissance est maintenue pendant des durées suffisamment longues (plusieurs centaines d'heures), **un élargissement au moins égal à l'épaississement est envisageable** surtout si des conditions de croissance appropriées sont mises en œuvre. Des étapes intermédiaires de découpe pour optimiser la forme du cristal pourraient être utilisées. Au regard des progrès obtenus dans la croissance de couches très épaisses (plusieurs mm), cette approche pourrait être considérée à l'avenir.

La qualité cristalline finale des couches et le coût total associé à l'élargissement permettront de déterminer si ces approches sont judicieuses pour la fabrication de composants électroniques en diamant de grande surface. On peut néanmoins noter que récemment **plusieurs laboratoires ont affiché leur intention claire d'aller vers ce type de développement à long terme**. C'est le cas par exemple du Fraunhofer Institute en Allemagne qui a massivement investi dans la croissance hétéroépitaxiale ainsi que l'AIST au Japon qui prédit la production de substrats allant jusqu'à 4 pouces d'ici une dizaine d'années. La France est bien identifiée dans la croissance CVD du diamant et il faut espérer que les pouvoirs publics continueront à investir afin de rester dans la course.

Centres luminescents et systèmes hybrides pour l'information quantique

Dans un autre registre il me semble qu'un des grands défis de l'avenir réside dans **la maîtrise des défauts luminescents dans le diamant** particulièrement au regard des applications potentielles en détection ou information quantique pour lesquelles il y a une forte demande. Cela va de pair avec l'intégration de ce matériau dans d'autres systèmes déjà plus ou moins éprouvés afin de lui donner des fonctionnalités originales. Ce développement ne pourra se faire qu'en forte interaction avec d'autres groupes de recherche plus spécialisés en physique ou photonique.

Le **développement de nouveaux centres luminescents** (en dehors des centres NV et SiV) dans le diamant constitue par exemple une piste intéressante et assez peu explorée pour le moment. Ils permettraient d'émettre à des longueurs d'onde différentes ou d'être plus facilement manipulables et stables. La maîtrise de la croissance des films épitaxiés au LSPM pourrait être avantageusement utilisée pour incorporer d'autres impuretés ou défauts luminescents ayant un intérêt potentiel pour l'information quantique. Même s'il est difficile de substituer les atomes de carbone dans le réseau cristallin dense du diamant par d'autres éléments plus volumineux, la technique CVD permet de limiter les contraintes et défauts en comparaison aux techniques d'implantation classiques. Il serait intéressant de comparer les propriétés de défauts produits par croissance à ceux directement implantés et de les caractériser optiquement.

L'intégration des centres luminescents du diamant CVD dans d'autres systèmes constitue également à mon sens une piste très intéressante à explorer dans les années à venir. Actuellement, un grand nombre de recherches porte sur le développement de systèmes exploitant les propriétés quantiques de la matière et/ou de la lumière pour envisager de nouveaux concepts et dispositifs aux performances inatteignables par des systèmes classiques. Les centres NV offrent aujourd'hui une plateforme de choix pour explorer ces aspects en raison de longs temps de cohérence à température ambiante et d'une forte brillance. D'un autre côté **les ions terres-rares confinés dans des matrices d'oxyde** (par exemple Er dans Y_2SiO_5) présentent également des propriétés remarquables pour les technologies quantiques du fait de l'écrantage des électrons 4f par les couches électroniques supérieures. Bien que fonctionnant à basse température et que leur émission lumineuse soit plus faible, ils bénéficient de temps de cohérence ultra-long (pouvant atteindre plusieurs heures pour des transitions de spin) et d'une grande reproductibilité et stabilité. Dans la plupart de ces démonstrations, ce sont des monocristaux d'oxyde massifs synthétisés par des techniques de tirage qui ont été utilisés. L'utilisation de ces mêmes oxydes mais en couches minces et leur association avec des films de diamant est une piste très prometteuse qui permettrait d'associer les bénéfices de chaque système quantique sur une même plateforme hybride. Les efforts en croissance diamant du LSPM pourraient ainsi être associés au savoir-faire disponible à l'IRCP (Chimie Paris-Tech) dans le domaine des terres rares afin d'ouvrir des perspectives innovantes et très originales.

D'une manière générale il est évident au regard du nombre d'équipes impliquées dans les technologies quantiques et notamment celles à base de diamant que ces aspects de recherche ont encore un fort potentiel applicatif dans les 10 ans à venir. Ainsi en 2016 l'Europe a lancé un flagship d'un milliard d'euros sur les technologies quantiques ce qui promet d'animer beaucoup le monde de la recherche dans ce domaine.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Achard2007a] J. Achard, F. Silva, A. Tallaire, X. Bonnin, G. Lombardi, K. Hassouni, A. Gicquel, *High quality MPACVD diamond single crystal growth: high microwave power density regime*. J. Phys. D, 40 (2007) 6175-6188.
- [Achard2007b] J. Achard, F. Silva, O. Brinza, A. Tallaire, A. Gicquel, *Coupled effect of nitrogen addition and surface temperature on the morphology and the kinetics of thick CVD diamond single crystals*. Diam. & Relat. Mat., 16 (2007) 685-689
- [Achard2012] J. Achard, R. Issaoui, A. Tallaire, F. Silva, J. Barjon, F. Jomard, A. Gicquel, *Freestanding CVD boron doped diamond single crystals: A substrate for vertical power electronic devices?* physica status solidi (a), 209 (2012) 1651-1658.
- [Achard2014] J. Achard, A. Tallaire, V. Mille, M. Naamoun, O. Brinza, A. Boussadi, L. William, A. Gicquel, *Improvement of dislocation density in thick CVD single crystal diamond films by coupling H₂/O₂ plasma etching and chemo-mechanical or ICP treatment of HPHT substrates*. physica status solidi (a), 211 (2014) 2264-2267.
- [Aida2016] H. Aida, S.-W. Kim, K. Ikejiri, Y. Kawamata, K. Koyama, H. Kodama, A. Sawabe, *Fabrication of freestanding heteroepitaxial diamond substrate via micropatterns and microneedles*, Applied Physics Express, 9 (2016) 035504.
- [Alegre2014] M.P. Alegre, D. Araujo, A. Fiori, J.C. Pinero, F. Lloret, M.P. Villar, P. Achatz, G. Chicot, E. Bustarret, F. Jomard, *Critical boron-doping levels for generation of dislocations in synthetic diamond*. Appl. Phys. Lett., 105 (2014) 173103.
- [Angus2014] J.C. Angus, *Diamond synthesis by chemical vapor deposition: The early years*. Diam. & Relat. Mat., 49 (2014) 77-86.
- [Asmussen2008] J. Asmussen, T.A. Grotjohn, T. Schuelke, M.F. Becker, M.K. Yaran, D.J. King, S. Wicklein, D.K. Reinhard, *Multiple substrate microwave plasma-assisted chemical vapor deposition single crystal diamond synthesis*. Applied Physics Letters, 93 (2008) 031502-031503.
- [Ando2004] Y. Ando, J. Kuwabara, K. Suzuki, A. Sawabe, *Patterned growth of heteroepitaxial diamond*. Diam. & Relat. Mat., 13 (2004) 1975-1979.
- [Badzian1995] A. Badzian, N. Lee, *Effect of misorientation angles on the surfaces morphologies of (001) homoepitaxial diamond thin films*. Applied Physics Letters, 66 (1995) 2203-2205.
- [Balasubramanian2009] G. Balasubramanian, P. Neumann, D. Twitchen, M. Markham, R. Kolesov, N. Mizuochi, J. Isoya, J. Achard, J. Beck, J. Tessler, V. Jacques, P.R. Hemmer, F. Jelezko, J. Wrachtrup, *Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond*. Nat Mater, 8 (2009) 383-387.
- [Bar-Gill2012] N. Bar-Gill, L.M. Pham, C. Belthangady, D. Le Sage, P. Cappellaro, J.R. Maze, M.D. Lukin, A. Yacoby, R. Walsworth, *Suppression of spin-bath dynamics for improved coherence of multi-spin-qubit systems*. Nat Commun, 3 (2012) 858.
- [Barjon2007] J. Barjon, M.A. Pinault, T. Kociniewski, F. Jomard, J. Chevallier, *Cathodoluminescence as a tool to determine the phosphorus concentration in diamond*. physica status solidi (a), 204 (2007) 2965-2970.
- [Barjon2011] J. Barjon, T. Tillocher, N. Habka, O. Brinza, J. Achard, R. Issaoui, F. Silva, C. Mer, P. Bergonzo, *Boron acceptor concentration in diamond from excitonic recombination intensities*. Physical Review B, 83 (2011) 4.
- [Barjon2012] J. Barjon, F. Jomard, A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, *Determination of exciton diffusion lengths in isotopically engineered diamond junctions*. Applied Physics Letters, 100 (2012) 122107.
- [Barjon2014] J. Barjon, F. Jomard, S. Morata, *Arsenic-bound excitons in diamond*. Physical Review B, 89 (2014) 045201.
- [Baron2006] C. Baron, M. Wade, A. Deneuve, F. Jomard, J. Chevallier, *Cathodoluminescence of highly and heavily boron doped (100) homoepitaxial diamond films*. Diam. & Relat. Mat., 15 (2006) 597-601.
- [Bauer2005] T. Bauer, M. Schreck, H. Sternschulte, B. Stritzker, *High growth rate homoepitaxial diamond deposition on off-axis substrates*. Diam. & Relat. Mat., 14 (2005) 266-271.

- [Bauer2006] T. Bauer, M. Schreck, B. Stritzker, *Homoepitaxial diamond layers on off-axis Ib HPHT substrates: Growth of thick films and characterisation by high-resolution X-ray diffraction*. *Diam. & Relat. Mat.*, 15 (2006) 472-478.
- [Bauer2007] T. Bauer, M. Schreck, B. Stritzker, *Epitaxial lateral overgrowth (ELO) of homoepitaxial diamond through an iridium mesh*. *Diam. & Relat. Mat.*, 16 (2007) 711-717.
- [Basu2009] J. Basu, C.B. Carter, R. Divakar, B. Mukherjee, N. Ravishankar, *Nanopatterning by solid-state dewetting on reconstructed ceramic surfaces*. *Applied Physics Letters*, 94 (2009) 171114-171113.
- [Bednarski2003] C. Bednarski, Z. Dai, A.P. Li, B. Golding, *Studies of heteroepitaxial growth of diamond*. *Diam. & Relat. Mat.*, 12 (2003) 241-245.
- [Benett2010] S.E. Bennett, *Dislocations and their reduction in GaN: literature review*. *Materials Science and Technology*, 26 (2010) 1017.
- [Beaumont2008] B. Beaumont, J.P. Faurie, P. Gibart, *Manufacturing GaN substrates by lateral overgrowth through masks and devices made thereof*, US Patent US7445673 B2 (2008)
- [Bensalah2016] H. Bensalah, I. Stenger, G. Sakr, J. Barjon, R. Bachelet, A. Tallaire, J. Achard, N. Vaissière, K.H. Lee, S. Saada, J.C. Arnault, *Mosaicity, dislocations and strain in heteroepitaxial diamond grown on iridium*, *Diam. & Relat. Mat.* 66 (2016) 188-195
- [Black2004] D.R. Black, G.G. Long, *X-ray topography*, NIST recommended practice guide (2004)
- [Blumeneau2002a] A.T. Blumeneau, *The modelling of dislocations in semiconductor crystals*, Thèse de doctorat, Paderborn university (2002)
- [Blumeneau2002b] A.T. Blumeneau, M.I. Heggie, C.J. Fall, R. Jones, T. Frauenheim, *Dislocations in diamond: Core structures and energies*. *Physical Review B*, 65 (2002) 205205.
- [Boussadi2015] A. Boussadi, thèse de doctorat, Université Paris 13 (2015)
- [Bormashov2013] V.S. Bormashov, S.A. Tarelkin, S.G. Buga, M.S. Kuznetsov, S.A. Terentiev, A.N. Semenov, V.D. Blank, *Electrical properties of the high quality boron-doped synthetic single-crystal diamonds grown by the temperature gradient method*. *Diam. & Relat. Mat.*, 35 (2013) 19-23.
- [Bradac2013] C. Bradac, T. Gaebel, J.R. Rabeau, *Nitrogen vacancy color centers in diamond: properties synthesis and applications*, in: R.P. Mildren, J.R. Rabeau (Eds.) *Optical engineering of diamond*, Wiley, 2013.
- [Brinza2008] O. Brinza, J. Achard, F. Silva, X. Bonnin, P. Barroy, K. De Corte, A. Gicquel, *Dependence of CVD diamond growth rate on substrate orientation as a function of process parameters in the high microwave power density regime*. *physica status solidi (a)*, 205 (2008) 2114-2120.
- [Brinza2009] O. Brinza, *Stratégies pour la croissance de monocristaux de diamante par CVD assisté plasma micro-onde*, thèse de doctorat, Université Paris 13 (2009)
- [Burns2009] R.C. Burns, A.I. Chumakov, S.H. Connell, D. Dube, H.P. Godfried, J.O. Hansen, J. Hartwig, J. Hoszowska, F. Masiello, L. Mkhonza, M. Rebak, A. Rommevaux, R. Setshedi, P.V. Vaerenbergh, *HPHT growth and x-ray characterization of high-quality type IIa diamond*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21 (2009) 364224.
- [Butler2008] J.E. Butler, I. Oleynik, *A mechanism for crystal twinning in the growth of diamond by chemical vapour deposition*. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 366 (2008) 295-311.
- [Butler2009] J.E. Butler, Y.A. Mankelevich, A. Cheesman, J. Ma, M.N.R. Ashfold, *Understanding the chemical vapor deposition of diamond: recent progress*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21 (2009) 364201.
- [Charles2004] S.J. Charles, J.E. Butler, B.N. Feygelson, M.E. Newton, D.L. Carroll, J.W. Steeds, H. Darwish, C.S. Yan, H.K. Mao, R.J. Hemley, *Characterization of nitrogen doped chemical vapor deposited single crystal diamond before and after high pressure, high temperature annealing*. *physica status solidi (a)*, 201 (2004) 2473-2485.
- [Chayahara2004] A. Chayahara, Y. Mokuno, Y. Horino, Y. Takasu, H. Kato, H. Yoshikawa, N. Fujimori, *The effect of nitrogen addition during high-rate homoepitaxial growth of diamond by microwave plasma CVD*. *Diam. & Relat. Mat.*, 13 (2004) 1954-1958.
- [Chen2011] G.C. Chen, B. Li, Z.Q. Yan, F.X. Lu, *Single crystalline diamond grown by repositioning substrate in DC arcjet plasma enhanced chemical vapor deposition*. *Diam. & Relat. Mat.*, 21 (2011) 83-87.

- [Chen2013] Y. Chen, L. Zhang, *Polishing of diamond Materials*, Chap 4- Chemomechanical polishing, Springer (2013)
- [Chicot2012] G. Chicot, T.N.T. Thi, A. Fiori, F. Jomard, E. Gheeraert, E. Bustarret, J. Pernot, *Hole transport in boron delta-doped diamond structures*. Applied Physics Letters, 101 (2012) 162101-162104.
- [Childress2006] L. Childress, M.V. Gurudev Dutt, J.M. Taylor, A.S. Zibrov, F. Jelezko, J. Wrachtrup, P.R. Hemmer, M.D. Lukin, *Coherent Dynamics of Coupled Electron and Nuclear Spin Qubits in Diamond*. Science, 314 (2006) 281-285.
- [Chipaux2015] M. Chipaux, A. Tallaire, J. Achard, S. Pezzagna, J. Meijer, V. Jacques, J.-F.o. Roch, T. Debuisschert, *Magnetic imaging with an ensemble of nitrogen-vacancy centers in diamond*. The European Physical Journal D, 69 (2015) 166.
- [Davies2011] N. Davies, R. Khan, P. Martineau, M. Gaukroger, D. Twitchen, H. Dhillon, *Effect of off-axis growth on dislocations in CVD diamond grown on {001} substrates*. Journal of Physics: Conference Series, 281 (2011) 012026.
- [Delclos1998] S. Delclos, D. Dornigac, F. Phillipp, F. Silva, A. Gicquel, *Ultra-high resolution electron microscopy of defects in the CVD diamond structure*. Diam. & Relat. Mat., 7 (1998) 222-227.
- [Deneuille2003] A. Deneuille, *Boron doping of diamond from the gas phase*, in: Elsevier (Ed.) Semiconductors and semimetals 76: Thin Film Diamond I, 2003, pp. 183-238.
- [DeSio2013] A. De Sio, M. Di Fraia, M. Antonelli, R.H. Menk, G. Cautero, S. Carrato, L. Tozzetti, J. Achard, A. Tallaire, R.S. Sussmann, E. Pace, *X-ray micro beam analysis of the photoresponse of an enlarged CVD diamond single crystal*. Diam. & Relat. Mat., 34 (2013) 36-40.
- [De Weerd] F. De Weerd, J. Van Royen, *Defects in coloured natural diamonds*. Diam. & Relat. Mat., 10 (2001) 474-479.
- [Dhanaraj2003] G. Dhanaraj, X.R. Huang, M. Dudley, V. Prasad, and R.-H. Ma, *Silicon Carbide Crystals — Part I: Growth and Characterization in Crystal Growth Technology*, Wiley, (2003)
- [D’Haenens2012] U. D’Haenens Johansson, *Optical and magnetic resonance study of point defects in CVD diamond*, Warwick University (2012)
- [Dhillon2014] H.K. Dhillon, N.M. Davies, R.U.A. Khan, D.J. Twitchen, P.M. Martineau, *Dislocation engineering in single crystal synthetic diamond material*, US Patent US2014/0004319 A1, (2014)
- [Deljanin2015] B. Deljanin, M. Alessandri, A. Peretti, M. Åström, A. Katrusha, *NDT breaking the 10 carat barrier: World record faceted synthetic diamonds investigated*. Contributions to Gemology, 15 (2015) 1-7.
- [DeTheije2000] F.K. de Theije, J.J. Schermer, W.J.P. van Enkevort, *Effects of nitrogen impurities on the CVD growth of diamond: step bunching in theory and experiment*. Diam. & Relat. Mat., 9 (2000) 1439-1449.
- [Djemia2007] P. Djemia, A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, A. Gicquel, *Elastic properties of single crystal diamond made by CVD*. Diam. & Relat. Mat., 16 (2007) 962-965.
- [Doppelt2010] Doppelt et Thurier, *complexes organométalliques pour le dépôt chimique en phase vapeur de platine*, Brevet WO2010/081959, (2010)
- [Doppelt2012] P. Doppelt, A. Tallaire, M. Naamoun, A. Gicquel, F. Silva, J. Achard, *Method for surface treatment of single crystals of materials*, BrevetWO2014045220 A1, (2012)
- [Dréau2014] A. Dréau, J.R. Maze, M. Lesik, J.F. Roch, V. Jacques, *High-resolution spectroscopy of single NV defects coupled with nearby ¹³C nuclear spins in diamond*. Physical Review B, 85 (2014) 134107.
- [Dunst2009] S. Dunst, H. Sternschulte, M. Schreck, *Growth rate enhancement by nitrogen in diamond chemical vapor deposition---a catalytic effect*, Applied Physics Letters, 94 (2009) 224101-224103.
- [Edmonds2012] A.M. Edmonds, U.F.S. D’Haenens-Johansson, R.J. Cruddace, M.E. Newton, K.M.C. Fu, C. Santori, R.G. Beausoleil, D.J. Twitchen, M.L. Markham, *Production of oriented nitrogen-vacancy color centers in synthetic diamond*. Physical Review B, 86 (2012) 035201.
- [Ejeckam2014] F. Ejeckam, D. Francis, F. Faili, D. Twitchen, B. Bolliger, D. Babic, J. Felbinger, in: Lester Eastman Conference on High Performance Devices (LEC), 2014, 2014, pp. 1-5.
- [Enlund2005] J. Enlund, J. Isberg, M. Karlsson, F. Nikolajeff, J. Olsson, D.J. Twitchen, *Anisotropic dry etching of boron doped single crystal CVD diamond*. Carbon, 43 (2005) 1839-1842.

- [Eon2016] D. Eon, A. Traor, J. Pernot, E. Gheeraert, *Recent progress on diamond Schottky diode*, 2016 28th International Symposium on Power Semiconductor Devices and ICs (ISPSD), 2016, pp. 55-58.
- [Field1992] J.E. Field, *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*, Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, 1992.
- [Findeling-Dufour1998] C. Findeling-Dufour, A. Gicquel, R. Chiron, *Growth of large single-crystal diamond layers: analysis of the junctions between adjacent diamonds*. *Diam. & Relat. Mat.*, 7 (1998) 986-998.
- [Fiori2014] A. Fiori, J. Bousquet, D. Eon, F. Omnes, E. Bellet-Amalric, E. Bustarret, *Boron-doped superlattices and Bragg mirrors in diamond*. *Applied Physics Letters*, 105 (2014) 081109.
- [Fujita2006] N. Fujita, A.T. Blumenau, R. Jones, S. Öberg, P.R. Briddon, *Theoretical studies on <100> dislocations in single crystal CVD diamond*. *Physica Status Solidi (a)*, 203 (2006) 3070-3075.
- [Fujita2007] N. Fujita, A.T. Blumenau, R. Jones, S. Öberg, P.R. Briddon, *Core reconstructions of the <100> edge dislocation in single crystal CVD diamond*. *physica status solidi (a)*, 204 (2007) 2211-2215.
- [Frajtag2011] P. Frajtag, N.A. El-Masry, N. Nepal, S.M. Bedair, *Embedded voids approach for low defect density in epitaxial GaN films*. *Applied Physics Letters*, 98 (2011) 023115-023113.
- [Frangieh2008] G. Frangieh, M.A. Pinault, J. Barjon, F. Jomard, J. Chevallier, *Incorporation of arsenic in diamond grown by chemical vapor deposition*. *physica status solidi (a)*, 205 (2008) 2207-2210.
- [Frantisek2010] F. Frantisek, et al., *Growth and characterization of nanodiamond layers prepared using the plasma-enhanced linear antennas microwave CVD system*. *J. Phys. D*, 43 (2010) 374018.
- [Fukui2014] T. Fukui, Y. Doi, T. Miyazaki, Y. Miyamoto, H. Kato, T. Matsumoto, T. Makino, S. Yamasaki, R. Morimoto, N. Tokuda, M. Hatano, Y. Sakagawa, H. Morishita, T. Tashima, S. Miwa, Y. Suzuki, N. Mizuochi, *Perfect selective alignment of nitrogen-vacancy centers in diamond*. *Applied Physics Express*, 7 (2014) 055201.
- [Gaukroger2008] M.P. Gaukroger, P.M. Martineau, M.J. Crowder, I. Friel, S.D. Williams, D.J. Twitchen, *X-ray topography studies of dislocations in single crystal CVD diamond*. *Diam. & Relat. Mat.*, 17 (2008) 262-269
- [Gibart2004] P. Gibart, *Metalorganic vapour phase epitaxy of GaN and lateral overgrowth*, *Reports on Progress in Physics* 67, 667-715 (2004)
- [Gicquel2014] A. Gicquel, F. Silva, C. Rond, N. Derkaoui, O. Brinza, J. Achard, G. Lombardi, A. Tallaire, A. Michau, M. Wartel, K. Hassouni, V.K. Sarin, *3.10 - Ultrafast Deposition of Diamond by Plasma-Enhanced CVD*, in: *Comprehensive Hard Materials*, Elsevier, Oxford, 2014, pp. 217-268.
- [GDR2014] [Global Diamond Report 2014](#), by Bain & Company, Antwerp.
- [Glover2003] C. Glover, *A study of point defects in CVD diamond*, thèse de doctorat, Warwick university (2003)
- [Groot-Berning2014] K. Groot-Berning, N. Raatz, I. Dobrinets, M. Lesik, P. Spinicelli, A. Tallaire, J. Achard, V. Jacques, J.-F. Roch, A.M. Zaitsev, J. Meijer, S. Pezzagna, *Passive charge state control of nitrogen-vacancy centres in diamond using phosphorous and boron doping*. *physica status solidi (a)*, 211 (2014) 2268-2273.
- [Grotjohn2002] T. Grotjohn, J. Asmussen, *Microwave plasma assisted diamond film deposition*, in *Diamond Films Handbook*, edited by Asmussen and Reinhard, Marcel Dekker Inc, (2002) p211
- [Gu2012] Y. Gu, J. Lu, T. Grotjohn, T. Schuelke, J. Asmussen, *Microwave plasma reactor design for high pressure and high power density diamond synthesis*. *Diam. & Relat. Mat.*, 24 (2012) 210-214.
- [Hartmann2000] J. Hartmann, M. Reichling, *Thermal transport in diamond*, in *Properties growth and application of diamond*, Edited by Nazaré and Neves, INSPEC (2000)
- [Hassouni2010] K. Hassouni, F. Silva, A. Gicquel, *Modelling of diamond deposition microwave cavity generated plasmas*. *J. Phys. D*, 43 (2010) 153001.
- [Hausmann2012] B.J.M. Hausmann, B.J. Shields, Q. Quan, Y. Chu, N.P. de Leon, R. Evans, M.J. Burek, A.S. Zibrov, M. Markham, D.J. Twitchen, H. Park, M.D. Lukin, M. Loncar, *Coupling of NV Centers to Photonic Crystal Nanobeams in Diamond*. *Nano Letters*, 13 (2012) 5791-5796.
- [Hird2004] J. Hird, J. Field, *Diamond polishing*. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 460 (2004) 3547-3568.
- [Hirth1982] J.P. Hirth, J. Lothe, *Theory of dislocations, second edition*, Wiley (1982)
- [Hoa2012] L.T.M. Hoa, T. Ouisse, D. Chaussende, *Critical assessment of birefringence imaging of dislocations in 6H silicon carbide*. *Journal of Crystal Growth*, 354 (2012) 202-207.

- [Hoa2014] Le Thi Mai Hoa, T. Ouisse, D. Chaussende, M. Naamoun, A. Tallaire and J. Achard, *Birefringence microscopy of unit dislocations in diamond*, *Crystal Growth and Design* 14 (2014) 5761-5766
- [Holt2007] D.B. Holt and B.G. Yacobi, *Extended defects in semiconductors*, Cambridge University Press (2007)
- [Hoshino2012] Y. Hoshino, H. Kato, T. Makino, M. Ogura, T. Iwasaki, M. Hatano, S. Yamasaki, *Electrical properties of lateral p-n junction diodes fabricated by selective growth of n+ diamond*. *physica status solidi (a)*, 209 (2012) 1761-1764.
- [Ishikawa2012] T. Ishikawa, K.-M.C. Fu, C. Santori, V.M. Acosta, R.G. Beausoleil, H. Watanabe, S. Shikata, K.M. Itoh, *Optical and Spin Coherence Properties of Nitrogen-Vacancy Centers Placed in a 100 nm Thick Isotopically Purified Diamond Layer*. *Nano Letters*, 12 (2012) 2083-2087.
- [Issaoui2010] R. Issaoui, J. Achard, F. Silva, A. Tallaire, A. Tardieu, A. Gicquel, M.A. Pinault, F. Jomard, *Growth of thick heavily boron-doped diamond single crystals: Effect of microwave power density*. *Applied Physics Letters*, 97 (2010) 182101.
- [Issaoui2011] R. Issaoui, J. Achard, F. Silva, A. Tallaire, V. Mille, A. Gicquel, *Influence of oxygen addition on the crystal shape of CVD boron doped diamond*. *physica status solidi (a)*, 208 (2011) 2023-2027.
- [Iwasaki2012] T. Iwasaki, Y. Hoshino, K. Tsuzuki, H. Kato, T. Makino, M. Ogura, D. Takeuchi, T. Matsumoto, H. Okushi, S. Yamasaki, M. Hatano, *Diamond Junction Field-Effect Transistors with Selectively Grown n+ Gates*. *Applied Physics Express*, 5 (2012) 091301.
- [Janssen1995] G. Janssen, L.J. Giling, *"Mosaic" growth of diamond*. *Diam. & Relat. Mat.*, 4 (1995) 1025-1031.
- [Janssen2011] W. Janssen, E. Gheeraert, *Dry etching of diamond nanowires using self-organized metal droplet masks*. *Diam. & Relat. Mat.*, 20 (2011) 389-394.
- [Jones2009] R. Jones, *Dislocations, vacancies and the brown colour of CVD and natural diamond*. *Diam. & Relat. Mat.*, 18 (2009) 820-826.
- [Kanda2005] H. Kanda, *Crystal growth of diamond*, in: P. Capper (Ed.) *Bulk crystal growth of electronic, optical and optoelectronic materials*, John Wiley and sons, 2005.
- [Kasu2003] M. Kasu, T. Makimoto, W. Ebert, E. Kohn, *Formation of stacking faults containing microtwins in (111) chemical-vapor-deposited diamond homoepitaxial layers*. *Applied Physics Letters*, 83 (2003) 3465-3467.
- [Kato2009] H. Kato, T. Makino, M. Ogura, N. Tokuda, H. Okushi, S. Yamasaki, *Selective growth of buried n+ diamond on (001) phosphorus-doped n-type diamond film*. *Applied Physics Express*, 2 (2009) 055502.
- [Kato2012a] Y. Kato, H. Umezawa, H. Yamaguchi, S. Shikata, *X-ray Topography Used to Observe Dislocations in Epitaxially Grown Diamond Film*. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51 (2012) 090103.
- [Kato2012b] Y. Kato, H. Umezawa, H. Yamaguchi, S.-i. Shikata, *Structural analysis of dislocations in type-IIa single-crystal diamond*. *Diam. & Relat. Mat.*, 29 (2012) 37-41.
- [Kato2013] Y. Kato, H. Umezawa, S.-i. Shikata, M. Touge, *Effect of an Ultraflat Substrate on the Epitaxial Growth of Chemical-Vapor-Deposited Diamond*. *Applied Physics Express*, 6 (2013).
- [Kato2013b] H. Kato, M. Wolfer, C. Schreyvogel, M. Kunzer, W. Muller-Sebert, H. Obloh, S. Yamasaki, C. Nebel, *Tunable light emission from nitrogen-vacancy centers in single crystal diamond PIN diodes*. *Applied Physics Letters*, 102 (2013) 151101-151104.
- [Kappers2007] M.J. Kappers, R. Datta, R.A. Oliver, F.D.G. Rayment, M.E. Vickers, C.J. Humphreys, *Threading dislocation reduction in (0 0 01) GaN thin films using SiNx interlayers*. *Journal of Crystal Growth*, 300 (2007) 70-74.
- [Khokhryakov2006] A.F. Khokhryakov, Y.N. Palyanov, *Revealing of dislocations in diamond crystals by the selective etching method*, *Journal of Crystal Growth*, 293 (2006) 469-474.
- [Khokhryakov2011] A.F. Khokhryakov, Y.N. Palyanov, I.N. Kupriyanov, Y.M. Borzdov, A.G. Sokol, J.r. Hartwig, F. Masiello, *Crystal growth and perfection of large octahedral synthetic diamonds*. *Journal of Crystal Growth*, 317 (2011) 32-38.
- [Klapper] H. Klapper, *Generation and propagation of defects during crystal growth*, *Springer Handbook of crystal growth*, Dhanaraj, Byrappa, Prasad, Dudley (eds.), Springer 2010

- [Koizumi2006] S. Koizumi, M. Suzuki, *n-Type doping of diamond*. *Physica Status Solidi (a)*, 203 (2006) 3358-3366.
- [Koizumi2013] S. Koizumi and T. Makino, *n-Type Diamond Growth and Homoepitaxial Diamond Junction Devices*, in *Optical Engineering of diamond*, edited by Mildren and Rabeau, Wiley (2013)
- [Lee2008] C.L. Lee, E. Gu, M.D. Dawson, I. Friel, G.A. Scarsbrook, *Etching and micro-optics fabrication in diamond using chlorine-based inductively-coupled plasma*. *Diam. & Relat. Mat.*, 17 (2008) 1292-1296.
- [Lesik2013] M. Lesik, P. Spinicelli, S. Pezzagna, P. Happel, V. Jacques, O. Salord, B. Rasser, A. Delobbe, P. Sudraud, A. Tallaire, J. Meijer, J.-F. Roch, *Maskless and targeted creation of arrays of colour centres in diamond using focused ion beam technology*. *physica status solidi (a)*, 210 (2013) 2055-2059.
- [Lesik2014] M. Lesik, J.P. Tetienne, A. Tallaire, J. Achard, V. Mille, A. Gicquel, J.F. Roch, V. Jacques, *Perfect preferential orientation of nitrogen-vacancy defects in a synthetic diamond sample*. *Appl. Phys. Lett.*, 104 (2014) 113107.
- [Lesik2015] M. Lesik, T. Plays, A. Tallaire, J. Achard, O. Brinza, L. William, M. Chipaux, L. Toraille, T. Debuisschert, A. Gicquel, J.F. Roch, V. Jacques, *Preferential orientation of NV defects in CVD diamond films grown on (113)-oriented substrates*. *Diam. & Relat. Mat.* 56 (2015) 47-53.
- [Li2011] X.J. Li, W.Z. Tang, S.W. Yu, S.K. Zhang, G.C. Chen, F.X. Lu, *Design of novel plasma reactor for diamond film deposition*. *Diam. & Relat. Mat.* 20 (2011) 480-484.
- [Liang2009] Q. Liang, C.-s. Yan, Y. Meng, J. Lai, S. Krasnicki, H.-k. Mao, R.J. Hemley, *Recent advances in high-growth rate single-crystal CVD diamond*. *Diam. & Relat. Mat.* 18 (2009) 698-703.
- [Liggins2010] S. Liggins, *Identification of point defects in treated CVD diamond*, thèse de doctorat, Warwick University (2010)
- [Locher1997] R. Locher, D. Behr, H. Gullich, N. Herres, P. Koidl, R. Samlenski, R. Brenn, *Lift-off technique of homoepitaxial CVD diamond films by deep implantation and selective etching*. *Diam. & Relat. Mat.*, 6 (1997) 654-657.
- [Lu2008] L. Lu, Z.Y. Gao, B. Shen, F.J. Xu, S. Huang, Z.L. Miao, Y. Hao, Z.J. Yang, G.Y. Zhang, X.P. Zhang, J. Xu, D.P. Yu, *Microstructure and origin of dislocation etch pits in GaN epilayers grown by metal organic chemical vapor deposition*. *J. Appl. Phys.*, 104 (2008) 123525-123524.
- [Lu2013] J. Lu, Y. Gu, T.A. Grotjohn, T. Schuelke, J. Asmussen, *Experimentally defining the safe and efficient, high pressure microwave plasma assisted CVD operating regime for single crystal diamond synthesis*. *Diam. & Relat. Mat.*, 37 (2013) 17-28.
- [Lubeigt2010] W. Lubeigt, G.M. Bonner, J.E. Hastie, M.D. Dawson, D. Burns, A.J. Kemp, *An intra-cavity Raman laser using synthetic single-crystal diamond*. *Opt. Express*, 18 (2010) 16765-16770.
- [Maida2008] O. Maida, H. Miyatake, T. Teraji, T. Ito, *Characterization of substrate off-angle effects for high-quality homoepitaxial CVD diamond films*. *Diam. & Relat. Mat.*, 17 (2008) 435-439.
- [Maki2009] J.M. Maki, F. Tuomisto, C.J. Kelly, D. Fisher, P.M. Martineau, *Properties of optically active vacancy clusters in type IIa diamond*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21 (2009) 364216.
- [Makino2009] Makino, Tanimoto, Hayashi, Kato, Tokuda, Ogura, Takeuchi, Oyama, Ohashi, Okushi, Yamasaki, *Diamond Schottky-pn diode with high forward current density and fast switching operation*. *Applied Physics Letters*, 94 (2009) 262101.
- [Makino2009b] T. Makino, S.-G. Ri, N. Tokuda, H. Kato, S. Yamasaki, H. Okushi, *Electrical and light-emitting properties from (111)-oriented homoepitaxial diamond p-i-n junctions*. *Diam. & Relat. Mat.*, 18 (2009) 764-767.
- [Martineau2004] P.M. Martineau, S.C. Lawson, A.J. Taylor, S.J. Quinn, D.J.F. Evans, M.J. Crowder *Identification of Synthetic Diamond Grown Using Chemical Vapor Deposition (CVD)* *Gems & Gemology*, 40 (2004) 2.
- [Martineau2009] P.M. Martineau, M.P. Gaukroger, K.B. Guy, S.C. Lawson, D.J. Twitchen, I. Friel, J.O. Hansen, G.C. Summerton, T.P.G. Addison, R. Burns, *High crystalline quality single crystal chemical vapour deposition diamond*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21 (2009) 364205.
- [Mehedi2012] H.A. Mehedi, C. Hebert, S. Ruffinatto, D. Eon, F. Omnes, E. Gheeraert, *Formation of oriented nanostructures in diamond using metallic nanoparticles*. *Nanotechnology*, 23 (2012) 455302.

- [Mehedi2014] H.A. Mehedi, J. Achard, D. Rats, O. Brinza, A. Tallaire, V. Mille, F. Silva, C. Provent, A. Gicquel, *Low temperature and large area deposition of nanocrystalline diamond films with distributed antenna array microwave-plasma reactor*. *Diam. & Relat. Mat.*, 47 (2014) 58-65.
- [Meng2011] Y.-f. Meng, C.-s. Yan, S. Krasnicki, Q. Liang, J. Lai, H. Shu, T. Yu, A. Steele, H.-k. Mao, R.J. Hemley, *High optical quality multicarat single crystal diamond produced by chemical vapor deposition*. *physica status solidi (a)*, 209 (2011) 101-104.
- [Michl2014] J. Michl, T. Teraji, S. Zaiser, I. Jakobi, G. Waldherr, F. Dolde, P. Neumann, M.W. Doherty, N.B. Manson, J. Isoya, J. Wrachtrup, *Perfect alignment and preferential orientation of nitrogen-vacancy centers during chemical vapor deposition diamond growth on (111) surfaces*. *Appl. Phys. Lett.*, 104 (2014) 102407.
- [Mitani2006] S. Mitani, T. Teraji, T. Ito, *Formation of self-assembled platinum particles on diamond and their embedding in diamond by microwave plasma chemical vapor depositions*. *Diam. & Relat. Mat.*, 15 (2006) 1544-1549.
- [Miyasaki2014] T. Miyazaki, Y. Miyamoto, T. Makino, H. Kato, S. Yamasaki, T. Fukui, Y. Doi, N. Tokuda, M. Hatano, N. Mizuochi, *Atomistic mechanism of perfect alignment of nitrogen-vacancy centers in diamond*, arXiv:1409.2573 (2014)
- [Miyatake2007] H. Miyatake, K. Arima, O. Maida, T. Teraji, T. Ito, *Further improvement in high crystalline quality of homoepitaxial CVD diamond*. *Diam. & Relat. Mat.*, 16 (2007) 679-684.
- [Mizuochi2004] N. Mizuochi, H. Watanabe, J. Isoya, H. Okushi, S. Yamasaki, *Hydrogen-related defects in single crystalline CVD homoepitaxial diamond film studied by EPR*. *Diam. & Relat. Mat.*, 13 (2004) 765-768.
- [Mokuno2014] Y. Mokuno, Y. Kato, N. Tsubouchi, A. Chayahara, H. Yamada, S. Shikata, *A nitrogen doped low-dislocation density free-standing single crystal diamond plate fabricated by a lift-off process*. *Applied Physics Letters*, 104 (2014) 252109.
- [Moses2010] T.M. Moses, S.F. McClure, *GIA Lab Notes Winter 2010*. *Gems & Gemology*, 46 (2010).
- [Muchnikov2010] A.B. Muchnikov, A.L. Vikharev, A.M. Gorbachev, D.B. Radishev, V.D. Blank, S.A. Terentiev, *Homoepitaxial single crystal diamond growth at different gas pressures and MPACVD reactor configurations*. *Diam. & Relat. Mat.*, 19 (2010) 432-436.
- [Muelhe2014] M. Muehle, M.F. Becker, T. Schuelke, J. Asmussen, *Substrate crystal recovery for homoepitaxial diamond synthesis*. *Diam. & Relat. Mat.*, 42 (2014) 8-14.
- [Muret2011] P. Muret, P.N. Volpe, J. Pernot, F. Omnès, *Hole traps profile and physical properties of deep levels in various homoepitaxial diamond films studied by isothermal and deep level transient spectroscopies*. *Diam. & Relat. Mat.*, 20 (2011) 722-725.
- [Naamoun2012] M. Naamoun, A. Tallaire, F. Silva, J. Achard, P. Doppelt, A. Gicquel, *Etch-pit formation mechanism induced on HPHT and CVD diamond single crystals by H₂/O₂ plasma etching treatment*. *physica status solidi (a)*, 209 (2012) 1715-1720.
- [Naamoun2013a] M. Naamoun, *Mécanismes de formation et de propagation des dislocations au sein de diamante CVD monocristallin et développement de stratégies visant à réduire leur densité*, thèse de doctorat, Université Paris 13 (2013)
- [Naamoun2013b] M. Naamoun, A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, L. William, P. Doppelt, A. Gicquel, *Influence of surface misorientation of HPHT diamond substrates on crystal morphologies and threading dislocations propagation*. *physica status solidi (a)*, 210 (2013) 1985-1990.
- [Naamoun2015] M. Naamoun, A. Tallaire, P. Doppelt, A. Gicquel, M. Legros, J. Barjon, J. Achard, *Reduction of dislocation densities in single crystal CVD diamond by using self-assembled metallic masks*. *Diam. & Relat. Mat.*, 58 (2015) 62-68.
- [Nad2016] S. Nad, J. Asmussen, *Analyses of single crystal diamond substrates grown in a pocket substrate holder via MPACVD*, *Diam. & Relat. Mat.*, 66 (2016) 36-46.
- [Nawawi2013] A. Nawawi, K.J. Tseng, Rusli, G.A.J. Amaratunga, H. Umezawa, S. Shikata, *Design and optimization of planar mesa termination for diamond Schottky barrier diodes*. *Diam. & Relat. Mat.*, 36 (2013) 51-57.
- [Nebel2007] C.E. Nebel, B. Rezek, D. Shin, H. Uetsuka, N. Yang, *Diamond for bio-sensor applications*. *J. Phys. D*, 40 (2007) 6443-6466.

- [Ogura2011] M. Ogura, H. Kato, T. Makino, H. Okushi, S. Yamasaki, *Misorientation-angle dependence of boron incorporation into (0 0 1)-oriented chemical-vapor-deposited (CVD) diamond*. Journal of Crystal Growth, 317 (2011) 60-63.
- [Ohashi2013] K. Ohashi, T. Rosskopf, H. Watanabe, M. Loretz, Y. Tao, R. Hauert, S. Tomizawa, T. Ishikawa, J. Ishi-Hayase, S. Shikata, C.L. Degen, K.M. Itoh, *Negatively Charged Nitrogen-Vacancy Centers in a 5 nm Thin 12C Diamond Film*. Nano Letters, 13 (2013) 4733-4738.
- [Ohmagari2011] S. Ohmagari, T. Teraji, Y. Koide, *Non-destructive detection of killer defects of diamond Schottky barrier diodes*. J. Appl. Phys., 110 (2011) 056105-056103.
- [Ohno2013] K. Ohno, F. Joseph Heremans, L.C. Bassett, B.A. Myers, D.M. Toyli, A.C. Bleszynski Jayich, C.J. Palmstrom, D.D. Awschalom, *Engineering shallow spins in diamond with nitrogen delta-doping*. Applied Physics Letters, 101 (2013) 082413.
- [Ohtani2007] N. Ohtani, *Crystal growth*, in: K. Takahashi, A. Yoshikawa, A. Sandhu (Eds.) Wide bandgap semiconductors: fundamental properties and modern photonic and electronic devices, Springer, 2007, pp. 329-433.
- [Okushi2002] H. Okushi, H. Watanabe, S. Ri, S. Yamanaka, D. Takeuchi, *Device-grade homoepitaxial diamond film growth*. Journal of Crystal Growth, 237-239 (2002) 1269-1276.
- [Omachi2013] J. Omachi, T. Suzuki, K. Kato, N. Naka, K. Yoshioka, M. Kuwata-Gonokami, *Observation of Excitonic N-Body Bound States: Polyexcitons in Diamond*. Physical Review Letters, 111 (2013) 026402.
- [Petrakova2013] V. Petrakova, L. Miroslav, M. Nesladek, *Surface Doping of Diamond and Induced Optical Effects* in: P. Mildren Richard, J.R. Rabeau (Eds.) Optical engineering of diamond, Wiley, 2013.
- [Pezzagna2011] S. Pezzagna, D. Rogalla, D. Wildanger, J. Meijer, Z. Alexander, *Creation and nature of optical centres in diamond for single-photon emission: overview and critical remarks*. New Journal of Physics, 13 (2011) 035024.
- [Pham2013] L.M. Pham, N. Bar-Gill, D. Le Sage, C. Belthangady, A. Stacey, M. Markham, D.J. Twitchen, M.D. Lukin, R.L. Walsworth, *Enhanced metrology using preferential orientation of nitrogen-vacancy centers in diamond*. Physical Review B, 86 (2013) 121202.
- [Pinault-Thaury2011] M.A. Pinault-Thaury, T. Tillocher, N. Habka, D. Kobor, F. Jomard, J. Chevallier, J. Barjon, *n-Type CVD diamond: Epitaxy and doping*. Materials Science and Engineering: B, In Press, Uncorrected Proof (2011).
- [Prokhorov2013] I.A. Prokhorov, V.G. Ralchenko, A.P. Bolshakov, A.V. Polskiy, A.V. Vlasov, I.A. Subbotin, K.M. Podurets, E.M. Pashaev, E.A. Sozontov, *Analysis of Synthetic Diamond Single Crystals by X Ray Topography and Double Crystal Diffractometry*. Crystallography reports, 58 (2013) 1010-1016.
- [Ri2002] S.-G. Ri, H. Yoshida, S. Yamanaka, H. Watanabe, D. Takeuchi, H. Okushi, *Misorientation angle dependence of surface morphology in homoepitaxial diamond film growth at a low CH₄/H₂ ratio*. Journal of Crystal Growth, 235 (2002) 300-306.
- [Rondin2014] L. Rondin, J.-P. Tetienne, T. Hingant, J.-F. Roch, P. Maletinsky, V. Jacques, *Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond*. Reports on Progress in Physics, 77 (2014) 056503.
- [Sakr2015] G. Sakr, thèse de doctorat, Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines, 2015.
- [Sawada2001] H. Sawada, H. Ichinose, H. Watanabe, D. Takeuchi, H. Okushi, *Cross-sectional TEM study of unepitaxial crystallites in a homoepitaxial diamond film*. Diam. & Relat. Mat., 10 (2001) 2030-2034.
- [Secroun2007] A. Secroun, O. Brinza, A. Tardieu, J. Achard, F. Silva, X. Bonnin, K. De Corte, A. Anthonis, M.E. Newton, J. Ristein, P. Geithner, A. Gicquel, *Dislocation imaging for electronics application crystal selection*. physica status solidi (a), 204 (2007) 4298-4304.
- [Schreyvogel2014] C. Schreyvogel, M. Wolfer, H. Kato, M. Schreck, C.E. Nebel, *Tuned NV emission by in-plane Al-Schottky junctions on hydrogen terminated diamond*. Sci. Rep., 4 (2014).
- [Schuelke2013] T. Schuelke, T.A. Grotjohn, *Diamond polishing*. Diam. & Relat. Mat., 32 (2013) 17-26.
- [Schwander2011] M. Schwander, K. Partes, *A review of diamond synthesis by CVD processes*. Diam. & Relat. Mat., 20 (2011) 1287-1301.
- [Shigley2004] J.E. Shigley, S.F. McClure, C.M. Breeding, A.H. Shen, M. Muhlmeister, *Lab-grown colored diamonds from Chatham created gems*. Gems & Gemology, 40 (2004) 128-145.

- [Shikata2016] S. Shikata, *Single crystal diamond wafers for high power electronics*, *Diam. & Relat. Mat.*, 65 (2016) 168-175.
- [Shvyd'ko2010] Y.V. Shvyd'ko, S. Stoupin, A. Cunsolo, A.H. Said, X. Huang, *High-reflectivity high-resolution X-ray crystal optics with diamonds*. *Nat Phys*, 6 (2010) 196-199.
- [Silva2006] F. Silva, J. Achard, X. Bonnin, A. Michau, A. Tallaire, O. Brinza, A. Gicquel, *3D crystal growth model for understanding the role of plasma pre-treatment on CVD diamond crystal shape*. *physica status solidi (a)*, 203 (2006) 3049-3055.
- [Silva2008] F. Silva, J. Achard, X. Bonnin, O. Brinza, A. Michau, A. Secroun, K. De Corte, S. Felton, M. Newton, A. Gicquel, *Single crystal CVD diamond growth strategy by the use of a 3D geometrical model: Growth on (113) oriented substrates*. *Diam. & Relat. Mat.*, 17 (2008) 1067-1075.
- [Silva2009a] F. Silva, K. Hassouni, X. Bonnin, A. Gicquel, *Microwave engineering of plasma-assisted CVD reactors for diamond deposition*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21 (2009) 364202.
- [Silva2009b] F. Silva, J. Achard, O. Brinza, X. Bonnin, K. Hassouni, A. Anthonis, K. De Corte, J. Barjon, *High quality, large surface area, homoepitaxial MPACVD diamond growth*. *Diam. & Relat. Mat.*, 18 (2009) 682-697.
- [Soonthorntantikul2015] W. Soonthorntantikul, P. Siritheerakul, *Near-Colorless Melee-Sized HPHT Synthetic Diamonds Identified in GIA Laboratory*. *Gems & Gemology*, 51 (2015).
- [Spinicelli2011] P. Spinicelli, A. Dréau, L.R.F. Silva, J. Achard, S. Xavier, S. Bansropun, T. Debuisschert, S. Pezzagna, J. Meijer, V. Jacques, J.-F. Roch, *Engineered arrays of nitrogen-vacancy color centers in diamond based on implantation of CN- molecules through nanoapertures*. *New Journal of Physics*, 13 (2011) 025014.
- [Sque2005] S. Sque, *Bulk and transfer doping of diamond*, thèse de doctorat, Exeter University(2005)
- [Stehl2013] C. Stehl, M. Fischer, S. Gsell, E. Berdermann, M.S. Rahman, M. Traeger, O. Klein, M. Schreck, *Efficiency of dislocation density reduction during heteroepitaxial growth of diamond for detector applications*. *Applied Physics Letters*, 103 (2013) 151905.
- [Sun2015] H. Sun, R.B. Simon, J.W. Pomeroy, D. Francis, F. Faili, D.J. Twitchen, M. Kuball, *Reducing GaN-on-diamond interfacial thermal resistance for high power transistor applications*. *Appl. Phys. Lett.*, 106 (2015) 111906.
- [Sussmann2008] R. Sussmann, *CVD diamond for electronic devices and sensors*, Wiley (2008)
- [Sutcu1992] L.F. Sutcu, C.J. Chu, M.S. Thompson, R.H. Hauge, J.L. Margrave, M.P. D'Evelyn, *Atomic force microscopy of (100), (110), and (111) homoepitaxial diamond films*. *J. Appl. Phys.*, 71 (1992) 5930-5940.
- [Svensk2013] O. Svensk, M. Ali, L. Riuttanen, P.T. Torma, S. Sintonen, S. Suihkonen, M. Sopenan, H. Lipsanen, *Fabrication of GaN structures with embedded network of voids using pillar patterned GaN templates*. *Journal of Crystal Growth*, 370 (2013) 42-45.
- [Takeuchi2000] D. Takeuchi, H. Watanabe, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, *Homoepitaxial diamond films grown by step-flow mode in various misorientation angles of diamond substrates*. *Diam. & Relat. Mat.*, 9 (2000) 231-235.
- [Tallaire2004] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, R.S. Sussmann, A. Gicquel, E. Rzepka, *Oxygen plasma pre-treatments for high quality homoepitaxial CVD diamond deposition*. *physica status solidi (a)*, 201 (2004) 2419-2424.
- [Tallaire2006a] A. Tallaire, A.T. Collins, D. Charles, J. Achard, R. Sussmann, A. Gicquel, M.E. Newton, A.M. Edmonds, R.J. Cruddace, *Characterisation of high-quality thick single-crystal diamond grown by CVD with a low nitrogen addition*. *Diam. & Relat. Mat.*, 15 (2006) 1700-1707.
- [Tallaire2008a] A. Tallaire, M. Kasu, K. Ueda, *Thick diamond layers angled by polishing to reveal defect and impurity depth profiles*. *Diam. & Relat. Mat.*, 17 (2008) 506-510.
- [Tallaire2008b] A. Tallaire, M. Kasu, K. Ueda, T. Makimoto, *Origin of growth defects in CVD diamond epitaxial films*. *Diam. & Relat. Mat.*, 17 (2008) 60-65.
- [Tallaire2011a] A. Tallaire, J. Barjon, O. Brinza, J. Achard, F. Silva, V. Mille, R. Issaoui, A. Tardieu, A. Gicquel, *Dislocations and impurities introduced from etch-pits at the epitaxial growth resumption of diamond*. *Diam. & Relat. Mat.*, 20 (2011) 875-881.

- [Tallaire2013a] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, O. Brinza, A. Gicquel, *Growth of large size diamond single crystals by plasma assisted chemical vapour deposition: Recent achievements and remaining challenges*. Comptes Rendus Physique, 14 (2013) 169-184.
- [Tallaire2013b] A. Tallaire, J. Achard, O. Brinza, V. Mille, M. Naamoun, F. Silva, A. Gicquel, *Growth strategy for controlling dislocation densities and crystal morphologies of single crystal diamond by using pyramidal-shape substrates*. Diam. & Relat. Mat., 33 (2013) 71-77.
- [Tallaire2014] A. Tallaire, J. Achard, A. Boussadi, O. Brinza, A. Gicquel, I.N. Kupriyanov, Y.N. Palyanov, G. Sakr, J. Barjon, *High quality thick CVD diamond films homoepitaxially grown on (111)-oriented substrates*. Diam. & Relat. Mat., 41 (2014) 34-40.
- [Tallaire2015] A. Tallaire, M. Lesik, V. Jacques, S. Pezzagna, V. Mille, O. Brinza, J. Meijer, B. Abel, J.F. Roch, A. Gicquel, J. Achard, *Temperature dependent creation of nitrogen-vacancy centers in single crystal CVD diamond layers*. Diam. & Relat. Mat., 51 (2015) 55-60.
- [Tallaire2015b] A. Tallaire, J. Achard, V. Mille, O. Brinza, A. Gicquel, *Elimination des dislocations dans un monocristal*, Brevet français, dépôt Juillet 2015
- [Tallaire2016a] A. Tallaire, A. Valentin, V. Mille, L. William, M.A. Pinault-Thaury, F. Jomard, J. Barjon, J. Achard, *Growth of thick and heavily boron-doped (113)-oriented CVD diamond films*, Diam. & Relat. Mat., 66 (2016) 61-66.
- [Tallaire2016b] A. Tallaire, T. Ouisse, A. Lantreibecq, R. Cours, M. Legros, H. Bensalah, J. Barjon, V. Mille, O. Brinza, J. Achard, *Identification of dislocations in synthetic Chemically Vapor Deposited diamond single crystals*, Crystal Growth & Design, 16 (2016) 2741-2746.
- [Tallaire2017] Alexandre Tallaire, Ovidiu Brinza, Vianney Mille, Ludovic William and Jocelyn Achard *Reduction of Dislocations in Single Crystal Diamond by Lateral Growth over a Macroscopic Hole*, Advanced Materials, Accepted
- [Tamor1994] M.A. Tamor, M.P. Everson, *On the role of penetration twins in the morphological development of vapor-grown diamond films*. Journal of Materials Research, 9 (1994) 1839-1848.
- [Tavares2005] C. Tavares, S. Koizumi, H. Kanda, *Effects of RIE treatments for {111} diamond substrates on the growth of P-doped diamond thin films*. physica status solidi (a), 202 (2005) 2129-2133.
- [Teraji2005] T. Teraji, M. Hamada, H. Wada, M. Yamamoto, T. Ito, *High-quality homoepitaxial diamond (100) films grown under high-rate growth condition*. Diam. & Relat. Mat., 14 (2005) 1747-1752.
- [Thomas2014] E.L.H. Thomas, G.W. Nelson, S. Mandal, J.S. Foord, O.A. Williams, *Chemical mechanical polishing of thin film diamond*. Carbon, 68 (2014) 473-479.
- [Tokuda2008] N. Tokuda, H. Umezawa, S.-G. Ri, M. Ogura, K. Yamabe, H. Okushi, S. Yamasaki, *Atomically flat diamond (111) surface formation by homoepitaxial lateral growth*. Diam. & Relat. Mat., 17 (2008) 1051-1054.
- [Tokuda2009] N. Tokuda, D. Takeuchi, S.-G. Ri, H. Umezawa, K. Yamabe, H. Okushi, S. Yamasaki, *Flattening of oxidized diamond (111) surfaces with H2SO4/H2O2 solutions*. Diam. & Relat. Mat., 18 (2009) 213-215.
- [Tomljenovic2013] S. Tomljenovic-Hanic, T.J. Karle, A.D. Greentree, B.C. Gibson, B.A. Fairchild, A. Stacey, S. Prawer, *Diamond based optical waveguides, cavities and other microstructures*, in: P. Mildren Richard, J.R. Rabeau (Eds.) Optical engineering of diamond, Wiley, 2013.
- [Tsubouchi2016] N. Tsubouchi, Y. Mokuno, *Configuration of a single grown-in dislocation corresponding to one etch pit formed on the surface of CVD homoepitaxial diamond*, J. Cryst. Growth, 455 (2016) 71-75.
- [Tsugawa2011] K. Tsugawa, S. Kawaki, M. Ishihara, J. Kim, Y. Koga, H. Sakakita, H. Koguchi, M. Hasegawa, *Nanocrystalline diamond growth in a surface-wave plasma*. Diam. & Relat. Mat., 20 (2011) 833-838.
- [Tsuno1994] T. Tsuno, T. Imai, N. Fujimori, *Twinning structure and growth hillocks on diamond (100) epitaxial film*. Japanese Journal of Applied Physics, 33 (1994) 4039-4043.
- [Twitchen2010] D. Twitchen, *Diamond material*, US patent US2010/0326135 (2010)
- [Ueda2006] K. Ueda, M. Kasu, A. Tallaire, T. Makimoto, *High-pressure and high-temperature annealing effects on CVD homoepitaxial diamond films*. Diam. & Relat. Mat., 15 (2006) 1789-1791.

- [Ueda2007] K. Ueda, M. Kasu, T. Makimoto, *High-pressure and high-temperature annealing as an activation method for ion-implanted dopants in diamond*. Applied Physics Letters, 90 (2007) 122102-122103.
- [Umezawa2011] H. Umezawa, Y. Kato, H. Watanabe, A.M.M. Omer, H. Yamaguchi, S.-i. Shikata, *Characterization of crystallographic defects in homoepitaxial diamond films by synchrotron X-ray topography and cathodoluminescence*. Diam. & Relat. Mat., 20 (2011) 523-526.
- [Umezawa2013] H. Umezawa, N. Tatsumi, Y. Kato, S.-i. Shikata, *Leakage current analysis of diamond Schottky barrier diodes by defect imaging*. Diam. & Relat. Mat., 40 (2013) 56-59.
- [Vaissiere2013] N. Vaissiere, S. Saada, M. Bouttemy, A. Etcheberry, P. Bergonzo, J.C. Arnault, *Heteroepitaxial diamond on iridium: New insights on domain formation*. Diam. & Relat. Mat., 36 (2013) 16-25.
- [VanEnkevort1993] W.J.P. van Enkevort, G. Janssen, W. Vollenberg, J.J. Schermer, L.J. Giling, M. Seal, *CVD diamond growth mechanisms as identified by surface topography*. Diam. & Relat. Mat., 2 (1993) 997-1003.
- [VanEnkevort1995] W.J.P. van Enkevort, G. Janssen, J.J. Schermer, L.J. Giling, *Step-related growth phenomena on exact and misoriented {001} surfaces of CVD-grown single-crystal diamonds*. Diam. & Relat. Mat., 4 (1995) 250-255.
- [Volpe2009] P.-N. Volpe, P. Muret, F. Omnes, J. Achard, F. Silva, O. Brinza, A. Gicquel, *Defect analysis and excitons diffusion in undoped homoepitaxial diamond films after polishing and oxygen plasma etching*. Diam. & Relat. Mat., 18 (2009) 1205-1210.
- [Volpe2009b] P.-N. Volpe, J. Pernot, P. Muret, F. Omnes, *High hole mobility in boron doped diamond for power device applications*. Applied Physics Letters, 94 (2009) 092102-092103.
- [Wang2005] W. Wang, A. Tallaire, M.S. Hall, T.M. Moses, J. Achard, R.S. Sussmann, A. Gicquel, *Experimental CVD synthetic diamonds from LIMHP-CNRS, France*. Gems & Gemology, Fall (2005).
- [Wang2007] W. Wang, M. Hall, K. Moe, J. Tower, T. Moses, *Latest-Generation CVD-Grown Synthetic Diamonds From Apollo Diamond Inc*. Gems & Gemology, 43 (2007) 294-312.
- [Wang2010] W. Wang, Patrick Doering, J. Tower, R. Lu, S. Eaton-Magaña, P. Johnson, E. Emerson, T.M. Moses, *Strongly colored pink CVD lab-grown diamonds*. Gems and Gemology, 46 (2010) 4-17.
- [Wang2012] W. Wang, U.F.S. D'Haenens-Johansson, P. Johnson, K. Soe Moe, E. Emerson, M.E. Newton, T. Moses, *CVD synthetic diamonds from Gemesis Corp*. Gems & Gemology, Summer 2012 (2012) 80-97.
- [Watanabe1997] K. Watanabe, S.C. Lawson, J. Isoya, H. Kanda, Y. Sato, *Phosphorescence in high-pressure synthetic diamond*. Diam. & Relat. Mat., 6 (1997) 99-106.
- [Watanabe2009] H. Watanabe, C.E. Nebel, S. Shikata, *Isotopic Homojunction Band Engineering from Diamond*. Science, 324 (2009) 1425-1428.
- [Watanabe2013] H. Watanabe, T. Koretsune, S. Nakashima, S. Saito, S. Shikata, *Isotope composition dependence of the band-gap energy in diamond*. Physical Review B, 88 (2013) 205420.
- [Wild1994] C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Muller-Sebert, P. Koidl, *Oriented CVD diamond films: twin formation, structure and morphology*. Diam. & Relat. Mat., 3 (1994) 373-381.
- [Willems2006a] B. Willems, *Structural defects and colour-treated diamond: a transmission electron microscopy study*, Thèse de doctorat, Université d'Anvers (2006).
- [Willems2006b] B. Willems, P.M. Martineau, D. Fisher, J. Van Royen, G. Van Tendeloo, *Dislocation distributions in brown diamond*. physica status solidi (a), 203 (2006) 3076-3080.
- [Willems2012] B. Willems, A. Tallaire, J. Barjon, *Exploring the Origin and Nature of Luminescent Regions in CVD Synthetic Diamond*. Gems & Gemology, 47 (2012) 202-207.
- [Willems2014] B. Willems, A. Tallaire, J. Achard, *Optical study of defects in thick undoped CVD synthetic diamond layers*. Diam. & Relat. Mat., 41 (2014) 25-33.
- [Wolfer2010] M. Wolfer, H. Obloh, O.A. Williams, C.C. Leancu, L. Kirste, E. Gheeraert, C.E. Nebel, *Doping of single crystalline diamond with nickel*. physica status solidi (a), 207 (2010) 2054-2057.
- [Yao2012] Y.-Z. Yao, Y. Ishikawa, K. Sato, Y. Sugawara, K. Danno, H. Suzuki, B. Takeshi, *Dislocation Revelation from (0001) Carbon-face of 4H-SiC by Using Vaporized KOH at High Temperature*. Applied Physics Express, 5 (2012) 075601.
- [Yamada2010] H. Yamada, A. Chayahara, Y. Mokuno, H. Umezawa, S.-i. Shikata, N. Fujimori, *Fabrication of 1 Inch Mosaic Crystal Diamond Wafers*. Applied Physics Express, 3 (2010) 051301.

[Yiming2013] Z. Yiming, F. Larsson, K. Larsson, *Effect of CVD diamond growth by doping with nitrogen*. Theoretical Chemistry Accounts C7 - 1432, 133 (2013) 1-12.

[Zaitsev] A.M. Zaitsev, *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook*, Springer, 2001.