

Procédés de synthèse du diamant

Audrey Valentin⁽¹⁾ (audrey.valentin@lspm.cnrs.fr), **Ovidiu Brinza**⁽¹⁾, **Vianney Mille**⁽¹⁾, **Riadh Issaoui**⁽¹⁾, **Alexandre Tallaire**⁽²⁾, **Jocelyn Achard**⁽¹⁾ et **Fabien Bénédic**⁽¹⁾

(1) Laboratoire des sciences des procédés et des matériaux (LSPM, UPR 3407 CNRS, Université Sorbonne Paris Nord), 99 avenue Jean-Baptiste Clément, 93430 Villetaneuse

(2) Institut de recherche de Chimie Paris (IRCP, UMR CNRS et Chimie ParisTech, PSL Research University), 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris

Les applications innovantes que les propriétés exceptionnelles du diamant permettent d'envisager stimulent depuis plus de 40 ans les recherches pour l'obtention d'un matériau de synthèse de qualité cristalline adéquate et comportant des quantités d'impuretés contrôlées. Les couches synthétisées pour des applications dans les domaines mécanique, thermique, électrique, ou quantique doivent posséder une microstructure et une quantité d'impuretés contrôlées et reproductibles. La qualité cristalline est aussi très importante : les défauts cristallins et les impuretés ont une grande influence sur les propriétés du matériau. Les dimensions des diamants, enfin, doivent être assez grandes pour permettre la réalisation de dispositifs.

Les diamants naturels sont nés dans des conditions extrêmes de température et de pression sous la croûte terrestre. Le diagramme de phase du carbone, présenté sur la figure 1 du premier article de ce dossier, montre ainsi que le diamant apparaît pour des pressions de l'ordre d'une dizaine de gigapascals (GPa).

Les diamants naturels présentent toutefois des caractéristiques très variables. Ajouté à leur rareté, c'est ce qui fait leur prix dans le domaine de la joaillerie puisque chaque pierre est unique : ils ne sont pas adaptés pour une utilisation industrielle où la reproductibilité et la production de masse sont cruciales. C'est l'une des raisons pour lesquelles un effort très important a été mené pour le développement de procédés de synthèse depuis le début des années 1960, de manière à être en mesure de produire des cristaux ou des couches de diamant aux propriétés contrôlées et reproductibles. Le coût humain élevé de l'exploitation des mines de diamant est enfin un argument très important en faveur de la mise en place de filières de production de diamant synthétique, y compris dans le domaine de la joaillerie.

Si les diamants comportant des défauts (joints de grains, macles, dislocations ou impuretés) peuvent trouver une application dans les domaines de la joaillerie, de la mécanique, de l'optique et de la thermique, les applications en microélectronique ou en physique quantique ne peuvent être envisagées qu'avec des diamants se rapprochant de la perfection. En effet, les défauts agissent comme des pièges pour les électrons. De plus, la réalisation de dispositifs n'est possible que sur des échantillons larges et épais.

Procédés de croissance

Le procédé HPHT

Le premier procédé développé est dit HPHT pour *High Pressure High Temperature*. Les conditions de transformation du graphite en cristaux de diamant au sein du manteau terrestre sont reproduites à l'aide de presses à hautes performances. Les pressions nécessaires à l'obtention de diamants étant technologiquement difficiles à atteindre, le procédé est mis en œuvre à haute température (de l'ordre de 1400°C) et en présence de métaux de transition qui agissent comme catalyseurs pour la transformation

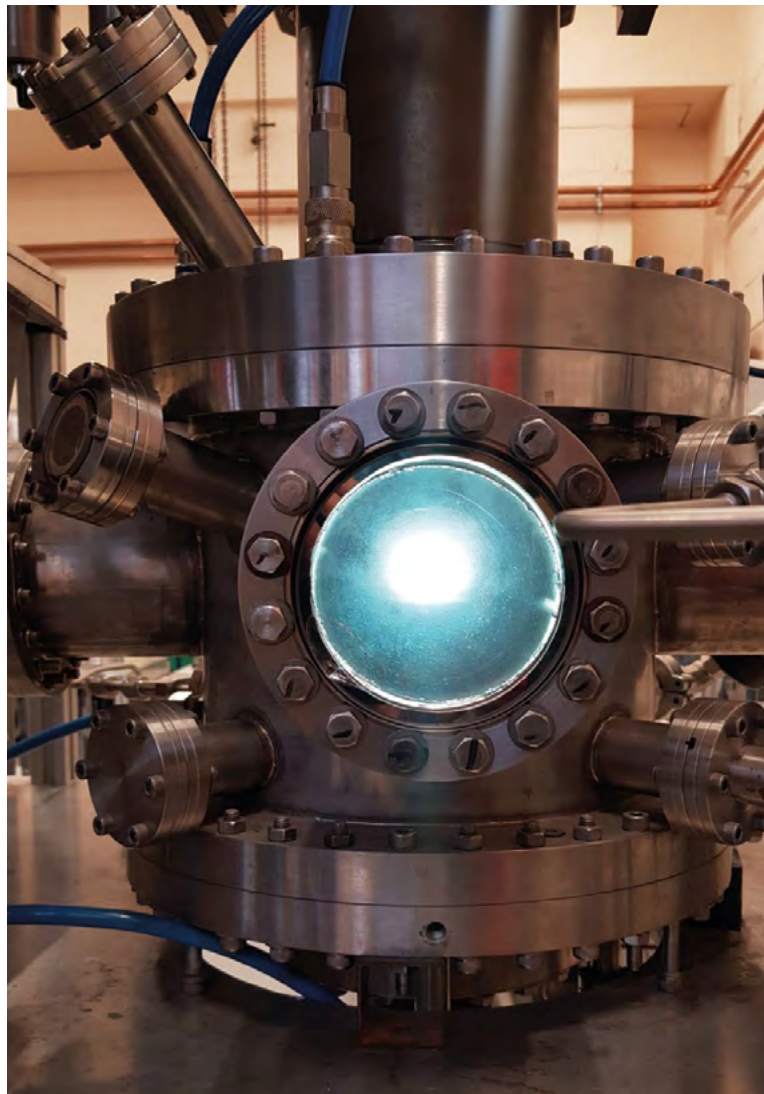
du graphite en diamant. Les pressions mises en œuvre sont ainsi de l'ordre du gigapascal [1].

Les diamants obtenus par le procédé HPHT ont longtemps présenté, hormis pour le domaine des abrasifs et des outils de coupe, une pureté insuffisante, notamment pour des applications technologiques dans les domaines de la thermique, de l'optique et de l'électronique. Ce procédé a cependant été spectaculairement amélioré ces dernières années, puisqu'il est aujourd'hui possible de produire des cristaux de plusieurs dizaines de carats, un carat correspondant à une masse de 0,2 g. Ces cristaux ont une dimension de l'ordre du centimètre et présentent une très haute pureté cristalline [2]. La technique HPHT reste pourtant extrêmement difficile à contrôler et demande un savoir-faire qui est à l'heure actuelle très confidentiel. Le matériau de haute qualité obtenu est plutôt celui de la joaillerie et il est quasiment indisponible pour le développement d'applications industrielles. Néanmoins, les cristaux de faible qualité utilisés dans le domaine de la mécanique sont faciles à obtenir et peuvent servir de substrats pour la croissance de type CVD (*Chemical Vapor Deposition*).

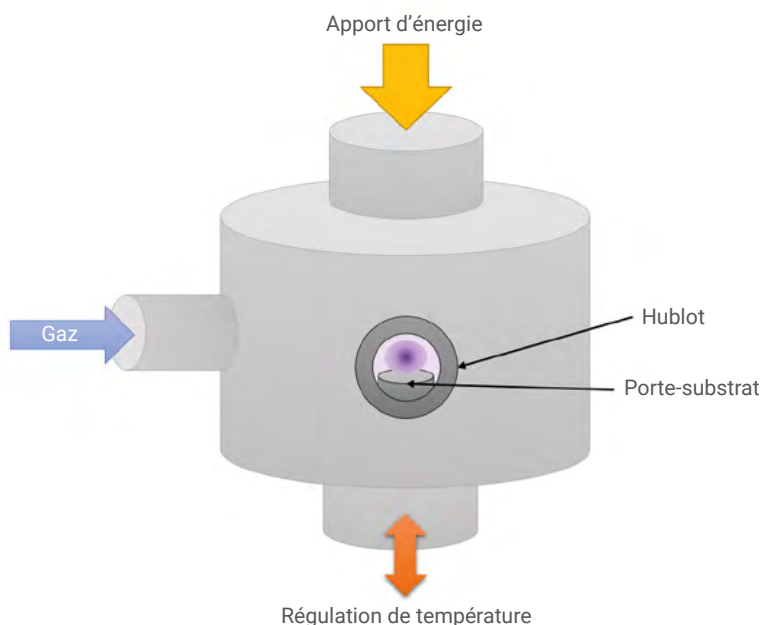
La croissance par PECVD

Au cours des années 1980, la faible pureté des diamants obtenus par le procédé HPHT et la nécessité de réaliser des couches plutôt que des cristaux ont conduit la communauté scientifique à rechercher des procédés de synthèse alternatifs. Le diagramme de phase du carbone montre en effet qu'il est possible d'obtenir du diamant sous forme métastable pour des pressions inférieures au GPa et des températures inférieures à 1700°C. Dans ces conditions, le matériau synthétisé est un mélange de graphite et de diamant : le procédé doit donc permettre l'élimination du graphite.

Le procédé PECVD (pour *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*, dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma) s'est rapidement imposé. Dans un procédé CVD classique, une espèce chimique sous forme gazeuse réagit avec un substrat pour constituer une couche du matériau voulu. Dans le cas du diamant, le gaz contient du méthane qui apporte le carbone, dilué dans du dihydrogène, connu pour empêcher l'apparition du graphite et favoriser ainsi la production de diamant. Dans le réacteur (fig. 1), un plasma, c'est-à-dire un gaz ionisé hautement réactif, est amorcé dans ce



1. Schéma (à gauche) et photographie (à droite) d'un réacteur de croissance de diamant. L'énergie est apportée par une source micro-onde qui permet de dissocier les espèces chimiques. Sur la photographie de droite, le plasma est visible à travers le hublot. Il forme une boule lumineuse dont la couleur est liée aux espèces présentes dans le plasma.



mélange gazeux afin de former les espèces chimiques qui seront utiles à la synthèse. Ce procédé est mis en œuvre avec des pressions variant de 25 à 400 mbar. Le plasma générant de la chaleur ($> 2500^{\circ}\text{C}$), le porte-échantillon est refroidi autour de 800°C , pour rester dans la gamme de températures correspondant au diamant métastable.

La mise en place du procédé de croissance repose donc sur la détermination des paramètres opératoires adéquats :

- la concentration de méthane dans la phase gazeuse,
- la température du substrat,
- la puissance et la pression utilisées pour générer le plasma.

Le plasma peut en outre contenir des espèces supplémentaires en vue d'obtenir des couches de diamant contenant des impuretés (azote, bore, phosphore) en

>>>

>>>

concentration contrôlée pour modifier ses propriétés semi-conductrices, ou en vue de changer les conditions de croissance pour obtenir du diamant polycristallin, voire nanocristallin (avec de l'argon ou du dioxyde de carbone).

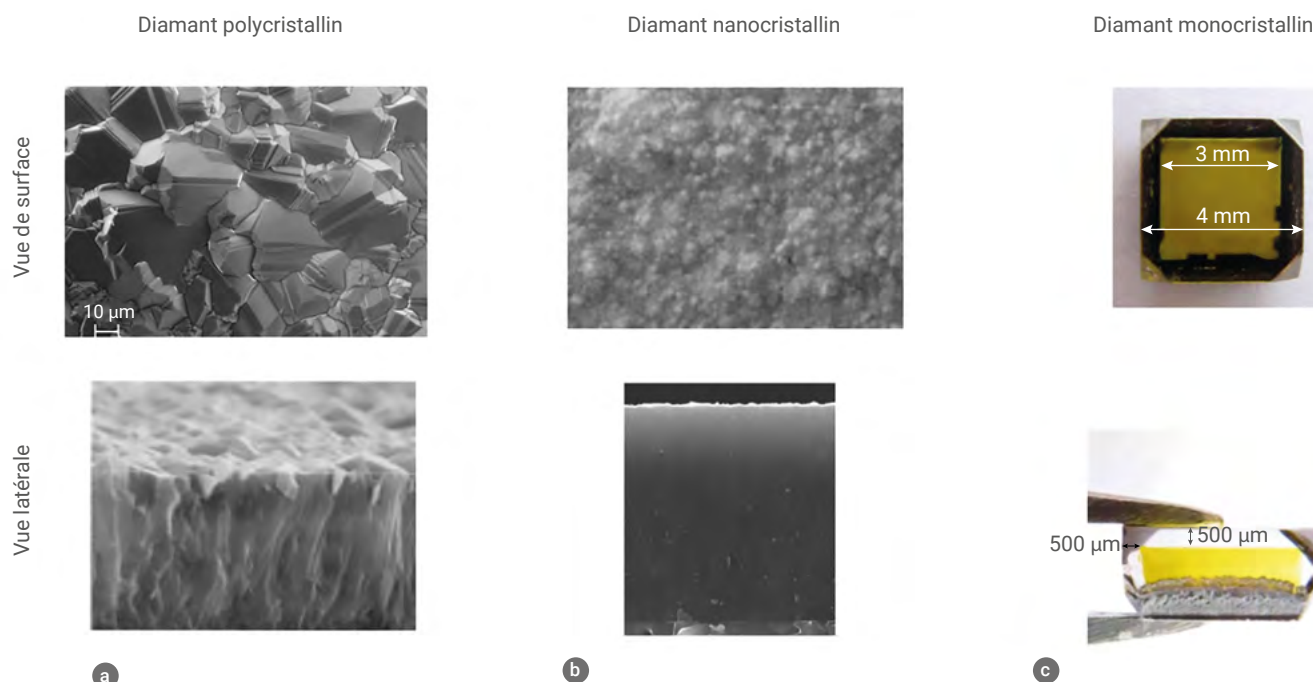
Certaines applications, en particulier l'optique et la joaillerie, nécessitent de disposer de couches épaisses (quelques centaines de micromètres à quelques millimètres). L'épaisseur des couches est cependant limitée par des contraintes technologiques liées à la conception des réacteurs : celles-ci imposent la forme et la dimension du plasma nécessaire pour la croissance des diamants. Les plasmas ne sont, de plus, pas uniformes : les températures et concentrations des différentes espèces ne sont pas les mêmes en tout point du plasma. Lors de la croissance, la surface du diamant voit sa position évoluer et peut donc être soumise à des conditions variables. Il est en conséquence extrêmement difficile d'obtenir des couches dépassant quelques millimètres d'épaisseur ; ceci demande un travail d'ingénierie des réacteurs extrêmement sophistiqué.

Les formes du diamant PECVD

La croissance du diamant doit être réalisée sur un substrat porté à une température voisine de 850°C. Selon le substrat choisi, le diamant peut prendre plusieurs formes (monocristallin, polycristallin, nanocristallin). On peut par exemple utiliser du silicium, qui est peu coûteux et peut avoir des dimensions très importantes. Il est alors nécessaire de recouvrir le silicium de germes de diamant préalablement à la synthèse par plasma. Pour cela, le substrat de silicium est plongé dans une solution de poudre de diamant micrométrique mélangée à de l'éthanol et il est soumis à un traitement ultrasonique pendant quelques dizaines de minutes, ou bien une solution de diamant nanométrique est déposée à sa surface et répartie uniformément à l'aide d'une tournette. La croissance de la couche de diamant débute par la croissance des germes déposés jusqu'à ce que le substrat soit entièrement recouvert. Les cristaux croissent ensuite verticalement, formant des colonnes séparées par des joints de grains. Plus la

couche est épaisse, plus les colonnes sont larges (fig. 2a). Lorsque les grains sont suffisamment gros, l'influence des joints de grains est suffisamment faible pour que ce diamant, polycristallin, ait des propriétés optiques et thermiques très proches de celles du diamant monocristallin.

L'ajout d'argon ou de dioxyde de carbone dans la phase gazeuse en plus ou en lieu et place du dihydrogène modifie la composition chimique du plasma. La croissance est alors fortement modifiée et ne conduit plus à l'agrandissement des microcristaux. On assiste à des phénomènes de germination secondaire qui conduisent à la formation de nouveaux grains de diamant nanométriques qui sont immédiatement enterrés par l'apparition de nouveaux. Le diamant obtenu est alors de type nanocristallin, c'est-à-dire qu'il est constitué d'agrégats formés de grains de diamant de dimensions nanométriques séparés par des joints de grains constitués de carbone amorphe (fig. 2b). Ces couches présentent des propriétés mécaniques et de biocompatibilité intéressantes.



2. Différentes formes de couches de diamant PECVD

- (a) Images de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une couche de diamant polycristallin.
- (b) Images MEB d'un film de diamant nanocristallin.
- (c) Photographies d'un diamant monocristallin.

Ni le diamant polycristallin, ni le diamant nanocristallin ne présentent des propriétés adéquates pour les applications en électronique. En effet, la présence de joints de grains dans ces matériaux conduit à la recombinaison des porteurs de charge et limite fortement leur mobilité. Pour de telles applications, il est impératif de disposer de diamants monocristallins, dopés ou non. De tels diamants ne sont actuellement réalisables qu'en utilisant un substrat qui est déjà un diamant ; c'est ce qu'on appelle l'homoépitaxie. Des substrats de type HPHT, relativement peu coûteux mais la plupart du temps de faible pureté, sont ainsi utilisés pour obtenir une couche de diamant PECVD plus pur. La couche de diamant PECVD est ensuite séparée du substrat par découpe laser et polie (fig. 2c). Les diamants réalisés par cette technique sont les plus purs, mais ils restent de faibles dimensions. En effet, la taille du diamant final est limitée par les petites dimensions des cristaux HPHT (typiquement 3 mm × 3 mm × 1,5 mm). Lors de la croissance, le substrat est encapsulé dans la couche PECVD qui est donc plus large de quelques centaines de microns que le cristal initial. Les dimensions finales atteignent donc typiquement 4 à 5 mm.

Optimisation de la qualité des couches monocristallines

Bien que la commercialisation de diamants PECVD ait déjà débuté dans des domaines aussi variés que la joaillerie, l'optique, la thermique et la détection de particules, l'optimisation du procédé de synthèse se poursuit au sein des laboratoires de recherche. L'obtention de cristaux de grandes dimensions à la morphologie, à la composition et à la qualité cristalline précisément contrôlées reste en effet encore un défi pour les applications industrielles de pointe, en particulier en microélectronique et pour les composants quantiques.

Contrôle des dimensions et de la morphologie

Pour réaliser des couches de diamant PECVD de plus grandes dimensions, plusieurs pistes sont explorées en parallèle avec le contrôle de l'hétéroépitaxie (voir l'encadré).

Lorsque la couche devient épaisse (de l'ordre de 100 µm), le contrôle de la morphologie des cristaux devient crucial : en effet, des faces cristallines apparaissent naturellement aux coins du cristal (on peut les voir sur la figure 2c). Certaines d'entre elles peuvent présenter des défauts de surface et avoir une rugosité plus importante [6]. Chacune des faces a sa propre vitesse de croissance, qui est influencée par les paramètres expérimentaux, et seules les faces présentant la vitesse la plus faible apparaissent. L'optimisation du procédé consiste donc à choisir les paramètres pour favoriser l'apparition des faces présentant peu de défauts, en évitant l'apparition des faces défectueuses. Des outils de modélisation ont été mis en place [7] et utilisés récemment pour obtenir des cristaux épais de 4 mm et larges d'1 cm (fig. 3).

Contrôle de la pureté cristalline

Les défauts ponctuels ont longtemps été un frein à l'obtention de couches de diamant de pureté suffisante pour les applications technologiques visées, en particulier l'optique et la thermique. Le contrôle fin de la pureté des gaz utilisés et de l'étanchéité des réacteurs aux gaz atmosphériques ont permis la synthèse de couches ayant des concentrations d'impuretés d'azote très faibles (< 1 ppb – partie par milliard).

Certaines applications nécessitent toutefois l'inclusion d'impuretés en quantité contrôlée et reproductible dans les cristaux. L'inclusion de bore et de phosphore pour réaliser un dopage p ou n est aujourd'hui relativement bien maîtrisée. L'inclusion d'azote pour l'obtention de centres NV (pour *Nitrogen-Vacancy*, voir le premier et le troisième articles de ce dossier) est aussi assez aisée : les atomes présents dans la phase gazeuse s'insèrent facilement dans le cristal. Un centre NV est cependant constitué d'un atome d'azote couplé à une lacune de carbone. Il faut donc que le cristal contienne également des lacunes, qui existent naturellement lors de la croissance et dont la concentration peut être augmentée par implantation ionique ou irradiation électronique [8]. La position et la densité des centres NV doivent être maîtrisées pour permettre la réalisation de dispositifs quantiques ; leur état de charge doit également être contrôlé (seuls les centres NV⁻ présentent une structure électronique adéquate pour le contrôle de leur *spin*). Ainsi, le couplage des lacunes aux atomes d'azote, le positionnement des centres et le contrôle de leur état de charge sont aujourd'hui des défis qui mobilisent la communauté scientifique.

>>>

POURQUOI PAS DES DIAMANTS

MONOCRISTALLINS OBTENUS PAR HÉTÉROÉPITAXIE ?

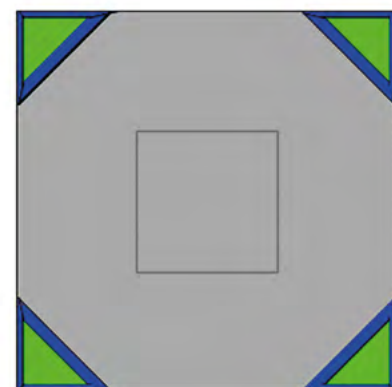
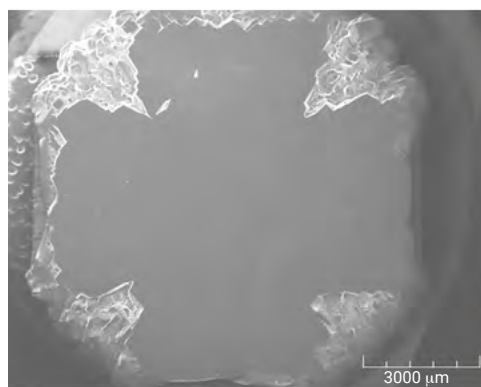


C'est un défi qui est actuellement relevé par plusieurs équipes de chercheurs. Il a en effet été démontré que l'hétéroépitaxie du diamant (c'est-à-dire une croissance monocristalline sur un substrat qui n'est pas du diamant) était possible sur des substrats recouverts d'un dépôt d'iridium de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur [3]. L'iridium présente en effet un bon accord de maille cristalline avec le diamant. Les dimensions du diamant final ne sont alors plus limitées par les dimensions du substrat de diamant monocristallin, et la réalisation de dépôts homogènes d'iridium sur des substrats allant jusqu'à 4 pouces a déjà été démontrée [4].

Des couches de diamant monocristallin hétéroépitaxiées avec des surfaces de plus de 300 cm² ont déjà été obtenues, mais elles présentent encore des densités de défauts trop élevées pour envisager des applications technologiques, en particulier dans le domaine de l'électronique. Il s'agit cependant d'une piste très intéressante pour la croissance de monocristaux de grandes dimensions si elle est associée à des stratégies de croissance permettant de réduire la densité de dislocations [5].



- 1• R.C. Burns et G.J. Davis, "Growth of synthetic diamonds" in *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*, Academic Press, (London, 1992) 395–422.
- 2• H. Sumiya *et al.*, "HPHT synthesis and crystalline quality of large high-quality (001) and (111) diamond crystals", *Diamond and Related Materials* **58** (2015) 221–225.
- 3• T. Saito *et al.*, "Epitaxial nucleation of diamond on an iridium substrate by bias treatment, for microwave plasma-assisted chemical vapor deposition", *Diamond and Related Materials* **7** (1998) 1381–1384.
- 4• M. Schreck *et al.*, "Ion bombardment induced buried lateral growth: the key mechanism for the synthesis of single crystal diamond wafers", *Scientific Reports* **7** (2017) 44462.
- 5• L. Mehmél *et al.*, "Dislocation density reduction using overgrowth on hole arrays made in heteroepitaxial diamond substrates", *Applied Physics Letters* **118** (2021) 061901.
- 6• O. Brinza *et al.*, "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.
- 7• F. Silva *et al.*, "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.
- 8• F. Fávaro de Oliveira *et al.*, "Toward Optimized Surface δ -Profiles of Nitrogen-Vacancy Centers Activated by Helium Irradiation in Diamond", *Nano Letters* **16** (2016) 2228–2233.
- 9• J. Achard *et al.*, "Improvement of dislocation density in thick CVD single crystal diamond films by coupling H_2/O_2 plasma etching and chemo-mechanical or ICP treatment of HPHT substrates", *Physica Status Solidi (a)* **211** (2014) 2264–2267.
- 10• A. Tallaire *et al.*, "Reduction of Dislocations in Single Crystal Diamond by Lateral Growth over a Macroscopic Hole", *Advanced Materials* **29** (2017) 1604823.
- 11• S. Ohmagari *et al.*, "Large reduction of threading dislocations in diamond by hot-filament chemical vapor deposition accompanying W incorporations", *Applied Physics Letters* **113** (2018) 032108.



3. Image obtenue par microscopie électronique à balayage (à gauche) et simulée (à droite) d'une couche de diamant monocristallin. Cette couche, épaisse de 4 mm, est obtenue à partir d'un substrat HPHT de 3 mm x 3 mm x 1,5 mm. Les faces affichées en vert dans la simulation correspondent à des faces (111), connues pour avoir une probabilité d'apparition de défauts (ici, des macles) très importante. Les faces en bleu et en gris sont respectivement des faces (1 1 3) et (1 0 0) qui présentent peu de défauts. Le carré gris au centre présente la largeur initiale du substrat, qui est englobé dans le cristal final.

>>>

Contrôle de la qualité cristalline

Les dislocations sont les principaux défauts responsables de la diminution de la qualité cristalline des couches de diamant monocristallin. Ce sont des défauts d'organisation cristalline qui se propagent à l'intérieur du cristal. Elles peuvent naître dans le substrat et se propager à travers la couche PECVD (on parle alors de dislocations primaires) ou être créées à la surface du substrat dès le début de la croissance (il s'agit de dislocations secondaires). Plusieurs stratégies sont possibles pour réduire leur densité.

L'apparition des dislocations secondaires est principalement liée aux défauts à la surface du substrat, en particulier les rayures laissées par le polissage. La densité de ces défauts peut être largement réduite par une étape de gravure douce par RIE-ICP (*Reactive Ion Etching – Induced Coupled Plasma*) permettant d'éliminer la couche de surface défectueuse [9].

Le contrôle des dislocations primaires est plus complexe. On ne peut pas, à l'heure actuelle, les empêcher d'apparaître, mais on peut influencer leur propagation. Cette propagation s'effectuant toujours dans la direction de la croissance, une ingénierie de la géométrie des substrats permet de les dévier vers les côtés du cristal pour préserver la face supérieure, qui sera utilisée pour créer des dispositifs [10]. Il est égale-

ment possible de réduire le nombre de dislocations en incluant des impuretés dans le cristal : celles-ci bloquent leur propagation, au prix d'une diminution de la pureté du cristal [11].

Conclusion

L'optimisation des procédés de croissance du diamant synthétique a permis la commercialisation de dispositifs pour la mécanique, l'optique ou le génie thermique, ainsi que des cristaux pour la joaillerie. L'obtention de diamants synthétiques présentant des propriétés adéquates pour l'électronique et les technologies quantiques reste encore d'actualité et implique un nombre très important d'acteurs dans le domaine. Les progrès réalisés ces dernières années dans le domaine de la croissance du diamant et de l'ingénierie des réacteurs de synthèse permettent de proposer des couches de diamant de qualité quantique et électronique qui deviennent disponibles commercialement, même si le marché reste encore confidentiel. Les dimensions réduites des substrats monocristallins disponibles commercialement restent en effet un frein très fort à l'utilisation de ce matériau. Le développement de stratégies de croissance permettant d'augmenter leur dimension constitue un axe de recherche fort. ■