

## **CHAPITRE III :**

### ***Le Diamant Dopé de Type n***

*Ce chapitre rassemble les résultats obtenus pour la croissance de diamant CVD dopé de type n. Après une brève introduction des divers atomes donneurs dans le diamant, nous nous concentrerons exclusivement sur le dopage au phosphore en présentant tout d'abord quelques résultats sur les couches conçues au LEPES. Suivront ensuite ceux relatifs aux couches dopées phosphore réalisées au NIMS constituant l'essentiel du contenu de ce chapitre. Nous verrons en particulier comment les qualités cristallines, optiques et électriques de ces couches ont pu être améliorées par un prétraitement du substrat avant la croissance. Enfin, un modèle théorique de Hall entièrement développé au LEPES sera discuté puis appliqué aux mesures d'effet Hall des couches de diamant homoépitaxiées au NIMS.*



Depuis les années 80, commencement du succès de la croissance de diamant *CVD* au *NIRIM*, actuel *NIMS* au Japon, les travaux sur le dopage de type n du diamant sont devenus l'un des principaux thèmes de recherche de ce laboratoire. La recherche au Japon dans ce domaine est très avancée et regroupe particulièrement le « National Institute of Advanced Industrial Science and Technology » (*AIST*) et la société *Sumitomo Electric*. En Europe, la recherche sur la synthèse de diamant dopé par *CVD* concerne quelques laboratoires principalement situés en France et en Belgique. Le *LEPES* a été pionnier en Europe pour le dopage au phosphore et se distingue maintenant plutôt par de considérables avancées dans le dopage de type p. Le Groupe d'Etude de la Matière Condensée (*GEMAC*), à Meudon, mène d'importantes recherches sur le dopage du diamant dopé de type n au phosphore et se distingue par la croissance *MOCVD* au tributylphosphine (*TBP*). Enfin, un laboratoire du *CEA*, le Laboratoire d'Intégration des Systèmes et Technologies (*LIST*), à Saclay a débuté depuis peu des études sur le dopage du diamant. En Belgique, un laboratoire (*IMOMEC*) de l'université du Limbourg occupe une place importante dans le domaine du diamant dopé, notamment de type n.

## 1. Etat de l'art sur le dopage de type n

La recherche de donneurs potentiels pour le diamant a suscité de nombreux travaux ; les résultats de ces investigations ont par exemple été résumés par le Dr. Kalish en 2001 [**Kalish01**] puis tout récemment par le Dr. Nesladek [**Nesladek05**].

Nous allons ici donner un aperçu des différentes études théoriques et expérimentales entreprises sur le dopage du diamant de type n.

L'azote, abondamment présent dans le diamant naturel et synthétique devrait être en site substitutionnel, le dopant de type donneur du diamant. Mais la forte distorsion qu'un tel site tétravalent impose à l'azote entraîne une forte valeur d'énergie d'ionisation de 1.7 eV en dessous du minimum de la bande de conduction qui rend le diamant dopé à l'azote isolant à température ambiante [**Farrer69**]. C'est un défaut profond et il ne peut donner lieu à des valeurs de conductivité importantes aux températures de fonctionnement de dispositifs électroniques.

D'autres études théoriques ont montré que le lithium et le sodium sont en position interstitielle dans le réseau de diamant avec respectivement une énergie d'ionisation de 0.1 eV et 0.3 eV [**Kajihara91**] [**Kajihara93**]. Malheureusement, le dopage au lithium en forte concentration peut causer une graphitisation irréversible. Aussi, bien que le dopage par ces

impuretés de type donneur ait donné des couches de diamant de conductivité de type n, l'extrême instabilité de ces dopages a marginalisé leur mise en oeuvre.

En 1999, une étude de la croissance du diamant dopé au soufre a également montré une conductivité des couches de type n [Sagakushi99] [Hasegawa99]. Un niveau donneur de 0.38 eV sous le minimum de la bande de conduction ainsi qu'une mobilité électronique d'environ 600 cm<sup>2</sup>/V.s. à 300K ont alors été rapportées. Cependant, Kalish et al. [Kalish00] ont montré que ces échantillons dopés au soufre contenaient une quantité non négligeable de bore dominant les propriétés électroniques de la couche. Sans que la conduction de type n ait pu être mise en évidence, une étude similaire avait été reprise en 2002 au LEPES [Gheeraert02] confirmant la présence non intentionnellement de bore. L'étude théorique menée par Miyazaki et al. en 2001 a confirmé que le soufre est un donneur peu profond dans le diamant, mais d'efficacité de dopage trop faible [Miyazaki01]. Ces travaux ont depuis été abandonnés. De façon assez inattendue, il a été découvert en 2003 que la conductivité de type p pouvait se convertir en type n par deutération dans une couche de diamant dopée au bore [Teukam03]. Cependant, ces résultats surprenants n'ont pas encore été physiquement élucidés et les travaux sur le dopage n sont aujourd'hui essentiellement concentrés sur le dopage au phosphore. En effet, cet élément incorporé en site substitutionnel [Hasegawa01] est à ce jour l'impureté permettant le dopage du diamant de type n le plus robuste. Le premier succès avéré du dopage de diamant par MPCVD en homoépitaxie selon l'orientation cristalline {111} au phosphore en présence de phosphine date de 1997 et a été obtenu par Koizumi et al. [Koizumi97] au NIMS.

## **2. Le dopage au Phosphore de couches minces homoépitaxiées selon {111}**

En 1998, les résultats de mesures électriques sont incontestables, une conductivité de type n a bien été prouvée [Koizumi98] et l'énergie d'activation du donneur est évaluée à 0,57eV. Depuis, les travaux sur le dopage au phosphore ont fortement évolué. Les résultats initiaux du NIMS ont été confirmés à plusieurs reprises les années suivantes [Koizumi99] [Koizumi00] puis en 2002 au LEPES [Casanova02] [Tajani02] et par d'autres laboratoires les années suivantes. La mobilité électronique à température ambiante atteint aujourd'hui des valeurs égales à 660 cm<sup>2</sup>/V.s. pour un niveau de dopage de 7x10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> [Katagiri04].

Les techniques de caractérisation optique telles que la « Photothermal Ionization Spectroscopy » (*PTIS*) [Haenen04], la spectroscopie infrarouge « Fourier Transform Infrared » (*FTIR*) [Casanova01] [Gheeraert01a] [Tajani02] ou encore la Cathodoluminescence [Sternschulte99a] [Sternschulte99b] [Nakazawa01] [Sauer04a] [Sauer04b] ont confirmé le caractère donneur du phosphore dans le diamant. Ces méthodes optiques ont aussi montré son énergie d'ionisation est à 0.6 eV sous le minimum de la bande de conduction [Nesladek99] [Gheeraert99] [Gheeraert00a] [Gheeraert00b].

Le dopage de type n selon l'orientation {100} a également été démontré pour la première fois en 2005 par Kato et al. [Kato05] mais reste cependant encore à optimiser. Pour un échantillon fortement compensé, il a été rapporté une valeur de mobilités à température ambiante de  $\sim 350 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

Le dopage de type n au phosphore de diamant polycristallin a également été démontré par Nesladek et al. en 2003 [Nesladek03]. Une étude similaire est également en cours au *LEPES*.

Les travaux sur le dopage de type n qui seront développés dans ce mémoire sont exclusivement consacrés à la croissance monocristalline de diamant orienté selon {111} dopé au phosphore par ajout de phosphine dans la phase gazeuse.

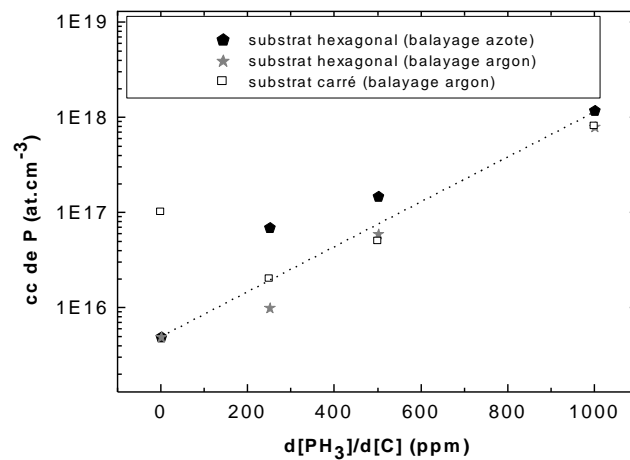
Dans un premier temps, les résultats relatifs au dopage du diamant {111} au phosphore réalisé au *LEPES* seront exposés brièvement. Ensuite, nous aborderons de façon plus détaillée ceux obtenus au *NIMS* et proposerons une méthode de préparation de la surface des substrats Ib réalisée avant la croissance. Nous verrons enfin dans quelle mesure ce prétraitement permet une amélioration de la qualité des couches homoépitaxiées.

### ***a- Croissance de diamant dopé phosphore au LEPES***

Ces travaux font suite à ceux réalisés par Antonella Tajani qui a confirmé lors de sa thèse la réalisation de couches de diamant dopées Phosphore selon l'orientation {111} [Mermoux05a] [Mermoux05b] [Araujo04] [Tajani 02].

Les concentrations de phosphore dans les couches ont été mesurées depuis par *SIMS* et nous ont permis de confirmer une gamme de dopage au phosphore de  $\sim 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  à  $\sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . La figure III-1 donne la variation de la concentration de phosphore en fonction du rapport phosphine sur carbone en phase gazeuse pour trois échantillons. Sur chacun de ces échantillons, nous avons fait quatre croissances successives, à  $[\text{PH}_3]/[\text{C}] = 0, 250, 500$  et  $1000$

ppm d'environ  $0.25\mu\text{m}$  d'épaisseur chacune. Le rapport  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  de 0,1% est le même pour les échantillons ici présentés.



**Figure III- 1 Résultats de mesures SIMS : concentration de phosphore en fonction du rapport  $\text{PH}_3/\text{CH}_4$  en phase gazeuse pour deux types de substrats dits « carrés » à face polie et « hexagonaux » à face clivée**

Les différences principales entre chaque échantillon viennent des substrats (deux substrats hexagonaux de surface clivée et un substrat carré de surface polie) et du gaz de balayage des circuits (azote et argon). Le balayage ne se fait maintenant plus qu'à l'argon du fait de la trop grande contamination des couches par l'azote.

Une première constatation relative à ces résultats est la dépendance apparemment exponentielle de la concentration de phosphore dans la couche en fonction du rapport phosphine/carbone en phase gazeuse.

Nous observons également d'après ces quelques données que, sauf dans un cas, l'état de surface du substrat ne semble pas avoir de conséquence sur l'incorporation des impuretés dopantes. Cependant, aucune mesure de Hall n'a été faite sur ces échantillons.

Les autres travaux réalisés au *LEPES* relatifs au dopage de type n ont surtout été orientés sur le réacteur lui-même dans le but d'améliorer le vide résiduel ou les conditions de croissance, comme le changement du rapport méthane/hydrogène, de la pression et de la puissance du plasma, essais décrits au chapitre II. Ces résultats n'ayant pas été complètement probants, nous allons à présent nous concentrer sur ceux découlant des travaux effectués au *NIMS*.

## ***b- Croissance de diamant dopé phosphore au NIMS***

### **b-1 Préparation du substrat de diamant avant la croissance**

Dans le but d'obtenir la meilleure qualité cristalline possible de la couche *CVD*, une étude a été menée sur le traitement de la surface du substrat *HPHT* avant la croissance [Tavares05]. Ce prétraitement par gravure *RIE* consiste à supprimer une fine épaisseur de diamant à la surface du substrat *HPHT*. En d'autres termes, il consiste à supprimer la zone superficielle dite « écrouie » qui présente un certain nombre de défauts engendrés par le polissage.

Les premiers travaux sur une préparation du substrat avant la croissance de films de diamant *CVD* remontent à 1974 ; ils étaient alors orientés vers une réduction de la rugosité de diamant orienté {100} par un procédé de polissage mécanique-chimique [Thornton74] [Külne95].

D'autres études ont ensuite été menées sur un prétraitement par plasma hydrogène in-situ au réacteur de croissance [Nützenadel96] [Rawles97] [Koslowski98]. Aucune amélioration n'avait alors pu être constatée.

En outre, que ce soit au *NIMS* ou au *LEPES*, nous avons vu lors de la description des réacteurs de croissance au chapitre II, que nous soumettions systématiquement nos substrats à un plasma d'hydrogène plus ou moins long avant chaque croissance, entre 20 minutes et 2 heures. Une étude sur les effets de ce plasma hydrogène avait été réalisée dans le cadre de la thèse de Nicolas Casanova (1999) du point de vue de la morphologie du substrat. Antonella Tajani a également tenté durant sa thèse (2003) d'étudier l'effet du plasma hydrogène avant la croissance de la couche en caractérisant la morphologie de sa surface. Cependant, aucune conclusion claire n'a pu être dégagée de tous ces travaux, à cause de la faible efficacité de ce seul plasma d'hydrogène. Il est toutefois conservé pour toutes les expérimentations dans le but de « nettoyer » la surface du substrat et des parois au contact du plasma.

Le travail sur la surface du substrat que nous préconisons ici est un traitement réalisé par gravure *RIE* réalisée en dehors du réacteur de croissance *MPCVD*. Le principe et les conditions de gravure par *RIE* sous oxygène et hydrogène ont été décrites précédemment au chapitre II.

Nos travaux se sont principalement inspirés de ceux de Tallaire et al [Tallaire04] pour un traitement de la surface du substrat in-situ sous plasma oxygène avant la reprise d'épitaxie pour la fabrication de diamant massif par *MPCVD* à haute puissance.

Le polissage peut engendrer de nombreux défauts morphologiques ou encore la présence de débris ou corps étrangers comblants les trous créés lors du polissage, éléments alors néfastes à

la reprise d'épitaxie. Nous avons vu que ceux que nous utilisons provenant de la société japonaise *Sumitomo* ont des rugosités de surface très variables de quelques nm à quelques centaines de nm. Nous pourrions supposer que les substrats polis très finement de rugosité de surface de l'ordre de 1 nm notamment produite par la société anglaise *Element6*, nous permettraient d'obtenir des couches homoépitaxiées de meilleure qualité, mais ces substrats n'étant pas encore disponibles, il nous a fallu trouver une solution intermédiaire, reproductible et moins coûteuse. De plus, l'obtention d'une si faible rugosité de surface ne garantit pas forcément une bonne reprise d'épitaxie, en effet, cela dépend surtout du nombre de dislocation créée par le polissage.

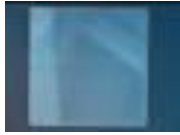
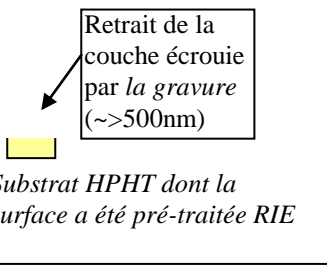
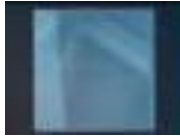
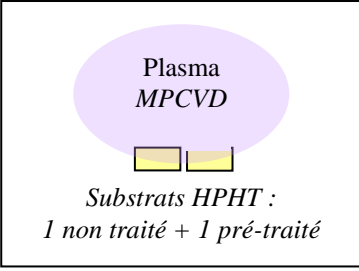
Avant toute manipulation du substrat *HPHT* avant la croissance, nous avons chaque fois procédé dans l'ordre :

- \* au choix de la meilleure surface, d'un point de vue morphologique, par observation sous microscope optique
- \* à une mesure *AFM* de la surface choisie, au *NIMS* seulement
- \* au nettoyage chimique selon une recette exposée au chapitre I.

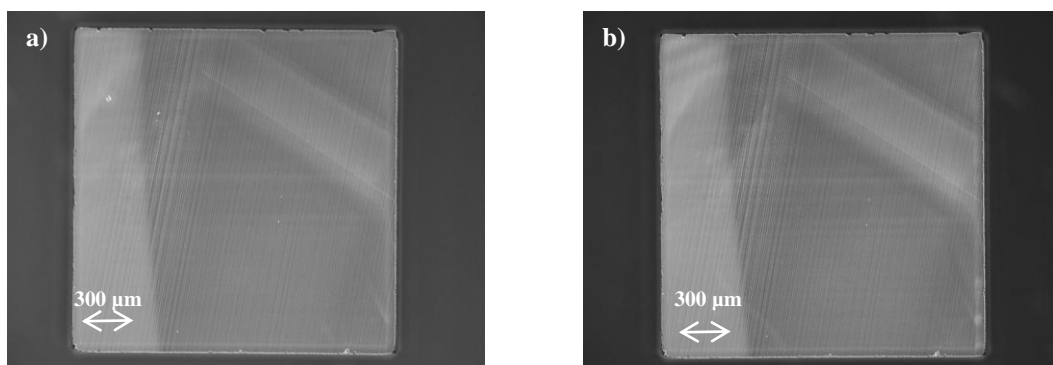
Le tableau III-1 décrit chacune des étapes nécessaires à la formation d'une couche de diamant homoépitaxiée sur substrat  $Ib \{111\}$ ; la figure III-2 reprend les images optiques « Nomarski » de la surface du substrat avant la gravure (*étape 2*) et après la gravure *RIE* (*étape 6*).

Après avoir discuté de façon plus significative des effets de la gravure *RIE* sur le substrat, nous en verrons les conséquences sur les couches de diamant simultanément homoépitaxiées sur un substrat non traité et un prétraité *RIE*.



<i>Etape 1</i>	<i>Etape 2</i>	<i>Etape 3</i>	<i>Etape 4</i>
<b>Nettoyage d'un substrat HPHT</b> (cf page 23 Chap I)	<b>Observation optique</b> <b>Mesures AFM</b> <u>AVANT gravure</u> 	<b>Nettoyage</b> Idem <i>étape 1</i>	<b>Pré-traitement RIE</b> de la surface <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 5px;"> <p>Retrait de la couche écrouie par la gravure (~&gt;500nm)</p>  <p>Substrat HPHT dont la surface a été pré-traitée RIE</p> </div>
<i>Etape 5</i>	<i>Etape 6</i>	<i>Etape 7</i>	<i>Etape 8</i>
<b>Nettoyage</b> Idem <i>étape 1</i>	<b>Observation optique</b> <b>Mesures AFM</b> <u>APRES gravure</u> 	<b>Nettoyage du substrat pré-traité RIE</b> + <b>nettoyage d'un substrat non traité</b> Idem <i>étape 1</i>	<b>Croissance CVD simultanée sur les deux substrats</b> (un traité RIE + un non traité) <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 5px;"> <p>Plasma MPCVD</p>  <p>Substrats HPHT : 1 non traité + 1 pré-traité</p> </div>

**Tableau III- 1 Récapitulatif des étapes de préparation d'un échantillon : du prétraitement de la surface du substrat à la croissance de diamant MPCVD**



**Figure III- 2 Images optiques "Nomarski" de la surface d'un substrat HPHT Ib {111}**  
 a) Avant la gravure b) Après la gravure RIE de 1 µm à l'oxygène

### b-1.1 Observations optiques avant et après gravure *RIE*

La figure III-3 présente les images optiques « *Nomarski* » de la figure III-1 à plus fort grossissement du même substrat *HPHT* avant (figure III-3 a) et après le prétraitement *RIE* à l'oxygène de 1 $\mu$ m (figure III-3 b). Sur ces images, on observe nettement les marques dues au polissage de la surface formées par les lignes verticales qui subsistent même après le prétraitement *RIE*. Aucune différence significative n'est ici observée entre les deux images avant et après gravure.

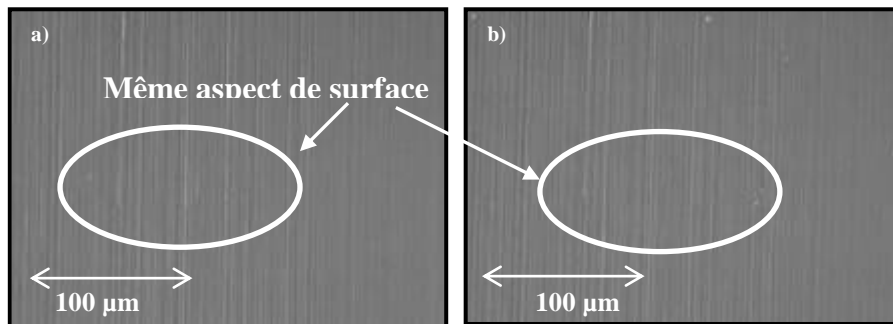


Figure III- 3 Images optiques "Nomarski" de la surface d'un substrat de diamant Ib

a) Avant la gravure b) Après la gravure *RIE* de 1  $\mu$ m à l'oxygène

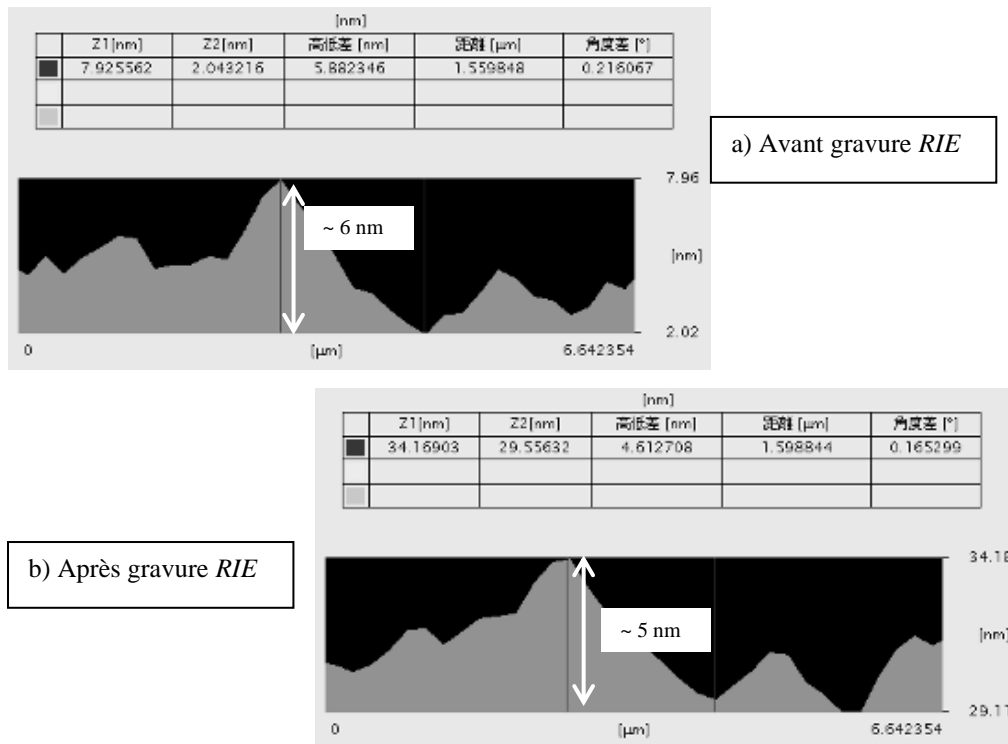
### b-1.2 Microscopie de force atomique (*AFM*) avant et après gravure *RIE*

La figure III-4 illustre les mesures *AFM* réalisées sur une portion identique du même substrat *HPHT* avant (figure III-4 a) et après le prétraitement *RIE* à l'oxygène de 1 $\mu$ m (figure III-4 b).

La hauteur d'une marque de polissage mesurée au même endroit sur le substrat avant et après la gravure est du même ordre de grandeur dans les deux cas : 6 nm avant la *RIE*, 5 nm après.

Les observations optiques complétées des mesures *AFM* réalisées sur chacun des substrats avant et après la gravure, nous ont permis de conclure sur l'invariabilité de la topographie de surface des substrats. La gravure se fait de façon conforme, sans générer de défauts supplémentaires apparents.

Afin de valider cette étude sur la préparation de surface de substrats avant la croissance, nous allons introduire maintenant les conséquences de ce prétraitement sur la qualité des couches de diamant simultanément homoépitaxiées sur un substrat non traité et sur un substrat prétraité *RIE*, dans un premier temps à l'oxygène, puis à l'hydrogène.



**Figure III- 4 Mesures AFM sur la même portion de la surface d'un substrat de diamant Ib :**  
**a) avant gravure b) après gravure RIE de 1 μm à l'oxygène**

## **b-2 Comparaison des couches dopées n sur substrats non traités et prétraités RIE à l'oxygène avant croissance**

Les résultats ci-dessous ne concernent que les épitaxies de diamant dopé de type n effectuées au NIMS.

### **b-2.1 Conditions de croissance**

Cette partie concerne la dernière étape du tableau III-1 (*étape 8*), après le prétraitement du substrat de diamant. Toutes les observations nécessaires, optiques et sous AFM, ainsi que l'ultime nettoyage chimique ont été faites avant la croissance de la couche de diamant dopé de type n au phosphore par MPCVD simultanément sur deux substrats, l'un non traité, l'autre prétraité RIE.

Le réacteur de croissance utilisé est celui dit « Ulvac » dont la mise en oeuvre est donnée au chapitre II. Dans la procédure préconisée par le Dr. Koizumi pour la croissance de diamant

dans ce réacteur, un flux des gaz  $H_2$ ,  $CH_4$  et  $PH_3$  est établi avant l'allumage du plasma pour un conditionnement de la chambre de dépôt et des lignes de gaz (flux induit sous pompage primaire pendant une quinzaine de minutes). A la suite de cela, le vide secondaire dans la chambre de dépôt est de nouveau atteint avant de procéder au démarrage du plasma de nouveau avec flux de gaz. Dans un premier temps, seul un plasma d'hydrogène est amorcé afin de stabiliser les conditions de pression et de température souhaitées, c'est-à-dire  $\sim 850^\circ C$  pour atteindre  $900^\circ C$  lors de l'introduction du  $CH_4$  à la pression de 100 Torr. En effet, l'ajout du méthane au plasma hydrogène à 0.05% de rapport  $CH_4/H_2$  augmente la température mesurée d'environ  $50^\circ C$ . Ce phénomène correspond à une réaction normale de type exothermique qui produit de la chaleur dû au contenu énergétique important de l'hydrogène au moment de l'ajout de  $CH_4$ . La puissance délivrée par le générateur de micro-ondes correspond alors dans ces conditions à environ 600 W. Une fois les conditions maintenues stables, la phosphine est introduite au plasma sous méthane et hydrogène tel que le dopage de la couche de diamant soit de quelques  $10^{17}$  at/cm<sup>3</sup>, ce qui correspond à un rapport  $PH_3/CH_4$  de 40 ppm avec la bouteille de phosphine diluée  $PH_3+H_2$  à 100 ppm. L'autre bouteille disponible diluée à 2000 ppm est généralement utile au dopage des couches de type  $n^+$  à  $\sim 3 \times 10^{19}$  at/cm<sup>3</sup> nécessaires à la formation des contacts ohmiques pour les mesures par effet Hall détaillées au chapitre II.

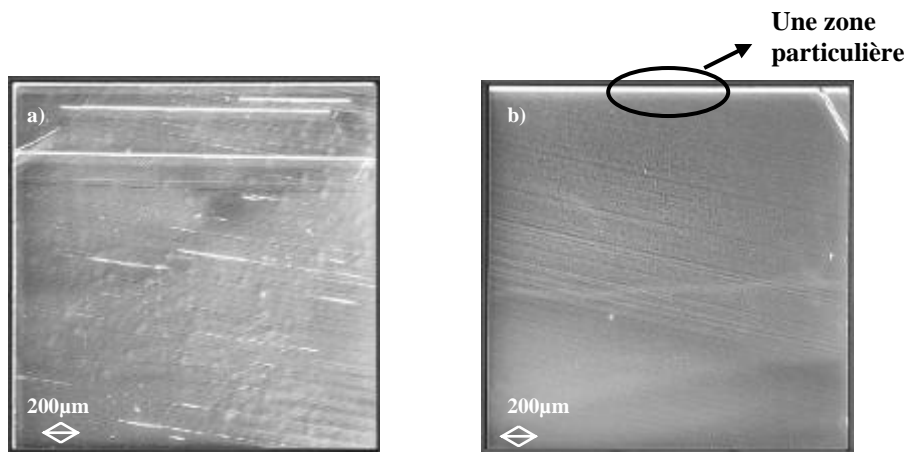
Les conditions de croissance typiques des couches dopées phosphore usuellement utilisées pour l'étude ont été décrites, nous allons maintenant discuter de la qualité de ces couches en fonction du traitement préalable du substrat.

## **b-2.2 Observations optiques**

La croissance se fait donc simultanément sur deux substrats de diamant : l'un non traité, l'autre prétraité par gravure *RIE*. Nous présentons dans un premier les résultats relatifs au prétraitement du substrat par *RIE* à l'oxygène.

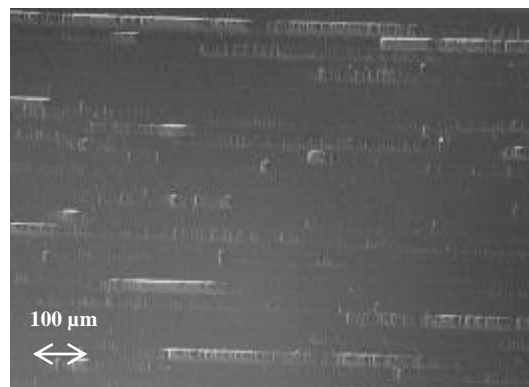
La figure III-5 présente deux images optiques « Nomarski » des surfaces de couches de diamant {111} dopées  $n$  homoépitaxiées simultanément sur un substrat non traité en a) et sur un substrat traité *RIE* à l'oxygène en b).

Il est très clair que le traitement de la surface du substrat par gravure avant la croissance a amélioré la qualité de la couche *CVD*. Les marques horizontales blanches nettement visibles sur la figure III-5 a) n'apparaissent pas sur la figure III-5 b).



**Figure III- 5 Images optiques "Nomarski" de la surface de deux couches dopées n simultanément homoépitaxiées sur : a) substrat Ib non traité b) substrat Ib prétraité RIE à l'oxygène**

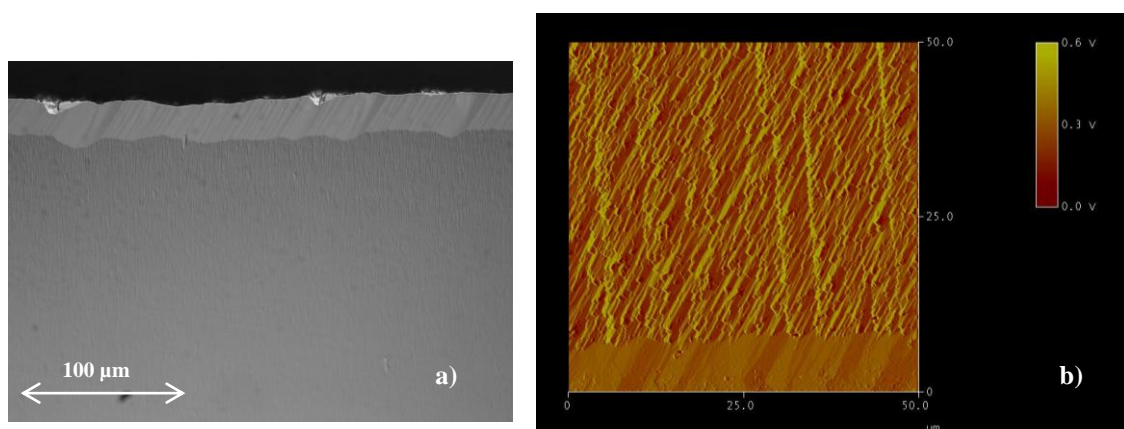
Ces marques réparties non uniformément sur la surface sont supposées résulter du polissage de la surface du substrat sur laquelle se fait l'épitaxie. La morphologie de ces défauts de surface est plus finement observable sur la figure III-6.



**Figure III- 6 Image optique "Nomarski" d'une couche de diamant {111} dopée n sur substrat Ib non traité présentant l'aspect morphologique des défauts de surface dus au polissage mécanique du substrat**

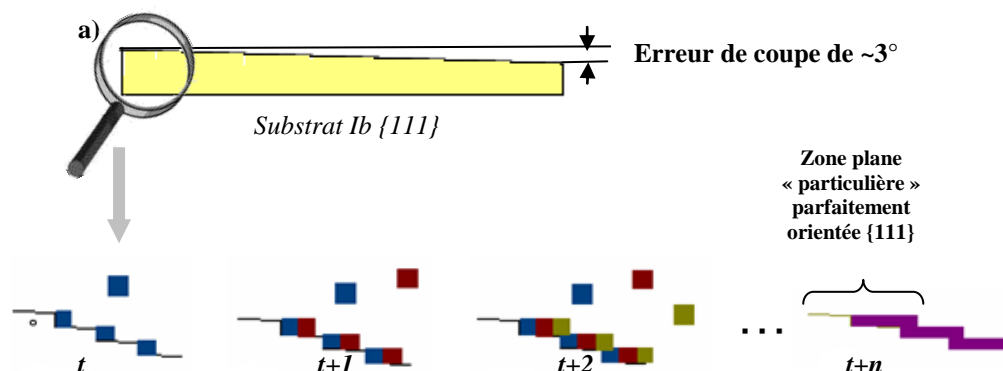
Grâce à cette image on observe très clairement les traînées dues au polissage mécanique du substrat, qui sont visibles à la surface de la couche. La morphologie de ces défauts est induite par les fines particules de diamant utilisées pour le polissage qui génèrent les discontinuités que l'on observe sur chaque ligne de défaut. Une première conclusion évidente et positive de cette observation est que le prétraitement *RIE* du substrat avant la croissance améliore la qualité cristalline des couches minces *CVD* en supprimant les défauts engendrés par le polissage des substrats.

Nous allons ici ouvrir une parenthèse pour nous concentrer sur une zone particulière à chacune de nos couches de diamant repérée sur la figure III-5 b). Cette zone observée à plus fort grossissement donne l'image optique de la figure III-7 a). Pour complément, une image AFM réalisée sur un échantillon du LPSC est également donnée sur la figure III-7 b). Elle permet de distinguer très clairement cette zone particulièrement lisse créée lors de la croissance (en bas de l'image b). Nous avons vu au chapitre I, qu'une désorientation de quelques degrés existe sur chacun des substrats Ib {111}, repérée sur le schéma de la figure III-8 a). Concentrons-nous à présent sur la partie « haute » de ce substrat.



**Figure III- 7 a) Image optique "Nomarski" à fort grossissement  
b) Mesure AFM du bord de deux couches de diamant MPCVD {111}**

La figure III-8 b), donne une représentation du processus de croissance aux temps  $t$  à  $t+n$ .



**Figure III- 8 Schéma représentatif de la formation d'une zone créée pendant la croissance particulière à la désorientation du substrat**

De façon très schématique, la croissance 2D se faisant par avancée de marche, on retrouve en fin d'épitaxie, une zone plane parfaitement orientée selon  $\{111\}$  due à l'angle de désorientation du substrat par rapport à l'orientation cristalline. Nous avons montré par croissances successives de couches de diamant *CVD* que la largeur de cette zone était fonction de l'épaisseur de la couche. De plus, une erreur de coupe minime ou une épaisseur de couche plus grande donnerait lieu à une largeur de zone très importante, la couche serait alors quasiment orientée  $\{111\}$ . La présence de cette zone a également été observée et discuté par Teraji et al. pour une croissance de diamant *CVD* orienté  $\{100\}$  [Teraji05]. Ces derniers suggèrent alors que la formation de cette zone « plate » est dominante pour une température du substrat mesurée pendant la croissance autour de 1000 °C, paramètre favorisant la croissance par marche schématisée sur la figure III-8. Nous avons cherché par mesures Raman à déterminer une différence quant à la position et la largeur du pic Raman du premier ordre de cette zone « lisse », aucune différence n'a pu à ce jour être mise en évidence. Après cette brève interruption, nous revenons à l'étude comparative entre couches dopées phosphore homoépitaxiées sur substrat non traité et sur substrat prétraité *RIE* à l'oxygène.

### **b-2.3 Spectres de cathodoluminescence**

La figure III-9 présente les spectres de cathodoluminescence pour deux couches de diamant dopées au phosphore déposées simultanément sur un substrat non traité (*spectre en noir*) et un prétraité *RIE* à l'oxygène (*spectre en rouge*). La zone des excitons agrandie est donnée sur la figure de droite. La position des pics et leur origine ont été comparées à celles répertoriées par M. Zaitsev [Zaitsev01], Teofilov et al [Teofilov03] et dernièrement complétées par Sauer et al. en 2004 [Sauer04a] [Sauer04b].

Dans la zone excitonique, nous confirmons tout d'abord la présence de :

- $FE_{TO}$  à  $\sim 235,3$  nm (5,268 eV), photons générés par la désexcitation d'un exciton libre assistée d'un phonon transverse optique *TO* («  $B_1$  line ») à  $k_c = 0,76 \pi/a$  le long de la direction  $[100]$  dans la zone réduite de Brillouin
- $FE_{TA}$   $\sim 232,6$  nm (5,329 eV), exciton libre assisté d'un phonon transverse acoustique *TA* («  $A'_1$  line ») [ $k_c$ ]
- $FE_{LO}$  à  $\sim 236,3$  nm (5,246 eV), exciton libre assisté d'un phonon optique longitudinal *LO* («  $C_1$  line ») [ $k_c$ ]
- $BE_{NP}^P$  à  $\sim 232,5$  nm (5,331 eV), émission radiative résultante de la désexcitation d'un exciton lié sans phonon.

- $BE_{TO}^P$  à  $\sim 238,8$  nm (5,191 eV), exciton lié au Phosphore assistée d'un phonon optique  $TO$  [à  $k_c$ ]
- $BE_{TO+O}^P$  à  $\sim 246,6$  nm (5,027 eV), exciton lié au Phosphore assistée de  $TO+O^T$  [ $k_c = 0,76 \pi/a$  et centre de zone]
- $BE_{TA}^P$  à  $\sim 236,4$  nm (5,243 eV), exciton lié au Phosphore assistée de  $TA$  [à  $k_c$ ]
- et  $BE_{LO}^P$  à  $\sim 239,8$  nm (5,169 eV), exciton lié au Phosphore assistée de  $LO$  [à  $k_c$ ]

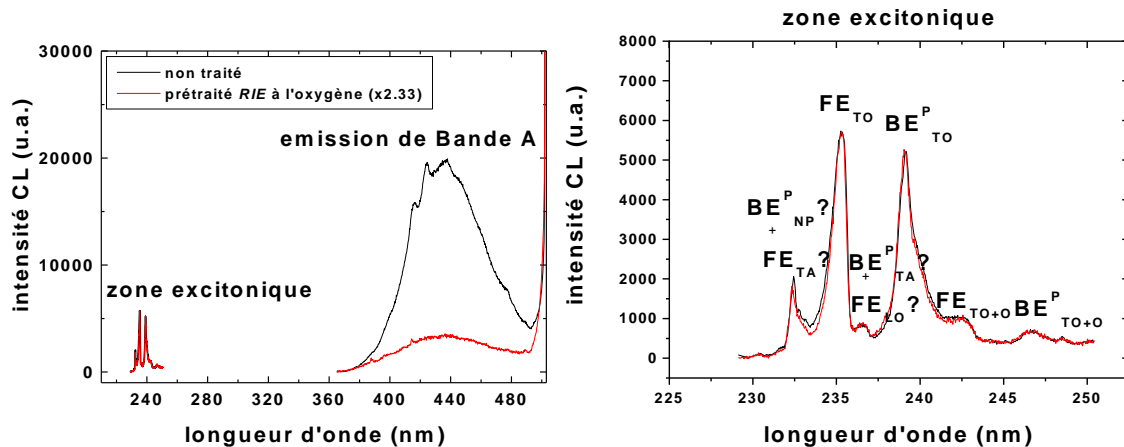


Figure III- 9 Cathodoluminescence de deux couches de diamant *CVD* dopées phosphore homoépitaxiées en même temps sur substrat non traité (en noir) et substrat prétraité *RIE* à l'oxygène (en rouge)

Dans la zone excitonique, nous constatons qu'il n'existe pas de différence significative entre le rapport de l'intensité de l'exciton lié au phosphore et celle de l'exciton libre assistés du même phonon optique  $TO$  pour les deux couches. Ce premier constat nous donne une indication sur l'incorporation de phosphore dans les deux couches indépendamment du prétraitement du substrat. Ce point sera également confirmé et plus amplement discuté dans la section consacrée aux mesures de transport décrites dans ce même chapitre.

Concentrons-nous à présent sur la largeur de ces pics. Le calcul de la résolution spectrale basé sur la dispersion de longueur d'onde créée par l'ouverture de fente du monochromateur à 0,2 mm, définit une résolution de 0,72 nm avec le réseau 1800 traits/mm\* de dispersion linéaire de 3,6nm/mm [www2]. Cette valeur ne nous permet pas de conclure sur une différence significative entre les largeurs de pic excitoniques de chacun des deux échantillons. Nous terminerons la description des spectres de cathodoluminescence pour la partie excitonique, en précisant que la qualité des deux couches homoépitaxiées simultanément sur

\* Au *LEPES*, les mesures de cathodoluminescence en *Spectro* sont généralement effectuées avec un réseau de 600 traits.



les substrats non traité et prétraité *RIE* à l'oxygène est prouvée par la présence d'excitons libres généralement indice de la bonne qualité d'une couche [Kawarada93] [Watanabe98]. Intéressons nous maintenant à la luminescence entre ~ 400 à 450 nm (~ 2,75 et 3,1 eV), communément appelée « bande A ». Il est très clair sur la figure III-9, que l'émission de bande A est inférieure pour l'échantillon prétraité *RIE* à l'oxygène. Cette luminescence peut être observée à la fois dans les diamants naturels ou synthétiques. Dans les diamants naturels, elle est décalée vers de plus basses énergies entre 2,6 et 3 eV donnant une luminescence bleue et entre 2,2 et 2,5 eV pour les diamants synthétiques, donnant une luminescence plutôt verte [Prins96]. Dans les diamants synthétiques, son intensité est particulièrement importante autour d'inclusions macroscopiques qui induisent des distorsions de réseau. Après plusieurs propositions quant à son origine, il semble être admis aujourd'hui que l'émission de luminescence de la Bande A provient de dislocations [Robbins89] [Graham91] [Ruan92], en particulier, celles parallèles à la surface [Yamamoto84] [Woods75] [Hanley77] [Kiflawi76]. Il a aussi été proposé en 2001 [Takeuchi01] que cette émission provienne de défauts de type  $sp^2$  engendrés par la présence de dislocations et de joints de grains.

De plus, la figure III-10 montrent les spectres de cathodoluminescence (réalisés sur une série de points alignés et distants de 10  $\mu\text{m}$ ) dans la zone d'émission de bande A pour les deux échantillons de diamant *CVD* dopés phosphore sur le substrat non traité (*spectre a*) et sur le substrat prétraité *RIE* à l'oxygène avant la croissance (*spectre b*). Sur le spectre a), on remarque que l'émission de bande A n'est pas uniforme sur toute la zone mesurée de l'échantillon contrairement à celle sur le spectre b).

La diminution de la bande A, sa répartition uniforme sur l'échantillon prétraité *RIE* et l'intensité de l'exciton libre invariante quelque soit l'échantillon nous permettent de conclure que le prétraitement *RIE* du substrat améliore la qualité des couches de diamant dopées au phosphore. Ce résultat significatif se retrouve sur tous les échantillons dont la croissance a été réalisée sur des substrats prétraités *RIE*. Ce phénomène va encore être confirmé par la caractérisation des couches par cartographie de cathodoluminescence.

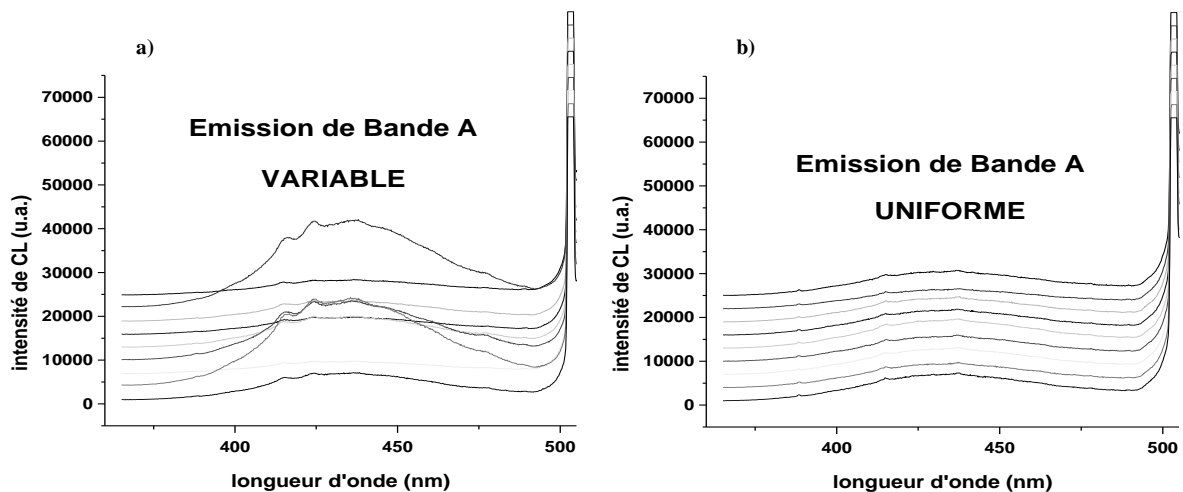


Figure III- 10 Spectres de cathodoluminescence sur plusieurs points de la couche homoépitaxiée :  
a) sur substrat non traité b) sur substrat prétraité RIE à l'oxygène

### b-2.4 Cartographies de cathodoluminescence

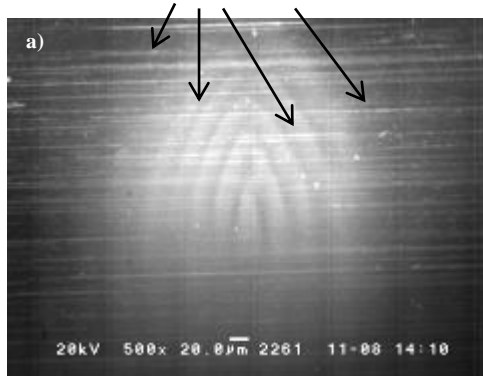
Considérons la figure II-11 illustrant les cartographies de cathodoluminescence à la longueur d'onde de la bande A autour de 420 nm à 80K. On remarque que l'intensité de bande A est plus forte (*en blanc*) suivant des lignes droites horizontales. Par identification avec l'origine de la bande A exposée à la page précédente, nous pouvons supposer la présence de nombreuses dislocations dans la couche non prétraitée. Les zones blanches au milieu de chaque image sont dues à la collection du miroir qui n'est homogène à faible grossissement. Elles n'ont aucun lien avec l'émission des couches.

Une dislocation est une cassure locale de la symétrie du cristal dont les points de rupture forment une ligne. Si le polissage crée de tels défauts, ils peuvent se répercuter dans la couche lors de la croissance, ce que l'on constate pour les échantillons non traités.

Par le traitement du substrat par une gravure *RIE* avant la croissance, nous pouvons supprimer les défauts dus au polissage et donc a priori, réduire la densité de dislocations dans les couches.

Nous avons cherché à savoir sur quelle profondeur il était nécessaire de graver le substrat. Pour cela, nous avons réalisé une série de couches dopées phosphore homoépitaxiées simultanément sur quatre substrats : un non traité, un prétraité *RIE* à l'oxygène sur 100 nm, un autre prétraité sur 200 nm et un prétraité sur 500 nm.

Forte luminescence de Bande A sur les marques dues au polissage du substrat



Bord de l'échantillon

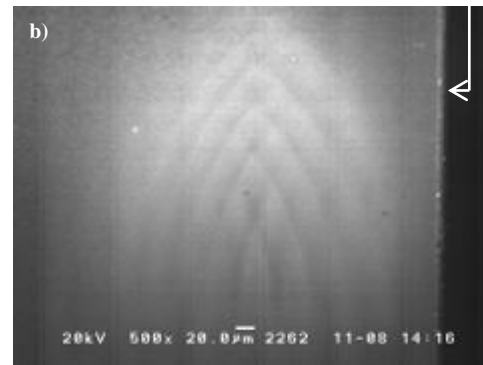
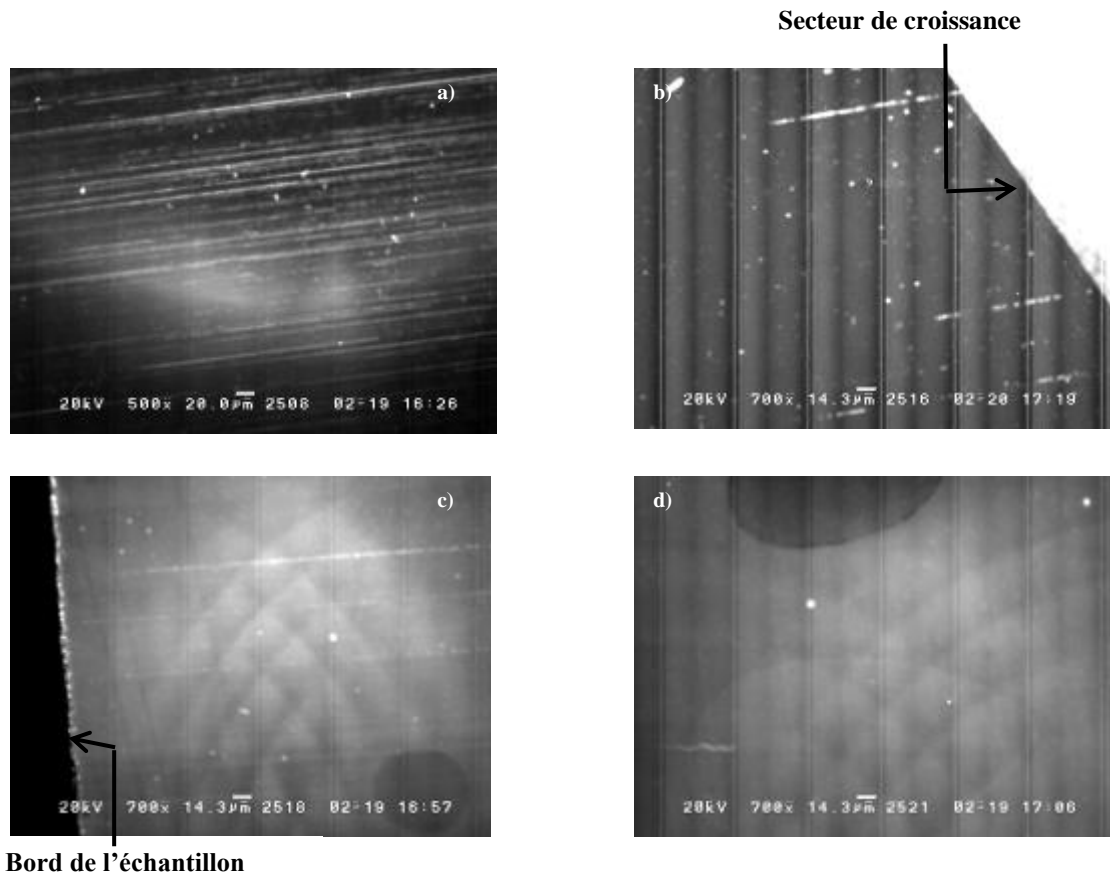


Figure III- 11 Cartographies de cathodoluminescence à 400 nm des couches de diamant dopées phosphore sur : a) substrat non traité b) substrat prétraité RIE à l'oxygène

La figure III-12 présente les cartographies de cathodoluminescence de ces couches de diamant respectivement en a), b), c) et d). On retrouve la présence de marques de polissage qui se manifestent par une forte luminescence de la Bande A (lignes blanches) sur les images a), b) et c). Il semble qu'à partir d'un prétraitement *RIE* de 500 nm (image b), la luminescence associée aux défauts induits par le polissage disparaisse totalement. A partir de cette épaisseur minimale de gravure de 500 nm, l'efficacité du prétraitement est alors assurée. Cette valeur pourrait correspondre à celle de la zone « écrouie » contenant les défauts induits par le polissage mécanique des substrats de diamant. Afin d'obtenir des résultats parfaitement reproductibles liés à ce prétraitement du substrat par gravure *RIE*, nous préconisons une épaisseur de gravure minimum de 700 nm.

Grâce à la cathodoluminescence en mode d'imagerie nous avons pu mettre en évidence la répartition de la bande A dans nos couches.

Cette méthode d'analyse a également été utilisée pour extraire des différences relatives à la présence des secteurs de croissance dont nous avons déjà discuté au premier chapitre. Nous allons maintenant faire une description plus complète de la luminescence caractéristique de tel ou tel secteur de croissance.

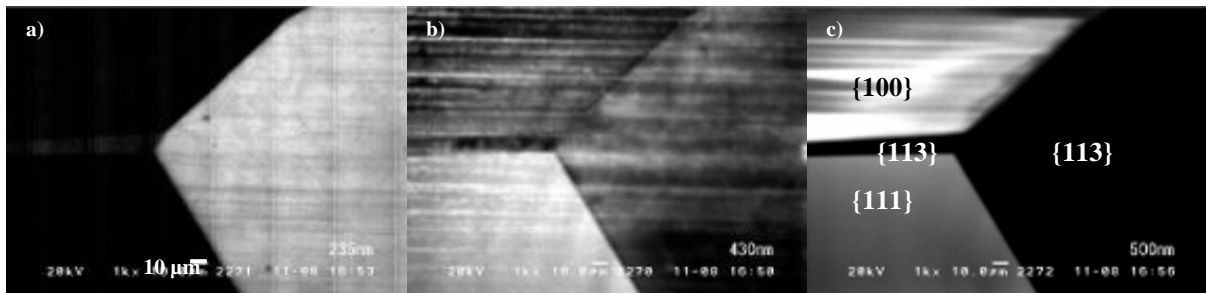


**Figure III- 12** Cartographies de cathodoluminescence à 420 nm pour quatre couches de diamant {111} dopées phosphore sur un substrat a) non traité b) prétraité RIE à l'oxygène sur 100 nm c) prétraité RIE à l'oxygène sur 200 nm d) prétraité RIE à l'oxygène sur 500 nm

### **b-2.5 Identification de secteurs de croissance**

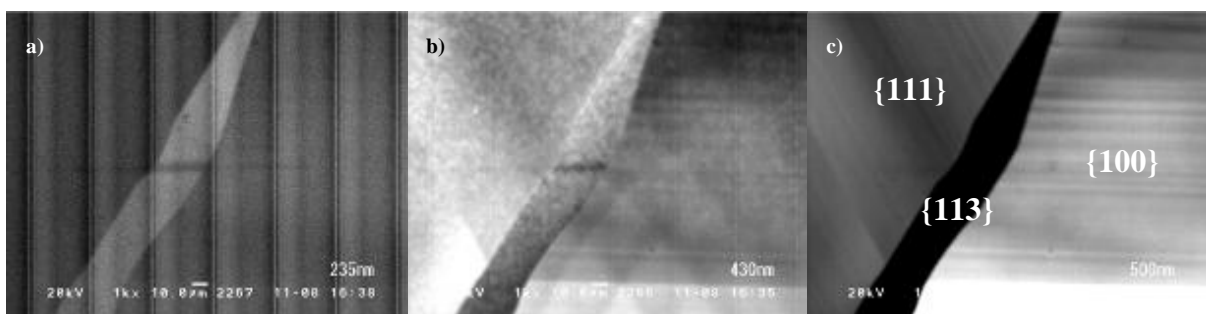
Les figures III-13 et III-14 donnent deux exemples d'imagerie de cathodoluminescence à 80 K à différentes longueurs d'onde typiques : 235 nm, 430 nm et 500 nm pour lesquelles on retrouve des différences significatives entre secteurs de croissance.

L'identification de chacun des secteurs de croissance a été établie avec le Dr. Kanda au *NIMS*, sur la base des résultats qu'il a publié en 2001 sur du diamant Ib *HPHT* [Kanda01] et en 2003 sur des couches de diamant *CVD* dopées phosphore [Kanda03].



**Figure III- 13 Images de cathodoluminescence d'une couche de diamant dopée phosphore de  $\sim 1 \mu\text{m}$  homoépitaxiée sur un substrat non traité à :**

**a) 235 nm : zone excitonique b) 430 nm : émission de la bande A c) 500 nm : émission du centre H3**



**Figure III- 14 Autre exemple d'images de cathodoluminescence d'une couche de diamant dopée phosphore de  $\sim 1 \mu\text{m}$  homoépitaxiée sur un substrat prétraité RIE à l'oxygène à :**

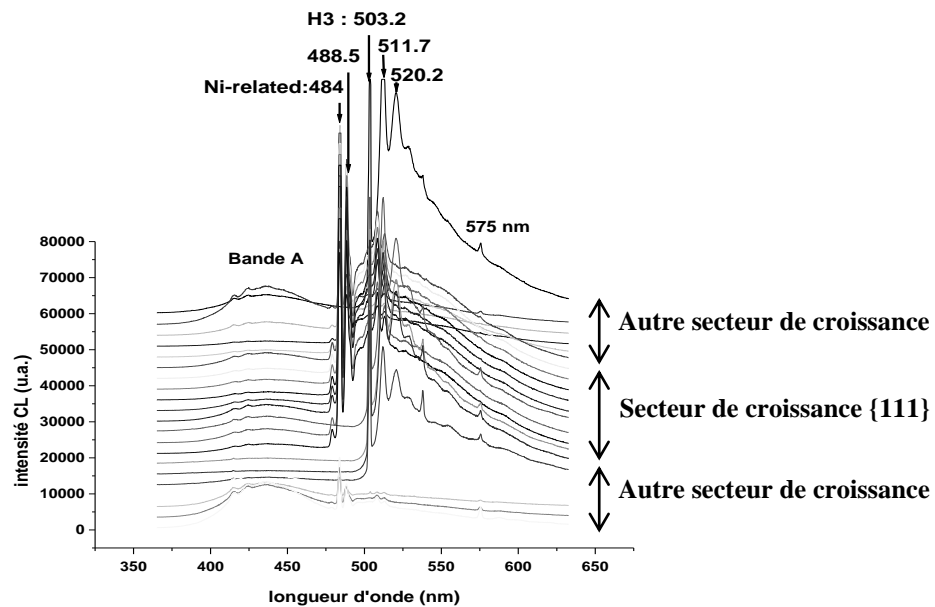
**a) 235 nm : zone excitonique b) 430 nm : émission de la bande A c) 500 nm : émission du centre H3**

Ces images réalisées pour une énergie d'accélération des électrons incidents de 20 keV (profondeur de pénétration supérieure à  $\sim 1.6 \mu\text{m}$ ) ne permettent pas de discriminer les émissions de la couche (d'épaisseur  $\sim 1 \mu\text{m}$ ) de celles du substrat. Simplement, il est possible d'identifier l'émission de Bande A selon les lignes horizontales que l'on distingue sur l'image III-13 b) confirmant la présence des défauts dus au polissage dans la couche réalisée sur le substrat non traité. D'ailleurs, on ne retrouve pas ces défauts sur l'image III-14 b) correspondant à celle de la couche homoépitaxiée sur le substrat prétraité RIE à l'oxygène. En revanche, l'émission du centre H3 provenant du substrat, que nous avons largement décrite au chapitre II, est indépendante de la couche. Elle est fonction des secteurs de croissance identifiés sur les images III-13 c) et III-14 c) à 500 nm et est prépondérante pour les secteurs {100}.

Enfin, les images III-13 a) et III-13 a) à 235 nm, nous donnent aussi des informations sur la présence de l'exciton libre  $\text{FE}^{\text{TO}}$  dont l'intensité est la plus importante pour le secteur de

croissance {113}, inversement au centre H3 qui est les moins détectable pour ce secteur de croissance.

Afin de compléter ces observations, des spectres de cathodoluminescence, présentés sur la figure III-15, ont été réalisés à 80 K pour une énergie d'accélération des électrons de 20 keV sur une portion d'échantillon (substrat non traité) présentant plusieurs secteurs de croissance.



**Figure III- 15 Spectres de cathodoluminescence à 80 K et 20 keV d'une couche de diamant dopée phosphore homoépitaxiée sur un substrat Ib {111} non traité. Identification de pics caractéristiques de secteurs de croissance**

On observe de nouveau les différences d'amplitude des pics entre secteurs de croissance sur un même échantillon. En particulier, la luminescence du centre T1 (paire azote lacune) à 575.5nm (2,156 eV) que nous n'avons pas encore évoquée, est généralement détectée dans les secteurs {111} de diamant CVD contenant de l'azote [Kanda01].

Un autre pic uniquement repérable sur ce secteur de croissance est celui pouvant correspondre à la présence de nickel dans le substrat à 484 nm (2.56eV). Celui à 488,5 nm (2,538 eV), d'intensité plus faible, pourrait être une réplique du précédent assisté d'un phonon local à 22 meV [Zaitsev01]. L'énergie d'accélération de 20 keV, la présence du centre H3, de son interaction avec un phonon local à 40 meV et avec deux phonons respectivement identifiés à 503,2 nm, 511,7nm (2,423 eV) et 520,2 nm (2,383 eV) nous informe sur l'origine de ces pics révélateurs de nickel présent dans le substrat et non dans la couche.

Ces mesures nous permettent de souligner l'importance de l'énergie d'accélération des électrons incidents discriminant la couche du substrat mais aussi l'attention particulière qu'il faut porter aux secteurs de croissance qui peuvent induire des erreurs d'interprétation. Un seul spectre de cathodoluminescence n'est jamais suffisant à l'analyse d'une couche !

Par ces mesures systématiquement effectuées après la croissance d'une couche *CVD* dopée, nous avons pu valider le prétraitement du substrat par *RIE* avant la croissance qui supprime les défauts luminescents induits par le polissage.

Un brevet japonais, dont je suis co-auteur, répertorié sous le numéro 04-MS-222 a été déposé au *NIMS* pour cette méthode de prétraitement du substrat.

Quelques points non élucidés sur le prétraitement du substrat par *RIE* subsistent malgré tout; en particulier pour le prétraitement par *RIE* à l'hydrogène.

### **b-3 Comparaison des couches dopées n sur substrats non traités et prétraités *RIE* à l'hydrogène avant croissance**

De la même façon que pour les couches de diamant dopées au phosphore homoépitaxiées simultanément sur substrats non traité et prétraité *RIE* à l'oxygène, une étude a été menée afin de qualifier la méthode de prétraitement du substrat par une gravure *RIE* à l'hydrogène.

Nous allons voir que des différences existent entre l'effet de l'oxygène et de l'hydrogène quant à l'effet de la *RIE* sur les défauts résiduels.

Un échantillon a été préparé spécialement pour cette étude, sur lequel trois zones du substrat de diamant sont gravées sous *RIE* à l'hydrogène avec trois tensions de polarisation différentes : -200V, -400V et -600V comme le montre l'image « Nomarski » de la figure III-16. Une profondeur de gravure de ~300 nm a été gardée constante pour les trois tensions de polarisation.

La figure III-17 donne l'image optique « Nomarski » de la couche dopée phosphore d'épaisseur de ~1  $\mu\text{m}$  déposée sur le substrat précédemment introduit.

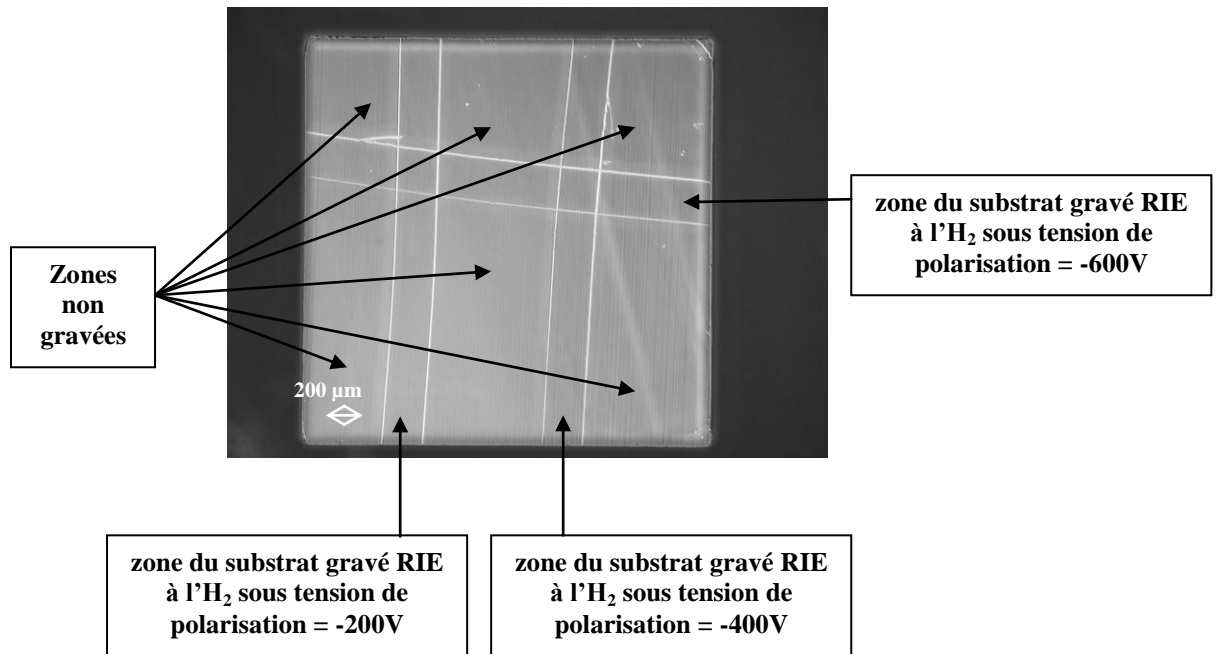


Figure III- 16 Image optique "Nomarski" d'un substrat de diamant Ib {111} gravé RIE à l'hydrogène sous trois tensions de polarisation différentes

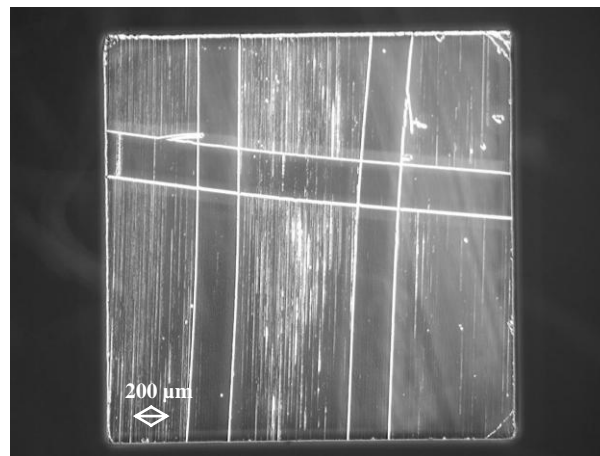
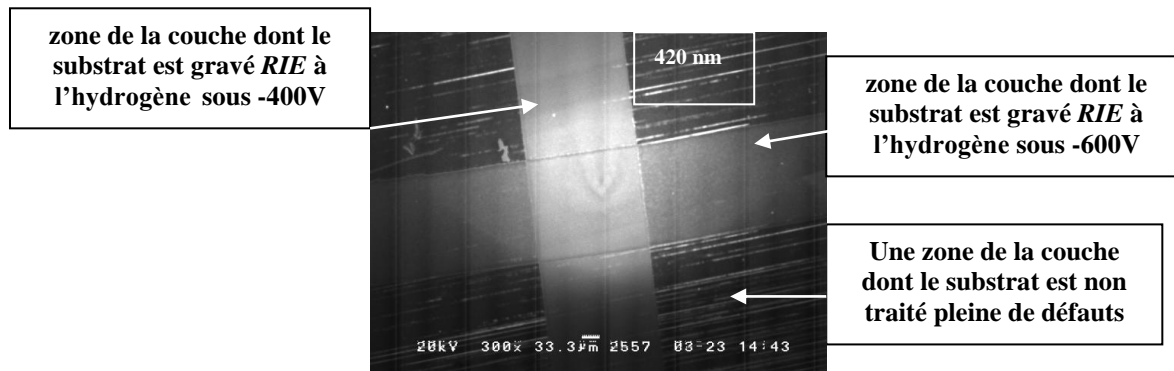


Figure III- 17 Image optique "Nomarski" de la surface de la couche de diamant dopée phosphore homoépitaxiée sur le substrat Ib prétraité RIE à l'hydrogène sous différentes tensions de polarisation

Sur la surface de la couche où le substrat n'a pas été traité, on retrouve les défauts engendrés par le polissage repérés par les lignes verticales parallèles blanches qui ne sont pas ou peu visibles aux endroits où le substrat avait été gravé. Nous confirmons les différences significatives de morphologie de surface entre la couche homoépitaxiée sur les parties de substrat non traitées et celle prétraitées RIE à l'hydrogène, comme nous l'avons constaté pour le prétraitement à l'oxygène.



Afin de compléter cette étude, des mesures de cathodoluminescence ont aussi été effectuées sur cette couche ; la figure III-18 présente une image de cathodoluminescence à 420 nm, émission de la bande A de l'échantillon précédemment introduit.



**Figure III- 18** Cartographie de cathodoluminescence à 420 nm de la couche de diamant CVD dopée phosphore de 1 µm réalisée sur le substrat gravé à l'hydrogène sous trois tensions de polarisation

On retrouve une émission forte de la bande A autour de 420 nm repérée par les lignes blanches qui correspondent à une forte intensité spécialement sur les zones de la couche non traitées (même observation que pour le prétraitement à l'oxygène).

Les spectres de cathodoluminescence de la figure III-19 illustrent cependant une particularité dû au prétraitement *RIE* à l'hydrogène par rapport à celui à l'oxygène. Concernant les pics communs aux deux zones, avec ou sans prétraitement du substrat avant la croissance, il faut noter la présence du centre H3 à 503,2 nm et les répliques phonon à 511,7 nm et 520,2 nm dont nous avons déjà discuté.

Ensuite, nous constatons encore une fois la diminution de la bande A pour la zone de la couche dont le substrat a été prétraité *RIE*.

Quant aux différences significatives entre les deux zones, on remarque la présence de plusieurs pics. Un premier à ~ 415 nm (2,98 eV) est répertorié dans la littérature comme émission communément appelée N3 caractéristique de défauts impliquant l'azote (défaut de 3 azotes et une lacune). Il semble être plus fréquent dans la zone prétraitée *RIE* à l'hydrogène. Afin de pouvoir interpréter son origine, il faut aller voir le pic à 575,5 nm (2.156 eV), centre T1 d'intensité plus faible sur la zone prétraitée *RIE* à l'hydrogène. Ce centre existe en particulier dans les diamants synthétiques ou naturels contenant de l'azote. Dans le diamant *CVD*, il provient de la présence de joints de grains parallèles à la surface du diamant [Robbins89] [Cremades93] [Bachmann93]. Il a pour la première fois été observé par Ralph

en 1960 [Ralph60]. Or, si le prétraitement *RIE* à l'hydrogène du substrat influait sur la suppression de ce défaut, nous pourrions expliquer l'émission plus faible de ce centre pour la partie prétraitée dont les défauts multiples engendrés par le polissage ont été supprimés.

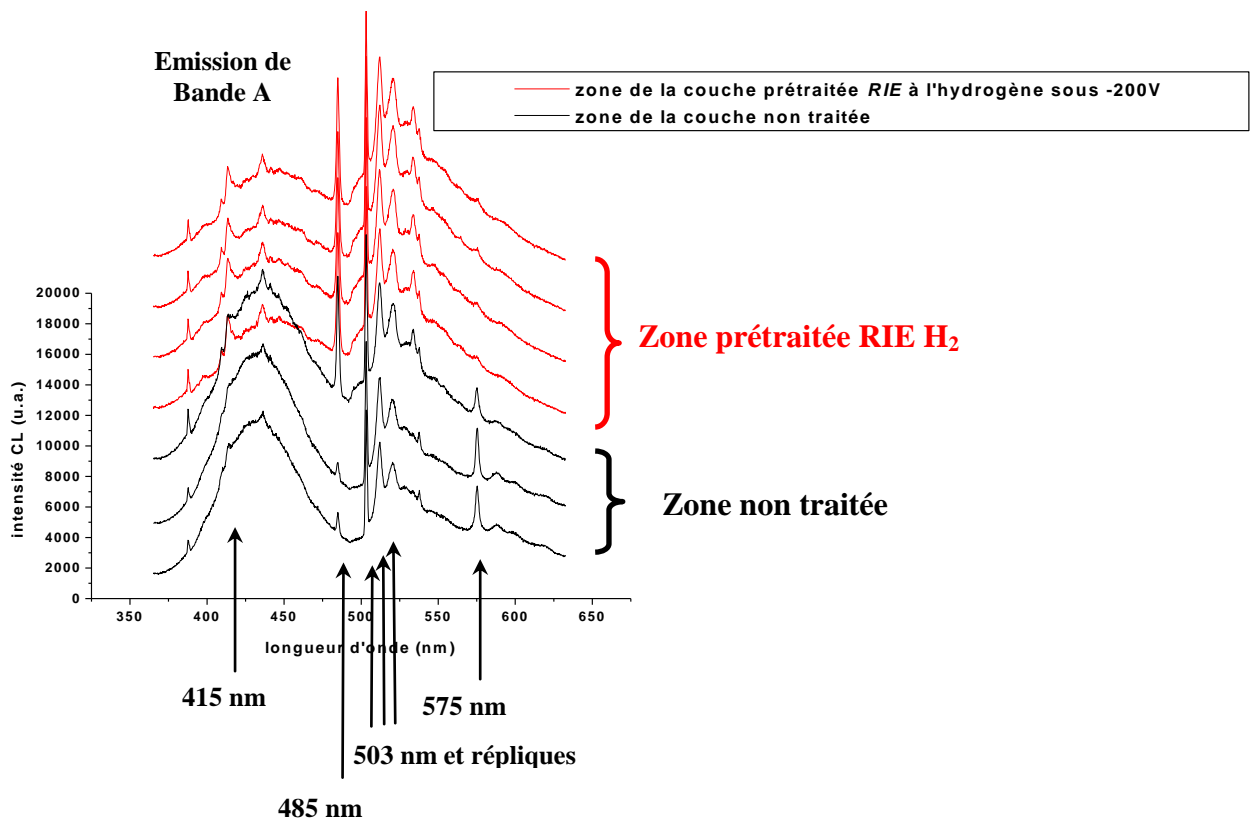
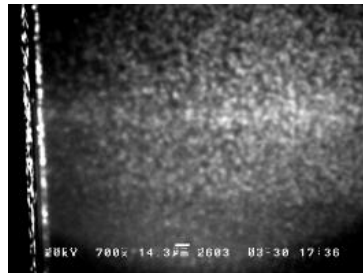


Figure III- 19 Spectres de cathodoluminescence d'une couche dopée phosphore sur une zone non traitée (en noir) et une zone prétraitée *RIE* à l'hydrogène (en rouge)

Quant à l'émission plus intense du centre dénommé N3 dans cette même zone prétraitée, il est alors possible qu'elle provienne d'un transfert des défauts impliquant l'azote du centre T1 au centre N3.

Quant au pic repéré à  $\sim 485$  nm ( $\sim 2.56$  eV), son origine est reliée dans la littérature à la présence de nickel. Il nous est actuellement difficile d'expliquer pourquoi son intensité est plus importante dans la zone prétraitée *RIE* à l'hydrogène. A ce jour, nous ne sommes pas en mesure de donner davantage d'explications sur les différences existantes entre les échantillons prétraités *RIE* à l'hydrogène et ceux prétraités à l'oxygène. Il semble malgré tout que l'hydrogène en tant que source gazeuse pour la gravure *RIE* engendre de nouveaux centres recombinants dans le diamant.

Enfin, il existe un défaut plus ou moins commun aux couches prétraitées *RIE* avant la croissance indépendamment de l'oxygène ou de l'hydrogène. Ce défaut est illustré sur l'image de cathodoluminescence de la figure III-20 à 400 nm.



**Figure III- 20 Image de cathodoluminescence à 400 nm d'une couche dopée phosphore homoépitaxiée sur un substrat prétraité RIE à l'hydrogène**

Nous constatons ici une émission ponctuelle de Bande A d'intensité non négligeable et non uniforme sur toute la surface de la couche, de densité supérieure à  $\sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$ .

Des essais de prétraitement du substrat par gravure *ECR* à l'oxygène ont été réalisés en 2005 par Yamamoto et al. [Yamamoto05]. Ces résultats ont également prouvé une amélioration de la couche de diamant *CVD* homoépitaxiée quant à la suppression des défauts créés par le polissage qui se répercutent dans la couche. En revanche, les mêmes défauts « ponctuels » que ceux que nous venons d'évoquer ont été observés sur les couches de diamant de Yamamoto et al. La présence de ces défauts pourrait être attribuée à l'éventuel impact des ions durant la gravure *RIE* du substrat qui pourrait être la source de dislocations qui se répercutent ensuite dans la couche mais ce phénomène n'a pas pu être explicitement démontré et nous en restons donc là pour la mise en évidence des qualités et des défauts par analyse de cathodoluminescence.

Nous allons maintenant nous concentrer sur les propriétés de transport de ces mêmes séries de couches de diamant dopées phosphore simultanément homoépitaxiées sur substrats non traité et prétraité *RIE* exclusivement à l'oxygène.

## **b-4 Propriétés de transport du diamant dopé phosphore**

### **b-4.1 Mesure d'effet Hall**

Les propriétés de transport ont été analysées par mesures d'effet Hall des couches dopées de type n au phosphore en fonction de la température grâce au système de mesure du *NIMS* décrit au chapitre II.

Tout d'abord, le signe négatif de la tension de Hall a bien confirmé la conductivité de type n de chacune des couches.

Les mesures de la densité de porteurs et de la mobilité en fonction de la température vont maintenant être décrites et commentées pour deux paires d'échantillons ; chaque paire regroupant une couche dopée phosphore sur un substrat non traité et une sur un substrat prétraité *RIE* à l'oxygène.

### b-4.2 Densité de porteurs

Les figures III-21 a) et b) montrent les variations de la concentration de porteurs en fonction de l'inverse de la température correspondantes à deux paires d'échantillons.

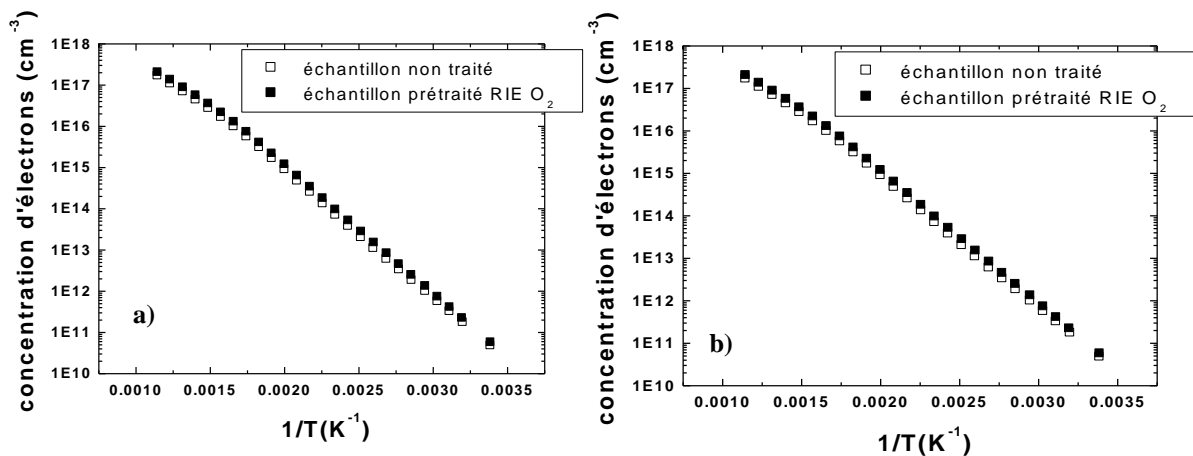


Figure III- 21 Courbes de densité de porteurs en fonction de la température pour deux paires d'échantillons

A basse température, les électrons sont localisés sur les niveaux donneurs ; quand on augmente la température, ils sont ionisés dans la bande de conduction, ce changement d'état en fonction de la température est caractéristique de la pente en  $E_D$  (énergie d'ionisation du phosphore) sur chacune des courbes. Une coupure de pente apparaît à une concentration  $n=N_A$  qui correspond à la concentration d'accepteurs.

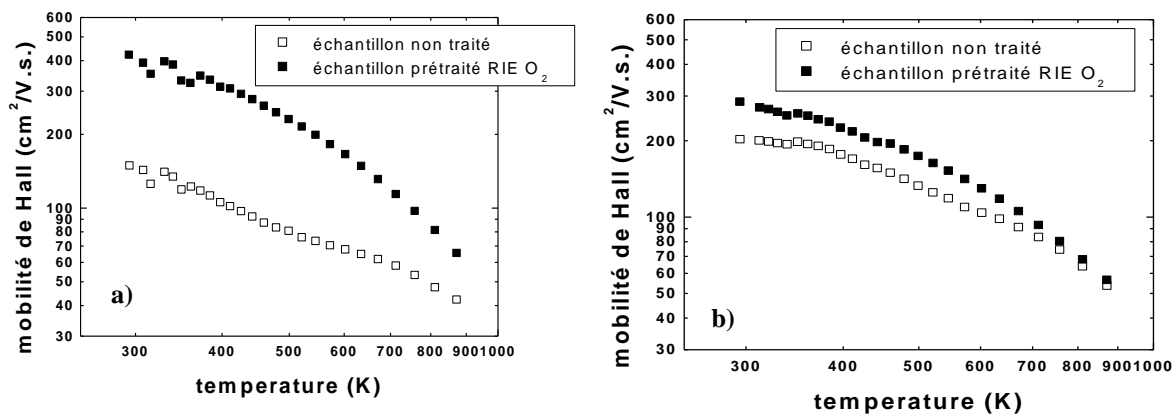
Le premier résultat important qu'il faut souligner ici en rapport à ces courbes concerne la concentration de porteurs qui reste quasi-identique pour tous les échantillons qu'ils soient non traités ou prétraités *RIE* ; indiquant un dopage et une compensation semblables. Nous avons déjà fait référence à cette similitude lors de la description du même rapport d'intensité de l'exciton lié au phosphore et celle de l'exciton libre assistés du même phonon optique *TO*,

rapport caractéristique de l'incorporation de phosphore. Ces résultats sont valables pour toutes les paires d'échantillons que nous avons réalisées.

L'autre élément déterminant quant à la qualité électronique d'une couche est sa mobilité dont nous avons également déterminé la valeur par les mesures d'effet Hall sur chaque paire d'échantillons.

### b-4.3 Mobilité

La variation de la mobilité en fonction de la température sont données sur les figures III-22 a) et b).



**Figure III- 22 Courbes de mobilités électroniques en fonction de la température pour deux paires d'échantillons**

A  $T=300$  K, les mobilités obtenues sont de  $\sim 140$   $\text{cm}^2/\text{V.s.}$  et  $\sim 200$   $\text{cm}^2/\text{V.s.}$  pour les couches non traitées et de  $\sim 420$  et  $\sim 300$   $\text{cm}^2/\text{V.s.}$  pour les couches prétraitées *RIE* à l'oxygène. Ces valeurs de mobilité bien supérieures pour les échantillons dont les couches dopées phosphore ont été réalisées sur substrat prétraité *RIE* à l'oxygène confirment encore une fois l'efficacité du prétraitement *RIE* quant à l'obtention de couches de meilleure qualité électronique. Ces résultats sont encore valables pour toutes les paires d'échantillons que nous avons réalisées. A plus haute température, on peut d'ores et déjà remarquer que la différence de mobilité est plus faible ; la mobilité est alors limitée par un processus intrinsèque caractéristique des phonons. Afin d'extraire les données électroniques caractéristiques de chacune de nos couches, nous avons appliqué l'équation de neutralité aux courbes de densité de porteurs. Les valeurs de concentrations en atomes donneurs et accepteurs ainsi qu'une valeur d'énergie d'ionisation du

phosphore ont ainsi été extraites. Ces données ont été réutilisées dans un modèle de mobilité dont la théorie est basée sur l'approximation du temps de relaxation, puis comparées aux courbes expérimentales. Ce modèle a initialement été développé par le Dr. Julien Pernot pour le SiC au groupe d'Etude des Semi-conducteurs à Montpellier et adapté au *LEPES* pour le cas du diamant. Il permet en outre de déterminer les paramètres intrinsèques du matériau tels que le potentiel de déformation acoustique et la dépendance en température de la mobilité dans le diamant dopé de type n. Préalablement aux résultats de ces modélisations appliquées aux courbes expérimentales, une description théorique de ces deux modèles va être faite.

## **b-5 Présentation des modèles**

### **b-5.1 L'équation de neutralité : densité d'électrons n(T)**

L'équation de neutralité donnée par  $\frac{n(n + N_A)}{N_D - N_A - n} = \frac{N_C}{g_d} e^{\left(\frac{-E_D}{k_B T}\right)}$  permet de déterminer les

valeurs d'énergie d'ionisation  $E_D$ , de concentrations de donneurs  $N_D$  et d'accepteurs  $N_A$ .

$n$  correspond à la concentration de porteurs,  $N_C$  est la densité d'états dans la bande de conduction et  $g_d$  est le facteur de dégénérescence du niveau donneur. Les valeurs de  $E_D$ ,  $N_A$  et  $N_D$  sont déterminées à partir de la courbe de densité d'électrons en fonction de l'inverse de la température. La figure III-23 montre un exemple utilisant l'équation de neutralité où l'on peut voir l'influence de chaque paramètre. Dans cet exemple,  $E_D = 570$  meV,  $N_A = 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> et  $N_D = 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>.

- $E_D$  est extrait des deux pentes en  $E_D$  (pour  $n < N_A$ ) et  $E_D/2$  (pour  $n > N_A$ ) en fonction de  $1/T$
- $N_A$  est donné par la coupure de pente pour laquelle il y a compensation
- $N_D$  correspond à la valeur de saturation de la densité de porteurs pour une température infinie

Ces trois paramètres  $N_D$ ,  $N_A$  et  $E_D$  ajustables par l'équation de neutralité servent ensuite de base au modèle de la mobilité que nous allons maintenant décrire.

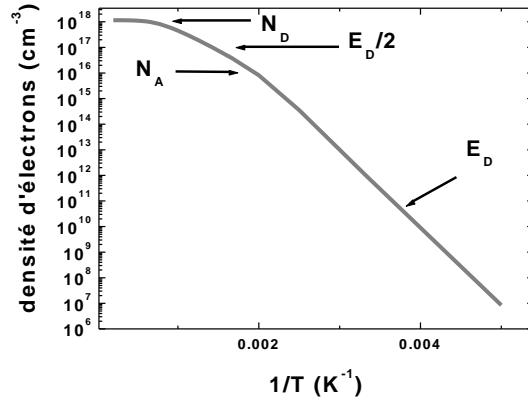


Figure III- 23 Courbe de densité électronique en fonction de l'inverse de la température pour identification de  $E_D$ ,  $N_A$  et  $N_D$  à partir de l'équation de neutralité

### b-5.2 Un Modèle basé sur l'approximation du temps de relaxation : mobilité des électrons $\mu(T)$

La mobilité est ici calculée en se plaçant dans l'approximation de temps de relaxation qui nécessite avant tout une bonne connaissance de la structure de bande de conduction du diamant.

Nous avons déjà vu une représentation schématique de la structure de bande du diamant sur la figure II-11 du chapitre II donnant le minimum de la bande de conduction qui se trouve en  $k = 0.76 \frac{\pi}{a}$  le long de la direction [100] dans la zone réduite de Brillouin. Ne discutant ici que du diamant dopé de type n, nous ne nous consacrerons qu'à cette bande de conduction. La structure du bas de la bande de conduction est caractérisée par les masses effectives transverses ( $m_{\perp}$ ) et longitudinales ( $m_{//}$ ) des électrons. Les valeurs de ces masses ont jusqu'ici été déterminées par Nava et al. [Nava80] par mesures expérimentales de vitesse de dérive (« Electron drift velocity »), Willatzen et al. par calculs théoriques (« *LMTO-LDA* ») [Willatzen94] et par Gheeraert et al par mesures optiques du spectre d'excitation (« low temperature excitation spectrum ») [Gheeraert00b] respectivement égales à  $m_{\perp}=0.36.m_0$  et  $m_{//}=1,4.m_0$ ,  $m_{\perp}=0,341.m_0$  et  $m_{//}=1,5.m_0$  et  $m_{\perp}=0,306.m_0$  et  $m_{//}=1,81.m_0$ .

$m_0$  est la masse de l'électron libre. Les deux dernières valeurs  $m_{\perp}=0,306.m_0$  et  $m_{//}=1,81.m_0$  ont été retenues dans le modèle. Ce dernier est basé sur la statistique de Fermi-Dirac dont la fonction est régie par l'équation suivante :

$$f_o(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)}}$$

Avec  $E_F$ , le niveau de Fermi,  $k_B$ , la constante de Boltzmann et  $T$  la température en Kelvin.

La densité de porteurs  $n$  est donnée par :

$$n = \int_{E_C}^{+\infty} f_o(E) g(E) dE$$

Avec la densité d'états donnée par :

$$g(E) = 4\pi \left(\frac{2m^*}{h^2}\right)^{3/2} (E - E_C)^{1/2}$$

La dispersion en bas de bande de conduction est décrite par :

$$E = E_C + \frac{1}{2} \hbar^2 \left[ \frac{(k_1 - k_{1_0})^2}{m_1} + \frac{(k_2 - k_{2_0})^2}{m_2} + \frac{(k_3 - k_{3_0})^2}{m_3} \right]$$

Avec  $k_0=(k_{1_0},k_{2_0},k_{3_0})$  la position du minimum de la bande de conduction dans la zone de Brillouin et les trois masses  $m_1, m_2$  et  $m_3$  déterminent trois courbures différentes. En réalité, une double dégénérescence entraîne l'égalité de deux de ces masses. La masse effective de densité d'états dans une vallée de la bande de conduction devient alors :  $m_d^* = (m_{//} \cdot m_{\perp}^2)^{1/3}$

En l'absence de contraintes anisotropes, le minimum se trouvant en un point de symétrie d'ordre 6 équivalent à 6 vallées, la densité d'état sera multipliée par  $M_C=6$ . Après résolution de l'équation donnant la densité de porteurs dans une ellipsoïde on obtient le nombre de porteurs libres total dans la bande de conduction défini par :

$$n = M_C \left[ 4\pi \left(\frac{2m_d^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^{+\infty} \frac{\left(\frac{E}{k_B T}\right)^{1/2}}{1 + e^{\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)}} dE \right] : \text{équation basée sur la statistique de Fermi-Dirac.}$$

Cette dernière relation permet d'extraire le niveau de fermi  $E_F$ , paramètre déterminant quant à la distribution des électrons dans la bande conduction.



La mobilité  $\mu$  est définie comme le coefficient de proportionnalité entre la vitesse de dérive moyenne des porteurs  $v$  et le champ appliqué  $E$  :

$$v = \mu E$$

Exprimée en fonction des constantes du réseau, la mobilité s'écrit :

$$\mu = \frac{e \langle \tau \rangle}{m^*}$$

$\tau$  est le temps de relaxation qui correspond au temps mis par la fonction de distribution des électrons pour revenir à sa position d'équilibre après une perturbation.  $\langle \tau \rangle$  est le temps moyen entre 2 collisions subies par un électron c'est-à-dire la valeur moyenne de  $\tau$  sur l'ensemble des états d'énergie peuplés par des électrons. A chaque mode diffusion que nous décrirons pour le modèle, correspond une valeur de  $\tau$ .

Les valeurs de mobilités de Hall mesurées à température ambiante dans les couches de diamant dopées de type n au phosphore n'ont jusqu'ici pas dépassé  $660 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  avec  $N_D = 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  [Katagiri04] ou  $420 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  pour des concentrations en atomes donneurs autour de  $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [Tavares05]. Ces valeurs de mobilité peuvent être limitées par des processus de diffusion intrinsèques au matériau tels que les phonons ou extrinsèques tels que les impuretés et défauts du cristal. Nous allons discuter de chacun de ces mécanismes dont chaque mode de diffusion a permis la modélisation de la mobilité.

A partir de température élevée, les atomes du cristal vibrent autour de leur position d'équilibre ; les collisions avec le réseau cristallin ne sont alors plus négligeables et la diffusion des électrons par les vibrations avec le réseau dépend de la nature de celles-ci. C'est ici que l'on introduit la notion de phonons représentant les modes quantifiés de propagation des vibrations. Par analogie au silicium, seuls ceux pertinents pour le diamant sont introduits dans le modèle et décrits ici.

### **La diffusion par les phonons acoustiques : ac**

Dans notre modèle appliqué au diamant, nous avons tout d'abord considéré la diffusion par les phonons acoustiques notée « **ac** » correspondant à une interaction des électrons avec les phonons d'énergie quasi nulle en  $k=0$ . Cette interaction électron-phonon est alors décrite par un potentiel de déformation  $D_A$  qui sera utilisé comme paramètre ajustable du modèle. Le temps de relaxation pour la diffusion par les phonons acoustiques est inversement

proportionnel au carré du potentiel de déformation acoustique [Bardeen50]. Ce mode de diffusion, intrinsèque au matériau, est le mode de diffusion prépondérant à température ambiante.

### La diffusion par les phonons intervallées : iph

Dans le cas du diamant, semi-conducteur multi-vallées, les diffusions intervallées, notées « iph » correspondent aux diffusions entre deux vallées opposées dites « g-scattering » et entre deux vallées non opposées dites « f-scattering » comme schématisé sur la figure III-24. Cette figure illustre la zone de Brillouin pour le silicium pour lequel le minimum de la bande de conduction n'est pas exactement situé au même point de la zone de Brillouin. Elle permet cependant de déterminer le type de phonon capable de diffuser des électrons.

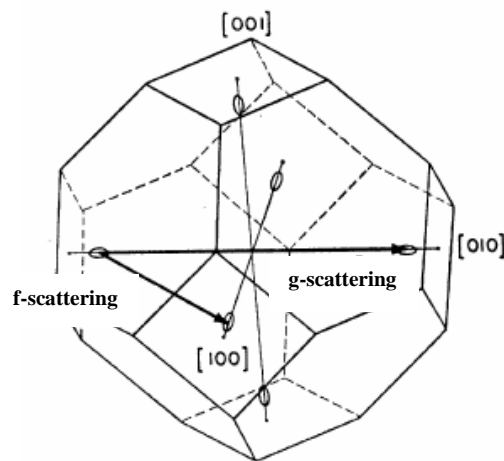


Figure III- 24 Zone de Brillouin du silicium avec diffusions intervallées

Ainsi, les règles de sélection définissent les modes *LO* (Longitudinal Optique) pour le mécanisme « g-scattering » et *LA* (Longitudinal Acoustique) et *TO* (Transverse Optique) pour le mécanisme « f-scattering ». En considérant les règles de conservation de l'énergie et du vecteur d'onde, ainsi que la position du minimum de la bande de conduction, les valeurs d'énergies extraites des courbes de dispersion de phonons dans le diamant sont alors données par :  $\hbar\omega_f = 140 \text{ meV}$  et  $\hbar\omega_g = 165 \text{ meV}$ .

Les constantes de couplage intervallées  $D_{if}$  et  $D_{ig}$  sont également traitées comme paramètres ajustables par rapport aux courbes de mobilités de Hall expérimentales. Pour la diffusion intervallée, le temps de relaxation utilisé pour le modèle est donné par Lundstrom [Lundstrom00]. Il est fonction des constantes de couplage intervallées.

A ces mécanismes de diffusion intrinsèques s'ajoutent les collisions entre électrons qui augmentent avec le dopage et celles avec les défauts cristallins, on parle alors de diffusions extrinsèques au cristal.

### **La diffusion par les impuretés neutres : ni**

A basse température, les collisions des électrons sont dominées par les collisions avec les impuretés neutres du réseau, notées « **ni** » pour le modèle. La diffusion par ces impuretés est régie par la théorie de Meyer et Bartoli [**Meyer81**]. Le temps de relaxation est inversement proportionnel à  $N_n = N_D - N_A - n$  avec  $N_n$  le nombre d'impuretés neutres et  $N_D$  la concentration d'atomes de phosphore, paramètre extrait de l'équation de neutralité. Dans le diamant, ce mode de diffusion est considérable en raison de l'énergie d'ionisation importante du phosphore qui reste alors neutre jusqu'à très haute température.

Un autre mode de diffusion particulièrement important à basse température est celui par les impuretés ionisées.

### **La diffusion par les impuretés ionisées : ii**

Dans le cas du diamant dopé de type n, les impuretés ionisées peuvent être aussi bien des donneurs ou des accepteurs ionisés. Pour définir le mode de diffusion par ces impuretés, noté « **ii** », nous nous basons sur la théorie de Takimoto [**Takimoto59**] telle que le temps de relaxation pour les impuretés ionisées est inversement proportionnel à  $N_i = n + 2N_A$  ( $N_A$  atomes accepteurs compensés +  $N_A$  atomes donneurs qui ont compensés les accepteurs). La densité  $n$  d'électrons libres est une fonction de la température qui est négligeable à basse température par rapport à  $2N_A$ .  $N_A$  est le paramètre extrait de l'équation de neutralité.

### **La mobilité de porteurs**

Finalement, si l'on prend en compte les différents processus de collision, la diffusion totale peut être décrite par la loi de Mathiessen donnant le temps de relaxation global :

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\tau_i} \text{ où } \tau_i \text{ est le temps de relaxation propre à chaque mode précédemment exposés : } \mathbf{ac},$$

**iph, ni, ii.**

En toute rigueur, la mobilité de Hall est définie par :

$$\mu_H = \frac{e \langle \tau^2 \rangle}{m_H^* \langle \tau \rangle}$$

Par rapport à la mobilité de conduction  $\mu_c = \frac{e \langle \tau \rangle}{m_c^*}$ , la différence est donnée par le facteur de

$$\text{Hall } r_H = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} \times \frac{m_c^*}{m_H^*}$$

$r_H$  dépend donc des temps de relaxation et de  $\frac{m_c^*}{m_H^*} \approx 0.85$  dépendant de l'anisotropie des masses effectives.

$r_H$  est pris égal à 1 dans notre cas, bonne approximation dans le cas de temps de relaxation élastiques [Lundstrom00] [Pernot01].

Pour finir, la comparaison entre  $n_H$  et  $n$  nécessite aussi l'introduction du facteur  $r_H$  afin que

$$\sigma = qn \mu = qn_H \mu_H \text{ reste vrai } (n_H = \frac{n}{r_H}).$$

En considérant tous les paramètres précédemment définis impliquant les différents mécanismes de diffusion nous avons appliqué ce modèle théorique aux courbes de mobilités expérimentales de plusieurs couches de diamant dopées phosphore.

## **b-6 Comparaison entre expérience et théorie**

### **b-6.1 Densité de porteurs en fonction de la température**

Les données expérimentales de densité de porteurs des paires d'échantillons présentés figure II-21 ont été modélisées par l'équation de neutralité repérée par les lignes en trait continu sur les figures III-25 a), b), c) et d).

Les courbes a) et b) correspondent aux densités de porteurs relatives à la première paire d'échantillon : les deux couches de diamant dopées phosphore simultanément homoépitaxiées sur un substrat non traité (a) et un substrat prétraité RIE à l'oxygène (b). Les courbes c) et d) correspondent aux densités de porteurs de la deuxième paire d'échantillons réalisée dans les mêmes conditions que la précédente sur deux autres substrats.

Nous avons vu qu'un des éléments caractéristiques communs à tous les échantillons est la concentration de donneurs  $N_D$  déterminée par l'équation de neutralité. Les valeurs  $N_A$ ,  $N_D$  et

$E_D$  extraites de la modélisation pour les quatre échantillons sont résumées dans le tableau III-2.

Elle varie peu pour toutes les paires d'échantillons qu'ils soient traités ou non et est de l'ordre de  $4 \times 10^{17} \pm 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . La concentration d'atomes donneurs mesurés par effet Hall n'est en rien altérée par le traitement du substrat ! Afin de confirmer ces valeurs de concentrations, il sera indispensable de réaliser des mesures *SIMS* sur ces échantillons, mesures qui n'ont pas encore été effectuées au moment de l'écriture du mémoire.

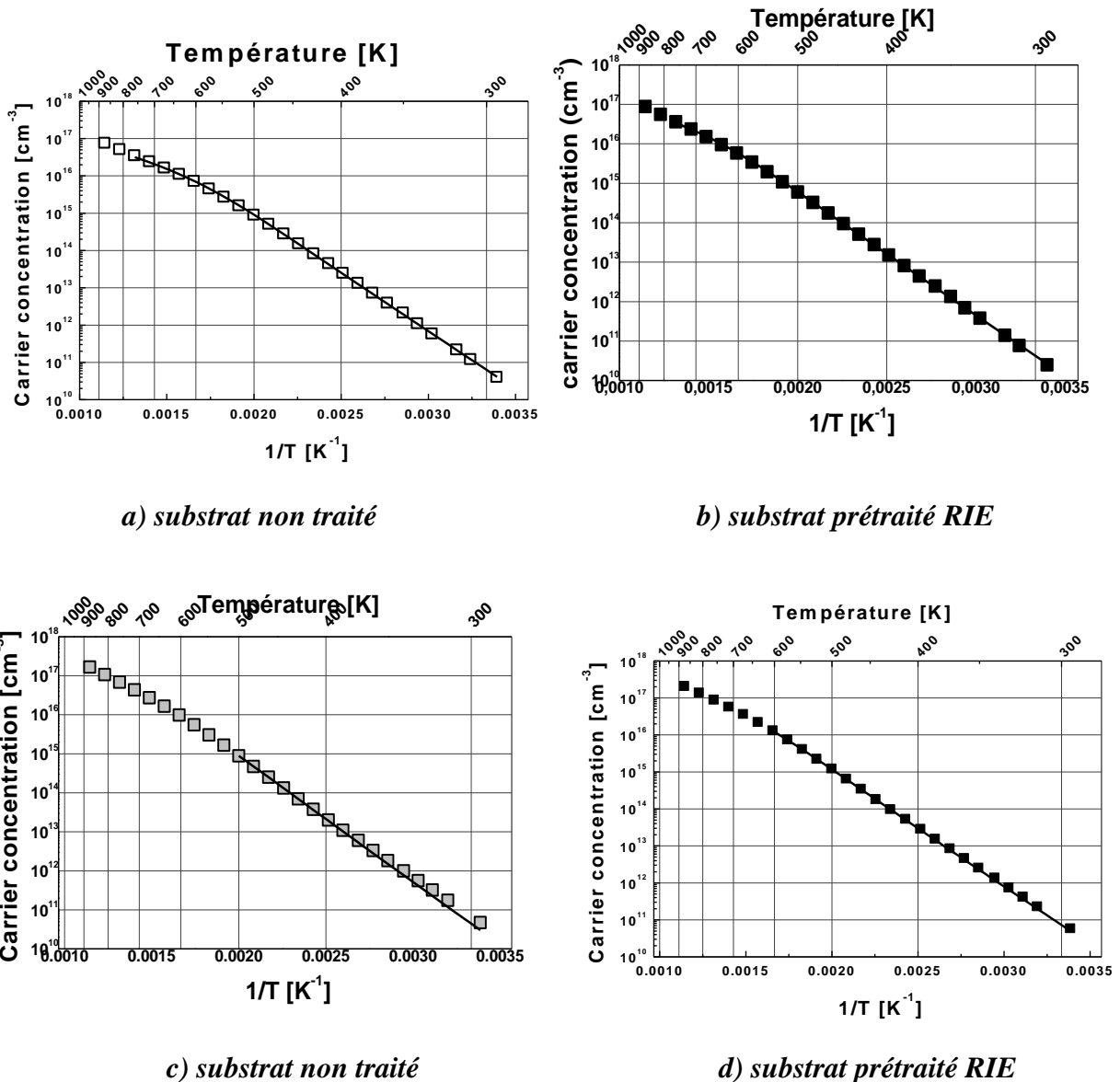


Figure III- 25 Densité de porteurs modélisée par l'équation de neutralité pour deux paires d'échantillons a) et c) sur substrats non traités c) et d) sur substrats prétraités RIE à l'oxygène

Echantillon	$N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$N_A$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$E_D$ (eV)	Compensation ( $N_A/N_D$ )	Prétraitement <i>RIE</i>
a)	$1,8 \times 10^{17}$	$9 \times 10^{15}$	0,57	9 %	non
b)	$1,8 \times 10^{17}$	$2,3 \times 10^{16}$	0,57	16 %	oui
c)	$2,9 \times 10^{17}$	$2 \times 10^{16}$	~0,59	6,8 %	non
d)	$7,7 \times 10^{17}$	$5,9 \times 10^{16}$	~0,58	7,7 %	oui

**Tableau III- 2 Récapitulatif des valeurs de concentrations de donneurs, accepteurs et énergie d'ionisation pour chaque échantillon**

Aussi, par application de l'équation de neutralité, nous avons confirmé pour tous les échantillons l'énergie d'activation du phosphore proche de celle attendue autour de 570 meV. Enfin, la concentration d'atomes accepteurs  $N_A$  extraite de l'équation de neutralité a été trouvée relativement constante pour chaque paire d'échantillons. Elle permet de confirmer la faible valeur du rapport de compensation des couches de l'ordre de 10%.

Aucune différence significative quant aux valeurs récapitulées dans ce tableau n'est remarquée entre les échantillons traités ou non traités. Chaque jeu de paramètres propres aux échantillons est utilisé comme élément d'entrée pour le modèle de la mobilité que nous allons maintenant comparer aux courbes expérimentales.

### **b-6.2 Mobilité en fonction de la température**

Nous avons tout d'abord voulu illustrer un comportement de mobilité d'un échantillon un peu moins compensé tel que celui réalisé en 2001 par le Dr. Koizumi au *NIMS* (courbe du haut de la figure III-26). La courbe de mobilité de Hall du bas correspond à celle d'une autre couche de diamant dopée au phosphore homoépitaxiée sur un substrat prétraité *RIE* à l'oxygène.

Chaque ligne notées *ii*, *ni*, *iph et ac* sur les deux figures reportent les mobilités respectivement induites par les mécanismes de diffusion par les impuretés ionisées, les impuretés neutres, les phonons acoustiques et les phonons intervallées.

A  $D_A = 17,7$  eV et  $D_{if} = D_{ig} = 4,2 \cdot 10^9$  eV/cm, le modèle s'applique très bien aux courbes expérimentales des deux échantillons ici présentés ; ceci a bien entendu été vérifié dans tous les cas pour  $N_D < 10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ . La dépendance en température de chaque mécanisme de diffusion a été correctement définie. Nous pouvons souligner la limitation de la mobilité à basse température par les acoustiques sur la courbe du haut. Par contre, la compensation plus importante de l'échantillon de la figure du bas induit une limitation de la mobilité par les

impuretés ionisées. Ce modèle de mobilité de Hall appliqué aux couches de diamant dopées phosphore a fait l'objet d'un article accepté par le journal scientifique « *Applied Physics Letters* », encore non publié au moment de l'écriture de ce mémoire.

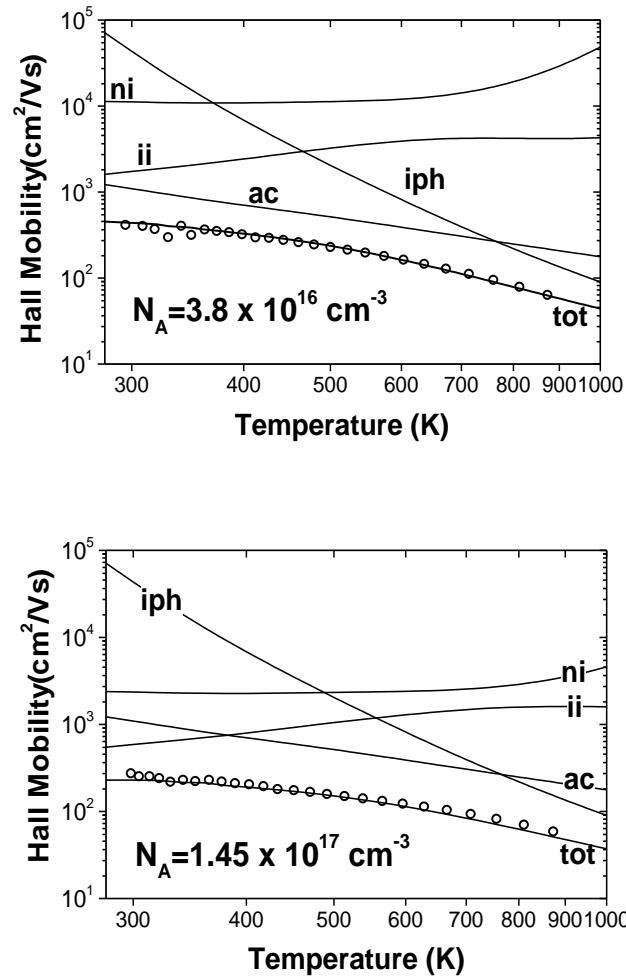


Figure III- 26 Courbes de mobilités de Hall en fonction de la température. Mécanismes de diffusion par les impuretés ionisées (ii), les impuretés neutres (ni), les phonons acoustiques (ac) et les phonons intervalles (iph) pour deux couches de diamant dopées phosphore telles que : sur la courbe du haut :  $N_D = 1,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_A = 3,8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\mu \sim 420 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  et sur la courbe du bas :  $N_D = 6,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_A = 1,45 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\mu \sim 300 \text{ cm}^2/\text{V.s}$

Revenons à présent aux résultats de mesures relatifs aux paires d'échantillons non traités et prétraités *RIE* à l'oxygène.

Les figures III-27a) et b) reprennent les courbes de mobilité de deux échantillons respectivement sur substrat non traité et sur substrat prétraité *RIE* à l'oxygène.

Les lignes en trait continu correspondent aux mobilités totales définies par le modèle théorique ; les points noirs sont les données expérimentales de Hall.

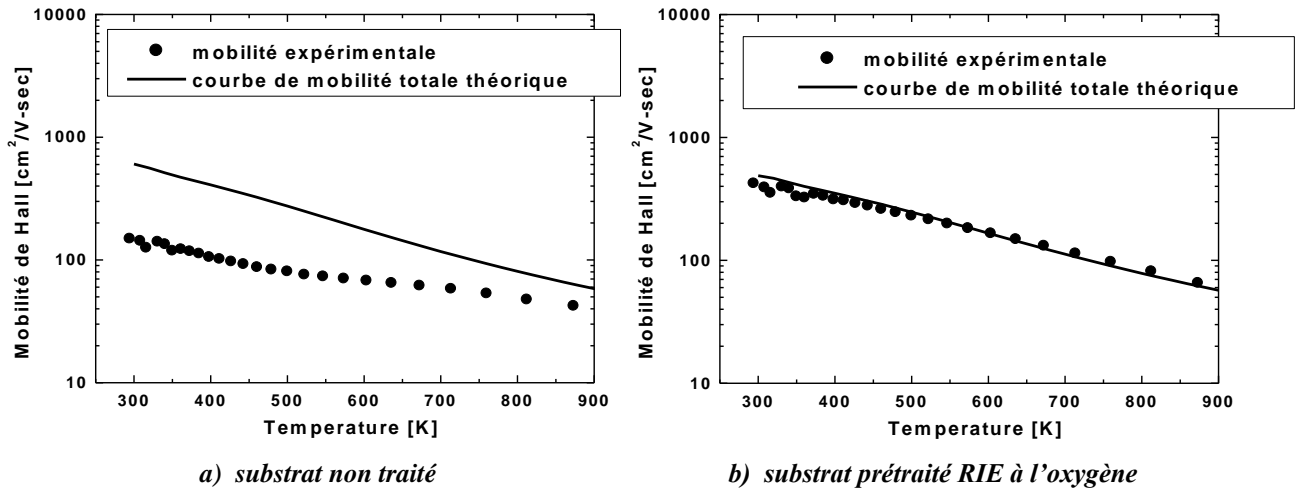


Figure III- 27 Courbes de mobilités et modélisations théoriques de deux couches de diamant dopées phosphore sur a) substrat non traité et b) substrat prétraité RIE à l’oxygène

Les valeurs de  $N_D$  et  $N_A$  introduites dans le modèle extraites de l’équation de neutralité sont égales à :

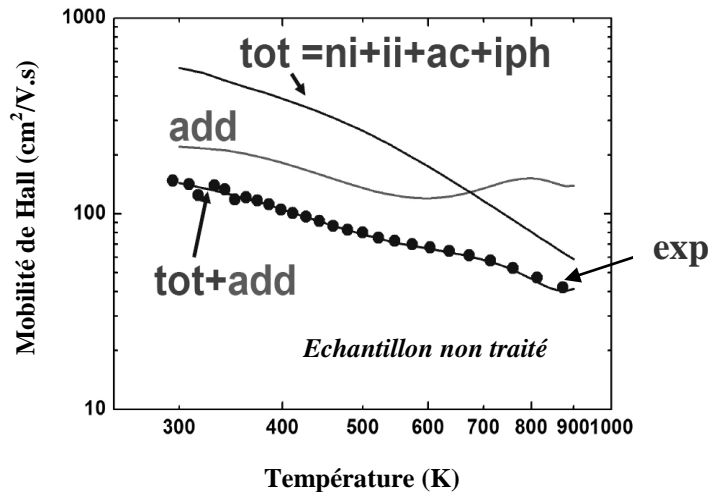
- $N_D = 1,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et  $N_A = 9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  pour l’échantillon non traité
- et  $N_D = 1,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et  $N_A = 2,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  pour l’échantillon prétraité RIE

L’énergie d’ionisation  $E_D$  est égale à  $\sim 0,57 \text{ eV}$  dans tous les cas.

Ici, nous constatons que le modèle s’adapte uniquement aux données expérimentales de Hall relatives à la couche dopée phosphore homoépitaxiée sur le substrat prétraité RIE à l’oxygène. Ce résultat a été observé pour plusieurs paires d’échantillons aussi bien pour un prétraitement à l’oxygène qu’à l’hydrogène. La théorie s’applique très mal aux points expérimentaux de la couche réalisée sur le substrat non traité. Il apparaît une diffusion des électrons par un mécanisme autre que les quatre qui ont été considérés jusqu’ici (**ii**, **ni**, **ac** et **iph**)

Nous avons cherché à définir la dépendance en température du mécanisme de diffusion supplémentaire qui limite la mobilité de la couche non traitée. Elle est donnée sur la figure III- 27 qui reprend les données expérimentales et théoriques d’une couche dopée phosphore homoépitaxiée sur substrat non traité. Le mécanisme additionnel existant pour ce type d’échantillon non traité est appelé « **add** » sur la figure.





**Figure III- 28** Dépendance en température du mécanisme de diffusion additionnel pour une couche de diamant dopée phosphore homoépitaxiée sur substrat non traité

Nous devons tout d’abord préciser qu’au dessus de 600°C, la courbe «  $\mu_{\text{add}}$  » n’est plus valable : elle est dans l’erreur commise par l’approximation faite sur la loi de Mathiessen dont nous avons déjà parlé. L’approximation sur la mobilité est telle que :

$$\frac{1}{\mu} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\mu_i} \text{ au lieu de } \frac{1}{\tau} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\tau_i} \text{ qui est l’expression exacte.}$$

De plus, la variation en température de ce mécanisme de diffusion additionnel est relativement faible. Elle est en tous cas différente d’une variation en  $T^{3/2}$  qui correspondrait à un mécanisme de diffusion par des impuretés ionisées. Nous avons vu que le prétraitement *RIE* du substrat permet une diminution de l’émission de Bande A associée à la présence de dislocations. Nous pouvons supposer que ces dislocations encore présentes dans les échantillons non traités engendrent ce mécanisme de diffusion additionnel.

A ce stade de l’étude nous ne sommes pas en mesure de corréler le mode de diffusion qui pourrait être associé à ces défauts supprimés par le prétraitement du substrat. Simplement, la faible variation en température du mécanisme additionnel nous laisse supposer que le mode de diffusion se comporte alors comme une diffusion par des impuretés neutres.

### 3. Conclusion

Les études sur la croissance de diamant *CVD* dopé de type n au phosphore nous ont permis de prouver l’efficacité d’un prétraitement du substrat par gravure *RIE*. Les propriétés

structurales, optiques et électriques des couches de diamant ont largement été développées. En particulier, nous avons prouvé la suppression des défauts dus au polissage du substrat et qui se répercutent dans les couches homoépitaxiées sans prétraitement du substrat. La diminution du centre luminescent associé à la présence de dislocations et son homogénéisation sur toutes les couches réalisées sur des substrats prétraités ont également été validés par cette méthode de prétraitement. Le prétraitement du substrat a cependant induit d'autres défauts encore non identifiés d'émission de bande A plus importantes ponctuellement dans les couches de diamant *CVD*.

Il a également été montré que le dopage n'était en rien altéré par ce traitement du substrat avant la croissance. En effet, les mesures par cathodoluminescence ont montré que le rapport d'intensité de l'exciton lié au phosphore sur celle de l'exciton libre était inchangé sur les couches non traitée et prétraitée par gravure *RIE*. Ce résultat a de nouveau été confirmé par les valeurs très proches de densités de porteurs et de compensation mesurées par effet Hall pour chaque paire d'échantillon.

Nous avons enfin prouvé l'amélioration de la qualité électronique des couches dopées n par le prétraitement du substrat en montrant une amélioration effective des valeurs de mobilités. Une valeur de mobilité de  $420 \text{ cm}^2/\text{V.s.}$  a été rapportée pour une concentration de porteurs de quelques  $10^{17} \text{ at/cm}^3$ .

Le modèle théorique basé sur l'approximation du temps de relaxation appliqué aux courbes de transport a permis la mise en évidence des mécanismes de diffusion par les phonons et les impuretés dans nos couches de diamant *CVD* ainsi que la détermination du potentiel de déformation acoustique du diamant de 17.7 eV. Nous avons vu que notre modèle s'appliquait très bien aux courbes de mobilité relatives aux échantillons dont le substrat a été prétraité *RIE*. En revanche, il a aussi été montré qu'il ne correspond pas aux couches non traitées. Ce phénomène fera très prochainement l'objet d'une étude afin de déterminer l'origine du mode de diffusion non pris en compte dans le modèle.

Nous espérons que cette modélisation, jusqu'ici jamais publiée pour le diamant, servira désormais de référence pour l'interprétation de toutes courbes de mobilité de Hall expérimentales.

## Références Chapitre III

- [Araujo04] D. Araujo, A. Tajani, E. Gheeraert, E. Bustarret, *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004), 5287
- [Bachmann93] P. K. Bachmann, D. Leeres, D. U. Wiechert, *Diam. Rel. Mat.* **2** (1993) 683
- [Bardeen50] J. Bardeen, W. Shockley, *Phys. Rev.* **80** (1950) 72
- [Casanova01] N. Casanova, E. Gheeraert, E. Bustarret, S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, J. Zeman, *phys. stat. sol. a* **186** (2001) 291
- [Casanova02] N. Casanova, A. Tajani, E. Gheeraert, E. Bustarret, J. A. Garrido, C. E. Nebel, M. Stutzmann, *Diam. Rel. Mat.* **11** (2002) 328
- [Cremades93] A. Cremades, F. Domingues-Adame, J. Piqueras, *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 5726
- [Farrer69] R. G. Farrer, *Solid State Com* **7** (1969) 685
- [Gheeraert99] E. Gheeraert, S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, *phys. stat. sol. a.* **174** (1999) 39
- [Gheeraert00a] E. Gheeraert, S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, M. Nesladek, *Diam. Rel. Mat.* **9** (2000) 948
- [Gheeraert00b] E. Gheeraert, S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, *Solid. State. Com.* **113** (2000) 577
- [Gheeraert01a] E. Gheeraert, N. Casanova, S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, *Diam. Rel. Mat.* **10** (2001), 444
- [Gheeraert02] E. Gheeraert, N. Casanova, A. Tajani, A. Deneuille, E. Bustarret, J. A. Garrido, C. E. Nebel, M. Stutzmann, *Diam. Rel. Mat.* **11** (2002), 289
- [Graham91] R. J. Graham, T. D. Moustakas, M. M. Disko, *J. Appl. Phys.* **69** (1991), 3212
- [Haenen04] K. Haenen, M. Nesladek, L. De-Schepper, R. Kravets, M. Vancecek, S. Koizumi, *Diam. Rel. Mat.* **13** (2004) 2041
- [Hanley77] P. L. Hanley, I. Kiflawi, A. R. Lang, *Phil. Trans. R. Soc. London A* **284** (1977) 329
- [Hasegawa99] M. Hasegawa, D. Takeuchi, S. Yamanaka et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) L1519
- [Hasegawa01] M. Hasegawa, T. Teraji, S. Koizumi, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 3068

- [Hayashi96] K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 376
- [Kajihara91] S. A. Kajihara, A. Antonelli, J. Bernholc, *Phys.Rev.Lett.* **66** (1991) 2010
- [Kajihara93] S. A. Kajihara, A. Antonelli, J. Bernholc, *Physica B* **185** (1993) 144
- [Kalish00] R. Kalish, A. Reznik, C. Uzan-Saguy, C. Cytermann, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 757
- [Kalish01] R. Kalish, *Diam. Rel. Mat.* **10** (2001) 1769
- [Kanda01] H. Kanda, X. Jia, *Diam. Rel. Mat.* **10** (2001) 1665
- [Kanda03] H. Kanda, K. Watanabe, S. Koizumi, T. Teraji, *Diam. Rel. Mat.* **12** (2003) 20
- [Katagiri04] M. Katagiri, J. Isoya, S. Koizumi, H. Kanda, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004), 6365
- [Kato05] H. Kato, S. Yamasaki, H. Okushi, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005), 222111
- [Kawarada93] H. Kawarada, T. Tsutsumi, H. Hirayama, A. Yamaguchi, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1993) 24
- [Kiflawi76] I. Kiflawi, A. R. Lang, *Phil. Mag.* **33** (1976) 697
- [Koide04] Y. Koide, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) 3307
- [Koizumi97] S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, H. Ozaki, T. Inuzuka, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997), 1065
- [Koizumi98] S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, S. Mita, A. Sawabe, A. Reznik, C. U. Saguy, R. Kalish, *Diam. Rel. Mat.* **7** (1998), 540
- [Koizumi99] S. Koizumi, *phys. stat. sol. a* **172** (1999) 71
- [Koizumi00] S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, *Diam. Rel. Mat.* **9** (2000) 935
- [Koslowski98] B. Koslowski, S. Strobel, M. J. Wenig, R. Martschat, P. Ziemann, *Diam. Rel. Mat.* **7** (1998) 322
- [Külne95] J. Külne, O. Weis, *Surf. Sci.* **340** (1995) 16
- [Lundstrom00] M. Lundström, "Fundamentals of carrier transport" (Cambridge univ. Press, Cambridge, 2000)
- [Mermoux05a] M. Mermoux, B. Marcus, A. Crisci, A. Tajani, E. Gheeraert and E. Bustarret, *J. Appl. Phys.*, **97** (2005) 43530
- [Mermoux05b] M. Mermoux, B. Marcus, A. Crisci, A. Tajani, E. Gheeraert, E. Bustarret, *Diam. Rel. Mat.* **13**, (2004) 329
- [Meyer81] J. Meyer, F. Bartoli, *Phys. Rev. B* **24** (1981) 2089
- [Miyazaki01] T. Miyazaki, H. Okushi, *Diam Rel. Mat.* **10** (2001) 449

- [Nakazawa01] K. Nakazawa, K. Tanabe, M. Tachiki, H. Kawarada, S. Koizumi, *Phys. Rev. B* **61** (2001), 235203
- [Nava80] F. Nava, C. Canali, C. Jaconobi, L. Reggiani, S. F. Kozlov, *Solid. State. Com.* **33** (1980) 475
- [Nesladek03] M. Nesladek, K. Haenen, S. Koizumi, H. Kanda, *Phys. stat. sol. (a)* **199** (2003), 77
- [Nesladek05] M. Nesladek, *Semicond. Sci. Technol.* **20** (2005) R19
- [Nesladek99] M. Nesladek, K. Meykens, K. Haenen, LM. Stals, T. Teraji, S. Koizumi, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 14852
- [Nützenadel96] C. Nützenadel, O. M. Küttel, L. Dieterich, E. Maillard-Schaller, O. Gröning, L. Schlapbach, *Surf. Sci.* **369** (1996) L111
- [Pernot 01] Thèse « *Propriétés électriques et optiques du 4H-SiC dopé azote* », Université Montpellier II (2001)
- [Prins96] J. F. Prins, *Diam. Rel. Mat.* **5** (1996) 907
- [Ralph60] J. E. Ralph, *Proc. Phys. Soc.* **74** (1960), 647
- [Rawles97] R. E. Rawles, S. F. Komarov, R. Gat, W. G. Morris, J. B. Hudson, M. P. D'Evelyn, *Diam. Rel. Mat.* **6** (1997) 791
- [Robbins89] L. H. Robbins, L. P. Cook, E. N. Farbaugh, A. Feldman, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 13367
- [Ruan92] J. Ruan, K. Kobashi, W. J. Choyke, *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992), 3138
- [Sagakushi99] I. Sagakushi, M. Nishitani-Gamo, Y. Kikichi, E. Yasu, H. Haneda, T. Suzuki, T. Ando, *Phys. Rev. B.* **60/4** (1999) R2139
- [Sauer04a] R. Sauer, N. Teofilov, K. Thonke, S. Koizumi, *Phys. stat. sol. (a)* **201** (2004), 2045
- [Sauer04b] R. Sauer, N. Teofilov, K. Thonke, S. Koizumi, *Diam. Rel. Mat.* **13** (2004) 727
- [Sternschulte99a] H. Sternschulte, K. Thonke, R. Sauer, S. Koizumi, *Phys. Rev. B* **59** (1999), 12924
- [Sternschulte99b] H. Sternschulte, K. Thonke, R. Sauer, *phys. stat. sol. (a)* **172** (1999), 37
- [Tajani02] A. Tajani, E. Gheeraert, N. Casanova, E. Bustarret, J. A. Garrido, G. Rummen, C. E. Nebel, M. E. Newton, D. Evans, *phys. stat. sol. (a)* **193** (2002), 541
- [Takeuchi01] D. Takeuchi, H. Watanabe, S. Yamanaka, H. Okushi, H. Sawada, H. Ichinose, T. Sekiguchi, K. Kajimura, *Phys. Rev. B.* **63** (2001) 245328

- [Takimoto59] N. Takimoto, *J. Phys. Soc. of Japan* **14** (1959) 1142
- [Tallaire04] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, R. S. Sussmann, A. Gicquel, E. Rzepka, *phys. stat. sol. (a)* **201** (2004) 2419
- [Tavares05] C. Tavares, S. Koizumi, H. Kanda, *phys. stat. sol. (a)* **202** (2005) 2129
- [Teofilov03] N. Teofilov, R. Sauer, K. Thonke, S. Koizumi, *Physica B.* **340** (2003) 99
- [Teraji03] T. Teraji, M. Katagiri, S. Koizumi, T. Ito, H. Kanda, *Jnp. J. Appl. Phys.* **42** (2003), L882
- [Teraji05] T. Teraji, M. Hamada, H. Wada, M. Yamamoto, K. Arima, T. Ito, *Diam. Rel. Mat.* **14** (2005) 255
- [Teukam03] Z. Teukam, J. Chevallier, C. Saguy, R. Kalish, D. Ballutaud, M. Barbe, F. Jomard, A. Tromson-Carli, C. Cytermann, J. E. Butler, M. Bernard, C. Baron, A. Deneuveille, *Nature-Materials* **2** (2003) 482-6
- [Thornton74] A. G. Thornton, J. Wilks, *Diam. Res.* **39** (1974) 39
- [Watanabe98] H. Watanabe, K. Hayashi, D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, T. Sekiguchi, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 981
- [Willatzen94] M. Willatzen, M. Cardona, N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 18054
- [Woods75] G. S. Woods, A. R. Lang, *J. Crystal Growth* **28** (1975) 215
- [Yamamoto84] N. Yamamoto, J. C. Spence, D. Fathy, *Philos. Mag. B* **49** (1984) 609
- [Yamamoto05] M. Yamamoto, T. Teraji, T. Ito, *J. Crystal. Groawth* **285** (2005) 130
- [Zaitsev01] A. M. Zaitsev, “*Optical Properties of Diamond*”, A Data Handbook, ed. Heidelberg (2001)
- [www1] <http://www.iut-lannion.fr/LEMEN/MPDOC/CMMEST/mtherpyr.htm>
- [www2] [www.lot-oriel.com/site/site\\_down/ms\\_gratingphysics\\_deen.pdf](http://www.lot-oriel.com/site/site_down/ms_gratingphysics_deen.pdf)

## Liste des figures Chapitre III

Figure III- 1 Résultats de mesures SIMS : concentration de phosphore en fonction du rapport $\text{PH}_3/\text{CH}_4$ en phase gazeuse pour deux types de substrats dits « carrés » à face polie et « hexagonaux » à face clivée.....	84
Figure III- 2 Images optiques "Nomarski" de la surface d'un substrat HPHT Ib {111} a) Avant la gravure b) Après la gravure RIE de 1 $\mu\text{m}$ à l'oxygène .....	87
Figure III- 3 Images optiques "Nomarski" de la surface d'un substrat de diamant Ib a) Avant la gravure b) Après la gravure RIE de 1 $\mu\text{m}$ à l'oxygène .....	88
Figure III- 4 Mesures AFM sur la même portion de la surface d'un substrat de diamant Ib : a) avant gravure b) après gravure RIE de 1 $\mu\text{m}$ à l'oxygène.....	89
Figure III- 5 Images optiques "Nomarski" de la surface de deux couches dopées n simultanément homoépitaxiées sur a) substrat Ib non traité b) substrat Ib prétraité RIE à l'oxygène.....	91
Figure III- 6 Image optique "Nomarski" d'une couche de diamant {111} dopée n sur substrat Ib non traité présentant l'aspect morphologique des défauts de surface dus au polissage mécanique du substrat .....	91
Figure III- 7 a) Image optique "Nomarski" à fort grossissement et b) Mesure AFM du bord de deux couches de diamant MPCVD {111}.....	92
Figure III- 8 Schéma représentatif de la formation d'une zone créée pendant la croissance particulière à la désorientation du substrat.....	92
Figure III- 9 Cathodoluminescence de deux couches de diamant CVD dopées phosphore homoépitaxiées en même temps sur substrat non traité (en noir) et substrat prétraité RIE à l'oxygène (en rouge) .....	94
Figure III- 10 Spectres de cathodoluminescence sur plusieurs points de la couche homoépitaxiée : a) sur substrat non traité b) sur substrat prétraité RIE à l'oxygène .....	96
Figure III- 11 Cartographies de cathodoluminescence à 400 nm des couches de diamant dopées phosphore sur : a) substrat non traité b) substrat prétraité RIE à l'oxygène .....	97
Figure III- 12 Cartographies de cathodoluminescence à 420 nm pour quatre couches de diamant {111} dopées phosphore sur un substrat a) non traité b) prétraité RIE à l'oxygène sur 100 nm c) prétraité RIE à l'oxygène sur 200 nm d) prétraité RIE à l'oxygène sur 500 nm ...	98
Figure III- 13 Images de cathodoluminescence d'une couche de diamant dopée phosphore de $\sim 1 \mu\text{m}$ homoépitaxiée sur un substrat non traité à a) 235 nm : zone excitonique b) 430 nm : émission de la bande A c) 500 nm : émission du centre H3 .....	99

Figure III- 14 Autre exemple d'images de cathodoluminescence d'une couche de diamant dopée phosphore de $\sim 1 \mu\text{m}$ homoépitaxiée sur un substrat prétraité RIE à l'oxygène à : a) 235 nm : zone excitonique b) 430 nm : émission de la bande A c) 500 nm : émission du centre H3 .....	99
Figure III- 15 Spectres de cathodoluminescence à 80 K et 20 keV d'une couche de diamant dopée phosphore homoépitaxiée sur un substrat Ib {111} non traité. Identification de pics caractéristiques de secteurs de croissance .....	100
Figure III- 16 Image optique "Nomarski" d'un substrat de diamant Ib {111} gravé RIE à l'hydrogène sous trois tensions de polarisation différentes .....	102
Figure III- 17 Image optique "Nomarski » de la surface de la couche de diamant dopée phosphore homoépitaxiée sur le substrat Ib prétraité RIE à l'hydrogène sous différentes tensions de polarisation .....	102
Figure III- 18 Cartographie de cathodoluminescence à 420 nm de la couche de diamant CVD dopée phosphore de $1 \mu\text{m}$ réalisée sur le substrat gravé à l'hydrogène sous trois tensions de polarisation .....	103
Figure III- 19 Spectres de cathodoluminescence d'une couche dopée phosphore sur une zone non traitée (en noir) et une zone prétraitée RIE à l'hydrogène (en rouge) .....	104
Figure III- 20 Image de cathodoluminescence à 400 nm d'une couche dopée phosphore homoépitaxiée sur un substrat prétraité RIE à l'hydrogène .....	105
Figure III- 21 Courbes de densité de porteurs en fonction de la température pour deux paires d'échantillons .....	106
Figure III- 22 Courbes de mobilités électroniques en fonction de la température pour deux paires d'échantillons .....	107
Figure III- 23 Courbe de densité électronique en fonction de l'inverse de la température pour identification de $E_D$ , $N_A$ et $N_D$ à partir de l'équation de neutralité .....	109
Figure III- 24 Zone de Brillouin du silicium avec diffusions intervallées .....	112
Figure III- 25 Densité de porteurs modélisée par l'équation de neutralité pour deux paires d'échantillons a) et c) sur substrats non traités c) et d) sur substrats prétraités RIE à l'oxygène .....	115
Figure III- 26 Courbes de mobilités de Hall en fonction de la température. Mécanismes de diffusion par les impuretés ionisées (ii), les impuretés neutres (ni), les phonons acoustiques (ac) et les phonons intervallées (iph) pour deux couches de diamant dopées phosphore telles que : sur la courbe du haut : $N_D = 1,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , $N_A = 3,8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , $\mu \sim 420 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ et sur la courbe du bas : $N_D = 6,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , $N_A = 1,45 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , $\mu \sim 300 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ .....	117



Figure III- 27 Courbes de mobilités et modélisations théoriques de deux couches de diamant dopées phosphore sur a) substrat non traité et b) substrat prétraité RIE à l'oxygène ..... 118

Figure III- 28 Dépendance en température du mécanisme de diffusion additionnel pour une couche de diamant dopée phosphore homoépitaxiée sur substrat non traité..... 119

### Liste des tableaux Chapitre III

Tableau III- 1 Récapitulatif des étapes de préparation d'un échantillon : du prétraitement de la surface du substrat à la croissance de diamant MPCVD..... 87

Tableau III- 2 Récapitulatif des valeurs de concentrations de donneurs, accepteurs et énergie d'ionisation pour chaque échantillon ..... 116

