

CHAPITRE IV :

Le Diamant Dopé de Type p

Ce chapitre rassemble les résultats obtenus pour la croissance de diamant CVD dopé de type p au bore. Après une description des travaux antérieurs sur le dopage du diamant de type p, nous nous consacrerons exclusivement au dopage au bore en présentant tout d'abord les résultats relatifs aux couches dopées bore réalisées au LEPES. Nous décrirons en particulier des données déduites de mesures de cathodoluminescence, de transport et de Raman d'une série de couches orientées {111} dopées à concentration croissante de bore. Suivront ensuite quelques résultats sur les épitaxies réalisées au NIMS.

1. Etudes sur le dopage p

a- Etat de l'art

La découverte par Custers du caractère semi-conducteur de type p du diamant naturel de type IIb en 1952 a engendré de nombreux travaux de recherche sur l'origine de la conduction [Custers52], travaux parfois remis en cause...

En 1956, Brophy a tout d'abord suggéré que l'atome d'aluminium en position substitutionnelle était responsable de la propriété de conduction dans le diamant [Brophy56].

A partir de 1962, Lightowers, Dean, Collins et Crowther et al. [Lightowers62] [Dean65] [Collins65] [Crowther67] ont mené plusieurs travaux permettant l'identification de l'aluminium comme centre accepteur dans le diamant. En 1968, ces publications ont été critiquées par Wedepohl [Wedepohl68]. An 1971, Collins et al. ont alors reconsidéré leurs précédents écrits et ont admis que le centre accepteur dans le diamant semi-conducteur n'était pas l'aluminium mais plutôt le bore [Collins71]. C'est enfin en 1973 que Chrenko montre que le bore est l'accepteur dominant dans le diamant semi-conducteur [Chrenko73]. Ceci a aujourd'hui été vérifié à maintes reprises et le bore reste incontestablement l'atome permettant le meilleur dopage du diamant de type p.

Il semble malgré tout que la conduction d'une surface hydrogénée de diamant soit également de type p. En 1989, Landstrass et Ravi ont en effet observé une conduction de surface du diamant CVD [Landstrass89]. Ce n'est qu'en 1992 que Maki et al proposent, par effet Seebeck (effet thermoélectrique), la présence d'un niveau d'accepteur profond dans des couches de diamant hydrogénées [Maki92]. En 1996, Hayashi et al. prouvent finalement par mesures d'effet Hall, le caractère semi-conducteur de type p de la surface hydrogénée du diamant CVD [Hayashi96]. Au même moment, Kawarada écrit que cette conduction de surface est encore « curieuse » mais confirme qu'elle est de façon certaine due aux terminaisons hydrogène [Sugino94], à l'incorporation d'hydrogène [Maki92] [Hayashi96] ou par hydrogénation [Albin90]. Aujourd'hui, la conduction de surface hydrogénée est supprimée par une oxydation chimique qui change la conduction de surface de type p en comportement isolant. Cette opération d'oxydation de surface est d'ailleurs également utilisée pour la mesure d'effet Hall de couches de diamant CVD dopées de type n (procédure de préparation décrite au chapitre II).

b- Le dopage au bore

Le bore est l'atome qui se substitue le plus facilement au carbone ; les diamants ainsi dopés au bore en concentration élevée sont de couleur bleue et conducteurs. Avec comme référence les diamants naturels I_{IIb} contenant du bore en position substitutionnel à 0.25 ppm, l'énergie d'activation du bore a été définie autour de 0.37 eV [Lagrange98].

Les premiers résultats sur le dopage au bore du diamant synthétique par des méthodes de croissance *CVD* ont été reportés à partir de 1989 par Okano, Fujimori et Shiomi et al. [Okano89] [Fujimori90] [Shiomi91]. Par leurs travaux, ils ont prouvé la conductivité de type p pour des échantillons dopés à quelques 10^{17} cm⁻³ à valeur de mobilité atteignant quelques 200 cm²/V.s. De nos jours, Teraji et al [Teraji05] [Teraji04] rapportent des valeurs de mobilités de Hall atteignant 1500 cm²/V.s à 290 K et 2220 cm²/V.s à 235 K pour une densité d'atomes accepteurs de 1.4×10^{18} cm⁻³. Il est aujourd'hui possible d'affirmer que le dopage du diamant au bore est relativement bien contrôlé.

Au *LEPES*, la gamme de dopage au bore s'étend de quelques 10^{14} at/cm³ à quelques 10^{21} at/cm³ pour le diamant monocristallin orienté selon {100} [Baron05] et de quelques 10^{15} à 10^{21} at/cm³ pour l'orientation {111} [Tavares06]. Les qualités cristallines des couches faiblement dopées au bore ont été obtenues par ajout d'oxygène dans la phase gazeuse, phénomène observé par Ruan et al. en 1993 [Ruan93] et Kawarada et al. [Kawarada94] pour du diamant polycristallin puis confirmé au *LEPES* en 2005 par Kadri et al. [Kadri05] pour les couches de diamant {100}. Le Dr. Kadri a non seulement vérifié que l'adjonction d'oxygène diminue l'incorporation du bore dans les couches mais aussi qu'elle améliore les qualités morphologiques et électroniques par la réduction de défauts liés aux impuretés d'azote et silicium.

D'un point de vue morphologique, les surfaces de couches de diamant orientées suivant {100} présentent des structures non épitaxiées en forme de pyramides et/ou « boules » noires (voir la figure IV-1) dont la densité a aussi pu être réduite par l'ajout d'oxygène lors de la croissance. Il a en outre été montré par Sakaguchi et al. que l'oxygène jouait également un rôle non négligeable quant à l'incorporation d'atomes de silicium et à l'amélioration de la qualité cristalline des couches de diamant *CVD* orienté {111}.

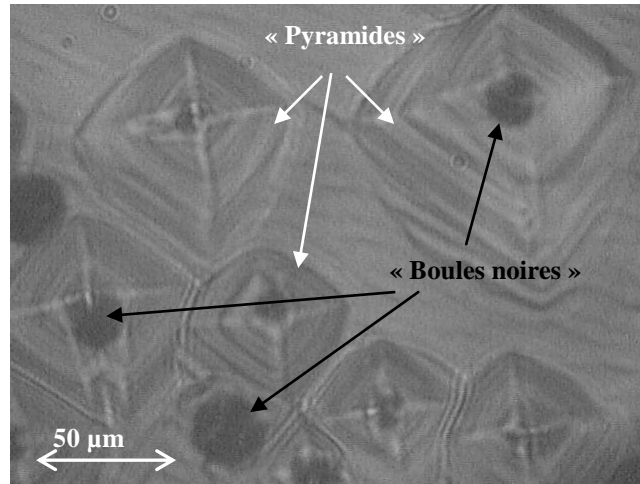


Figure IV- 1 Image optique de la morphologie de surface de diamant monocristallin orienté {100}

D'autres études sur l'optimisation des couches minces de diamant {100} dopées au bore ont été menées au *LEPES* par les Drs. C. Baron et M. Wade [Baron05] [Wade05]. Leurs travaux ont respectivement apporté de nouveaux résultats sur l'évolution des défauts en fonction de la concentration de bore en particulier par l'interprétation de spectres de cathodoluminescence, et permis l'élaboration de diodes Schottky p^- / p^+ en diamant.

Concernant les échantillons à forts dopages au bore variant de 10^{20} à 10^{21} cm^{-3} réalisés au *LEPES*, une étude de conductivité et de susceptibilité magnétique à très basse température a permis de vérifier le caractère supraconducteur du diamant monocristallin [Bustarret04], découvert la même année par Ekimov et al. [Ekimov04] sur du diamant polycristallin.

Le but final de ce travail de thèse étant la réalisation de jonctions p/n en diamant selon l'orientation {111}, nous allons à présent uniquement nous concentrer sur cette orientation cristalline.

A ce jour, peu de travaux existent sur l'optimisation du dopage au bore pour cette orientation. Les études se sont principalement penchées sur l'incorporation d'impuretés qui se fait préférentiellement selon les faces (111) [Ushizawa98]. Ce phénomène a pour la première fois été démontré en 1979 par Nassau et al. sur du diamant synthétique *HPHT* [Nassau79] puis en 1981 sur du diamant monocristallin par Spitsyn [Spitsyn81] et sur des films de diamant polycristallin en 1990 par Kawarada et al. [Kawarada90].

Afin d'illustrer de façon plus directe l'incorporation des impuretés bore selon l'une ou l'autre orientation cristalline, une image *MEB*, réalisée en 1993 par Gheeraert et al. [Gheeraert93] sur des films de diamant polycristallins fortement dopés bore est donnée sur la figure IV-2.

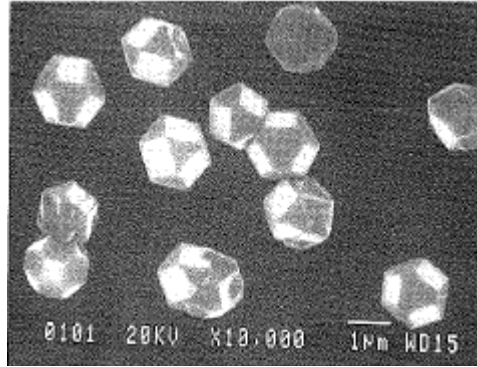


Figure IV- 2 Image MEB de diamant polycristallin fortement dopé bore.

Distinction des faces (111) en contraste foncé et (100) en contraste clair d'après Gheeraert et al.

[Gheeraert93]

Cette image fait apparaître des cristallites de diamant sous la forme cubo-octaédrique pour lesquels les faces (111) triangulaires ou hexagonales sont beaucoup plus foncées que les faces (100) carrées. Ce contraste avait alors été relié à la concentration des électrons secondaires plus faible suivant (111). Selon l'interprétation de Gheeraert et al., les interactions avec les atomes accepteurs de bore étaient donc plus importantes, signifiant aussi que le long des faces (111), la densité de trous et/ou la diffusion par les atomes de bore était plus grande prouvant ainsi une incorporation préférentielle du bore selon les faces (111).

2. Etude des propriétés de couches de diamant dopées bore orientées selon {111}

Les conditions de croissance de la série de couches de diamant monocristallin *MPCVD* dopés de type p au bore se différencient par le rapport [B]/[C] en phase gazeuse variant de 0,1 ppm à 10000 ppm et le rapport CH₄ / H₂ de 0,15 % et 0,3 % pour l'échantillon le moins dopé. Les valeurs de température et de pression restent les mêmes pour tous les échantillons : entre 880°C et 900°C et 50 Torr.

a- Observations optiques

Tout d'abord, comme nous l'avons déjà souligné, les diamants dopés bore en concentration importante deviennent de plus en plus opaques au fur et à mesure que la concentration en bore augmente. Ce phénomène est illustré sur la figure IV-3 donnant des images optiques de plusieurs de nos échantillons dopés bore en concentration croissante.

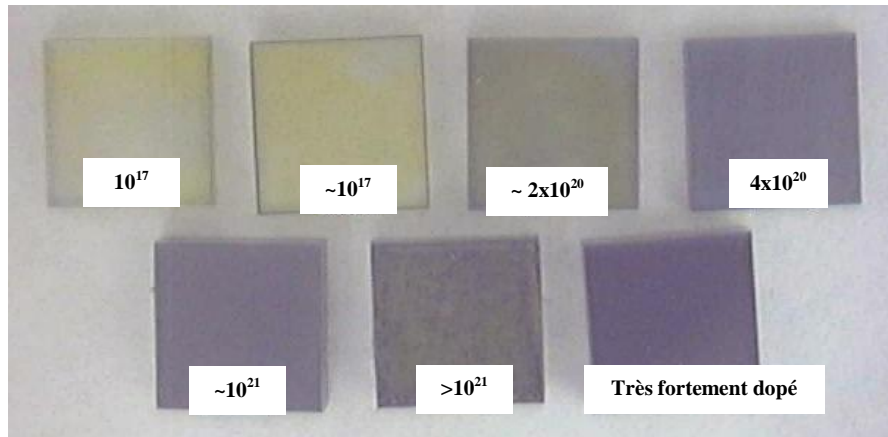


Figure IV- 3 Images d'échantillons de diamant {111} dopés bore à concentration croissante

Afin de mettre en évidence la morphologie de surface de nos échantillons, quelques observations optiques par microscope « Nomarski » ont été réalisées au *NIMS* sur deux échantillons dopés bore au *LEPES*. Ces images sont présentées sur les figures IV-4 a) et b) et IV-5 a) et b) à plus fort grossissement pour deux couches respectivement dopées bore à $[B]/[C]_{\text{en phase gazeuse}}$ de 100 ppm et 4500 ppm.

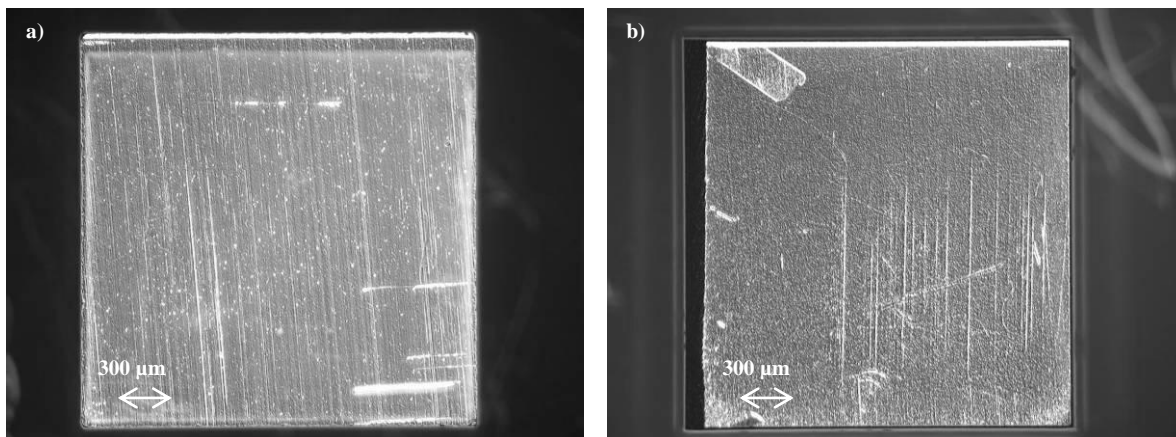


Figure IV- 4 Images optiques "Nomarski" de la surface de deux échantillons de diamant CVD dopés bore à rapport $[B]/[C]$ en phase gazeuse égal à : a) 100 ppm b) 4500 ppm

Nous retrouvons sur les images IV-4 a) et b) de nombreux défauts de surface dus au polissage mécanique du substrat, également observés sur les couches dopées phosphore présentées au chapitre précédent. Sur les figures IV-5 a) et b), on constate une différence significative quant à la rugosité de surface des deux couches.

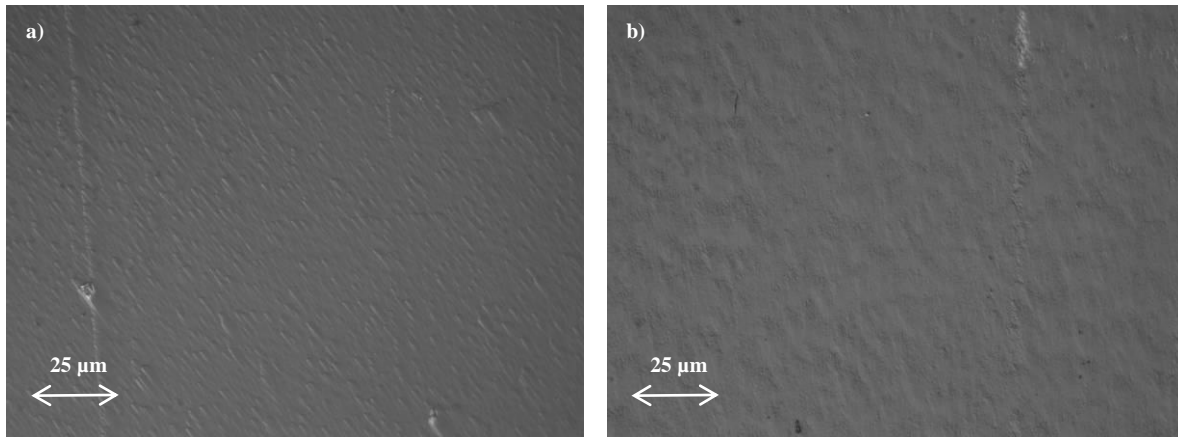


Figure IV- 5 Images optiques "Nomarski" à plus fort grossissement de la surface de deux échantillons de diamant CVD dopés bore à rapport [B]/[C] en phase gazeuse égal à : a) 100 ppm b) 4500 ppm

L'échantillon le plus faiblement dopé en a) présente des défauts orientés en forme de « comètes ». Leur orientation pourrait dépendre de la direction de l'erreur de coupe dont nous avons déjà discuté. La présence éventuelle de sites d'accrochages, du substrat lui-même ou d'impuretés dues à un vide avant croissance insuffisant peut favoriser l'apparition de ces défauts.

Ces défauts morphologiques de surface peuvent être des éléments très perturbateurs quant aux propriétés de transport dans les couches limitant par exemple les mobilités des porteurs.

La morphologie de surface de la couche de diamant la plus dopée présentée en b) révèle une rugosité très marquée. Il se peut que l'incorporation excessive de bore dans la phase gazeuse détériore le réseau cristallin à tel point que la croissance de cette couche d'épaisseur $\sim 1\mu\text{m}$ ne soit plus seulement de type diamant mais aussi graphitique.

A ce stade de l'étude, il nous est assez difficile de donner une interprétation optimale de ces défauts de surface. Nous verrons cependant que l'analyse par cathodoluminescence des couches fortement dopées bore présentent des caractéristiques très différentes de celles faiblement dopées.

Avant cela, nous allons évaluer les niveaux de dopage mesurés par *SIMS*, en termes de concentration de bore incorporé dans les différentes couches de diamant $\{111\}$.

b- Mesures SIMS

Ces mesures nous ont notamment permis de déterminer le profil de concentration en bore pour chaque couche. En fonction du temps d'érosion, nous avons pu évaluer l'épaisseur

sonnée et détecter la présence d'autres impuretés telles que l'azote ou le silicium. Les valeurs de concentration en atomes par cm^3 ne sont pas directement fournies par la mesure mais sont déduites du nombre de coups par seconde détecté pour chaque rapport m/e sélectionné. Cela nécessite donc une calibration par une référence à concentration d'atomes connue.

Un exemple de mesures SIMS est donné sur la figure IV-6 pour une couche de diamant dopée bore à $[B]/[C]$ en phase gazeuse égal à 4500 ppm.

La mesure a été réalisée sur une profondeur de $\sim 2 \mu\text{m}$, valeur correspondant au temps de ~ 5200 secondes reporté en abscisses.

La masse « 12 » correspondant à celle du carbone reste constante sur toute l'épaisseur de la couche dont la limite avec le substrat est repérée sur la figure.

Cette interface entre le substrat et la couche peut être détectée par :

- l'augmentation du signal lié aux masses « 11 » et « 10 », respectivement les masses du bore normal et bore isotope, distingué par son nombre de neutrons différent,
- l'augmentation des signaux liés à la masse « 1 » de l'hydrogène,
- l'augmentation des signaux liés à la masse « 14 » qu'il est ici difficile de discriminer entre l'azote et CH_2 et à la masse « 28 » également difficile d'identifier entre le silicium et C_2H_4 . Une mesure à plus haute résolution serait nécessaire pour pouvoir discerner chaque élément.

Nous pouvons ici remarquer une incorporation préférentielle de l'azote juste à l'interface où l'intensité de bore est localement plus faible. Il est probable que les défauts de surface telles que les lacunes favorisent l'incorporation de l'azote plutôt que du bore.

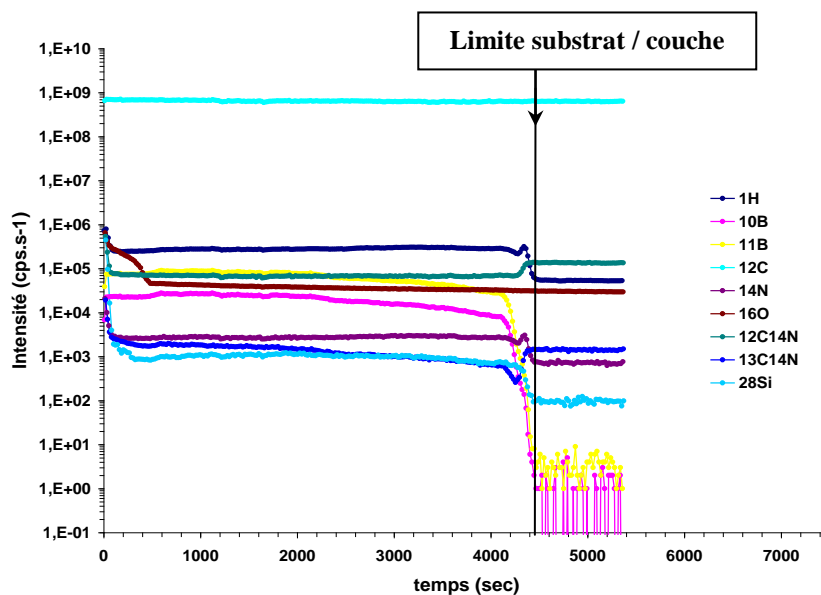


Figure IV- 6 Mesure SIMS sur un échantillon {111} dopé bore à $[B]/[C] = 4500$ ppm

Après calibration par rapport à l'intensité du bore, on obtient pour cette couche dopée à $[B]/[C]$ en phase gazeuse = 4500 ppm, une concentration maximale de bore incorporé de 6×10^{20} at/cm³. Le profil SIMS calibré est donné sur la figure IV-7.

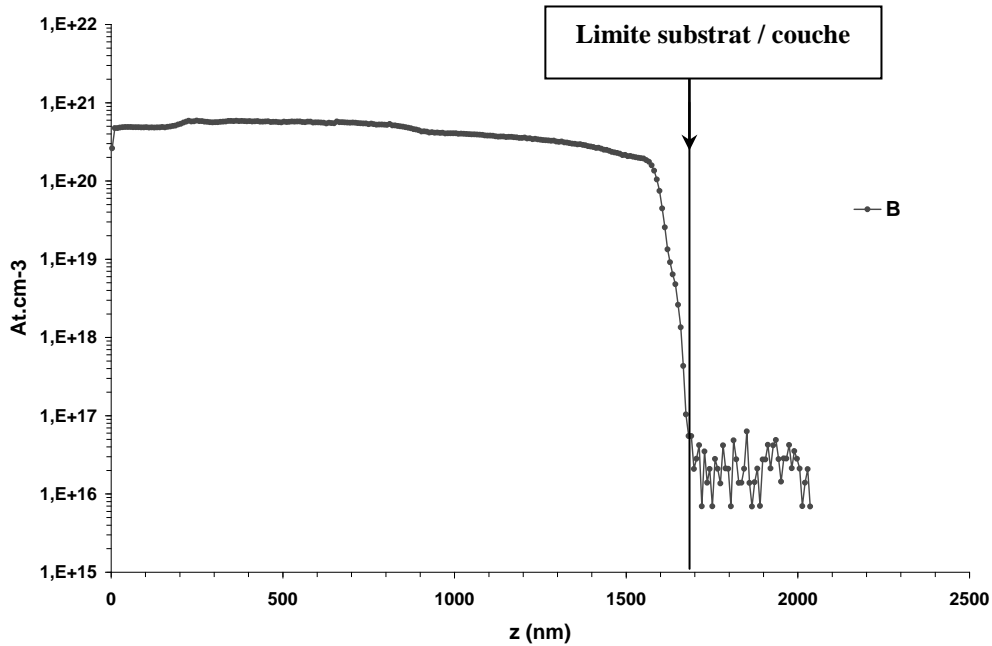


Figure IV- 7 Profil SIMS calibré donnant la concentration de bore incorporé dans une couche de diamant dopée bore à $[B]/[C] = 4500$ ppm d'épaisseur $\sim 1,7 \mu\text{m}$

Un nouvel exemple est donné sur la figure IV-8 pour un échantillon dopé bore à $[B]/[C]_{\text{phase gazeuse}}$ égal à 100 ppm.

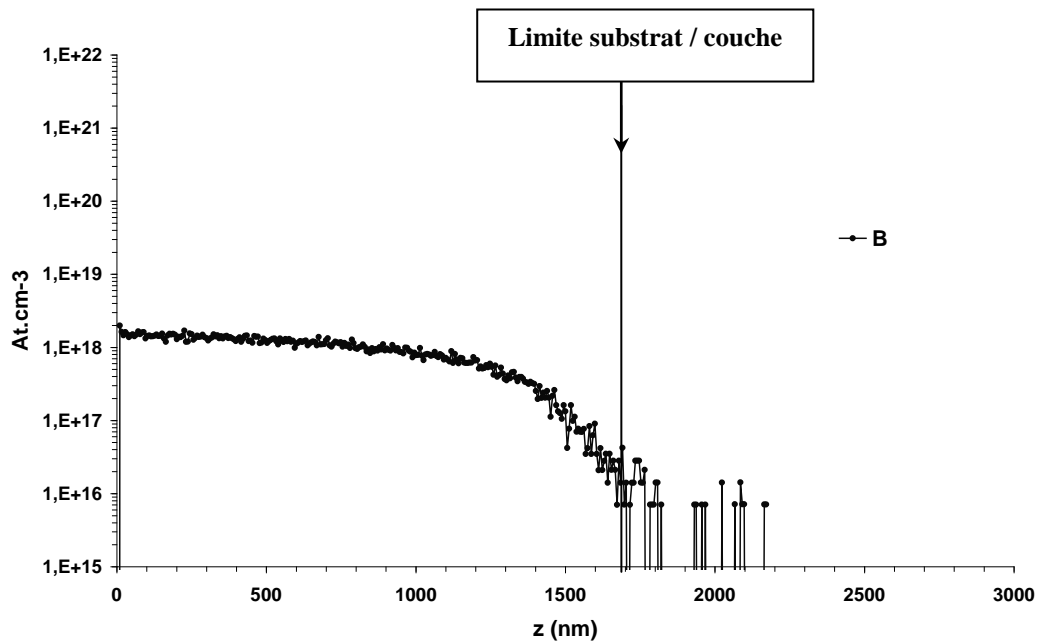


Figure IV- 8 Profil SIMS calibré donnant la concentration de bore incorporé dans une couche de diamant dopée bore à $[B]/[C] = 100$ ppm d'épaisseur $\sim 1,7 \mu\text{m}$

Pour cet échantillon plus faiblement dopé, la concentration en bore incorporé se situe autour de 10^{18} at/cm³. La différence essentielle par rapport à l'échantillon plus fortement dopé provient de la variation du profil de bore sur toute l'épaisseur de la couche. Cette évolution est induite des conditions dans laquelle la croissance a été réalisée.

Afin d'éviter ce phénomène, il est nécessaire, au préalable de l'épitaxie, de préparer les lignes d'arrivée de gaz avant leur introduction dans la chambre de croissance et le démarrage du plasma. Cette étape de préparation des lignes de gaz avant le dépôt fait également partie intégrante de la procédure préconisée par le Dr. Koizumi pour les dépôts de diamant réalisés au NIMS. Les échantillons les plus fortement dopés, à partir de 3000 ppm, ont été réalisés par Franck Omnès au LEPES dans ces conditions qui expliquent le profil beaucoup plus abrupt à l'interface sur la figure IV-7.

Des mesures SIMS ont été effectuées systématiquement sur plusieurs échantillons réalisés avec une durée de croissance de 3 heures pour les deux plus faiblement dopés et de 2 heures pour les autres. Quelques-uns de ces résultats sont reportés sur la figure IV-9 sur laquelle on observe une diminution de l'épaisseur des couches à mesure que le dopage augmente. En dessous de 1 ppm, le SIMS ne permet pas d'évaluer la concentration de bore (limite autour de 2×10^{16} cm⁻³).

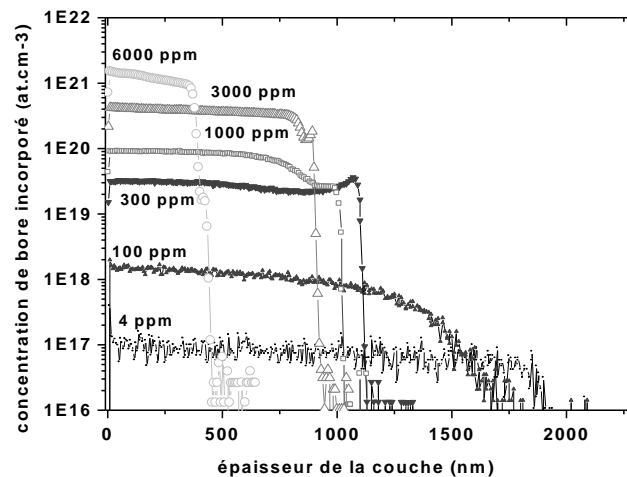


Figure IV- 9 Résultats de mesures SIMS pour une série d'échantillons dopés de type p au bore à rapport [B]/[C] en phase gazeuse variant de 4 ppm à 6000 ppm.

Les courbes suivantes sur la figure IV-10 donnent la vitesse de croissance en fonction de la concentration en bore incorporé (a) et la concentration en bore incorporé en fonction du rapport [B]/[C] en phase gazeuse (b).

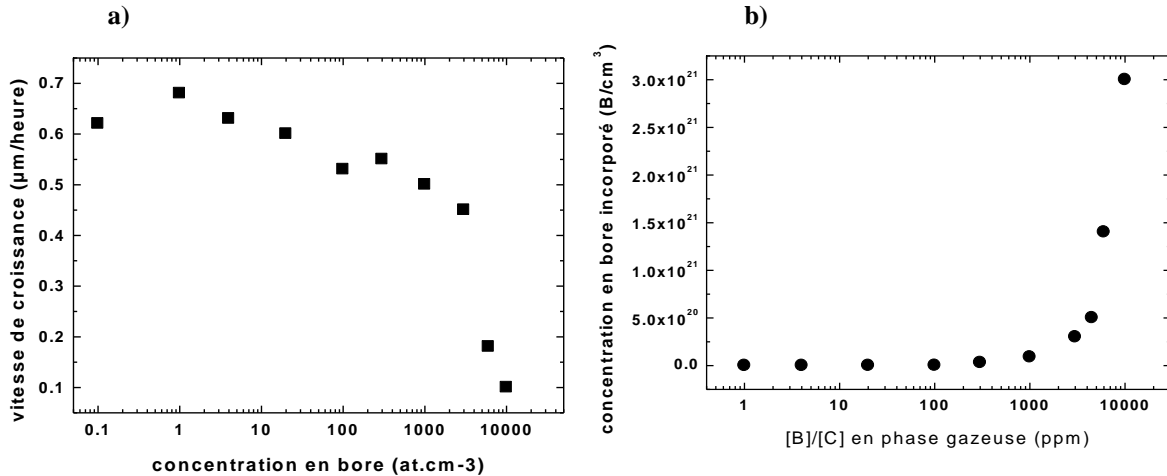


Figure IV- 10 a) Vitesse de dépôt en $\mu\text{m}/\text{heure}$ en fonction du rapport [B]/[C] en phase b) Concentration en atomes de bore incorporé (at/cm^3) en fonction du rapport [B]/[C] en phase gazeuse pour la série d'échantillons de diamant CVD orientés {111}

A $[\text{B}]/[\text{C}]_{\text{phase gazeuse}} = 3000\text{ppm}$, on a à la fois la diminution de la vitesse de croissance par rapport à la concentration en bore dans la phase gazeuse et l'augmentation de bore incorporé. De nouveau, la concentration de bore excessive dans la phase gazeuse limite la croissance de phases diamant impliquant la diminution de la vitesse de croissance. Ce phénomène est probablement dû à la chimie de surface qui change quand la concentration de bore augmente et à la moindre mobilité de ces atomes en surface. En effet, plus la concentration augmente, moins les atomes de bore sont mobiles ; le bore s'accumule limite alors le mouvement des atomes de carbone et donc la vitesse de croissance.

Dans le tableau IV-1 sont rapportés les résultats relatifs aux mesures SIMS réalisées sur toute la série d'échantillons de diamant CVD orienté {111} à concentration de bore croissante.

[B]/[C]_{phase gazeuse} (ppm)	Concentration en bore incorporé (cm⁻³)	Epaisseur de la couche (µm)
1	6x10 ¹⁶	2,05
4	1x10 ¹⁷	1,9
20	4x10 ¹⁷	1,8
100	1.5x10 ¹⁸	1,6
300	3x10 ¹⁹	1,1
1000	9x10 ¹⁹	1
3000	3x10 ²⁰	0,9
4500	6x10 ²⁰	1
6000	1.4x10 ²¹	0,36
10000	3x10 ²¹	0,2

Tableau IV- 1 Rapport [B]/[C] en phase gazeuse, concentration en bore et épaisseurs correspondantes de chacune des couches mesurées en Raman

c- Mesures de cathodoluminescence

c-1 Spectres

Les spectres de cathodoluminescence discutées ici proviennent tous de mesures effectuées au laboratoire de *Spectro* à Grenoble dont le système de mesures a été présenté au chapitre II.

La figure IV-11 présente les spectres de cathodoluminescence à 5K pour une série de couches de diamant {111} dopées bore de $\sim 8 \times 10^{15}$ à 3×10^{20} at/cm³.

Les pics identifiés sur les échantillons faiblement dopés, à 0.1 ppm et 4 ppm en particulier, correspondent à l'émission due à la recombinaison d'excitons libres assistés des phonons *TO* et *TA* (les mêmes que ceux rapportés lors de l'étude les couches de diamant dopées de type n présentées au chapitre III).

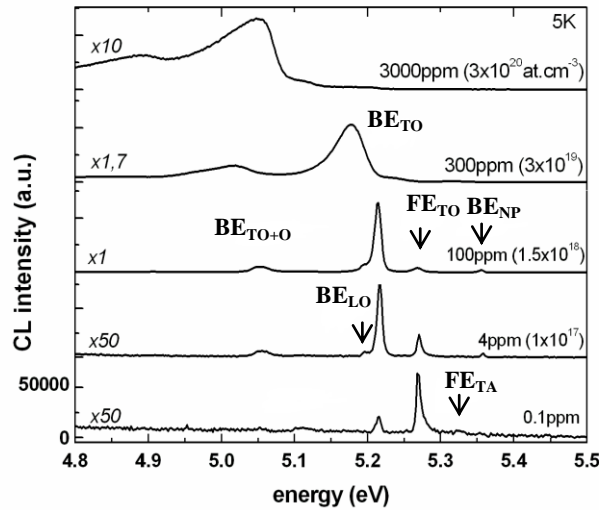


Figure IV- 11 Spectres de cathodoluminescence à 5 K dans la zone des excitons pour une série de couches de diamant {111} dopées bore rapport [B]/[C] en phase gazeuse variant de 0,1 ppm à 3000 ppm

On distingue notamment :

- FE_{TO} à $\sim 235,3$ nm (5,268 eV), dû à la recombinaison radiative de l'exciton libre assistée du phonon 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} à $\sim 232,6$ nm (5,329 eV), dû à la recombinaison radiative de l'exciton libre assistée du phonon TA (« A'_1 line ») [k_c]
- FE_{TO+O} à ~ 243 nm (5,1 eV), dû à la recombinaison radiative de l'exciton libre assistée de deux phonons $TO+O$ (« B_2 line ») [k_c]
- BE_{NP}^B à $\sim 231,4$ nm (5,356 eV), recombinaison radiative d'un exciton lié au bore, sans phonon (« D_0 line »)
- BE_{TO}^B à $\sim 237,8$ nm (5,215eV), recombinaison radiative d'un exciton lié au bore assistée d'un phonon TO (« D_1 line ») [k_c]
- BE_{LO}^B à $\sim 238,7$ nm (5,193 eV), recombinaison radiative d'un exciton lié au bore assistée d'un phonon LO (« D''_1 line ») [k_c]
- BE_{TO+O}^B à $\sim 245,5$ nm (5,048 eV), recombinaison radiative d'un exciton lié au bore assistée de deux phonons $TO+O^F$ (« D_2 line ») [k_c et centre de zone]
- BE_{TO+2O}^B à $\sim 253,5$ nm (4,890 eV), recombinaison radiative d'un exciton lié au bore assistée de trois phonons $TO+2O^F$ (« D_3 line »).

Concernant les principaux pics FE_{TO} et BE_{TO}^B , nous pouvons d'ores et déjà souligner la variation décroissante de l'intensité du premier quand le dopage augmente tandis que l'intensité de l'exciton lié au bore croît avec le dopage. L'extinction du pic FE_{TO} à partir du dopage à $3 \times 10^{19} \text{ at/cm}^3$ confirme le désordre du réseau engendré par l'incorporation d'impuretés dopantes qui sont alors séparées par une distance inférieure au rayon de Bohr de l'exciton libre.

Dans le cas de l'émission due aux excitons liés au bore, en particulier pour BE_{TO}^B , on observe :

- une augmentation de la largeur à mi hauteur (« *FWHM* » en anglais) à partir de cette même valeur de dopage de $3 \times 10^{19} \text{ at/cm}^3$
- un décalage vers les plus basses énergies de la position de ce même pic

Lorsque la concentration en bore augmente, c'est-à-dire que la distance entre atomes de bore diminue, les interactions électroniques entre atomes de bore augmentent, modifiant aussi la configuration électronique des excitons liés au bore. D'autre part, l'augmentation de la concentration de bore engendre la formation d'une bande d'impuretés modifiant également les transitions électroniques.

Par des mesures de cathodoluminescence à 80K, nous avons pu mettre en évidence un changement significatif de la forme des émissions d'excitons avec la température. La figure IV-12 donnent les spectres de cathodoluminescence dans la partie excitonique pour deux échantillons dopés bore, l'un à 3×10^{19} , l'autre à 10^{17} at/cm^3 pour les deux températures de 5K et 80K. On retrouve bien sur ces spectres la présence de l'exciton libre FE_{TO} et de l'exciton lié au bore BE_{TO}^B dans les positions usuelles pour l'échantillon dopé à 4 ppm. Ils sont décalés vers les basses énergies pour l'échantillon à plus fort dopage à 300 ppm ; ceci quelque soit la température. La différence entre les deux températures de mesure provient de la forme de ces pics. Elle est fonction de la température, elle est asymétrique [Yu96] et proportionnelle à :

- $(\hbar\omega - E_G)^{1/2}$ côté basses énergies
- $\exp(-\hbar\omega / k_B T)$ côté hautes énergies

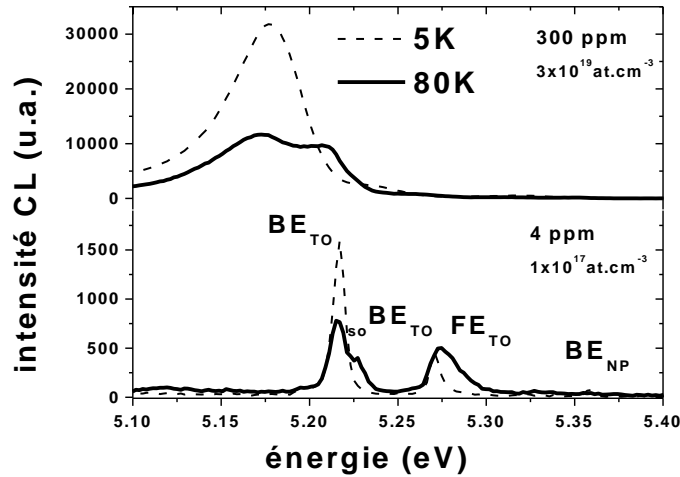


Figure IV- 12 Comparaison de spectres de cathodoluminescence de deux couches de diamant CVD dopées bore pour deux températures : 5K (en pointillés) et 80K (en traits pleins), énergie d'électrons incidents telle que seules les signaux de la couche soient émis, sans signal H3

Pour exemple, la forme du pic de l'exciton libre FE_{TO} est donnée sur la figure IV-13 sur laquelle ont observe très clairement cette dissymétrie.

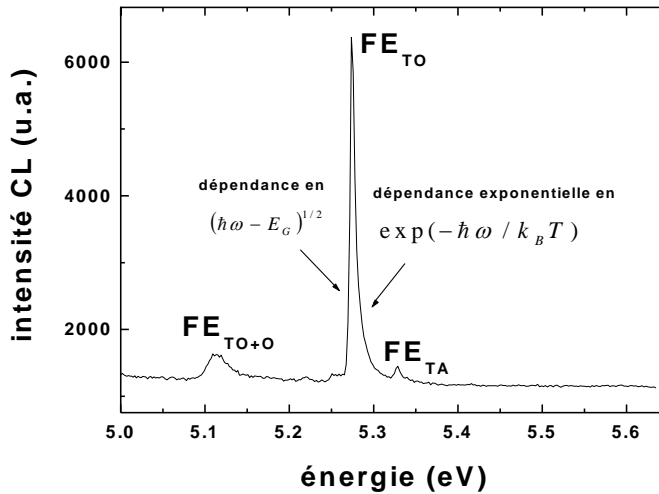


Figure IV- 13 Spectre de cathodoluminescence à 5K et 30 keV d'un exciton libre FE_{TO}

De plus, la dernière formule montre une dépendance en température de la forme du pic du côté des hautes énergies. En particulier, les spectres de la figure IV-13 à 80K révèlent l'apparition d'un épaulement du côté des hautes énergies. Il a encore été montré par Dean et

al. [Dean65] que celui-ci peut être attribué à une recombinaison de l'exciton dans un état excité, à plus haute température ; ceci résultant d'un couplage spin-orbite*.

Grâce aux résultats que nous venons de présenter pour la série de couches de diamant {111} dopées au bore dans une large gamme de concentration nous avons pu corrélérer les mesures de SIMS à celle de cathodoluminescence. L'importance pratique de ces résultats est primordiale dans le sens où les mesures de cathodoluminescence, non destructives pour l'échantillon, vont désormais nous permettre d'estimer la concentration de bore incorporé sans recourir au SIMS, localement destructeur.

c-2 Estimation de la concentration de bore

Aux faibles concentrations, le rapport d'intensité de l'exciton lié au bore BE_{TO}^B sur l'intensité de l'exciton libre FE_{TO} est la clé de cette estimation ! Des travaux antérieurs ont en effet montré qu'il existe une relation entre le rapport d'intensité $I(BE_{TO}^B) / I(FE_{TO})$ et la concentration de bore incorporé dans des couches de diamant polycristallines et monocristallines {100} [Kawarada93] [Kasu04]. Sur la figure IV-14 sont rapportées les valeurs de rapport d'intensité $I(BE_{TO}^B) / I(FE_{TO})$ en fonction de l'incorporation de bore extraite des mesures SIMS pour notre série d'échantillons {111} à dopage croissant.

Sur cette même figure, sont également donnés les positions des pics FE_{TO} et BE_{TO}^B en fonction de la concentration en bore et pour comparaison, les données relatives aux travaux de Kawarada et al. sur du diamant polycristallin sont représentées par des étoiles sur la figure.

La courbe met en évidence la dépendance quasi linéaire du rapport d'intensité avec la concentration en bore incorporé jusqu'à 1×10^{18} at/cm³, au-delà, le rapport d'intensité sature à la valeur 20 pour toutes les valeurs de concentration de bore supérieures. Ce comportement avait également été observé par Kawarada pour le diamant polycristallin qui lui-même avait pu valider ses résultats par rapport à ceux reportés par Tajima et al. pour du silicium dopé au bore et au phosphore [Tajima78].

* le couplage spin-orbite correspond à un transfert de moment cinétique entre deux corps ; c'est-à-dire que l'un perd du moment, l'autre en gagne. Lorsque deux corps sont en interaction, le moment cinétique total est une constante du mouvement ; il peut donc y avoir transfert de moment cinétique entre ces deux corps : le couplage spin-orbite. Tout se passe comme si le noyau créait un champ magnétique au niveau de l'électron et que ce champ interagissait avec le spin de l'électron, différemment selon que ce dernier est orienté dans le sens du champ ou opposé au champ.

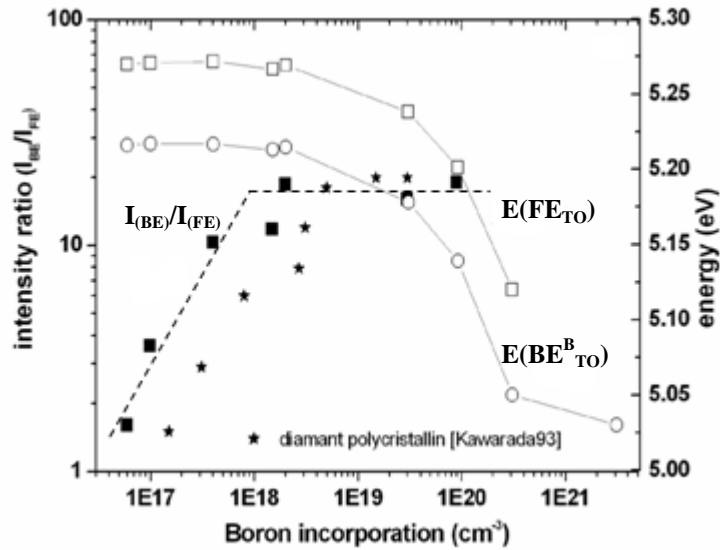


Figure IV- 14 Dépendance du rapport d'intensités $I(\text{BE}_{\text{TO}})/I(\text{FE}_{\text{TO}})$ en fonction de la concentration en bore incorporé mesurée par SIMS pour la série de couches de diamant CVD dopées bore {111} (carrés noirs) et les couches de diamant polycristallin (étoiles) Décalage en énergies de FE_{TO} et $\text{BE}_{\text{TO}}^{\text{B}}$ en fonction de la concentration de bore incorporé mesurée par SIMS pour la série de couches de diamant CVD dopées bore {111} (points et carrés blancs)

Les énergies de $\text{BE}_{\text{TO}}^{\text{B}}$ et FE_{TO} se stabilisent pour la concentration autour de quelques 10^{20} at/cm^3 , valeur proche de la concentration limite de la transition métal isolant [Sternschulte96] [Bustarret01] [Bustarret03] déduite du modèle Mott défini par :

$$n_c^{1/3} a_H = 0,26$$

avec n_c , la concentration critique qui engendre la transition métal isolant

$$\text{et } a_H = \varepsilon a_0 / m^*$$

a_H , le rayon de Bohr

ε , la permittivité relative, 5,7 dans le cas du diamant

m^* , la masse effective définie pour la bande de valence, 0,74 dans ce cas.

Selon ce modèle, à partir de la concentration limite de la transition métal-isolant, la distance moyenne entre atomes de bore est comparable au rayon de Bohr a_H , telle qu'une conduction « métallique » est alors induite.

Par d'autres calculs plus complexes et des mesures de transport à basse température sur du diamant {100}, Kačmarčík et al. ont précisé la valeur de concentration limite autour de $5 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$ [Kačmarčík05].

En outre, il nous est désormais possible d'extrapoler les valeurs de concentration des couches {111} faiblement dopées qui étaient inférieures à la détection limite du SIMS, autour de 2×10^{16} . En particulier, pour l'échantillon dopé à $[B]/[C] = 0.1$ ppm, la concentration en bore vaudrait alors $\sim 8 \times 10^{15}$ at/cm³.

La maîtrise du dopage au bore des couches de diamant {111} a ici été mise en évidence. Nous avons vu que les mesures SIMS sont destructives pour les échantillons et donc totalement proscrites pour la réalisation de dispositifs électroniques par empilement de couches. En revanche, la cathodoluminescence, non destructive, également caractéristique du dopage et de la qualité de la couche par la présence des excitons liés aux atomes accepteurs bore et des excitons libres, nous a permis d'établir une relation entre la concentration de bore incorporé et le rapport d'intensité de l'exciton lié au bore sur l'exciton libre :

$$I(\text{BE}_B^{\text{TO}}) / I(\text{FE}^{\text{TO}}).$$

En dessous de la concentration de 10^{18} at/cm³ :

$$N_B \text{ (at/cm}^3\text{)} \cong 6 \times 10^{16} I(\text{BE}_B^{\text{TO}}) / I(\text{FE}^{\text{TO}})$$

N_B correspond ici à la concentration en bore incorporé estimé.

Ces résultats sont confirmés par ceux existants sur le diamant polycristallin et monocristallin orienté {100} desquels nous nous sommes inspirés. Nous allons à présent discuter du nombre de porteurs et de la qualité des couches par mesure d'effet Hall.

d- Mesures de transport par effet Hall

Nous avons largement discuté du principe de la mesure au chapitre II ainsi que des résultats sur les couches dopées de type n au chapitre III. Dans le cas des couches {111} dopées au bore, des mesures de transport, en configuration Van der Pauw, ont été effectuées sur deux couches particulières : l'une faiblement dopée à $\sim 1,5 \times 10^{18}$ at/cm³, l'autre fortement dopée à 6×10^{20} at/cm³. Les contacts métalliques nécessaires à la mesure ont été déposés par évaporation à la surface de la couche de type p. Ils sont constitués de titane et d'or créant normalement un contact à caractère ohmique [Alexander03]. Les courbes de densité de porteurs et de mobilité de Hall correspondantes sont données sur les figures IV-15 a) et b).

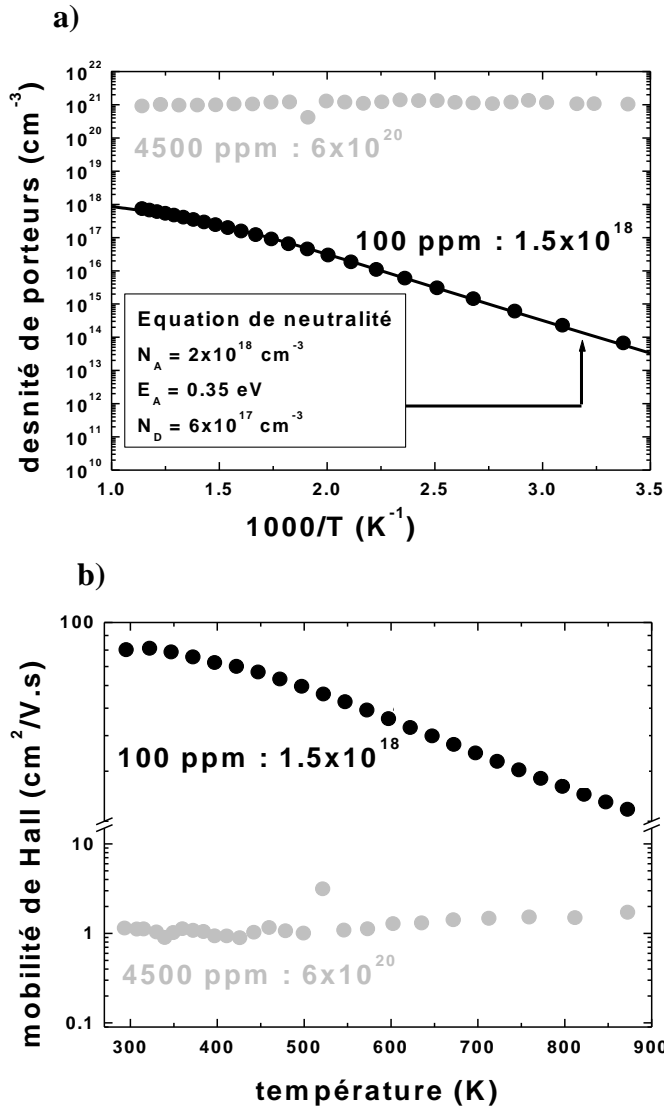


Figure IV- 15 a) Dépendance en température de la densité de porteurs

b) Dépendance en température de la mobilité de Hall de deux couches de diamant CVD {111} dopées bore à 1.5×10^{18} at/cm³ et 6×10^{20} at/cm³

Tout d’abord, l’équation de neutralité (voir chapitre III) appliquée à la courbe expérimentale de densité de porteurs de l’échantillon le moins dopé (en noir sur la figure a) confirme :

- la valeur de concentration en atomes accepteurs $N_A = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; le SIMS révélait une concentration de $1,5 \times 10^{18}$.

Cet écart minime entre les deux mesures spécifie une efficace activation électrique des atomes de bore incorporés.

- la valeur de l’énergie d’activation du bore égale à 0,35 eV, proche de celle rapportée par Lagrange et al. [Lagrange98]

- la compensation de quelques 10^{17} égale à N_D .

Pour l'échantillon fortement dopé bore, la mesure électrique révèle une forte concentration constante à $\sim 10^{21}$ at/cm³ quelque soit la température, valeur également proche de celle donnée par le SIMS.

Concernant les mesures de mobilité, l'échantillon le moins dopé révèle la dépendance en température en $T^{-3/2}$ du mécanisme de diffusion par les phonons acoustiques. Pour une température inférieure à 300 K, la dépendance en température de la mobilité devrait être en $T^{3/2}$ caractéristique du mécanisme de diffusion par les impuretés ionisées (non représentée ici). A plus haute température, le mécanisme de diffusion prépondérant est celui relatif à la fois aux phonons acoustiques et optiques en $T^{-2.2}$.

La valeur de mobilité de Hall à 300K de $80\text{cm}^2/\text{V.s.}$ à $N_A = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ est bien inférieure aux meilleures valeurs que l'on trouve dans la littérature pour le diamant {100} telle que celle dernièrement rapportée par Teraji et al. jusqu'à $2200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ à 235 K pour $N_A = 1,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [Teraji05]. Toutefois les travaux présentés ici sur la croissance de diamant dopé de type p au bore selon l'orientation {111} n'étaient qu'à leur début ; les nouvelles couches réalisées avec purificateur d'hydrogène, introduit au chapitre II, révéleront très certainement de meilleurs résultats qui sortent malheureusement du cadre de cette thèse. Afin de qualifier davantage cette série d'échantillons dopées bore, des mesures Raman ont été effectuées grâce au Dr. Michel Mermoux du LEPMI dont l'appareillage a été décrit au chapitre II.

e- Mesures Raman

e-1 Spectres

Les résultats de ces mesures sont relatifs à la caractérisation des couches de diamant {111} dopés bore pour la gamme de dopage de $\sim 10^{17}$ à 3×10^{21} at/cm³ ; ils ont d'ailleurs fait l'objet d'une publication en 2006 [Mermoux06].

Une première série de mesures Raman est montrée sur les figures IV-16 a), b), c) et d) illustrant quatre exemples de mesures sur les couches {111} dopées bore respectivement à 4×10^{17} , 9×10^{19} , $1,4 \times 10^{21}$ et 3×10^{21} at/cm³.

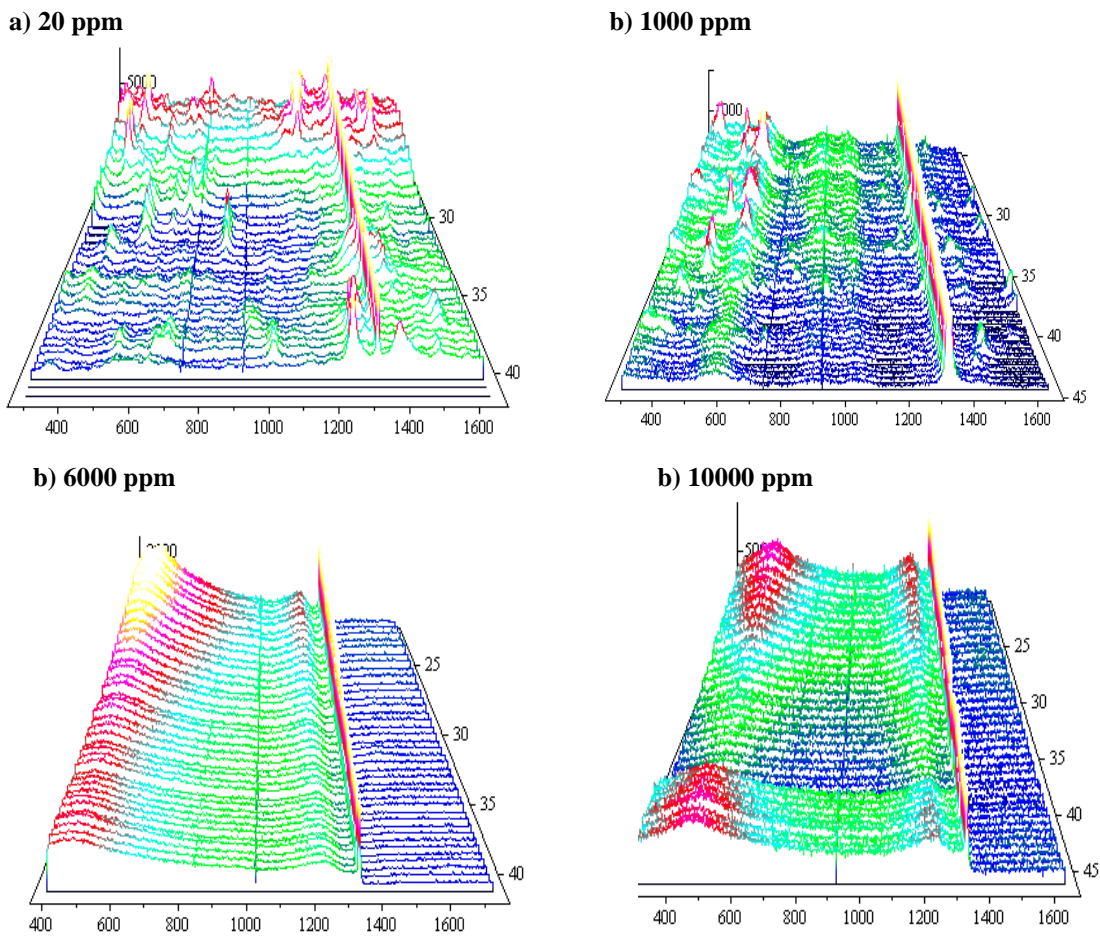


Figure IV- 16 Spectres Raman (portion de 40 μ m, un point tous les μ m) de quatre échantillons dopés bore à : a) 4×10^{17} , b) 9×10^{19} , c) 1.4×10^{21} et d) 3×10^{21} at/cm³

Ces mesures sont réalisées sur une portion de 40 μ m pour chaque échantillon avec un point de mesure tous les micromètres grâce à la table à commande numérique pour des déplacements en XY pilotable ; l'ouverture du diaphragme confocal est réglé à 50 μ m afin d'obtenir le plus possible les informations en provenance de la couche.

On observe tout d'abord sur les quatre spectres le pic Raman du premier ordre à 1332,44 cm^{-1} caractéristique du diamant.

Sur les deux premiers spectres a) et b), on peut voir la présence de nombreux pics en position aléatoire sur toute la largeur du spectre de 500 à 2000 cm^{-1} , pics pour la première fois détectés en 2005 par Mermoux et al. sur des couches de diamant CVD {111} non dopé et dopé phosphore [Mermoux05]. Des pics similaires ont le plus souvent été relevés aux joints de grains de diamant polycristallin [Schreck02]. Il a en particulier été évoqué que ces pics « non diamant » disparaissaient avec l'augmentation du temps d'exposition ou de la puissance

du laser ou lorsque le laser est défocalisé de la surface vers l'intérieur de la couche. Leur position est totalement incertaine et n'est jamais la même pour deux mesures consécutives. Ils ne sont observés que pour des excitations de longueurs d'onde 487,9, 514,5 et 647,1 nm et n'existent pas avec une excitation dans l'UV à 363,7 nm. Il est exclu que leur origine soit dû à la présence de phase graphitique de type sp^2 , du fait de leur largeur trop faible. Ils pourraient provenir d'entités isolées en configuration instable c'est-à-dire non liées au réseau, peut être en relation avec l'hydrogène. Pour le vérifier, il serait intéressant de pouvoir effectuer un recuit d'échantillon présentant ces pics à caractère instable. De plus, ils n'apparaissent que dans le cas des échantillons faiblement dopés, ils sont absents des spectres Raman c) et d) pour les échantillons plus fortement dopés. L'origine de ces pics reste encore à démontrer.

Nous pouvons encore souligner sur les figures IV-16, l'écart évident entre l'allure des spectres a) et b) pour les échantillons faiblement dopés et celle sur c) et d) correspondants aux échantillons plus fortement dopés. Afin de déterminer la concentration limite pour laquelle le changement s'opère nous avons résumé tous les spectres Raman mesurés pour la série de couches dopées de 10^{17} à 3×10^{21} at/cm³ sur la figure IV-17. Un spectre correspond à une moyenne de tous les spectres pris sur un segment de 40 μ m sur chacun des échantillons ; ceci permet d'obtenir un très bon rapport signal sur bruit permettant ainsi d'extraire même les plus petits signaux.

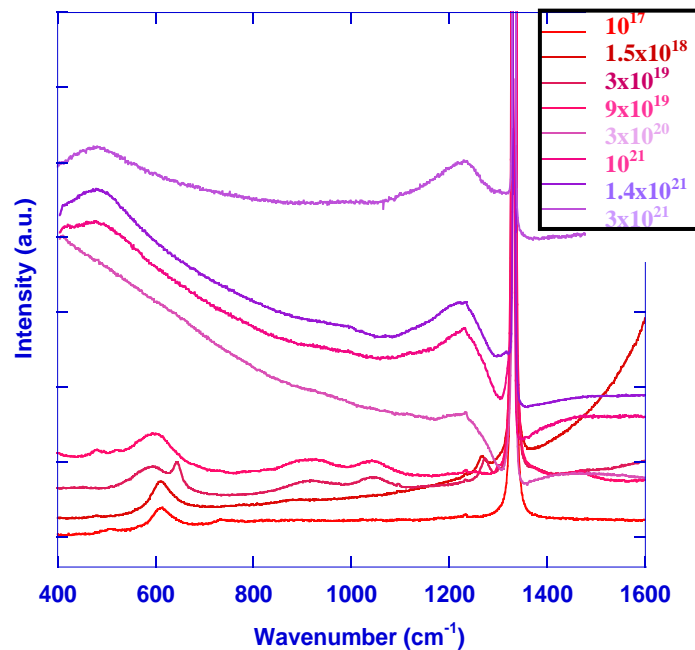


Figure IV- 17 Spectres Raman moyennés pour 8 échantillons des plus faibles aux plus fortes concentrations

Les quatre spectres situés dans la partie basse de la figure correspondent aux échantillons les plus faiblement dopés, de 10^{17} à 9×10^{19} at/cm³. Ceux dans la partie haute correspondent aux échantillons les plus fortement dopés, de 3×10^{20} à 3×10^{21} at/cm³.

Nous pouvons reconnaître le changement d'allure évidente entre les quatre spectres des échantillons faiblement dopés et les quatre autres plus fortement dopés. La limite de ce changement se situe pour la concentration autour de 3×10^{20} , valeur caractéristique de la transition métal isolant dont nous avons déjà parlé.

L'identification de chaque pic sur la figure révèle la présence de pics à 610, 925 et 1045 cm⁻¹ sur les quatre spectres du bas. Ceux-ci sont tout à fait caractéristiques de diamant dopé bore. Ils ont auparavant été identifiés en 2002 par Mermoux et al. [Mermoux02] sur du diamant polycristallin et du diamant *HPHT* dopé bore pour des concentrations équivalentes.

D'autres pics à 1375 et 1470 cm⁻¹ sont également caractéristiques de diamant dopé bore mais ils n'apparaissent pas sur nos échantillons du fait de la trop faible épaisseur des couches.

Les spectres ici mesurés pour les échantillons fortement dopés bore à partir de 3×10^{20} at/cm³ correspondent exactement à ceux qui ont pour la première fois exposés par Gheeraert et al. en 1993 sur du diamant *CVD* [Gheeraert93]. En particulier, Gheeraert et al. ont suggéré que les pics à 500 et 1230 cm⁻¹ apparaissant dès lors que la concentration en bore atteint la valeur critique de 3×10^{20} , pouvaient être dus à un changement des règles de sélection induit par le fort dopage en bore.

En 2002, Bernard et al. [Bernard04] [Goss03] ont proposé une explication quant à l'origine de la bande à 500 cm⁻¹. Pour cela, ils évoquent les modes de vibrations locales de paires de bore dont la concentration est très faible par rapport à celle en bore et prédisent alors un modèle de la paire de bore dans le réseau diamant possédant des modes de vibration dans la gamme de fréquence correspondant à 500 cm⁻¹.

Pour une meilleure définition du pied du pic Raman et donc du changement d'allure entre spectre, la figure IV-18 présente deux spectres Raman d'échantillons du *LEPMI* dopés bore à quelques 10^{18} at/cm³ (spectre gris) et quelques 10^{20} at/cm³ (spectre noir). La focalisation du laser sur la surface de ces deux échantillons est optimale et le diaphragme ouvert au minimum.

Mermoux et al. ont montré qu'un décalage du signal Raman de centre de zone vers les basses énergies était révélateur de contraintes en tension créant des fissures dans les couches de diamant *CVD* dopées de type n réalisées au *LEPES* [Mermoux05]. La minutieuse préparation

de la mesure a permis de vérifier la position exacte du pic Raman permettant ici de supposer une bonne qualité cristalline de ces couches dopées bore à N_A inférieure à $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

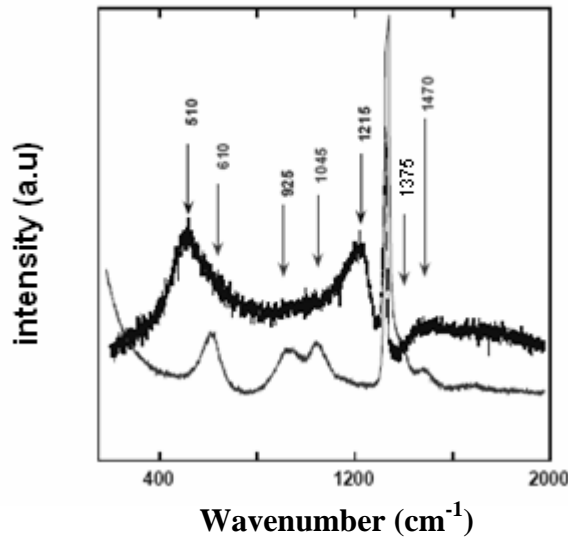


Figure IV- 18 Spectres Raman de deux couches de diamant :
 une faiblement dopée ($<10^{20} \text{ cm}^{-3}$) : courbe grise,
 l'autre fortement dopée ($>10^{20} \text{ cm}^{-3}$) : courbe noire

Pour terminer sur la description de ces spectres Raman, nous noterons l'asymétrie du côté des basses fréquences et le minimum au pied de la raie Raman du premier ordre du côté des hautes fréquences. L'origine de ces deux phénomènes est attribuée à l'interférence entre deux transitions alternatives : l'une sur un niveau discret, le phonon optique, l'autre sur un continuum, les trous libres. Cette interférence fut découverte par Fano en 1961 qui lui a donné son nom [Fano61].

Cette première étude sur le dopage au bore du diamant CVD orienté {111} a permis d'élargir les connaissances sur l'incorporation du bore selon cette direction cristalline jusqu'ici peu explorée. Depuis ces premières expériences amorcées en 2003 lors de la thèse d'Antonella Tajani au LEPES, la qualité cristalline des couches dopées bore {111} ne cesse aujourd'hui de croître. En outre, de nombreuses optimisations des conditions de croissance du diamant dopé bore sont en cours au LEPES et devraient prochainement apporter des meilleurs résultats quant aux qualités électroniques de ces couches. Pourtant, ces améliorations sont tributaires des défauts du substrat. Nous avons voulu mettre en évidence par imagerie Raman le défaut particulier dû au polissage du substrat se répercutant aussi dans les couches de diamant

dopées bore (ces défauts ont largement été développés dans le chapitre III consacré au dopage phosphore).

e-2 Imagerie Raman

Ces mesures en mode d'imagerie Raman ont permis de mettre en évidence des différences de fréquence, intensité et largeur à mi hauteur de la raie Raman du premier ordre principalement sur un défaut de polissage du substrat. Une image optique « Nomarski » de la surface d'un échantillon dopé bore à 10^{17} cm^{-3} est donnée sur la figure IV-19.

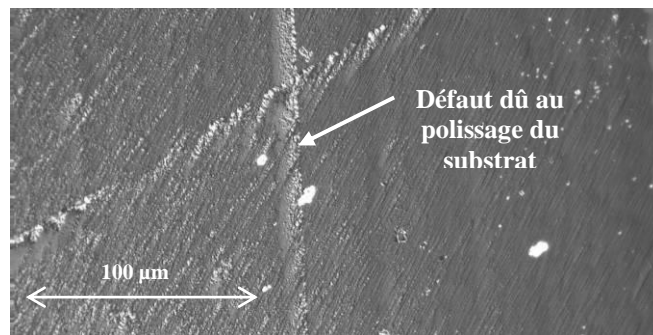


Figure IV- 19 Image optique "Nomarski" de la surface d'un film de diamant {111} dopé bore à 10^{17} at/cm^3

Sur cette image, on distingue nettement des défauts de surface de la couche homoépitaxiée. Un défaut est en particulier repéré : la ligne verticale dont la morphologie s'accorde avec les défauts dus au polissage mécanique du substrat.

Pour réaliser les images spectrales 2D formée avec un point tous les $0.5 \mu\text{m}$, chaque spectre est ajusté par une Lorentzienne. Les paramètres de cette ligne sont ainsi reportés en fonction des coordonnées spatiales. Les images Raman de fréquence et largeur à mi hauteur de la figure IV-20 ont été extraites par cette méthode. La précision de la valeur de fréquence dépend de la stabilité du spectromètre pendant toute la durée de la mesure ainsi que du rapport signal sur bruit ce qui rend le choix du temps d'acquisition le plus adéquate particulièrement délicat. Un certain nombre de mesures préalables ont permis d'estimer une précision très fine de $\sim 0.03 \text{ cm}^{-1}$ sur les nombres d'onde.

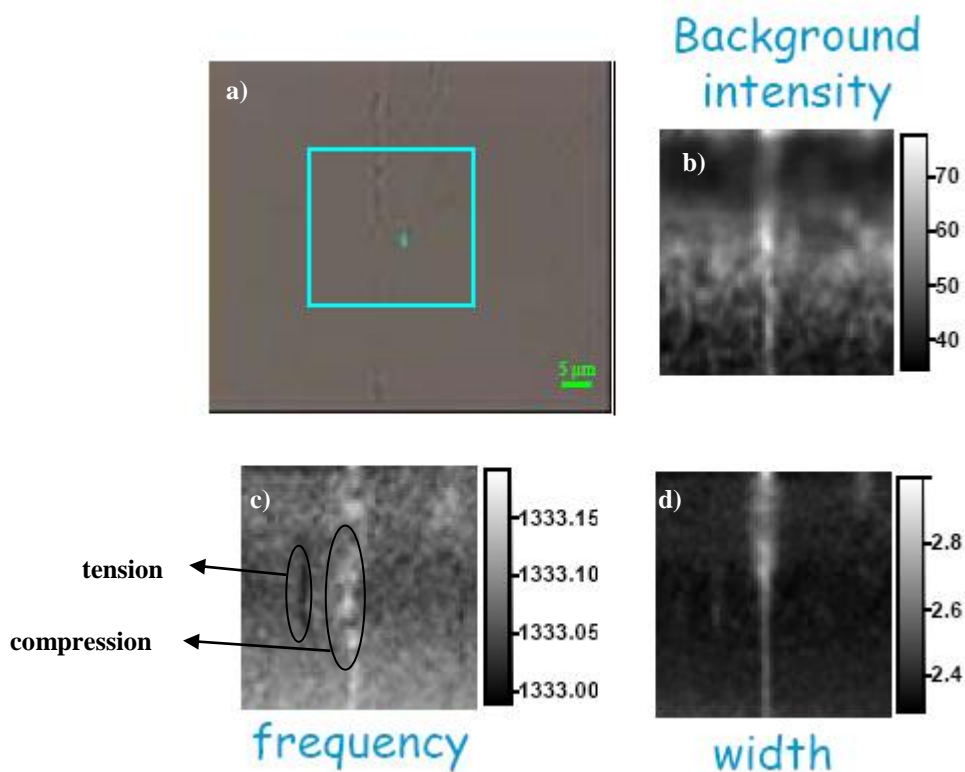


Figure IV- 20 Analyses Raman à 514.5 nm en mode imagerie sur un échantillon de diamant {111} dopé bore à 10^{17} at/cm³ : a) photo avec laser focalisé à la surface et repérage de la portion mesurée (carré bleu) Pour le signal Raman du premier ordre : b) variation du bruit de fond c) variation de fréquence d) variation de la largeur à mi-hauteur

On distingue clairement sur chacune des images Raman l'endroit où se situe le défaut de polissage. Localement sur ce défaut, le bruit de fond est plus intense (b), la position du signal Raman est décalée vers les hautes fréquences pour une contrainte en compression (ligne blanche sur c) et la largeur à mi hauteur est plus importante (d). On aperçoit également sur la figure c) une ligne noire (décalage vers les basses fréquences) révélatrice d'une contrainte locale en tension. Encore une fois, la qualité de la couche est fortement altérée par ce type de défauts sur lesquels la couche est localement en tension. Notamment, l'augmentation du bruit de fond, significatif d'une plus forte luminescence augmente la probable intervention d'états électroniques engendrés par la présence de défauts tels que des contraintes locales. Le décalage de la position de la raie Raman est caractéristique d'un changement dans les vibrations locales du réseau probablement résultant de la présence de défauts. Enfin, l'augmentation de la largeur à mi-hauteur témoigne de la réduction de la durée de vie des phonons révélatrice des mêmes variations locales de réseau.

En dehors de ce défaut, les propriétés de la couche sont homogènes et présentent de bonnes caractéristiques telles qu'une largeur à mi-hauteur du pic Raman inférieure à $2,4 \text{ cm}^{-1}$. Il nous est encore une fois difficile de déterminer exactement la nature des défauts engendrés par le polissage ; il est pourtant évident que cette étape de polissage du substrat est très critique quant à la qualité de la couche homoépitaxiée à la surface.

La dernière partie de ce chapitre concentre les résultats préliminaires sur la croissance de couches de diamant {111} dopées bore réalisées à la fin du séjour au *NIMS* au moment de la mise en œuvre d'un nouveau réacteur de croissance. Aucune optimisation de la qualité de ces couches n'a pu alors être faite, nous ne pourrions ici que faire l'état de l'avancement de la croissance dopée bore au *NIMS* selon {111} à la moitié de l'année 2005.

3. Quelques résultats relatifs au dopage bore au *NIMS*

Les premières croissances de diamant {111} dopé bore au *NIMS* ont été réalisées dans le réacteur de type « Ulvac » généralement réservé aux forts dopages. Aucun de ces résultats ne sera présenté car ils ont été altérés par des remontées d'huile qui ont accidentellement pollué l'intérieur de chambre de dépôt de façon irréversible le temps de mon séjour. Les seuls résultats qui seront introduits décrivent les premiers films de diamant dopés bore réalisés dans le nouveau réacteur de croissance à parois métalliques.

Nous allons donc présenter les résultats obtenus pour deux films de diamant {111} dopés bore simultanément homoépitaxiés pendant 4 heures à 0,05% de méthane et rapport [B]/[C] en phase gazeuse de 5 ppm. Après avoir vu l'efficacité du prétraitement du substrat par une gravure *RIE* pour les couches dopées phosphore au *NIMS*, nous avons tenté l'expérience pour ces premières couches dopées bore. L'une a donc été homoépitaxiée sur un substrat Ib {111} non traité, l'autre sur un substrat prétraité *RIE* à l'oxygène sur 700 nm.

a- Observations optiques

La figure IV-21 présente les images optiques « Nomarski » des deux couches dopées bore faiblement dopée à $[B]/[C]_{\text{phase gazeuse}} = 5 \text{ ppm}$.

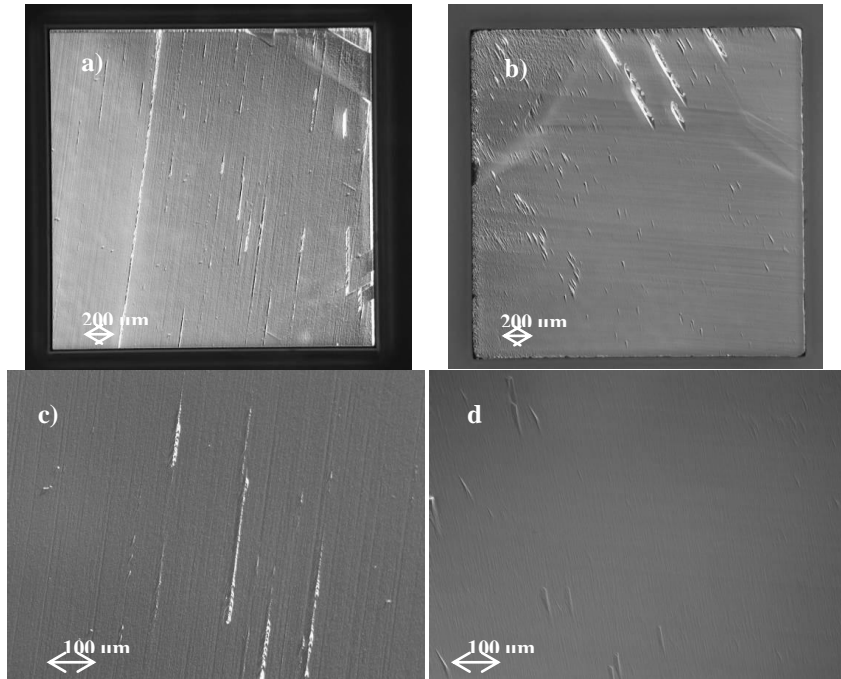


Figure IV- 21 Images optiques "Nomarski" de la surface de deux échantillons de diamant {111} dopés bore à [B]/[C]=5ppm simultanément homoépitaxiés sur substrats : a) et c) non traité b) et d) prétraité *RIE* à l'oxygène

Sur la figure a) de la surface totale de l'échantillon dont le substrat est non traité, on retrouve quelques lignes de défauts de polissage répercutés après la croissance repérées par les lignes verticales légèrement inclinées. Ces défauts n'apparaissent pas sur l'image de l'image b) qui illustre la surface de l'échantillon dont le substrat est prétraité *RIE* à l'oxygène.

Nous confirmons la présence des mêmes défauts de surface sur les échantillons non traités et prétraités avant la croissance que ceux auparavant discutés au chapitre III sur les films de diamant dopés phosphore. On observe cependant une différence non négligeable entre les morphologies de surface des deux échantillons (images c) et d) à plus fort grossissement). Il semble en effet que la surface de l'échantillon prétraité soit moins rugueuse que celle de l'échantillon non traité. Je ne suis en mesure ici d'expliquer ce meilleur aspect de surface qui pourrait très bien provenir de la non uniformité de répartition du plasma que nous avons observé pendant la croissance sur les deux échantillons simultanément homoépitaxiés.

De plus, d'autres défauts sont identifiés sur l'échantillon prétraité, en haut de l'image b) et sur la figure IV-22 suivante à plus fort grossissement.

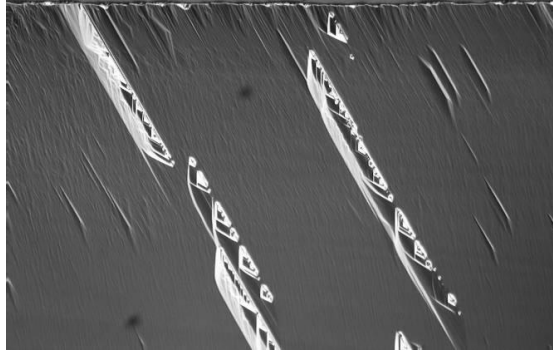


Figure IV- 22 Image optique "Nomarski" à fort grossissement de défauts de surface relatifs à la couche de diamant dopé bore homoépitaxiée sur substrat prétraité RIE à l'oxygène avant la croissance

A ce jour, aucune étude n'a été menée permettant de justifier la présence de tels défauts sur cet échantillon ; nous ne pouvons ici qu'affirmer qu'il s'agit de défauts créés lors de la croissance de la couche (fautes d'empilement ? dislocations ? fissure locale ?). Afin d'analyser qualitativement ces deux couches, nous avons de nouveau procédé à des mesures par cathodoluminescence.

b- Spectres de Cathodoluminescence

La figure IV-23 montre les spectres de cathodoluminescence à 80K dans la zone excitonique des deux échantillons dopés bore sur substrats non traité et prétraité *RIE* à l'oxygène. L'énergie d'accélération des électrons incidents de 20 keV ne permet pas de discriminer la couche du substrat mais la présence des excitons liés au bore nous confirment la provenance de signaux de la couche.

Nous retrouvons en effet exactement les mêmes pics caractéristiques de diamant *CVD* dopé bore (FE_{TO} , BE^B_{TO} ...). La différence du rapport d'intensité de $I(BE^B_{TO}) / I(FE_{TO})$ entre les deux spectres ($\sim 1,5$ pour l'échantillon non traité, $\sim 2,3$ pour l'échantillon prétraité *RIE* à l'oxygène) peut s'expliquer par une émission plus forte de l'exciton libre du substrat non traité ; ce qui limiterait alors le rapport avec l'intensité de l'exciton lié. Du fait de l'énergie d'accélération des électrons trop importante, il est ici difficile de rapprocher les rapports d'intensité $I(BE^B_{TO}) / I(FE_{TO})$ avec une quelconque valeur de concentration de bore incorporé. Ce rapprochement est d'autant plus délicat que les conditions de dépôts ne sont pas exactement les mêmes que celles employées pour les croissances au *LEPES*.

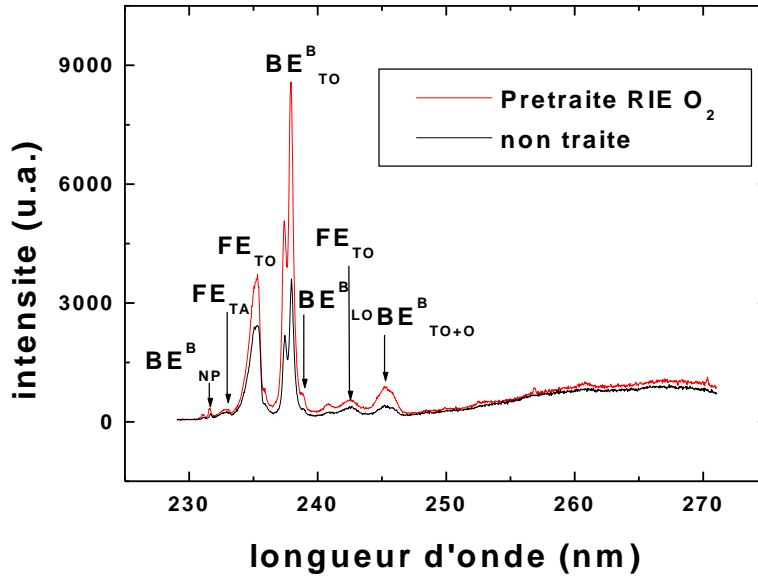


Figure IV- 23 Spectres de cathodoluminescence dans la zone des excitons de deux couches de diamant {111} dopés bore à [B]/[C]=5ppm simultanément homoépitaxiées sur substrats non traité (en noir) et prétraité RIE à l'oxygène (en rouge)

De nouveau, ces couches ont été les premières réalisées dans un nouveau réacteur dont les conditions de croissance ne sont pas idéales. De plus la répartition du plasma était non uniforme sur les deux échantillons pendant la croissance comme discuté au chapitre II. Bien que la réalisation de couches de diamant CVD {111} dopé bore ne soit pas encore optimale, la qualité de ces couches a été suffisante pour autoriser la réalisation de la jonction p/n en diamant orientées {111}; laissant encore une fois présager de l'avenir prometteur du diamant semi-conducteur pour des applications électroniques.

4. Conclusion

Les travaux menés au LEPES sur les couches de diamant orienté {111} dopé de type p au bore ont permis d'élargir nos connaissances sur l'efficacité du dopage pour cette orientation cristalline. Grâce à l'étude comparative des mesures SIMS et de cathodoluminescence sur la série d'échantillons à concentration variable dans une large gamme de dopage de 10^{15} à 10^{21} at/cm³, nous avons pu corrélérer l'incorporation de bore effective dans la couche avec le rapport d'intensité des excitons. Il est ainsi désormais possible d'estimer l'incorporation de bore dans les couches CVD {111} par simples mesures de cathodoluminescence, non destructives pour l'échantillon.

En outre, nous avons vérifié la concentration limite de la transition métal-isolant autour de 10^{20} at/cm³ en dessous de laquelle nous observons par cathodoluminescence la stabilisation des positions énergétiques de l'exciton libre et lié au bore et un changement d'allure des spectres Raman.

D'autres mesures Raman en mode d'imagerie nous ont également permis de mettre en évidence la présence des défauts de polissage du substrat qui se sont répercutés dans les couches de diamant *CVD*, défauts qu'il serait sans doute possible de supprimer par un prétraitement du substrat.

Les quelques résultats de mesures par cathodoluminescence sur le diamant *CVD* dopé de type p réalisées au *NIMS* ont permis de prouver l'incorporation de bore.

La comparaison entre deux couches simultanément homoépitaxiées sur substrat non traité et prétraité *RIE* nous a permis de choisir celle présentant la meilleure morphologie de surface; paramètre important quant à la reprise d'épitaxie nécessaire à l'élaboration de la jonction p/n qui sera discutée au chapitre suivant.

Références Chapitre IV

- [Albin90] S. Albin, L. Watkins, *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 1454
- [Alexander03] M.S. Alexander, M. N. Latto, P. W. May, D. J. Riley, G. P. Moreno, *Diam. Rel. Mat.* **12** (2003) 1460
- [Baron05] C. Baron, “Dopage au bore et défauts associés dans des couches homoépitaxiées de diamante” (2005), *thèse de l’Université Joseph Fourier*
- [Bernard04] M. Bernard, C. Baron, A. Deneuve, *Diam. Rel. Mat.* **13** (2004) 896
- [Brophy56] J. J. Brophy, *Physica* **22** (1956) 156
- [Bustarret01] E. Bustarret, F. Pruvost, M. Bernard, C. Cytermann, C. Uzan-Saguy, *phys. stat. sol. a* **186** (2001) 303
- [Bustarret03] E. Bustarret, E. Gheeraert, K. Watanabe, *phys. stat. sol. a* **199** (2003) 9
- [Bustarret04] E. Bustarret, J. Kacmarcik, C. Marcenat, E. Gheeraert, C. Cytermann, J. Marcus, T. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 237005
- [Chrenko73] R. M. Chrenko, *Phys. Rev. B* **7** (1973) 4561
- [Collins65] A. T. Collins, P. J. Dean, E. C. Lightowers, W. F. Sherman, *Phys. Rev.* **140** (1965) A1272
- [Collins71] A. T. Collins, A. W. S. Williams, *J. Phys. C : solid stat. phys.* **4** (1971) 1789
- [Crowther67] P. A. Crowthers, P. J. Dean, W. F. Sherman, *Phys. Rev* **154** (1967) 772
- [Custers52] J. F. H. Custers, *Physica* **18** (1952) 489
- [Dean65] P. J. Dean, E. C. Lightowers, D. R. Whight, *Phys. Rev.* **140** (1965) A352
- [Ekimov04] E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer, N. N. Melnik, N. J. Curro, J. D. Thompson, S. M. Stishov, *Nature* **428** (2004) 542
- [Fano61] U. Fano, *Phys. Rev.* **124** (1961) 1866
- [Fujimori90] N. Fujimori, H. Nakahata, T. Imai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) 824
- [Gheeraert93] E. Gheeraert, P. Gonon, A. Deneuve, L. Abello, G. Lucazeau, *Diam. Rel. Mat.* **2** (1993) 742
- [Goss03] J. P. Goss, P. R. Briddon, R. Jones, Z. Teukam, D. Ballutaud, F. Jomard, J. Chevallier, M. Bernard, A. Deneuve, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 235209

- [Hayashi96] K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimara, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 376
- [Kačmarčík05] J. Kačmarčík, C. Marcenat, C. Cytermann, A. Ferreira Da Silva, L. Ortega, F. Gustafsson, J. Marcus, T. Klein, E. Gheeraert, E. Bustarret, *phys. stat. sol. a* **202** (2005) 2160
- [Kadri05] M. Kadri, D. Araujo, M. Wade, E. Bustarret, *Diam. Rel. Mat.* **14** (2005) 566
- [KASU04] M. Kasu, M. Kubovic, A. Aleksov, N. Teofilov, Y. Taniyasu, R. Sauer, E. Kohn, T. Makimoto, N. Kobayashi, *Diam. Rel. Mat.* **13** (2004) 224
- [Kawarada90] H. Kawarada, Y. Yokota, Y. Mori, K. Nishimura, A. Hiraki, *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 983
- [Kawarada93] H. Kawarada, H. Matsuyama, Y. Yokota, T. Sogi, A. Yamaguchi, A. Hiraki, *Phys. Rev. B* **47** (1993), 3633
- [Kawarada94] H. Kawarada, T. Tsutsumi, H. Hirayama, A. Hamaguchi, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 451
- [Lagrange98] J.-P. Lagrange, A. Deneuve, E. Gheeraert, *Diam. Rel. Mat.* **7** (1998) 1390
- [Landstrass89] M. I. landstrass, K. V. Ravi, *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 975
- [Lightowlers62] E. C. Lightowlers, *Analyt. Chem.* **34** (1962) 1398
- [Maki92] T. Maki, S. Shikama, M. Komori, Y. Sakaguchi, K. Sakuta, T. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L1446
- [Mermoux02] M. Mermoux, B. Marcus, G. M. Swain, J. E. Butler, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 10816
- [Mermoux05] M. Mermoux, B. Marcus, A. Crisci, A. Tajani, E. Gheeraert and E. Bustarret, *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 43530
- [Mermoux06] M. Mermoux, F. Jomard, C. Tavares, F. Omnes, E. Bustarret, *Diam. Rel. Mat.* **15** (2006) 572
- [Nassau79] K. Nassau, J. Nassau, *J. Cryst. Growth* **46** (1979) 157
- [Okano89] K. Okano, H. Naruki, Y. Akiba, T. Kurosu, M. Iida, Y. Hirose, T. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) 1066
- [Ruan93] J. A. Ruan, W. Choyke, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **72** (1993) 139
- [Sakaguchi97] I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, K. P. Loh, H. Haneda, S. Hishita, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 629

- [Sakaguchi98] I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, K. P. Loh, H. Haneda, S. Hishita, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 2675
- [Schreck02] M. Schreck, C. Grunick, C. Haug, R. Brenn, B. Stritzker, *Diam. Rel. Mat.* **14** (2005) 487
- [Shiomi91] H. Shiomi, Y. Nishibayashi, N. Fujimori, *Jpn. J. Appl. Phys* **30** (1991) 1363
- [Spitsyn81] B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, B. V. Derjaguin, *J. Cryst. Growth* **52** (1981) 219
- [Sternschulte96] H. Schternschulte, T. Albrecht, K. Thonke, R. Sauer, *23rd-International-Conference-on-the-Physics-of-Semiconductors* **1** (1996) 169
- [Sugino94] T. Sugino, Y. Sakamoto; A. Furaya, J. Shirafuji, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **339** (1994) 45
- [Tajima78] M. Tajima, *Appl. Phys. Lett.* **32** (1978) 719
- [Tavares06] C. Tavares, F. Omnes, J. Pernot, E. Bustarret, *Diam. Rel. Mat.* **15** (2006) 582
- [Teraji05] T. Teraji, M. Hamada, H. Wada, M. Yamamoto, K. Arima, T. Ito, *Diam. Rel. Mat.* **14** (2005) 255
- [Teraji04] T. Teraji, K. Arima, H. Wada, T. Ito, *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 5906
- [Ushizawa98] K. Ushizawa, K. Watanbe, T. Ando, I. Sakagushi, M. Nishitani-Gamo, Y. Sato, H. Kanda, *Diam. Rel. Mat.* **7** (1998) 1719
- [Wade05] M. Wade, “Fabrication et étude des propriétés de diodes Schottky sur diamant homoépitaxié p⁻/p⁺ » (2005), *Thèse de l’Université Joseph Fourier*
- [Wedepohl68] P. T. Wedepohl, *J. Phys. C.* **1** (1968) 1773
- [Yu96] P. Y. Yu, M. Cardona, “Fundamentals of Semiconductors”, Ed. Springer

Liste des figures chapitre IV

Figure IV- 1 Image optique de la morphologie de surface de diamant monocristallin orienté {100} 133

Figure IV- 2 Image MEB de diamant polycristallin fortement dopé bore. Distinction des faces (111) en contraste foncé et (100) en contraste clair d'après Gheeraert et al. [Gheeraert93].. 134

Figure IV- 3 Images d'échantillons de diamant {111} dopés bore à concentration croissante 135

Figure IV- 4 Images optiques "Nomarski" de la surface de deux échantillons de diamant CVD dopés bore à rapport [B]/[C] en phase gazeuse égal à : a) 100 ppm b) 4500 ppm..... 135

Figure IV- 5 Images optiques "Nomarski" à plus fort grossissement de la surface de deux échantillons de diamant CVD dopés bore à rapport [B]/[C] en phase gazeuse égal à : a) 100 ppm b) 4500 ppm 136

Figure IV- 6 Résultats « bruts » de mesure SIMS sur un échantillon de diamant CVD {111} dopé bore à [B]/[C] = 4500 ppm 137

Figure IV- 7 Profil SIMS calibré donnant la concentration de bore incorporé dans une couche de diamant dopée bore à [B]/[C] = 4500 ppm d'épaisseur ~1,7µm..... 138

Figure IV- 8 Profil SIMS calibré donnant la concentration de bore incorporé dans une couche de diamant dopée bore à [B]/[C] = 100 ppm d'épaisseur ~1,7µm..... 138

Figure IV- 9 Résultats de mesures SIMS pour une série d'échantillons dopés de type p au bore à rapport [B]/[C] en phase gazeuse variant de 4 ppm à 6000 ppm. 139

Figure IV- 10 a) Vitesse de dépôt en µm/heure en fonction du rapport [B]/[C] en phase b) Concentration en atomes de bore incorporé (at/cm³) en fonction du rapport [B]/[C] en phase gazeuse pour la série d'échantillons de diamant CVD orientés {111} 140

Figure IV- 11 Spectres de cathodoluminescence à 5 K dans la zone des excitons pour une série de couches de diamant {111} dopées bore rapport [B]/[C] en phase gazeuse variant de 0,1 ppm à 3000 ppm..... 142

Figure IV- 12 Comparaison de spectres de cathodoluminescence de deux couches de diamant CVD dopées bore pour deux températures : 5K (en pointillés) et 80K (en traits pleins), énergie d'électrons incidents telle que seules les signaux de la couche soient émis, sans signal H3 . 144

Figure IV- 13 Spectre de cathodoluminescence à 5K et 30 keV d'un exciton libre FE_{TO}..... 144

Figure IV- 14 Dépendance du rapport d'intensités I(BE_{TO})/I(FE_{TO}) en fonction de la concentration en bore incorporé mesurée par SIMS pour la série de couches de diamant CVD

dopées bore {111} (carrés noirs) et les couches de diamant polycristallin (étoiles) Décalage en énergies de FE_{TO} et BE_{TO}^B en fonction de la concentration de bore incorporé mesurée par SIMS pour la série de couches de diamant CVD dopées bore {111} (points et carrés blancs) 146

Figure IV- 15 a) Dépendance en température de la densité de porteurs b) Dépendance en température de la mobilité de Hall de deux couches de diamant CVD {111} dopées bore à 1.5×10^{18} at/cm³ et 6×10^{20} at/cm³ 148

Figure IV- 16 Spectres Raman de quatre échantillons dopés bore à : a) 4×10^{17} , b) 9×10^{19} , c) 1.4×10^{21} et d) 3×10^{21} at/cm³ 150

Figure IV- 17 Spectres Raman moyennés pour 8 échantillons des plus faibles aux plus fortes concentrations..... 151

Figure IV- 18 Spectres Raman de deux couches de diamant, une faiblement dopée ($< 10^{20}$ cm⁻³) : courbe grise, l'autre fortement dopée ($> 10^{20}$ cm⁻³) : courbe noire 153

Figure IV- 19 Image optique "Nomarski" de la surface d'un film de diamant {111} dopé bore à 10^{17} at/cm³ 154

Figure IV- 20 Analyses Raman à 514.5 nm en mode imagerie sur un échantillon de diamant {111} dopé bore à 10^{17} at/cm³ : a) photo avec laser focalisé à la surface et repérage de la portion mesurée (carré bleu) Pour le signal Raman du premier ordre : b) variation du bruit de fond c) variation de fréquence d) variation de la largeur à mi-hauteur 155

Figure IV- 21 Images optiques "Nomarski" de la surface de deux échantillons de diamant {111} dopés bore à [B]/[C]=5ppm simultanément homoépitaxiés sur substrats : a) et c) non traité b) et d) prétraité RIE à l'oxygène 157

Figure IV- 22 Image optique "Nomarski" à fort grossissement de défauts de surface relatifs à la couche de diamant dopé bore homoépitaxiée sur substrat prétraité RIE à l'oxygène avant la croissance 158

Figure IV- 23 Spectres de cathodoluminescence dans la zone des excitons de deux couches de diamant {111} dopés bore à [B]/[C]=5ppm simultanément homoépitaxiées sur substrats non traité (en noir) et prétraité RIE à l'oxygène (en rouge) 159

Liste des tableaux chapitre IV

Tableau IV- 1 Rapport [B]/[C] en phase gazeuse, concentration en bore et épaisseurs correspondantes de chacune des couches mesurées en Raman 141

