

## CONCLUSION

The promising results obtained with our diamond p/n diodes proved the relevance of diamond for optoelectronics devices submitted to high temperature and to UV emission, one of the objectives of this work. Following with the thesis work of Antonella Tajani, who indicated the substrate as a likely defects source and n-type epilayer as the weak point of her bipolar device, our study was oriented to characterise the crystalline quality of diamond substrate used for the thin films growth and thus, to develop an experimental process in order to reduce the effect of defects on electronic properties of the devices. Moreover, a new quantitative analysis of electronic transport in {111} phosphorus-doped diamond allowed to determine which type of defect or impurity limited the n-type conductivity, a method which was used to optimise our process. It was then possible to improve the device structure, using an undoped diamond substrate with a better crystalline quality, leading to an improvement of diamond epilayers. The excellent quality of n and p-doped diamond thin films allowed us to obtain new data on corresponding electronics properties, useful information for the expanding electronic diamond community. The most important results obtained during this study are as follows.

About the monocrystalline diamond substrates, we highlighted surface and internal defects. It has been found that the first kind of defects are mainly due to defects induced by mechanical polishing of the surface of {111} diamond substrate. They were revealed by optical and *AFM* measurements which showed considerable differences between each diamond substrates (roughness varies from nm to several hundred nm). Other internal defects have been observed thanks to X-ray topography measurements using *ESRF* synchrotron. We pointed out the important density of dislocations which varies according to each substrate.

The {111} diamond n-type epilayers doped with Phosphorus grown at *LEPES* show a Phosphorus incorporation from  $\sim 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  à  $\sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  versus a [P]/[C] gas phase ratio varying from 0 to 1000 ppm. In the case of n-type growth performed at *NIMS*, we focused our attention on a preparation of the substrate surface before growth. This study allowed to demonstrate the defects propagation in the layers and then to propose a process to reduce this effect. The oxygen or hydrogen Reactive Ion Etching diamond substrate pre-treatment trial lead to a decrease of the Band A emission related to dislocations and to an increase of the

electronic mobility of diamond thin films grown on *RIE* etched (at least 500 nm) substrate. This pre-treatment of diamond substrate was thus approved. However, it's still necessary to improve the etching conditions because of the emergence of new defects probably induced by etching, especially when the hydrogen gas source was used.

The Hall effect measurements made on samples without and with pre-treatment showed the clear improvement of electronics mobility in pre-treated n-type layers. Using this process, we achieved the best value of mobility equals to  $420 \text{ cm}^2/\text{V.s.}$  for carrier concentration of  $10^{17} \text{ at/cm}^3$ . A theoretical model based on the relaxation time approximation determined different scattering mechanisms relevant to diamond which limit the electronic mobility. We defined the temperature dependence of the acoustic and intervalley phonons and of the neutral and ionized impurities scattering mechanisms which could be perfectly adapted to phosphorus-doped diamond epilayers. As fitting parameters from the model, we extracted some intrinsic diamond numerical values such as the acoustic deformation potential  $D_A$  equals to 17.7 eV and the intervalley coupling constants  $D_{if}$  and  $D_{ig}$  equal to  $4.2 \times 10^9 \text{ eV/cm}$ . Furthermore, we determined the temperature dependence of an additional scattering mechanism only existing for the untreated diamond samples. A more detailed study is necessary in order to find the origin of the scattering mechanism.

Once again to achieve the best bipolar diamond devices, the optimisation of p-type {111} diamond epilayers doped with boron was undertaken, especially at LEPES. For the first time, this study was directed on the control of the doping according to the acceptor incorporation; a metal insulator transition (MIT) was even found for high boron doped concentration. Below this transitional value, the cathodoluminescence measurements showed a low energy monotonous shift of the boron bound exciton  $BE_{TO}^B$ . This effect illustrates the fact that the nature of the electronic states and the transitions were affected when the concentration of free holes increase. Using cathodoluminescence, we checked a linear relationship (below  $10^{18} \text{ at/cm}^3$ ) between the boron incorporation and the intensity ratio of boron-bound exciton to free exciton :  $I(BE_{TO}^B) / I(FE_{TO})$ . Additional Raman measurements also showed a scattering phenomenon different above the MIT. Particularly, the 500 and 1230  $\text{cm}^{-1}$  peak appearing around MIT value, are significant of these changes induced by the high boron doping.

Cathodoluminescence measurement of some *NIMS* Boron-doped layers were discussed in order to finally introduce the ones used for the diamond p/n junctions. During

this study, the diamond substrate pre-treatment was again validated and these experimental conditions were kept to grow the NIMS p/n junction.

One junction was made at *LEPES* on a heavily boron-doped substrate, the other one, at *NIMS*, was grown on a pre-treated undoped diamond substrate. A good rectification ratio up to  $\sim 10^{10}$  at  $\pm 30\text{V}$  was obtained. However, we compared the two devices according to several characterizations and we established the poorer quality of the one grown on the boron-doped substrate. Moreover, the n-type epilayers were shown to be under tensile stress and the p-type quality was not well defined. The visible luminescence of these devices implied a sizeable presence of dislocations and nitrogen-related defects which can be now suppressed using the hydrogen purifier recently added to the *LEPES* growth reactor. Finally, the electronics devices grown at *NIMS* on the pre-treated undoped diamond substrate showed better quality and allowed us to observe the long-awaited UV luminescence. Additional well defined *EBIC* measurements provided the existence of a space charge. The diffusion lengths of electrons and holes respectively equal to  $\sim 0.22\ \mu\text{m}$  and  $\sim 0.36\ \mu\text{m}$  could be calculated.

This work may be a contribution to the development of electronic diamond. First, the quality of our diamond epilayers and bipolar devices demonstrate the effective applicability of diamond to high temperature electronics and to UV optoelectronics. Secondly, thanks to studies of diamond substrate and doped-diamond epilayers, the general electronic properties of diamond could be widened. Even if the progress is already significant, a lot of possibilities remain in order to increase the crystalline quality of diamond thin films and of the device structure with a better contact technology as well as an improvement of series or parallel resistances induced by the mesa structure.

## CONCLUSION

Les résultats prometteurs obtenus sur les diodes p/n réalisées démontrent les potentialités du diamant pour des applications optoélectronique haute température et pour l'émission en UV profond, ce qui était l'objectif de ce travail. S'appuyant sur les conclusions du travail de thèse de A. Tajani, qui indiquaient le substrat comme une source de défauts probable, et la couche dopée de type n comme point faible du dispositif, cette étude s'est tout d'abord attachée à caractériser davantage la qualité cristallographique des cristaux de diamant utilisés pour la croissance des couches minces, et à mettre au point un procédé expérimental pour réduire l'influence des défauts sur les propriétés électroniques des dispositifs. Une nouvelle méthode d'analyse de la conductivité a de plus permis de savoir quel type de défaut ou impureté limite la conductivité dans la couche de type n, méthode qui a été utilisée pour optimiser ce procédé. La structure du dispositif a aussi été améliorée, en utilisant un cristal de diamant non dopé mais de meilleure cristallinité, afin d'améliorer encore la qualité des couches déposées. L'excellente qualité des couches obtenues, dopées de type n et p, ont permis par ailleurs d'obtenir des informations originales sur les propriétés électroniques du diamant dopé, informations qui seront précieuses pour le développement technologique de l'électronique en diamant. Les résultats essentiels obtenus au cours de cette étude sont les suivants.

En ce qui concerne les monocristaux de diamant utilisés comme substrats, nous avons mis en évidence à la fois les défauts de surface et les défauts de volume. Les défauts de surface sont essentiellement ceux dus au polissage mécanique ont notamment été révélés par des observations optiques et *AFM* indiquant des différences notoires de rugosité entre substrats plus ou moins importantes de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres. Les autres défauts internes aux substrats ont également été mis en évidence par des mesures de topographie de rayons X (au synchrotron de l'*ESRF*) mettant en évidence les dislocations en concentration importante, mais assez variables en fonction du substrat.

Les couches minces de diamant dopées de type n au phosphore réalisées au *LEPES* montrent une incorporation effective de phosphore de  $\sim 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  à  $\sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  en fonction d'un rapport [P]/[C] en phase gazeuse variable de 0 à 1000 ppm. Concernant la croissance de diamant dopé n étudiée au *NIMS*, l'apport principal de notre recherche a été la préparation du substrat avant croissance. Elle a permis de mettre en évidence la propagation des défauts de

surface du substrat dans les couches minces de diamant homoépitaxiées, et de proposer une méthode pour réduire cet effet. Les essais de prétraitement du substrat réalisé par gravure *RIE* à l'oxygène et à l'hydrogène ont permis de constater à la fois la disparition des marques de polissage transmises dans les couches, la diminution de l'émission de bande A reliée à la présence de dislocations et aussi l'augmentation des mobilités électroniques dans les couches minces dont le substrat a été prétraité par gravure *RIE* efficace pour une épaisseur de gravure minimum de 500 nm. Ainsi, nous avons prouvé l'efficacité d'un prétraitement du substrat avant la croissance. Une optimisation des conditions de prétraitement par gravure reste cependant indispensable car d'autres défauts probablement induits lors du prétraitement ont également été observés, particulièrement pour la gravure à l'hydrogène.

Les mesures d'effet Hall effectuées comparativement sur des paires d'échantillons dont les substrats ont été soit non traités, soit prétraités *RIE* ont permis de prouver l'amélioration évidente de la mobilité électronique de Hall des échantillons prétraités. Les meilleures valeurs de mobilités obtenues pour ces échantillons atteignent  $420 \text{ cm}^2/\text{V.s.}$  pour des concentrations de porteurs de quelques  $10^{17} \text{ at/cm}^3$ . Un modèle théorique basé sur l'approximation du temps de relaxation a mis en évidence les différents modes de diffusion existants dans le diamant et limitant les valeurs de mobilités électroniques. La dépendance en température des mécanismes de diffusion par les phonons acoustiques, intervallées et par les impuretés neutres et ionisées a ainsi permis de définir un modèle s'adaptant parfaitement aux couches de diamant dopées de type n. Des valeurs numériques adaptées au diamant ont d'ailleurs été extraites de l'ajustement de ce modèle aux mesures expérimentales. Le potentiel de diffusion acoustique  $D_A = 17.7 \text{ eV}$  et les constantes de couplage intervallées  $D_{if} = D_{ig} = 4,2 \cdot 10^9 \text{ eV/cm}$  ont ainsi pu être déterminées. Nous avons en outre mis en évidence la dépendance en température d'un autre mécanisme de diffusion des électrons uniquement observé sur les couches minces homoépitaxiées sur un substrat non traité. Une étude ultérieure plus approfondie sera nécessaire afin de déterminer l'origine de ce mode de diffusion.

De nouveau avec l'intention de réaliser les meilleurs dispositifs électroniques possibles, une optimisation de croissance de couches minces de diamant dopées de type p au bore a été menée, principalement au *LEPES*. L'étude, principalement orientée sur la maîtrise du dopage en fonction de l'incorporation d'atomes accepteurs, a permis de mettre en avant une transition métal isolant pour une concentration autour de  $5 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$ . En dessous de cette valeur transitoire, les mesures de cathodoluminescence ont notamment montré une augmentation de

la largeur à mi hauteur de la bande de luminescence de l'exciton lié au bore  $BE_{TO}^B$  et un décalage vers les plus basses énergies de la position de ce même pic. Ce phénomène a permis de prouver la modification à la fois de l'environnement spatial des excitons liés au bore et des transitions électroniques lorsque la concentration en bore augmente. Par la cathodoluminescence nous avons également pu vérifier une relation linéaire entre la concentration de bore incorporé et le rapport d'intensité de l'exciton lié au bore sur l'exciton libre :  $I(BE_{TO}^B) / I(FE_{TO}^B)$  en dessous de la valeur  $10^{18}$  at/cm<sup>3</sup> (au delà, la relation devient non linéaire) Les mesures Raman additionnelles ont en outre montré qu'en dessous de la concentration caractéristique de la transition métal isolant les phénomènes de diffusion sont différents. En particulier, les pics de diffusion à 500 et 1230 cm<sup>-1</sup> apparaissant dès lors que la concentration en bore atteint cette valeur critique sont significatifs de ces changements induits par le fort dopage en bore.

Le dopage au bore a finalement été décrit par quelques résultats de cathodoluminescence relatifs aux croissances réalisées au *NIMS* qui sont à la base d'une des deux jonctions p/n réalisées. Lors de cette étude au *NIMS*, l'efficacité du prétraitement du substrat a de nouveau été prouvée à tel point que les conditions expérimentales ont été conservées pour l'établissement de la jonction p/n.

Les deux jonctions qui ont été présentées, l'une réalisée au *LEPES* sur un substrat fortement dopé bore, l'autre sur un substrat non dopé ont montré des caractéristiques électriques de diode. Des coefficients de redressement importants jusqu'à  $\sim 10^{10}$  à +/- 30V ont été révélés. Une comparaison entre dispositifs a cependant mis en évidence la qualité moindre de la jonction homoépitaxiée sur le substrat fortement dopé bore dont les caractéristiques sont de moins bonne qualité. De plus, les couches de type n dopées au phosphore avaient été caractérisées sous contrainte en tension et les qualités des couches de type p dopées au bore n'étaient elles mêmes pas encore très bien définies. La luminescence dans le visible des dispositifs résultant sous entend en particulier l'existence non négligeable de défauts tels que les dislocations et des défauts reliés à la présence d'azote, aujourd'hui négligeable grâce à l'ajout des purificateurs d'hydrogène sur chacun des réacteurs de croissance du *LEPES*. En outre, les dispositifs réalisés sur le substrat non dopé de qualité bien supérieure ont permis d'observer une luminescence non négligeable dans l'ultraviolet. Par des mesures complémentaires de courant induit par un faisceau d'électrons, nous avons aussi prouvé la

présence d'une zone de charge d'espace et évalué les longueurs de diffusion des électrons et des trous minoritaires respectivement de  $\sim 0.22 \mu\text{m}$  et de  $\sim 0.36 \mu\text{m}$ .

Ce travail contribue ainsi de deux façons au développement d'une électronique en diamant. D'une part la qualité des couches et du dispositif réalisé démontre les potentialités de ce semi-conducteur pour des applications en électronique haute température et opto-électronique UV, mais aussi il contribue à la connaissance générale du diamant, en particulier ses propriétés électroniques lorsqu'il est dopé. Même si les progrès réalisés sont excellents, il reste encore beaucoup de marge d'amélioration, non seulement dans la qualité des couches de diamant élaborées, mais aussi dans la structure des dispositifs réalisés par l'amélioration des contacts, la diminution des résistances série et la réduction des résistances de fuite induites par la structure mesa.