

THÈSE

Présentée par

Céline TAVARES RUSSO

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier – Grenoble

Spécialité : Micro et nanoélectronique

Etude et Réalisation de jonctions p/n en diamant

Préparée au Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides

Centre National de la Recherche Scientifique

et

au National Institute for Materials Science (Tsukuba, Japon)

Soutenance le 6 Octobre 2006

Composition du jury :

(Examineur)	Ahmad Bsiesy
(Directeur de Thèse)	Etienne Bustarret
(Rapporteur)	Jacques Chevallier
(Codirecteur de Thèse)	Etienne Gheeraert
(Examineur)	Satoshi Koizumi
(Rapporteur)	Milos Nesladek
(Examineur)	Mariko Suzuki

*L'hortensia fleurit
De ses huit mille pétales :
Ainsi puisses-tu
Ah ! T'épanouir comme lui
Dans les années à venir.*

Manyoshû

Remerciements

Lorsque je suis arrivée au LEPES à Grenoble, tout était nouveau pour moi, je changeais de ville et pensais que je resterais enfin pour trois ans et plus au même endroit. Mais cela n'a pas duré car dès les premiers mois, je me suis vue proposer de partir pour un an au Japon. Mon engouement pour « la découverte des autres » m'a tout de suite motivée pour cette opportunité qui ne s'offrirait sans doute pas plusieurs fois. Un tel échange pendant la thèse était l'occasion de donner encore plus de poids à cette expérience déjà imprévisible. Ayant eu la chance d'avoir été acceptée au Collège Doctoral Franco Japonais, j'ai ainsi pu partir pour 11 mois au NIMS, à Tsukuba au Japon.

De nombreuses personnes m'ont apporté leur soutien scientifique et personnel durant cette thèse, j'espère que je n'oublierai personne.

Je tiens tout d'abord à remercier très cordialement Didier Mayou, directeur du LEPES, Kanda-san, alors directeur du « Super Diamond Group » du NIMS ainsi que Isoya-sensei, professeur de l'université de Tsukuba, qui m'ont chaleureusement accueillie et qui ont permis que cet échange entre laboratoires et université soit possible.

Mes remerciements s'adressent ensuite à mes directeurs de thèse, Etienne Bustarret et Etienne Gheeraert, qui ont orienté ma thèse telle qu'elle apporte une avancée dans la connaissance du diamant dopé et sa caractérisation. Merci pour votre précieuse aide scientifique et morale, l'apport de vos connaissances, vos nombreuses explications et vos conseils sur l'orientation à donner à ma thèse. Je remercie spécialement Etienne Gheeraert de m'avoir incité à découvrir cette indescriptible atmosphère japonaise et puis, un petit clin d'œil en souvenir de quelques inoubliables « party in Tokyo ».

De tout cœur je remercie aussi celle qui m'a tout appris à mon arrivée au LEPES, Antonella, merci de t'être montrée aussi vraie, merci pour ton soutien, ta gentillesse et ta patience.

I want to especially thank Kanda-san who gave me the opportunity to work at NIMS in the “Super Diamond Group” and gave me the warmest of welcomes. I will never forget his wisdom. Thanks to him for precious discussions about cathodoluminescence interpretation. I address all my gratitude to Isoya-sensei who accepted the CDFJ exchange between Tsukuba University and Joseph Fourier University, it was an honour to participate to this program. My many thanks and my gratitude to Koizumi-san, my main supervisor at NIMS, who taught me so many things and didn't hesitate to entrust me his secrets to obtain better and better diamond quality. A big thank to Koide-san, Watanabe-san, Yamauchi-san and to all members of the Super Diamond Group for their kindness and precious help when I moved in the laboratory. I can't stop my “Japanese” thanks without speak about my “party colleague” Koizumi-san, Christoph Nebel and his kind wife Edith, Hermann Sachdev, Taniguchi-san, Nakayama-san, Ken Haenen during his short stay in Tsukuba, and all other people that I can't enumerate here, I thank you all for your kindness and fruitful discussion about Japanese practices. Thanks to Sato-san thanks to whom I could eat really good French “baguettes”. I want especially present all my friendly acknowledgments to my unforgettable friends: the so beautiful and confidant Erika, the funny and hard worker Masayuki, the cute Yui, the starlet Nami, the mature José and the almost French Tomoko, thanks to all for your support and your friendship. Thanks to so kind Mariko, thank you to allow me to carry out the dream to climb Fuji-san and for our life discussion. I could write so many thanks but I have to finish here by a big thank to all Japanese, there is no people so kind and respectful.

Je présente mes sincères remerciements à Michel Mermoux qui a largement contribué aux travaux de thèse. Ses connaissances et sa rigueur ont été un point fort quant aux résultats que nous avons obtenus.

De la même façon, je remercie Daniel Araujo qui suit depuis quelques temps déjà les travaux sur le diamant au LEPES. Sa contribution à ma thèse, son aide très précieuse et sa gentillesse m'ont redonné chaque jour de manip un peu plus de motivation pour la suite.

J'adresse mes remerciements à Julien Zaccaro et son collègue Bertrand ainsi qu'à Luc Ortéga du laboratoire de Cristallo avec lesquels j'ai réalisé mes premières mesures. Merci de m'avoir donné toutes ces notions de cristallographie qui m'ont ensuite servi tout au long de ma thèse.

Je remercie aussi Jürgen Haertwig et John Morse grâce auxquels j'ai eu la chance d'obtenir une mesure au difficilement accessible synchrotron à l'ESRF. Merci pour votre disponibilité et tous les précieux conseils quant à la difficile interprétation d'images de topographie.

Je remercie François Jomard pour les mesures SIMS dont les résultats nous ont si souvent servi de référence de base.

Au LEPES, je voudrais remercier de tout cœur le personnel technique sans qui rien ne pourrait fonctionner, en particulier Albert qui connaît les réacteurs mieux que personne ; Khaled, merci pour ta gentillesse, ta disponibilité, je n'oublierai pas ta précieuse aide à un déménagement aussi rapide que mes passages express dans les couloirs ! Je remercie également Pierre, nouvel arrivant ultra motivé, les deux Philippe, Alain, Patrick, Sylvain, Frédéric ainsi que toutes les secrétaires sans qui les petits ennuis techniques et administratifs ne seraient jamais aussi efficacement résolus.

Je tiens à remercier très sincèrement Julien Pernot pour sa précieuse contribution scientifique au travail de thèse, merci pour ta patience et tes nombreuses explications. Merci aussi pour la bonne ambiance que tu maintiens chaque jour. Merci à Pierre Muret, Alain Deneuille et Franck Omnès pour les ponctuelles discussions qui ont apportées des réponses à certaines de mes interrogations.

D'une façon beaucoup plus amicale, je remercie les « anciens doctorants », Céline pour tout ce qu'elle m'a appris et pour son entrain au quotidien, Mamadou, merci pour ta gentillesse, merci à mes autres collègues Tony, Gauthier, Salim, Philipp et Charles, je n'ai pas souvent été bavarde mais la présence de chacun a toujours apporté une ambiance agréable.

Merci aux autres doctorants et amis Aurélie, Caro future maman, Marie, Mathieu et Nico.

Tous mes remerciements vont à chaque membre du jury qui a fait le déplacement de Paris, Grenoble ou du Japon. Merci à Ahmad Bsiesy, Etienne Bustarret, Jacques Chevallier, Etienne Gheeraert, Satoshi Koizumi, Milos Nesladek et Mariko Susuki pour l'intérêt que vous avez bien voulu porter à mon travail.

Je ne saurais trouver les mots exacts pour remercier mes parents, mon frère et ma famille pour la confiance et le soutien qu'ils m'ont toujours apporté. J'ai toujours voulu qu'ils soient fiers de moi, j'espère réussir mon pari.

Je voudrais aussi faire apparaître ici mes amis si précieux, Emilie, Nathalie, Silvia, Annie ; merci à mes compatriotes japonais Erika, Masayuki, José, Mélanie et Sébastien, merci à tous pour votre présence et votre amitié.

Enfin, merci Pierre pour ton soutien dans chacune des étapes de notre vie, merci pour ce Bonheur que tu m'apporte chaque jour, merci pour ton attention.

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : Erreur ! Signet non défini.

Le Diamant Erreur ! Signet non défini.

1. Le diamant : présentation..... Erreur ! Signet non défini.

a- Structure cristallographique **Erreur ! Signet non défini.**

b- Propriétés et applications **Erreur ! Signet non défini.**

2. Le diamant synthétique fabriqué à Haute Pression Haute Température (HPHT)

..... Erreur ! Signet non défini.

a- Processus de fabrication **Erreur ! Signet non défini.**

b- Les substrats de diamant HPHT de type Ib..... **Erreur ! Signet non défini.**

b-1 Les secteurs de croissance **Erreur ! Signet non défini.**

b-2 Désorientation : mesure par diffraction de rayons X **Erreur ! Signet non défini.**

b-3 Les défauts de surface **Erreur ! Signet non défini.**

b-4 Les défauts dans le substrat..... **Erreur ! Signet non défini.**

b-4.1 Topographie en transmission : méthode « de Laue » **Erreur ! Signet non défini.**

b-4.2 Topographie en réflexion : méthode « de Bragg » **Erreur ! Signet non défini.**

b-5 Nettoyage des substrats **Erreur ! Signet non défini.**

3. La fabrication du diamant par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) Erreur ! Signet non défini.

Références Chapitre I **Erreur ! Signet non défini.**

Liste des figures Chapitre I **Erreur ! Signet non défini.**

Liste des tableaux Chapitre I **Erreur ! Signet non défini.**

CHAPITRE II : Erreur ! Signet non défini.

Techniques expérimentales : Principe et performances Erreur ! Signet non défini.

1. Les réacteurs de croissance utilisés..... Erreur ! Signet non défini.

a- Au LEPES : réacteurs à tubes verticaux en silice **Erreur ! Signet non défini.**

a-1 Réacteur de croissance pour le dopage au bore..... **Erreur ! Signet non défini.**

a-2 Réacteur de croissance pour le dopage au phosphore **Erreur ! Signet non défini.**

b- Au NIMS : réacteurs à parois métalliques **Erreur ! Signet non défini.**

2. Le spectromètre de masse..... Erreur ! Signet non défini.

3. La cathodoluminescence (CL)	Erreur ! Signet non défini.
a- Principe	Erreur ! Signet non défini.
a-1 L'émission intrinsèque	Erreur ! Signet non défini.
a-2 L'émission extrinsèque	Erreur ! Signet non défini.
a-3 Profondeur de pénétration des électrons	Erreur ! Signet non défini.
b- Spécificités du système expérimental	Erreur ! Signet non défini.
4. L'effet Hall	Erreur ! Signet non défini.
a- Principe	Erreur ! Signet non défini.
b- La mesure de résistivité sur motif de Van der Pauw	Erreur ! Signet non défini.
b-1 Préparation des échantillons	Erreur ! Signet non défini.
b-2 Principe	Erreur ! Signet non défini.
c- Spécificités du système de mesure	Erreur ! Signet non défini.
5. Spectrométrie et Imagerie Micro-Raman	Erreur ! Signet non défini.
a- Introduction	Erreur ! Signet non défini.
b- Spectre Raman relatif au diamant	Erreur ! Signet non défini.
c- Appareillage	Erreur ! Signet non défini.
6. Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)	Erreur ! Signet non défini.
7. Les réacteurs de gravure	Erreur ! Signet non défini.
a- La gravure ionique réactive (RIE).....	Erreur ! Signet non défini.
a-1 Description	Erreur ! Signet non défini.
a-2 Conditions de gravure	Erreur ! Signet non défini.
b- La gravure à la fréquence cyclotron (ECR)	Erreur ! Signet non défini.
b-1 Description.....	Erreur ! Signet non défini.
b-2 Conditions de gravure	Erreur ! Signet non défini.
Références Chapitre II.....	Erreur ! Signet non défini.
Liste des figures Chapitre II	Erreur ! Signet non défini.
Liste des tableaux Chapitre II.....	Erreur ! Signet non défini.

CHAPITRE III :..... Erreur ! Signet non défini.

Le Diamant Dopé de Type n..... Erreur ! Signet non défini.

1. Etat de l'art sur le dopage de type n..... Erreur ! Signet non défini.

2. Le dopage au Phosphore de couches minces homoépitaxiées selon {111} Erreur ! Signet non défini.

a- Croissance de diamant dopé phosphore au LEPES.....	Erreur ! Signet non défini.
b- Croissance de diamant dopé phosphore au NIMS	Erreur ! Signet non défini.
b-1 Préparation du substrat de diamant avant la croissance	Erreur ! Signet non défini.
b-1.1 Observations optiques avant et après gravure <i>RIE</i>	Erreur ! Signet non défini.
b-1.2 Microscopie de force atomique (<i>AFM</i>) avant et après gravure <i>RIE</i>	Erreur !
Signet non défini.	
b-2 Comparaison des couches dopées n sur substrats non traités et prétraités <i>RIE</i> à l'oxygène avant croissance.....	Erreur ! Signet non défini.
b-2.1 Conditions de croissance.....	Erreur ! Signet non défini.
b-2.2 Observations optiques	Erreur ! Signet non défini.
b-2.3 Spectres de cathodoluminescence.....	Erreur ! Signet non défini.
b-2.4 Cartographies de cathodoluminescence	Erreur ! Signet non défini.
b-2.5 Identification de secteurs de croissance	Erreur ! Signet non défini.
b-3 Comparaison des couches dopées n sur substrats non traités et prétraités <i>RIE</i> à l'hydrogène avant croissance	Erreur ! Signet non défini.
b-4 Propriétés de transport du diamant dopé phosphore	Erreur ! Signet non défini.
b-4.1 Mesure d'effet Hall	Erreur ! Signet non défini.
b-4.2 Densité de porteurs	Erreur ! Signet non défini.
b-4.3 Mobilité.....	Erreur ! Signet non défini.
b-5 Présentation des modèles	Erreur ! Signet non défini.
b-5.1 L'équation de neutralité : densité d'électrons $n(T)$	Erreur ! Signet non défini.
b-5.2 Un Modèle basé sur l'approximation du temps de relaxation : mobilité des électrons $\mu(T)$	Erreur ! Signet non défini.
b-6 Comparaison entre expérience et théorie.....	Erreur ! Signet non défini.
b-6.1 Densité de porteurs en fonction de la température.....	Erreur ! Signet non défini.
b-6.2 Mobilité en fonction de la température	Erreur ! Signet non défini.
3. Conclusion.....	Erreur ! Signet non défini.
Références Chapitre III	Erreur ! Signet non défini.
Liste des figures Chapitre III.....	Erreur ! Signet non défini.
Liste des tableaux Chapitre III	Erreur ! Signet non défini.
CHAPITRE IV :	Erreur ! Signet non défini.
Le Diamant Dopé de Type p	Erreur ! Signet non défini.

1. Etudes sur le dopage p	Erreur ! Signet non défini.
a- Etat de l'art.....	Erreur ! Signet non défini.
b- Le dopage au bore.....	Erreur ! Signet non défini.
2. Etude des propriétés de couches de diamant dopées bore orientées selon {111}..	Erreur !
Signet non défini.	
a- Observations optiques	Erreur ! Signet non défini.
b- Mesures SIMS.....	Erreur ! Signet non défini.
c- Mesures de cathodoluminescence	Erreur ! Signet non défini.
c-1 Spectres	Erreur ! Signet non défini.
c-2 Estimation de la concentration de bore	Erreur ! Signet non défini.
d- Mesures de transport par effet Hall.....	Erreur ! Signet non défini.
e- Mesures Raman.....	Erreur ! Signet non défini.
e-1 Spectres	Erreur ! Signet non défini.
e-2 Imagerie Raman	Erreur ! Signet non défini.
3. Quelques résultats relatifs au dopage bore au NIMS.....	Erreur ! Signet non défini.
a- Observations optiques	Erreur ! Signet non défini.
b- Spectres de Cathodoluminescence	Erreur ! Signet non défini.
4. Conclusion.....	Erreur ! Signet non défini.
Références Chapitre IV	Erreur ! Signet non défini.
Liste des figures chapitre IV	Erreur ! Signet non défini.
Liste des tableaux chapitre IV	Erreur ! Signet non défini.

CHAPITRE V :..... Erreur ! Signet non défini.

Jonctions p/n et dispositifs en diamant..... Erreur ! Signet non défini.

1. Introduction Erreur ! Signet non défini.

2. La jonction p/n : description phénoménologique Erreur ! Signet non défini.

 a- La jonction non polarisée
 Erreur ! Signet non défini. |

b- La jonction polarisée.....
 Erreur ! Signet non défini. |

3. Jonction p/n et diodes associées sur substrat fortement dopé boreErreur ! Signet non défini.

a- Conditions de croissance de l'empilement.....
 Erreur ! Signet non défini. |

b- Réalisation des diodes p/n.....
 Erreur ! Signet non défini. |

c- Caractérisations
 Erreur ! Signet non défini. |

c-1 Caractéristiques I(V)	Erreur ! Signet non défini.
c-2 Cathodoluminescence	Erreur ! Signet non défini.
c-3 Electroluminescence	Erreur ! Signet non défini.
c-4 Courant induit par faisceau électronique (<i>EBIC</i>)	Erreur ! Signet non défini.
4. Jonction p/n et diodes associées sur substrat non dopé	Erreur ! Signet non défini.
a- Conditions de croissance de l'empilement.....	Erreur ! Signet non défini.
b- Réalisation des diodes p/n.....	Erreur ! Signet non défini.
c- Caractérisations	Erreur ! Signet non défini.
c-1 Caractéristiques I(V)	Erreur ! Signet non défini.
c-1.1 I(V) à température ambiante	Erreur ! Signet non défini.
c-1.2 I(V) en fonction de la température	Erreur ! Signet non défini.
c-2 Cathodoluminescence	Erreur ! Signet non défini.
c-3 Electroluminescence	Erreur ! Signet non défini.
c-4 Mesures micro-Raman : échauffement de la diode p/n.....	Erreur ! Signet non défini.
c-5 Comparaison cartographies Raman/cathodoluminescence	Erreur ! Signet non défini.
c-6 <i>EBIC</i>	Erreur ! Signet non défini.
5. Conclusion.....	Erreur ! Signet non défini.
Références Chapitre V	Erreur ! Signet non défini.
Liste des figures Chapitre V	Erreur ! Signet non défini.
Liste des tableaux Chapitre V	Erreur ! Signet non défini.
CONCLUSION.....	Erreur ! Signet non défini.

INTRODUCTION

For quite a long time, human beings have shown a keen interest in natural matter and have looked for its uses. They focused early on minerals and rocks which could suit their usual needs. These natural products appear in a variety of crystalline forms, transparencies and colours; the science which studies their morphology, composition, physical and chemical properties and their condition for existence is Mineralogy. Minerals, formed during geological process, are sometimes alloys and sometimes single elements such as gold, silver or carbon. Archaeological discoveries tell us that Babylonian, Celtic and Greek people already extracted minerals. The oldest texts about this subject are those of the Greek philosopher Aristote (384-322 B.C.). The first rocks and minerals classification has been established by Avicenne-Ibn-Sina between 980 and 1037. One of the most precious mineral is called diamond, from the Greek word “adamas” which means unalterable. When we speak about diamond, we summon an aura of wealth, eternity, fascination or brilliance. It’s clearly this truly magnificent image which comes to our mind. By the way, for scientist people, diamond has got a really different worth. Less than one century ago it would have been unthinkable, yet nowadays, diamond is used for really different applications than jewellery. We are introducing it now like that because diamond is the material at the heart of this thesis. At the end of the 18th century, Antoine Laurent de Lavoisier established that diamond was a crystalline form of carbon and thanks to his discovery others chemists could try seriously to synthesise diamond.

The present work is focused on the synthesis of diamond for electronic applications. Indeed, considering its exceptional physical properties, diamond is now considered as the best potential semi-conductor for high temperature, high power and high frequency electronic components. Since 1976, the Japanese research at National Institute for Materials Science (*NIMS*) in Tsukuba is mastering the chemical vapour deposition of diamond, commonly used technique in microelectronic technology. Since 1989, doped-diamond has been studied in CNRS in Grenoble in order to control its electronics properties and defects. The experience established by the *LEPES* laboratory at the same time on n and p-type doping allowed in 2002 the first achievement of a p/n diode demonstrated the future potential use of diamond as semi-conductor for high temperature applications (A. Tajani Thesis in 2003). However, characteristics of this diode were poor and large improvements had to be considered. The

present work is registered in exact continuity of the preliminary study of A. Tajani and is looking for improved preparation conditions of diamond thin films. The *NIMS* laboratory, since the beginning of current growth process in 1976 and after n-type doping in 1997, has gained a large experience in the growth of high quality n-doped diamond. Added to *LEPES* experience on p-doped diamond and characterisation ability on electronics properties, the collaboration between the two laboratories could exist. Indeed, this thesis took place within the framework of the « College Doctoral Franco-Japonais »; during first and last thesis years, experiments were performed at *LEPES*, and during the second year the work went on at *NIMS*, in Japan.

The first part introduces general diamond properties and current or future industrial applications. The industrial diamond synthesis, the chemical composition, surface and in-bulk morphologies will be discussed before the chemical vapour deposition process of diamond epilayers. The second part describes each used growth reactors and the principle of physical, optical and electronic characterisation methods. The next chapter merges the results obtained on phosphorus-doped diamond. Before a state of the art about past advanced works on n-type doping, those peculiar to *LEPES* will be briefly discussed. Then, details on the improvements of n-type diamond growth performed at *NIMS* will be explained. Particularly, a diamond substrate surface pre-treatment will be introduced which involves Reactive Ion Etching under oxygen or hydrogen gas. Successive comparison of the corresponding epilayers will attest of the pre-treatment efficiency. Finally, an interpretation of the Hall electronic mobility using transport measurements is extracted from a mobility model developed in *LEPES*.

Then, the fourth chapter presents the p-doped diamond characteristics. The state of the art of this doping procedure being much wider, its description is essentially concentrated on the {111} crystalline orientation. The results mentioned in this chapter concern those obtained at *LEPES* where a set of diamond epilayers series from $\sim 8 \times 10^{15}$ to 3×10^{20} at/cm³ has been grown. Crystalline, optical and electrical properties will be discussed according to the boron incorporation measured by *SIMS*.

The last chapter gives results about stacking n and p-type epilayers grown on two kinds of substrates: one p/n junction has been prepared on a heavily boron-doped diamond substrate, the other on an undoped diamond substrate. Growth conditions of these two electronic devices and their electrical characteristics will be described. Thanks to optical measurements performed on several diodes, comparison of each achievement is proposed.

Finally, the good quality of diodes grown on the undoped substrate allowed us to extract from well defined *EBIC* measurements the diffusion length of minority carriers in diamond.

Last, all important results of this study will be summarised in a last general conclusion.

INTRODUCTION

De tous temps, l'homme s'est intéressé aux substances naturelles et a cherché à les utiliser à des fins diverses et variées. Son attention s'est notamment fixée sur les minéraux et les roches dont il pouvait se servir pour ses besoins courants. Ces produits de la nature apparaissent parfois bien cristallisés, de transparence et de couleur différentes ; la science qui s'occupe de déterminer leur morphologie, leur composition, leurs propriétés physiques et chimiques, ainsi que les conditions de leur formation est la minéralogie. Les minéraux en tant que tels sont les combinaisons chimiques naturelles parfois d'alliages, parfois d'éléments simples tels que l'or, l'argent ou le carbone formés au cours de processus géologiques. Les découvertes archéologiques nous apprennent que les Babyloniens, les Celtes et les Grecs pratiquaient déjà l'extraction des minéraux. Les documents les plus anciens écrits à ce sujet sont ceux du philosophe grec Aristote (384-322 avant J.C.). La première classification des roches et des minéraux connus fut établie par Avicenne-Ibn-Sina (980-1037) [**« La Grande encyclopédie des minéraux » éditions Gründ**]. Un des minéraux les plus connus et le plus révélateur des merveilles qu'offre la nature est le diamant dont la définition est dérivée du mot grec *adamas* qui signifie inaltérable. Quand on évoque le mot diamant c'est toute une symbolique rattachée à la richesse, l'éternité, la fascination ou la brillance qui apparaît. C'est clairement cette image de splendeur qui nous vient à l'esprit. Cependant, pour les scientifiques, le diamant a une tout autre valeur. Cela serait même paru invraisemblable il y a moins d'un siècle, mais aujourd'hui, le diamant est fabriqué pour des applications bien lointaines de son utilisation en joaillerie. Il est ici introduit de cette manière car il est le matériau au cœur de ce mémoire de thèse. A la fin du 18^e siècle, Antoine Laurent de Lavoisier a découvert que le diamant était une forme cristalline de carbone et c'est grâce à sa découverte que les autres chimistes ont pu effectuer des essais sérieux de synthèse du diamant.

Le travail qui sera développé ici est lui-même centré sur la fabrication du diamant pour des applications électroniques. En effet, compte tenu de ses exceptionnelles propriétés physiques, le diamant est actuellement considéré comme un semi-conducteur à fort potentiel pour le développement d'une électronique haute température, haute puissance, haute fréquence. Son élaboration par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur, couramment utilisée en technologie de la microélectronique, est maîtrisée depuis 1976, suite aux travaux

des chercheurs japonais du National Institute for Materials Science, le *NIMS* à Tsukuba au Japon. Il est étudié au *CNRS* de Grenoble depuis 1989, notamment son dopage pour contrôler ses propriétés électroniques et ses défauts. L'expérience acquise par le laboratoire à la fois dans les dopages de types n et p, a permis la réalisation d'un premier dispositif électronique en 2002, une diode p/n, démontrant la potentialité de ce semi-conducteur pour des applications électroniques à haute température (thèse de A. Tajani). Néanmoins, les caractéristiques de la diode réalisée étaient médiocres, et indiquaient des pistes pour son amélioration. Ce travail se situe dans la continuité de l'étude préliminaire de A. Tajani, cherchant à optimiser les conditions de préparation des couches minces de diamant afin d'améliorer les propriétés des dispositifs électroniques réalisés. Le *NIMS*, à l'origine des méthodes actuelles de croissance en 1976 et aussi du dopage de type n en 1997, possédant une grande expérience dans la croissance du diamant de type n d'excellente qualité, nous avons fait appel à lui pour une collaboration, le *CNRS* de Grenoble apportant son expérience dans la croissance de diamant de type p fortement dopé et ses compétences complémentaires en caractérisation des propriétés électroniques des défauts et dopants. Cette thèse s'est ainsi déroulée dans le cadre du collège doctoral franco-japonais ; les différents travaux ont été effectués au cours des première et dernière années de thèse au Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides, le *LEPES* du *CNRS* à Grenoble, et au *NIMS* à Tsukuba au Japon pendant la seconde année de thèse.

Le premier chapitre fait état des différentes propriétés du diamant et des applications industrielles ou en cours de développement qui en découlent. La fabrication industrielle, la composition chimique, la morphologie de surface et interne au substrat de diamant seront ensuite largement exposées avant la fabrication des fines couches de diamant selon le processus de dépôt chimique en phase vapeur.

Le second chapitre décrit les réacteurs de croissance qui ont été utilisés et les principes et performances des méthodes de caractérisation des propriétés physiques, optiques et électroniques des couches minces de diamant dopées de type n et p.

Le chapitre suivant rassemble les résultats relatifs au dopage du diamant de type n par le phosphore. Après une courte description des travaux existants sur le dopage de type n, ceux propres au *LEPES* seront brièvement présentés. L'optimisation de la croissance de diamant dopé de type n au phosphore réalisée au *NIMS* sera ensuite exposée en détail dans ce chapitre.

En particulier, la préparation de la surface du substrat avant la croissance par une gravure dite « Reactive Ion Etching » sous plasma d'oxygène ou d'hydrogène, sera introduite. Des comparaisons successives de la qualité des couches minces révélées par les méthodes de caractérisations usuelles seront alors décrites attestant de l'efficacité de ce prétraitement. Enfin, les mesures de transport seront ensuite interprétées dans le cadre du modèle de la mobilité électronique de Hall développé au *LEPES*.

Les caractéristiques des couches minces de diamant dopées de type n ayant été présentées, celles attribuées au dopage de type p seront ensuite exposées au chapitre IV. L'état de l'art propre au dopage au bore étant beaucoup plus étendu, sa description ne concernera principalement que la direction cristalline {111}. Les résultats mentionnés dans ce chapitre ont été obtenus en majorité au *LEPES*. Une série de couches minces couvrant une large gamme de dopage de $\sim 8 \times 10^{15}$ à 3×10^{20} atomes de bore par cm^3 sera présentée et discutée en termes de qualités cristalline, optique et électrique en fonction de l'incorporation d'atomes dopants mesurée par *SIMS*.

Le dernier chapitre de ce mémoire regroupera enfin les résultats de croissance de l'empilement de couches de diamant dopées p sur n homoépitaxiées sur deux substrats distincts : une jonction p/n a été réalisée sur un substrat fortement dopé de type p au bore, l'autre sur un substrat de diamant non dopé. La description des conditions de croissance des deux jonctions à la base des dispositifs électroniques ainsi que les caractéristiques électriques de chacune d'elles seront données. Une comparaison des performances des deux jonctions sera proposée grâce aux mesures optiques effectuées sur plusieurs diodes p/n. Enfin, grâce à la qualité des diodes réalisées sur le substrat non dopé, la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans le diamant sera déterminée.

La conclusion rassemblera les résultats essentiels obtenus dans cette étude.

CHAPITRE I :

Le Diamant

Ce premier chapitre fera tout d'abord état des propriétés du diamant à l'état naturel ainsi que de quelques applications existantes de celui-ci. Sera ensuite brièvement développée la fabrication du diamant synthétique sous Haute Pression Haute Température (HPHT) afin d'introduire les substrats HPHT de diamant utilisés durant la thèse. Une description détaillée de ces substrats sera donnée ainsi que les résultats de mesures typiques telles que la microscopie optique ou à force atomique et la diffraction de rayons X pour l'état de surface, la cathodoluminescence ou encore la topographie par diffraction de rayons X pour l'aspect interne du substrat. Enfin, la fabrication du diamant préparé sous des conditions de dépôt chimique en phase vapeur (dit « Chemical Vapor Deposition » (CVD)) sera exposée en vue d'introduire le sujet principal : la croissance de fines couches de diamant CVD dopées pour l'élaboration de jonction p/n en diamant.

1. Le diamant : présentation

La formation du diamant se fait naturellement sous des conditions de température et de pression extrêmes, supérieures à 1500 °C et 50000 atmosphères (soit 5 GPa*), conditions existantes sous terre il y a près de deux milliards d'années. Les diamants naturels ainsi élaborés que l'on peut aujourd'hui extraire de la croûte terrestre sont remontés à la surface grâce aux épisodes volcaniques cycliques. Depuis que les hommes l'ont découvert, cet incroyable matériau est devenu un objet de fascination dont les propriétés exceptionnelles ont suscité de nombreuses études scientifiques.

L'élément constitutif du diamant est le carbone, il en est une variété allotropique tout comme le graphite. Ces deux matériaux, de structure cristalline différente, sont caractérisés par une composition chimique identique.

a- Structure cristallographique

Sur la figure I-1, l'organisation cristalline du diamant est comparée à celle du graphite. Dans la configuration du « carbone-diamant », chaque atome de carbone forme quatre fortes liaisons covalentes de longueur 0.154 nm organisé selon une symétrie tétraédrique, hybridation de type sp^3 . La structure résultante forme un bloc compact de densité 3.52 g/cm³. La maille du diamant est constituée de deux systèmes cubiques faces centrées décalés d'un quart de la diagonale du cube de paramètre de maille de 3.56 Å comme représenté en haut à droite de la figure I-1.

Dans la configuration « graphite », chaque atome de carbone est relié à trois de ses voisins en hybridation de type sp^2 . Le réseau cristallographique est constitué de la juxtaposition de plans atomiques parallèles, selon une structure lamellaire très fragile, contrairement à celle du diamant.

La structure et les propriétés du diamant que nous allons maintenant discuter trouvent de nombreuses applications dans des domaines très variés.

* 1 atm \cong 760 Torr \cong 1013 mbar \cong 101 KPa

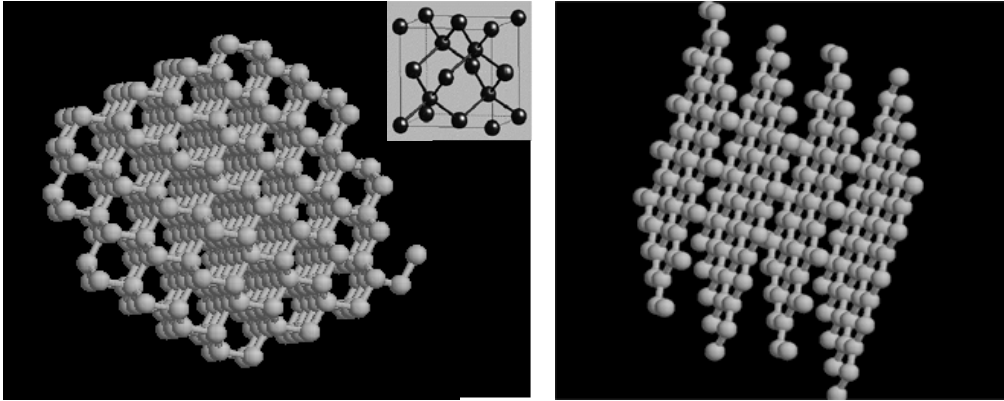


Figure I- 1 Organisation cristallographique du diamant et du graphite

b- Propriétés et applications

Les propriétés exceptionnelles du diamant en font un matériau de choix pour divers domaines d'applications.

La très forte liaison chimique du diamant associée à la faible distance inter-atomique, lui confère une de ses premières propriétés : sa dureté très élevée particulièrement due à sa résistance à la déformation d'environ 9 tonnes par mm², soit 90 GPa. Plus spécifiquement, la dureté d'un matériau est définie par l'inverse de sa résistance aux chocs, plus il est défini comme dur, plus il est fragile aux chocs. Or, le diamant est relativement fragile mais possède une très forte élasticité c'est-à-dire qu'un seul choc est insuffisant pour le briser. Aucun matériau connu ne possède une dureté aussi importante que celle du diamant. Une des applications directes de cette caractéristique associée à sa valeur élevée de conductivité thermique de 25 W.cm⁻¹.K⁻¹ à 300K, cinq fois supérieure à celle du cuivre, est son utilisation dans les outils de coupe. Cette importante valeur de conductivité thermique peut également permettre l'exploitation du diamant comme dissipateur thermique sous des composants électroniques ou optoélectroniques tels que les transistors de puissance ou les diodes lasers. Etant le matériau le plus dur actuellement connu, il est aussi utilisé sous forme de poudre pour le polissage de tous types de matériaux, lui-même compris.

Le diamant est aussi extrêmement résistant aux attaques chimiques ; seuls le fer, le nickel ou le cérium à l'état liquide peuvent le dissoudre. Néanmoins, le diamant ne résiste ni à l'oxygène à une température supérieure à 400°C, ni à la potasse (*KOH*) fondue. La gravure du diamant par l'oxygène sera d'ailleurs largement utilisée dans notre travail.

En revanche, le diamant résiste à toutes autres agressions chimiques, aux acides ainsi qu'à toute forme de radiations, il peut alors être soumis à n'importe quel environnement critique tel que l'espace ou un réacteur nucléaire.

Du point de vue des propriétés optiques, le diamant a le plus fort indice de réfraction des pierres naturelles transparentes. Il varie de 2,417 à 2,419, il est de 2,407 pour la lumière rouge, de 2,418 pour la lumière jaune, et de 2,451 pour la lumière bleue. Le diamant est transparent à une grande partie du spectre électromagnétique en particulier dans le domaine de la lumière infrarouge (*IR*) et des rayons X. Sa remarquable transparence permet son utilisation comme fenêtre optique pour des lasers de puissance. En revanche, il absorbe les photons ultraviolets (*UV*), l'exploitation de cette caractéristique a permis la récente mise au point de détecteurs ultraviolets pour la physique spatiale [Benmoussa04].

De plus, le diamant n'est pas toujours incolore, sa coloration dépend fortement des impuretés en présence. Des mesures de spectrométrie infrarouge ont notamment permis de classer les différents types de diamant [Davies77] [Field92], comme cela sera décrit un peu plus loin.

Concernant les propriétés électroniques du diamant qui nous intéressent davantage, elles donnent au diamant totalement pur un caractère isolant de résistivité intrinsèque très importante, même à haute température. De plus, le diamant possède une très large bande interdite de 5.47eV à 300K [Clark64] [Collins90] et 5.49 eV en dessous de 130K [Dean65] qui autorise son utilisation pour des applications dans l'ultraviolet de courte longueur d'onde. Cependant, ses caractéristiques électroniques sont le plus souvent gouvernées par la présence de défauts, d'impuretés dopantes comme l'azote, le bore ou le phosphore, ou encore les joints de grain dans le cas de diamant polycristallin. Nous développerons très largement au cours de ce mémoire l'étude du diamant dopé au phosphore et au bore, dopages qui lui confère les propriétés d'un matériau semi-conducteur de type n et de type p. Grâce à ses propriétés semi-conductrices, il est possible d'utiliser le diamant pour des applications innovantes à la microélectronique telles que les diodes p/n qui ont constitué l'objectif du travail de thèse.

De par sa résistance à un environnement chimique très agressif, le diamant dopé peut aussi être adopté pour des applications à l'électrochimie [Swain98] [Levy-Clement03] [Nebel06]. Beaucoup plus récemment, la biocompatibilité du diamant reliée à son numéro atomique équivalent à celui du tissu du corps humain a suscité une application très prometteuse en radiothérapie pour la dosimétrie [Guerrero04].

Le diamant possède enfin quelques autres propriétés remarquables comme une forte résistance à la chaleur, liée à sa température de fusion de 3500°C, un champ de claquage de 10^7 V.cm⁻¹, une faible constante diélectrique de 5.5, une vitesse de saturation de ses porteurs de charge de quelques 10^7 cm/s et des valeurs de mobilités élevées.

La plupart de ses caractéristiques sont récapitulées dans le tableau I-1.

Le diamant est sans aucun doute le matériau qui combine un ensemble exceptionnel de propriétés mécaniques, chimiques, thermiques, acoustiques, optiques et électroniques dépassant celles de tous les autres matériaux. Il est évidemment impensable d'utiliser des cristaux naturels de diamant pour toutes les applications industrielles précédemment évoquées. Les considérables avancées de la recherche en synthèse de diamant permettent aujourd'hui de retrouver et d'étendre les propriétés attendues du diamant naturel.

La technique de fabrication du diamant synthétique sous Haute Pression Haute Température ainsi que l'analyse des substrats utilisés pour l'étude qui ont été élaborés dans ces conditions vont maintenant être largement développées.

Propriétés	valeurs	unités
Densité	3.52	g/cm ³
Module d'Young*	1000	GPa
Dureté	10	échelle de 1 à 10
Température de fusion	3500	°C
Conductivité thermique	25	W.cm ⁻¹ .K ⁻¹ (@RT)
Coefficient de dilatation	0.8 x 10 ⁻⁶	K ⁻¹ (@RT)
Indice de réfraction	2.41	s.u. (pour la raie D du sodium)
Coefficient de dispersion **	0.044	s.u.
Transparence	225 à l'IR lointain	nm
Largeur de bande interdite	5.49	eV (@RT)
Champ de claquage	10 ⁷	V.cm ⁻¹
Résistivité	De 10 ⁻³ à 10 ¹⁵ (valeur dépendante des impuretés)	Ω.cm
Mobilités des électrons	1000 - 3800***	cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹
Mobilité des trous	2200 - 4500***	cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹

Tableau I- 1 Quelques caractéristiques du diamant

* Le module d'Young est la contrainte mécanique qui engendrerait un allongement de 100 % de la longueur initiale d'un matériau, si on pouvait l'appliquer réellement : dans les faits, le matériau se déforme de façon permanente, ou se rompt, bien avant que cette valeur soit atteinte [wwwI].

** Différence entre l'indice de réfraction de la couleur violette et l'indice de réfraction de la couleur rouge (2,453 - 2,409)

*** Selon méthode (effet Hall ou temps de vol)

2. Le diamant synthétique fabriqué à Haute Pression Haute Température (HPHT)

La première trace documentée d'une synthèse de diamant fabriqué sous *HPHT* remonte à 1953 et résulte des travaux d'un groupe suédois. Ceux-ci ont ensuite été repris et brevetés officiellement en 1955 par la société américaine *General Electric*.

a- Processus de fabrication

Le principe de la fabrication de diamant synthétique sous *HPHT* repose sur la conversion du graphite en diamant pour des conditions similaires à celles naturellement existantes lors de la production du diamant naturel.

Bundy et al. ont établi en 1955 le diagramme de phase du carbone [Bundy55], donné sur la figure I-2 et qui définit les conditions de température et de pression nécessaires à la production du diamant à l'équilibre thermodynamique. Des précisions sur ces conditions ont été rapportées en 1973 et même jusqu'en 1996 [Bundy73] [Bundy96].

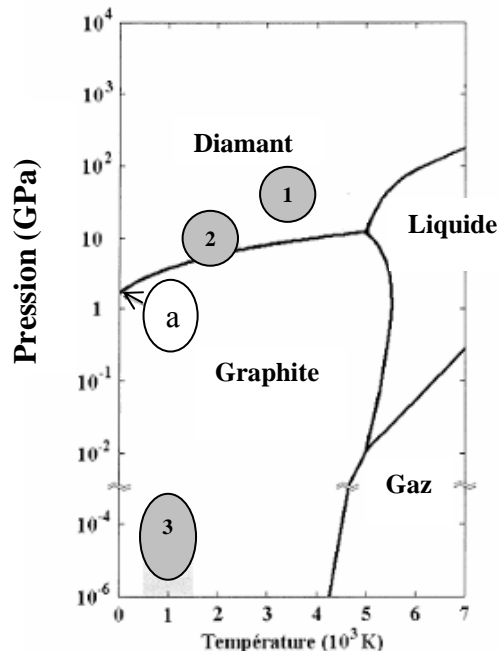


Figure I- 2 Diagramme de phase du carbone

Théoriquement, la valeur de pression minimale requise pour former du diamant est de 1.7 GPa à 0 K comme indiqué sur le point noté « a » sur le diagramme de phase du carbone.

La *zone 1* décrit les conditions pour lesquelles il y aurait conversion directe du graphite en diamant ; la *zone 2* représente approximativement la région pour lesquelles les conditions de température et de pression correspondent à la synthèse *HPHT* catalysée par des solvants métalliques et la *zone 3*, correspond à la région dont les conditions régissent la synthèse de diamant en dépôt chimique en phase vapeur, qui sera explicitement décrite un peu plus loin dans ce chapitre.

Pour l'obtention de cristaux de diamant aux conditions de température et de pression adéquates à la stabilité du diamant, Bundy et al. ont utilisé une énorme presse hydraulique. Techniquement, pour la formation de monocristaux de diamant, la source constituée de carbone, de graphite ou de microcristallites de diamant, est placée dans un solvant métallique tel que le fer, le nickel ou le cobalt. Le tout est soumis à un gradient de température permettant le flux du carbone. Par recristallisation sur les germes de diamant, la croissance forme peu à peu le cristal. Ce processus de fabrication est encore à la base du diamant synthétique *HPHT* élaboré en laboratoires et dans l'industrie.

Les deux plus grandes entreprises productrices de diamant *HPHT* sont aujourd'hui la société *De Beers* et la *General Electric Company* qui contrôlent à elles seules 70 % de la production mondiale et produisent toute la gamme des produits de diamants synthétiques. La société japonaise *Sumitomo* qui nous a fourni les substrats de diamant *HPHT* est la principale société productrice de diamants industriels fabriqués sous des conditions chimiques en phase vapeur [annuaire des minéraux du Canada 1996].

Lors de la croissance du diamant *HPHT*, de nombreuses impuretés sont non intentionnellement incorporées dans les cristaux. L'azote est la principale impureté pouvant détectée par des mesures de spectroscopie infrarouge, qu'il s'agisse d'ailleurs des diamants naturels ou synthétiques. Les diamants sont classés en quatre catégories selon leur concentration d'azote. Le « *type I* » regroupe les diamants qui contiennent de l'azote comme impureté majoritaire. Le « *type II* » rassemble les diamants en concentration d'azote infime, typiquement inférieure à 2 ppm.

Chacun des deux types est divisé en deux sous catégories *a* et *b*.

* Les diamants référencés de *type Ia* ont de l'azote incorporé qui s'agrège en paires d'azote substitutionnels, trois azote et une lacune ou en arrangement tétraédrique de quatre azote

substitutionnels (agrégats A, N₃ et B [Sutherland54] [Davies76] [Davies78] [Woods86] [Lindblom03]). 98% des diamants naturels sont de ce type [Dyer65].

* Dans le diamant de *type Ib* qui nous concerne davantage puisqu'il correspond à la majorité des diamants *HPHT*, l'azote est en position substitutionnelle révélée par un pic à 1130 cm⁻¹ sur le spectre d'absorption infrarouge [Enckevort92]. Il est possible de déterminer la concentration en azote à partir de l'amplitude de ce pic par le facteur de conversion de 22 ppm/cm⁻¹ déterminé par Woods et al [Woods90]. La concentration en azote ainsi calculée dans les diamants de ce type peut atteindre une valeur de 500 ppm.

* Enfin, parmi les diamants classés de *type II*, on distingue les diamants *Ia* et *Ib*, respectivement diamant isolants, transparents et semi-conducteurs dopés au bore et non compensés, de couleur bleue.

L'azote en site substitutionnel est un donneur profond d'énergie d'ionisation comprise entre 1.7 eV et 2.2 eV [Farrer69] [Enckevort92] [Walker79]. Dans le domaine du visible, ce niveau d'énergie cause une augmentation de l'absorption pour une longueur d'onde inférieure à 500 nm, ce qui confère à ces diamants une couleur du jaune au brun-rouge, pour des fortes valeurs de concentration en azote.

Les diamants synthétiques *HPHT* utilisés comme substrats pour le présent travail sont tous du *type Ib*. Nous allons maintenant décrire plusieurs de leurs caractéristiques telles que les secteurs de croissance, l'erreur de coupe ou les défauts de surface qui ont été mises en évidence par des mesures de cathodoluminescence, de diffraction de rayons X et observations optiques par microscopie.

b- Les substrats de diamant HPHT de type Ib

Tous les substrats qui ont été utilisés pour nos homoépitaxies de couches minces de diamant proviennent de la société japonaise *Sumitomo*. Ils sont de dimensions 2 x 2 x 0.5 mm³ ou 2 x 2 x 0.3 mm³ et d'orientation cristalline {111}. Comme le montre l'image de la figure I-3, la couleur jaune des substrats est non uniformément répartie.

Ces différences de couleurs sur un même substrat correspondent à une incorporation préférentielle d'azote selon différents secteurs de croissance.

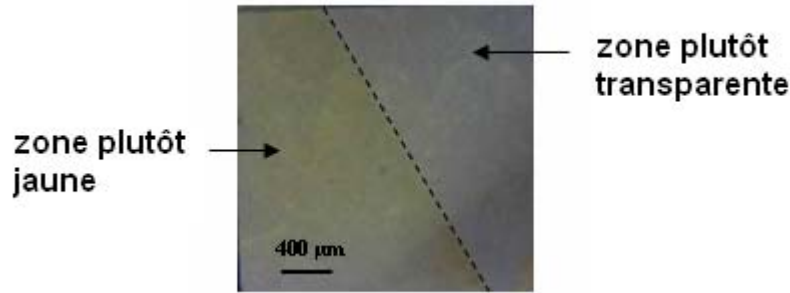


Figure I- 3 Image optique d'un substrat de diamant Ib quelconque. Différence de couleur très nette due à une incorporation plus ou moins importante d'azote selon les secteurs de croissance

b-1 Les secteurs de croissance

Pour expliquer la présence des secteurs de croissance, il faut imaginer que la croissance des cristaux *HPHT* se fait dans le volume c'est-à-dire dans toutes les directions de l'espace, selon le schéma de la figure I-4. Une fois que le cristal est créé, une orientation est choisie et un substrat peut être découpé dans le volume selon la direction cristalline voulue. Par exemple selon les directions [100] et [111], comme cela est illustré par les rectangles noirs sur la figure I-4 plus détaillée. Une vue en coupe de ces rectangles noirs prélevés dans le cristal permettrait alors de constater l'existence de portions cristallisées suivant des orientations différentes que l'on appelle les secteurs de croissance.

Outre l'azote, d'autres impuretés, telles que celles provenant des solvants métalliques (le fer le cobalt ou le nickel) s'incorporent également de façon préférentielle selon les secteurs de croissance pendant la synthèse *HPHT* [Woods75]. Cependant, seuls le nickel [Collins82] et le cobalt [Lawson96] sont optiquement actifs par formation de complexes avec l'azote. Ces éléments ont particulièrement été analysés par Kanda et al. par cathodoluminescence [Kanda99]. Par cette méthode, décrite au chapitre suivant, nous avons pu mettre en évidence les secteurs de croissance sur nos substrats de diamant de type Ib orientés {111}. Les images de cathodoluminescence reportées sur la figure I-5 permettent précisément de distinguer plusieurs secteurs sur un même substrat. Elles correspondent à deux coins supérieurs d'un même substrat pour la luminescence particulière autour de 500 nm.

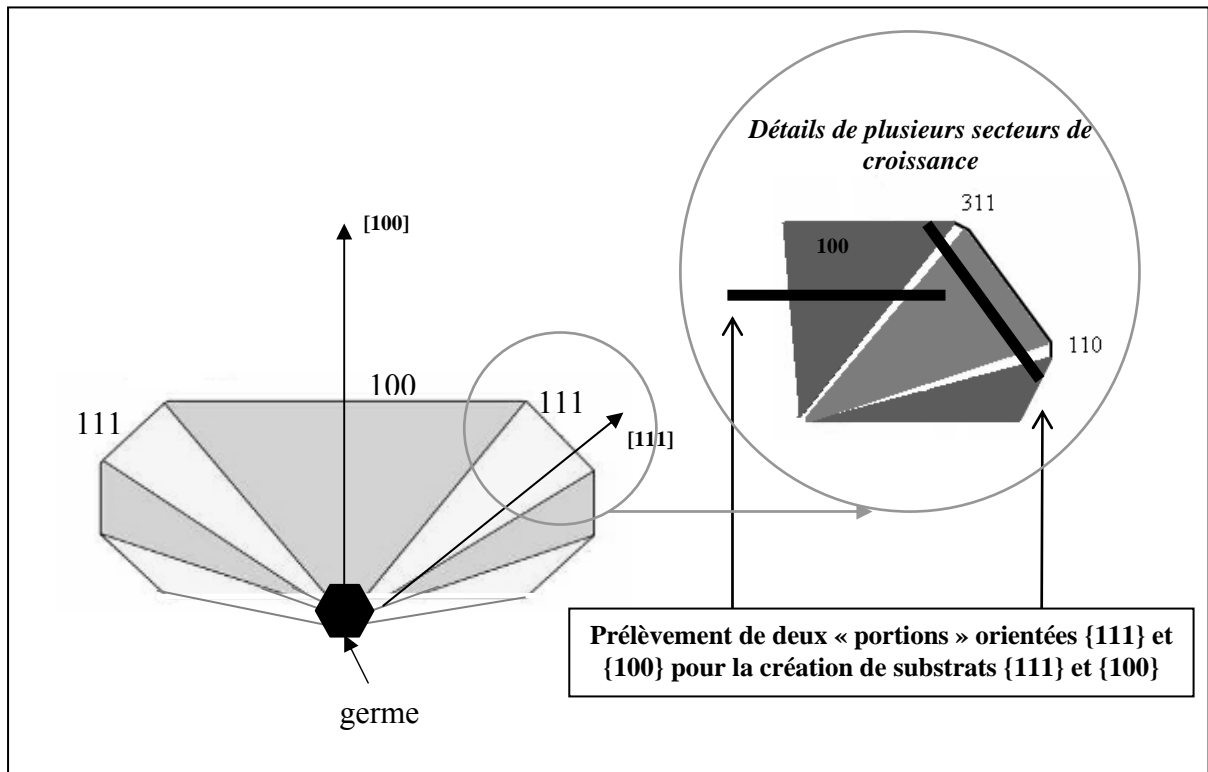


Figure I- 4 Schéma de la croissance d'un cristal de diamant synthétique dans tout le volume à partir d'un germe et distinction des secteurs de croissance.

Brièvement, la conception d'une image de cathodoluminescence consiste à établir la distribution spatiale d'une raie de luminescence particulière.

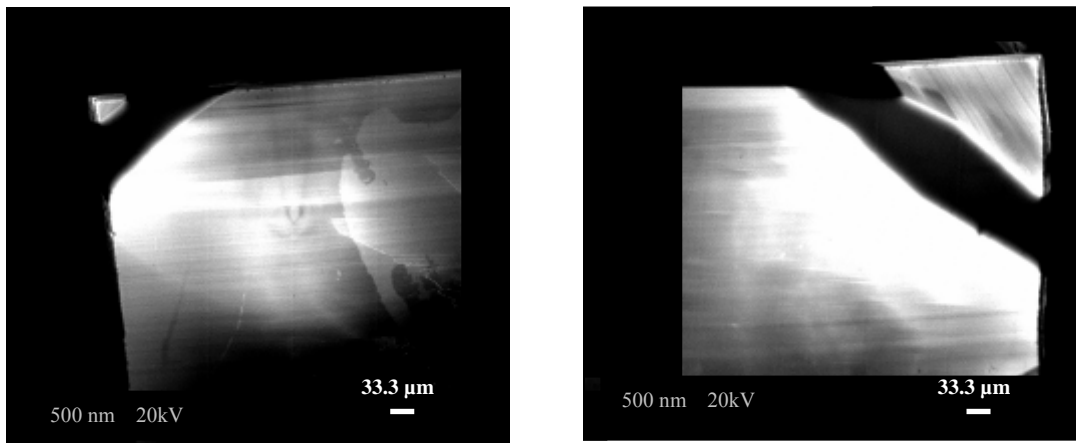


Figure I- 5 Images de cathodoluminescence à 80K à 500 nm des bords d'un substrat de diamant Ib {111} Distinction de différents secteurs de croissance selon l'intensité de luminescence du centre H3 luminescent à cette longueur d'onde

L'émission à 503 nm (2.463 eV) ici utilisée, correspond au « centre *H3* » [Zaitsev01]. Ce centre ne provient à priori que des substrats *HPHT* contenant des impuretés d'azote. Il est généralement attribué à un défaut de deux azote (*N*) et une lacune (*V*), selon la configuration *N-V-N*.

Sur les images de cathodoluminescence précédentes, on distingue par exemple une forte luminescence, en blanc, pour les secteurs de croissance {100} et aucune luminescence, zone en noire, pour le secteur {110}. Ces caractéristiques propres à chacun des secteurs de croissance ont entre autres été largement étudiées et rapportées à plusieurs reprises [Kanda93] [Sittas96] [Kiflawi97] [Kanda05].

Pour l'une des dernières étapes de la préparation de ses substrats de diamant *HPHT* tels que ceux que nous utilisons, la société *Sumitomo* procède au polissage mécanique de la surface par contact de diamant sur diamant. De cette préparation difficile résulte une erreur de coupe, dite « miscut » en anglais qui correspond à une désorientation par rapport à l'orientation {111} du substrat.

b-2 Désorientation : mesure par diffraction de rayons X

Le principe et l'appareillage de mesure par diffraction de rayons X pour le calcul de la désorientation sont explicitement décrit au chapitre II.

Il a été montré pour l'orientation {100}, qu'une erreur de coupe variant autour de 0° à ~5° pouvait avoir une influence non négligeable sur la qualité des couches de diamant homoépitaxiées [Watanabe99] [Takeushi00] [Okushi01] [Okushi02].

Par la mesure de désorientation de chacun de nos substrats {111}, nous souhaitons pouvoir mener une étude similaire. Cependant, nous n'avons extrait de nos mesures que des valeurs de désorientation de $\sim 3^\circ \pm 1^\circ$ par rapport à cette direction cristalline {111}.

Ces faibles différences de désorientation entre substrats ne nous ont pas permis de poursuivre notre démarche et l'étude de la qualité des couches de diamant en fonction de la désorientation devra être faite ultérieurement.

En revanche, d'autres défauts permettent de différencier concrètement les substrats fournis par la société *Sumitomo*, notamment ceux en surface simplement observables par microscopie optique et à force atomique.

b-3 Les défauts de surface

Le polissage mécanique de la surface des substrats est fonction de la face considérée. En effet, la dureté de chaque orientation est différente. Pour comprendre cet écart, il faut tenir compte du nombre d'atomes de carbone par unité de surface. La face (111) contient la plus grande densité d'atomes et de liaisons covalentes des trois faces, ce qui explique sa plus grande dureté. Ceci pourrait également expliquer que le clivage du diamant est le plus facile selon ces plans (111) [Grillo97] [Grillo00]. Le polissage de la surface des substrats est extrêmement difficile et des marques de ce polissage peuvent subsister en surface du substrat ; le contrôle de la valeur de désorientation précédemment discutée est également très délicat.

La profondeur des marques de polissage a été évaluée au NIMS par des mesures de microscopie à force atomique (« Atomic Force Microscopy » (AFM)). Le dispositif utilisé pour cette mesure est un profilomètre à force atomique qui combine la haute résolution d'un microscope à force atomique avec l'utilisation simple d'un profilomètre mécanique.

Chaque substrat étant poli différemment, des valeurs variant de quelques nanomètres à plusieurs dizaines voire centaines de nanomètres pour les plus mauvais polissages ont été relevées.

Sur la figure I-6 sont comparées les surfaces de deux substrats de diamant choisis parmi ceux fournis par la société *Sumitomo*, l'un est relativement bien poli, l'autre beaucoup moins. La profondeur des marques de polissage est d'environ 10 nm pour le substrat présenté sur la figure I-6 a) et d'environ 40 nm pour celui de la figure I-6 b).

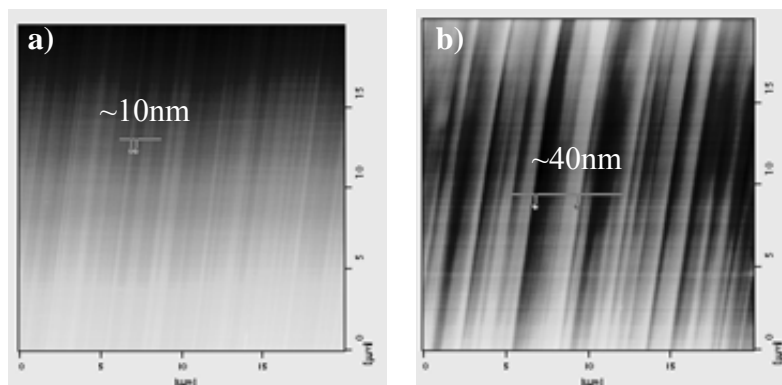


Figure I- 6 Images AFM de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ de deux substrats de diamant Ib avec une surface :
a) relativement bien polie b) mal polie

Cette différence entre « bons » et « mauvais » substrats est aussi facilement observable en optique « Nomarski » (contraste interférentiel différentiel) pour l'obtention d'une image en transmission.

Le principe de l'observation en contraste interférentiel différentiel repose sur une transformation des changements d'indice de réfraction dans l'échantillon en un changement d'amplitude lumineuse. Très simplement, l'échantillon est éclairé par une lumière séparée en deux polarisations par un prisme de Wollaston, ces deux rayons traversent l'échantillon en passant par des chemins qui peuvent être un peu différents suivant le relief de l'échantillon. Ces deux rayons vont se recombiner à l'aide d'un deuxième prisme pour former des interférences. Suivant la différence de phase entre les rayons analysés par un polariseur, un contraste positif ou négatif est généré révélant ainsi les structures observées [www2].

Des images optiques « Nomarski » de trois substrats de diamant Ib {111} sont données sur les figures I-7 a), b) et c).

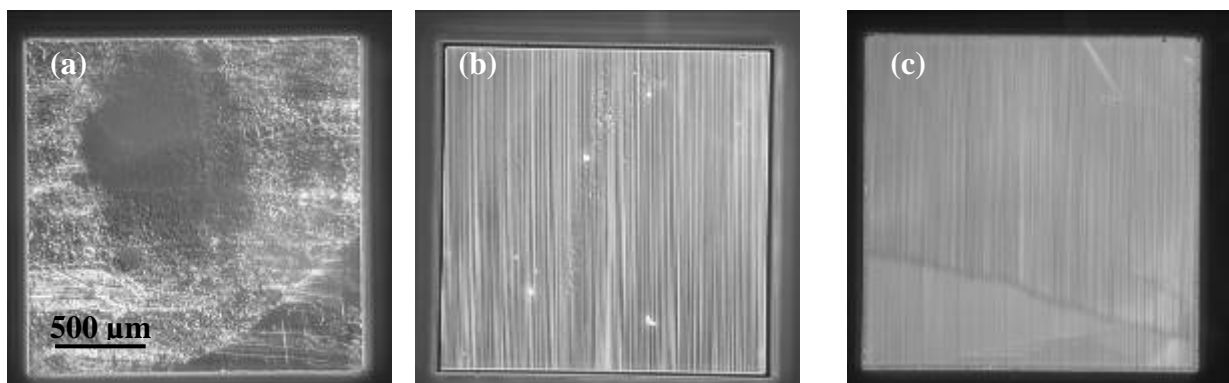


Figure I- 7 Observations en optique "Nomarski" de la surface de substrats de diamant Ib {111} :
a) très mauvais polissage b) polissage moyen c) très bon polissage

Par ce type d'observation nous avons pu révéler des défauts en surface des substrats beaucoup plus difficilement observables avec un microscope traditionnel. Il a ainsi été plus facile de choisir judicieusement la surface du substrat préférable pour une meilleure reprise d'épithaxie pour la croissance des couches monocristallines.

Il sera démontré par la suite que le choix de la surface d'un substrat est un élément déterminant quant à la qualité cristalline de la future couche de diamant réalisée en reprise d'épithaxie ; étude menée au NIMS sur des couches de diamant dopée de type n orientées {111} qui sera décrite au chapitre III. Afin de révéler plus minutieusement les défauts présents à l'intérieur du substrat, non détectables par simples observations de la surface, des mesures de topographie aux rayons X ont été appliquées.

b-4 Les défauts dans le substrat

Ces expérimentations ont été réalisées à l'*ESRF* (« European Synchrotron Radiation Facility ») à Grenoble. L'accès à une ligne étant extrêmement limité, nous n'avons pu faire des mesures que sur un seul de nos substrats. Le puissant équipement de l'*ESRF* a permis de révéler de nombreux défauts et déformations présents à l'intérieur de notre cristal. Deux types de mesures ont été réalisées, l'une est dite « en transmission » et correspond à la méthode dite « de Laue », l'autre « en réflexion » est dite « méthode de Bragg ». La figure I-8 schématise la mise en oeuvre de ces deux méthodes.

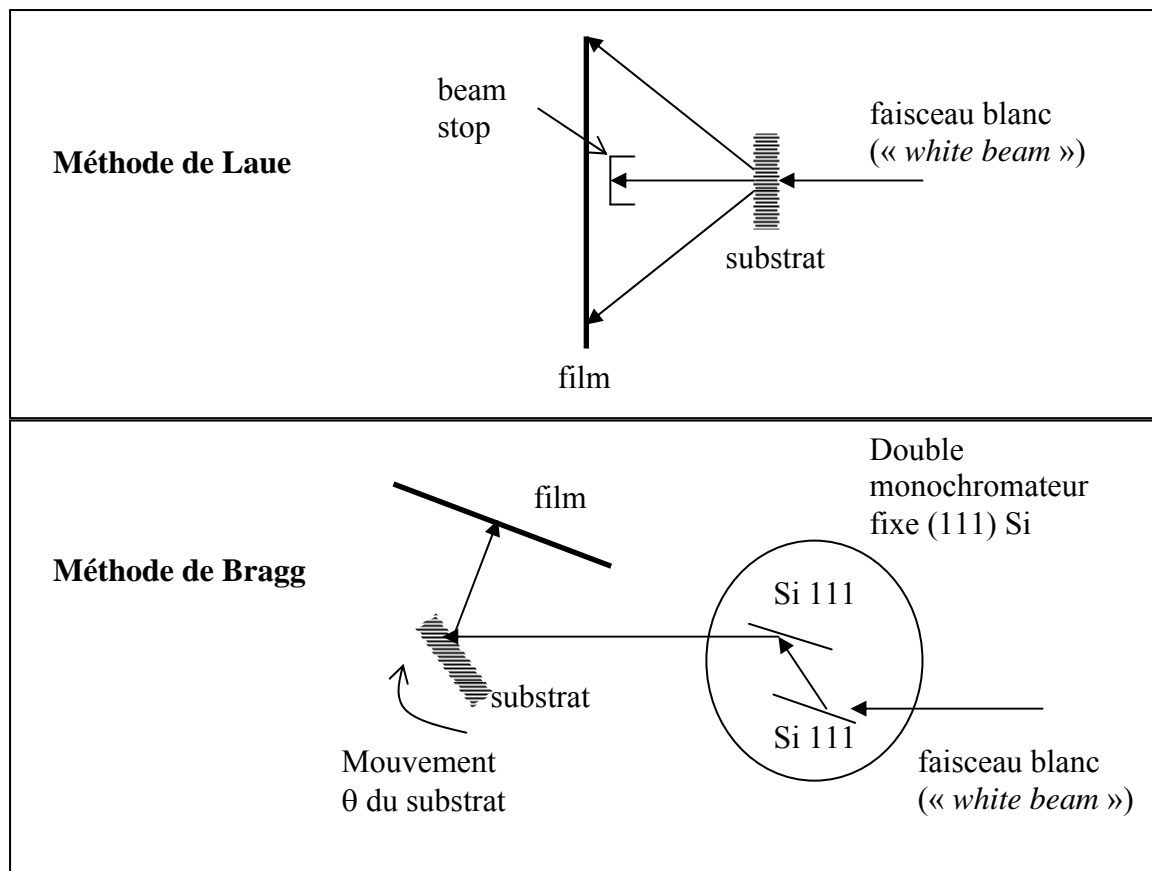


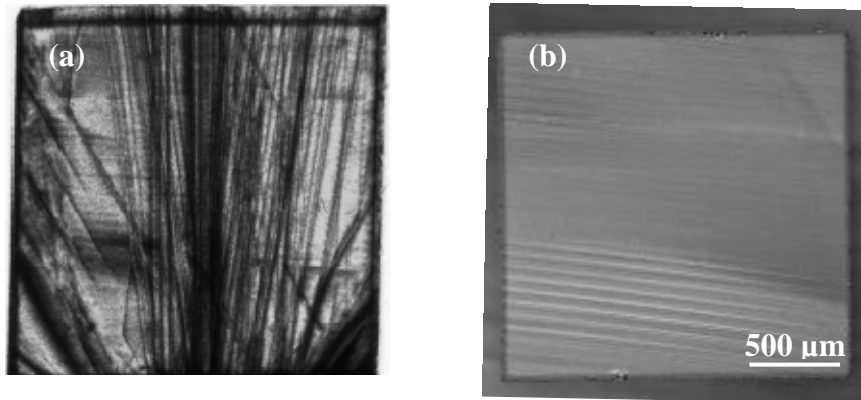
Figure I- 8 Représentation schématique des deux méthodes de mesures par rayons X pour l'analyse topographique d'un substrat de diamant de type Ib orienté {111}

Le faisceau en provenance du synchrotron correspond à celui de la ligne dénommée *ID19* à l'*ESRF*. Le faisceau délivré est spectralement et spatialement homogène (« white beam »). Le détecteur est un film sensible aux rayons X qui sert à enregistrer les faisceaux diffractés, c'est par lui qu'est obtenue l'image 2D du substrat. La résolution spatiale des images obtenues est de l'ordre du micromètre [Baruchel 05].

b-4.1 Topographie en transmission : méthode « de Laue »

Les films présentés sur la figure I-9 sont les résultats de mesures de topographie en transmission pour un substrat de diamant *Sumitomo Ib* {111} pour la réflexion -202.

Cette réflexion, déterminée à partir de la construction d'un diagramme stéréographique*, est celle qui donne le meilleur contraste pour l'observation des défauts du substrat.



**Figure I- 9 a) Topographie de rayons X d'un substrat de diamant orienté {111} en réflexion -202
b) image microscope « Nomarski » du même substrat {111}**

Les contrastes que l'on observe sur le cliché de Laue donné sur la figure I-9 a) sont le résultat de variations d'intensité de diffraction et donc la marque d'inhomogénéités dans le cristal. On observe très nettement que le cristal analysé contient de nombreux défauts bien connus telles que des dislocations. Elles correspondent sur la figure I-9 a) aux lignes noires verticales ou légèrement inclinées d'intensité très forte. Ces dislocations apparaissent pendant la croissance *HPHT* du cristal et sont a priori en majorité présentes à l'intérieur du cristal, ce qui explique aussi pourquoi elles sont invisibles sur l'image I-9 b) en optique « Nomarski ».

Les lignes horizontales que l'on distingue très légèrement sur les deux images pourraient provenir de défauts de croissance tels que les fautes d'empilement générées pendant la croissance *HPHT* du substrat. Ce type de défauts a également été mis en évidence en 2002 par Yin et al. sur du diamant *HPHT* [Yin02]. Il peut également s'ajouter à ce type de défaut les marques de polissage que l'on observe à partir de l'optique « Nomarski ».

* Lorsque l'on fait la figure de diffraction d'un monocristal sur un plan perpendiculaire au faisceau incident, plusieurs taches apparaissent sur le film topographique ; l'une d'elle est utilisée pour construire la figure I-9a). Selon des paramètres d'optiques connus, le diagramme stéréographique est alors construit à partir de ces taches de diffraction ; il correspond à la projection d'une sphère sur un plan ce qui permet de donner une représentation d'orientations cristallines dans l'espace.

L'analyse de tels contrastes, et donc des défauts, est une étape très délicate et nous ne pouvons affirmer ici avec certitude qu'il s'agisse de tel ou tel défaut.

b-4.2 Topographie en réflexion : méthode « de Bragg »

Il est impossible avec la méthode précédente de distinguer les dislocations traversantes, qui émergent à la surface, de celles plutôt parallèles à celle-ci. Pour cela, nous avons exploité une autre méthode d'analyse en topographie par diffraction de rayons X : une méthode dite « en réflexion » qui a permis de révéler des défauts plus proches de la surface.

Le faisceau incident est ici monochromatique, d'énergie 16 keV. Pour la mesure, le substrat est tourné par pas d'un millième de degré, d'un angle de rotation θ , ce qui permet d'établir la courbe d'intensité des rayons diffractés en fonction de l'angle (« rocking curve »). Quelques résultats de mesures ont été reportés sur la figure I-10 pour plusieurs valeurs d'angle sur la « rocking curve ». Chaque image a été obtenue pour un temps d'exposition plus ou moins long selon l'intensité relevée sur la « rocking curve ». En effet, si l'exposition est trop longue, on obtient alors une image toute noire, sans aucun contraste. On s'aperçoit encore une fois que le contraste sur chacune des images change selon la diffraction des défauts.

Dans cette configuration de mesure en réflexion, les défauts observés ne sont maintenant plus qu'à quelques micromètres de la surface d'où le nom de la méthode « en réflexion ».

La détermination de la valeur de pénétration est relativement complexe ; elle dépend des propriétés du cristal tels que les indices hkl, le facteur de structure ou l'orientation de surface et des propriétés expérimentales comme la longueur d'onde ou la position sur la « rocking curve ».... Dans des conditions idéales de mesures, pour une énergie du faisceau incident de 16 keV, la profondeur de pénétration serait égale à 1.1 μm .

La figure I-11 présente ensuite deux films topographiques de la méthode « de Bragg » en réflexion. Deux images ont été choisies pour deux positions angulaires adéquates qui permettent d'observer au mieux les défauts présents à la surface du substrat analysé. La réflexion adoptée est encore celle de la direction [-202] pour laquelle les secteurs de croissance sont nettement mis en évidence. On remarque que les défauts probablement dus aux fautes d'empilement sont orientés de façon particulière selon le secteur considéré mais existent dans tous les cas. On constate aussi que les dislocations proches de la surface sont en quantité inférieure comparé à celles précédemment observées lors de la mesure en transmission sur toute l'épaisseur du substrat. Cette information donne une idée sur la densité

des dislocations qui émergent et est un point primordial quant à la reprise d'épitaxie qui suivra !

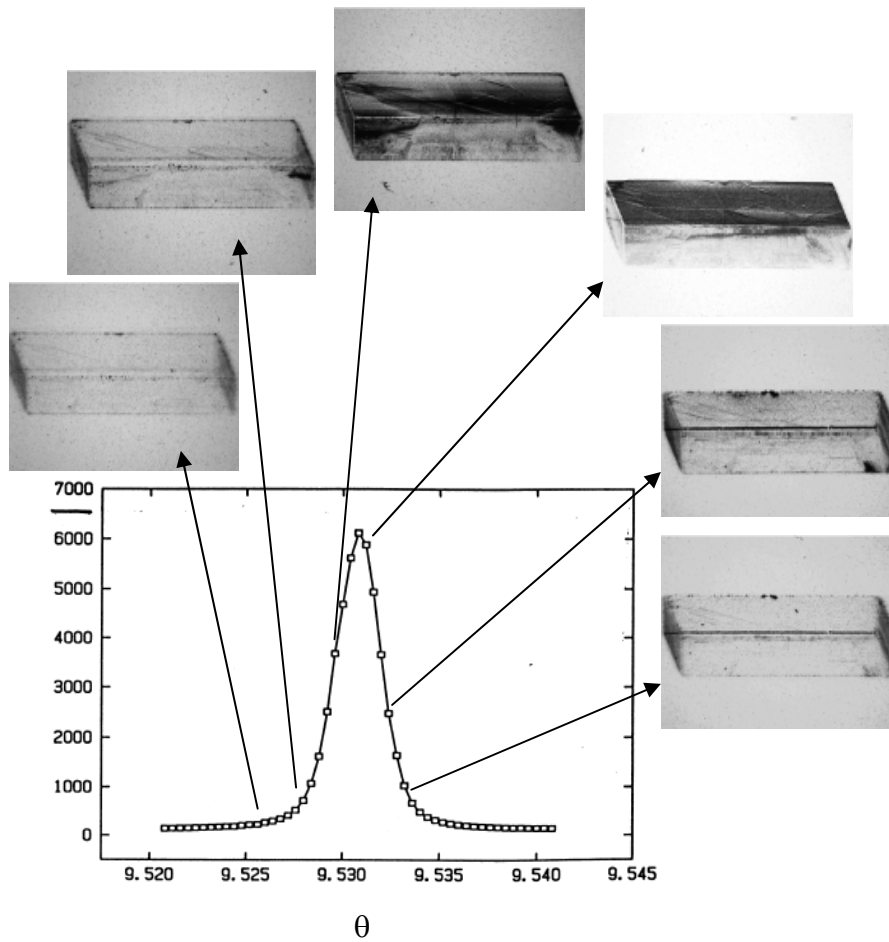


Figure I- 10 « Rocking curve » et résultats de mesure de topographie en réflexion d'un substrat Ib {111}

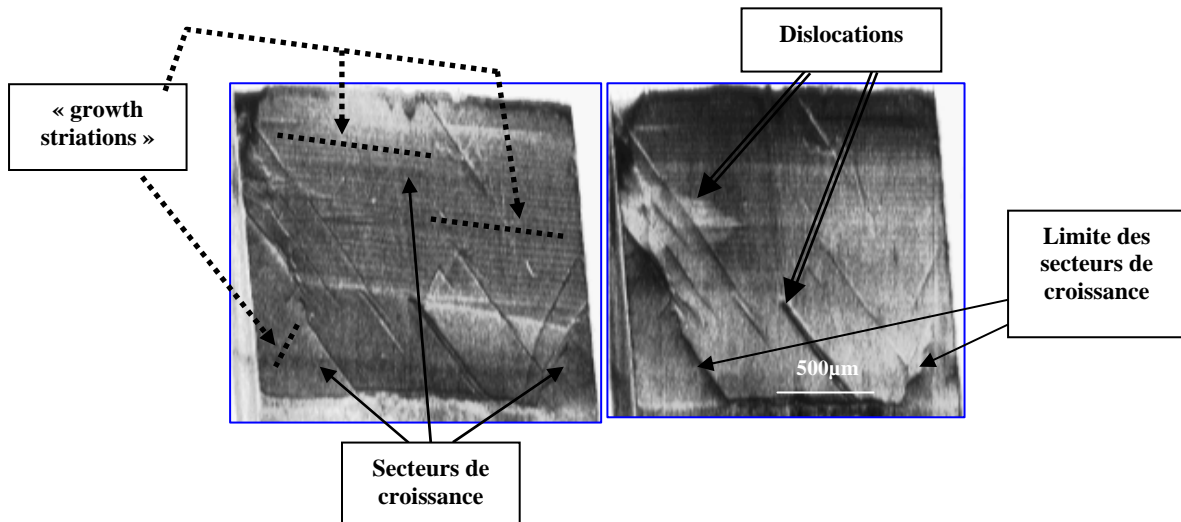


Figure I- 11 Films topographiques en réflexion [-202] pour deux positions angulaires (deux points sur la « rocking curve »)

Quelques défauts du cristal ont été révélés par cette puissante méthode de caractérisation par diffraction de rayons X. En particulier les dislocations, les secteurs de croissance et les défauts de croissance n'échappent pas à la mesure. D'autres défauts ont été révélés mais leur interprétation est plus difficile. Toutefois, les défauts qui pourront se répercuter lors de la reprise d'épitaxie sont principalement ceux présents à la surface du substrat, en particulier ceux engendrés par le polissage, résultats qui seront développés au chapitre III.

Pour compléter la préparation des substrats, nous allons maintenant voir quelques « recettes » de nettoyage et de manipulation de ceux-ci, nécessaires pour la reprise d'épitaxie à la base du travail de thèse.

b-5 Nettoyage des substrats

Avant toute utilisation pour la croissance de couches minces de diamant, chaque substrat est minutieusement nettoyé chimiquement et manipulé avec la plus grande rigueur. Plusieurs « recettes » ont été testées, il n'apparaît pas réellement que l'une ou l'autre soit préférable, cependant, il semble que le temps de nettoyage soit un paramètre important.

Selon le laboratoire, les mélanges suivants sont utilisés :

*** soit :**

- NaClO₃ : HNO₃ pendant minimum 2 heures à plus de 100°C, bain oxydant.

Puis :

- HF : HNO₃ (1 :1) au minimum pendant 1 heure à plus de 100°C. Ce mélange doit enlever des métaux. Le HF seul élimine le tantale, le niobium...

Puis :

- plusieurs rinçages à l'eau désionisée que l'on fait bouillir.

*** soit :**

- CrO₃ : H₂SO₄ (acide sulfo-chromique) au moins 1 heure à 100°C. Solution éliminant tout carbone non diamant et les matières organiques, acide oxydant.

Puis :

- eau régale : HNO₃ : HCl (1 : 3) à 100°C. Élimine l'or et presque tous les métaux.

Puis :

- HF : HNO₃ (1 :1) au minimum pendant 1 heure à plus de 100°C.

Puis :

- plusieurs rinçages à l'eau désionisée.

*** soit :**

- HClO_4 : H_2SO_4 : HNO_3 (1 : 3 : 4) pendant au minimum 2 heures à plus de 100°C.

Bain oxydant pouvant probablement remplacer l'eau régale.

Puis :

- HF : HNO_3 (1 : 1) au minimum pendant 1 heure à plus de 100°C.

Puis :

- plusieurs rinçages à l'eau désionisée.

Des bains de solvants (acétone, éthanol) sous ultrasons puis rinçage à l'eau désionisée peuvent précéder les nettoyages aux acides.

L'utilisation de béciers en quartz est également un élément important. Ceux en pyrex peuvent être endommagés par le diamant et de minuscules particules de verres peuvent alors le polluer. Il est préférable que le nettoyage ultime se fasse avec le bécier en quartz et la manipulation du substrat avec des pinces en céramique plutôt qu'en métal pour les mêmes raisons de contamination par ces matériaux d'une dureté plus faible que celle du diamant.

Nous venons de décrire plusieurs éléments caractéristiques de nos substrats de diamant Ib orientés selon {111}. La connaissance du substrat, en particulier de ses défauts de surface, est une étape indispensable à l'étude sur laquelle nous allons maintenant nous concentrer et qui fait l'objet essentiel de ce mémoire : la croissance de couches minces de diamant par reprise d'épitaxie sur les substrats de diamant Ib *HPHT* orientés {111} sous des conditions de dépôt chimique en phase vapeur (« Chemical Vapor Deposition » (*CVD*)). La totalité des croissances menées durant la thèse a été élaborée suivant ce processus de dépôt chimique en phase vapeur que nous allons à présent décrire plus largement.

3. La fabrication du diamant par dépôt chimique en phase vapeur (*CVD*)

Cette méthode de croissance a été postulée dès 1955 par le fameux physicien Bridgman, spécialiste de croissance [**Bridgman55**].

Dans le cas du diamant, un mélange gazeux contenant à la fois des espèces carbonées et des espèces qui « attaquent » préférentiellement le graphite et le carbone amorphe par rapport au diamant est à la base de la formation du diamant.

Pour la première fois en 1958, puis en 1968 [Deryagin68] [Angus68], le dépôt d'atomes de carbone sous forme d'une couche polycristalline de structure diamant a été obtenu en décomposant thermiquement du méthane (CH_4) à basse température. La vitesse de croissance était alors extrêmement lente, de l'ordre de ~ 1 nm / heure.

Il a été également postulé par Stanko et al. qu'en ajoutant de l'hydrogène atomique (H_2), le processus de croissance se faisait avec une vitesse de croissance plus importante essentiellement liée à l'attaque préférentielle du graphite par rapport au diamant.

Des chercheurs russes ont ensuite confirmé que les techniques de dépôt chimique en phase vapeur pouvaient être utilisées pour la croissance de diamant monocristallin ou polycristallin [Deryagin76]. Cependant, pour toutes les méthodes développées à cette époque, les vitesses de croissance étaient encore insuffisantes pour envisager des applications industrielles.

Pour ce qui est du début des premiers résultats significatifs de la croissance de diamant, c'est en 1982 que l'histoire commence pour les chercheurs japonais du *NIRIM*, le « National Institute for Research in Inorganic Materials », ancien acronyme de l'actuel *NIMS* où la deuxième année de thèse a été effectuée. L'idée novatrice de la méthode a été d'exciter la phase gazeuse pour activer les espèces réactives. Cette activation peut être obtenue par méthode thermique, c'est le cas des réacteurs à filament chaud ou par une décharge continue ou alternative (kHz ou GHz).

A la suite de cette découverte, Matsumoto et al. [Matsumoto82a] [Matsumoto82b] ont finalement réussi à faire croître dans un réacteur à filament chaud une fine couche de diamant polycristallin de 1 μ m d'épaisseur de bonne qualité pour une vitesse de croissance acceptable. L'année suivante, le groupe du *NIRIM* est parvenu à la croissance de diamant dans un réacteur à plasma micro-ondes (« Microwave Plasma assisted Chemical Vapor Deposition » (*MPCVD*)).

Au cours du processus de croissance de diamant de type *MPCVD*, l'énergie nécessaire aux espèces gazeuses pour la fragmentation des molécules en atomes et radicaux réactifs est fournie par le plasma. La composition des espèces pendant la croissance de diamant par *MPCVD* a significativement été analysée en détail à l'aide de techniques de mesures in-situ en spectroscopie de masse en 1992 par Hsu [Hsu92] puis largement complétée par McMaster et al. [McMaster95], Leeds et al. [Leeds99] et tout récemment par Kovats et al. [Kovats05].

Les espèces créées par le plasma en présence d'hydrocarbures comme le méthane ont été extraites de la base de données du « National Institute of Standards and Technology » (*NIST*) et sont reportées dans le tableau I-2 en fonction de leur potentiel d'ionisation et d'apparition [www1]. Le potentiel d'ionisation d'une molécule correspond à l'énergie nécessaire pour

l'ionisation de celle-ci par impact électronique. Le potentiel d'apparition donne l'énergie nécessaire pour produire de nouvelles molécules par dissociation d'autres molécules. Par exemple, le carbone s'ionise à 11.3 eV et est produit à partir du méthane pour une énergie de 19.6 eV.

Species	IP	AP	From
C	11.3	19.6	CH ₄
		21.2	C ₂ H ₂
		18.3	C ₂ H ₄
CH	10.6	15.6	CH ₃
		19.9	CH ₄
		20.9	C ₂ H ₂
		17.7	C ₂ H ₄
CH ₂	10.4	15.1	CH ₃
		15.1	CH ₄
		19.7	C ₂ H ₂
		17.8	C ₂ H ₄
CH ₃	9.8	14.3	CH ₄
		17.0	C ₂ H ₄
CH ₄	12.6	20.4	C ₂ H ₆
C ₂	11.4	18.4	C ₂ H ₂
		26.4	C ₂ H ₄
C ₂ H	11.6	17.4	C ₂ H ₂
		19.2	C ₂ H ₄
C ₂ H ₂	11.4	13.2	C ₂ H ₄
C ₂ H ₃	8.3	13.3	C ₂ H ₄
		14.5	C ₂ H ₆
C ₂ H ₄	10.5	11.8	C ₂ H ₆
H	13.6	17.3	H ₂
		18.1	H ₂
		21.3	CH ₄
		18.8	C ₂ H ₂
		18.7	C ₂ H ₄
		13.1	C ₂ H ₄
H ₂	15.4	15.1	CH ₄
		15.6	CH ₃
		18.2	C ₂ H ₂

Tableau I- 2 Potentiels d'ionisation et d'apparition d'espèces créées à partir d'hydrocarbures

Il a aussi été montré par Kovats et al. que la concentration d'espèces carbonées dépend du pourcentage de méthane. Dans notre cas, nous avons toujours utilisé le méthane et l'hydrogène atomique pour le mélange gazeux nécessaire à la formation du diamant pour une variation du rapport molaire [CH₄] / [H₂] de 0.05% à 0.15% selon les conditions de croissance au NIMS et au LEPES.

Il a été montré que C₂H₂ et CH₃ sont en abondance par rapport aux autres espèces. Cependant, l'acétylène a plutôt tendance à augmenter avec la concentration de méthane alors que le radical méthyle CH₃ a tendance à diminuer. C'est pourquoi il est aujourd'hui admis que ce sont plutôt les radicaux méthyles qui gouvernent la croissance de diamant, d'où l'intérêt du

faible rapport $[CH_4] / [H_2]$. Gheeraert et al. ont aussi montré la dégradation de diamant polycristallin lorsque le rapport $[CH_4] / [H_2]$ augmentait [Gheeraert92].

Une représentation schématique du processus de croissance de diamant par MPCVD pour un mélange gazeux de méthane et d'hydrogène est donnée sur la figure I-12.

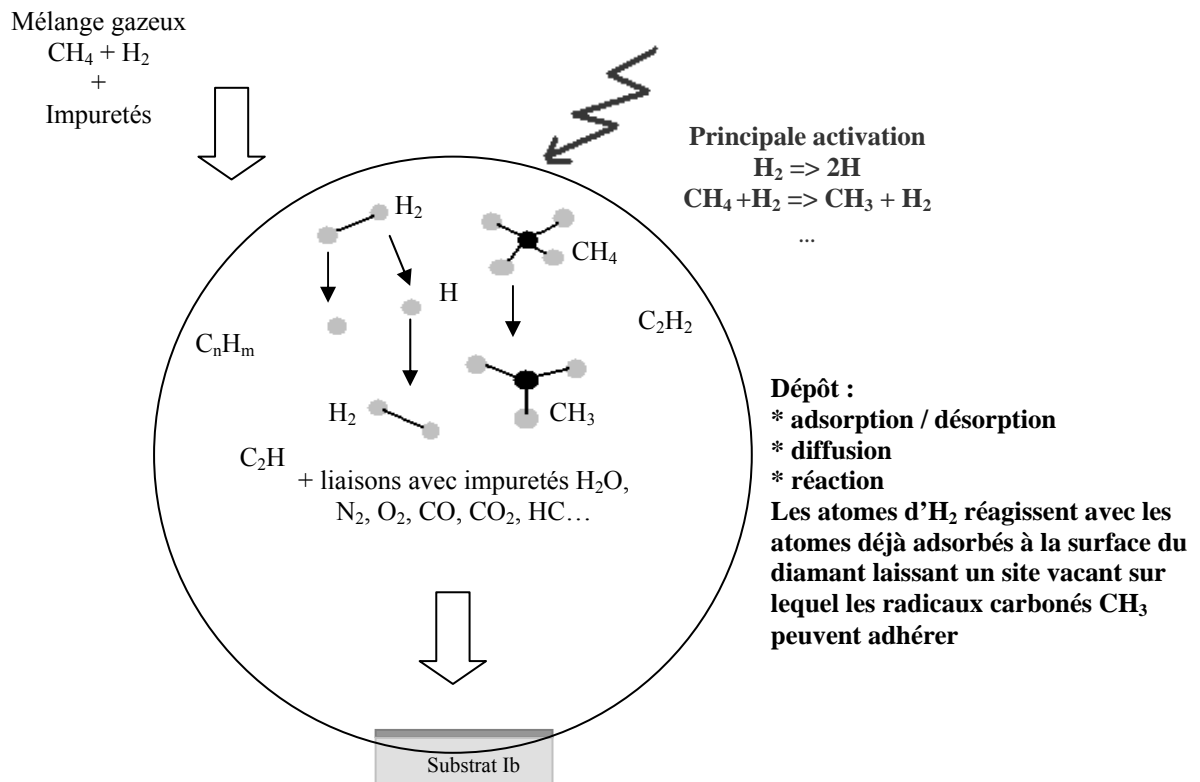


Figure I- 12 Représentation schématique du processus de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Distinction de quelques espèces

La fraction des molécules se fait par le plasma micro-ondes auquel est soumis un substrat de diamant pour la croissance monocristalline d'une fine couche de diamant. Il résulte du processus total un co-dépôt sur la surface du substrat : des atomes sont à la fois liés par hybridation de type sp^3 (diamant) et par hybridation de type sp^2 (phases graphitiques). La présence de l'hydrogène atomique dans la phase gazeuse prend alors toute son importance. Elle évite en effet la formation de structures non diamant pendant la croissance. Les liaisons graphitiques peuvent se former par liaisons de deux atomes de carbone adjacents. L'hydrogène, en s'adsorbant sur les atomes de carbone, évite cette double liaison et permet ainsi la stabilisation du diamant.

Concernant les conditions de température nécessaires à la croissance du diamant, il est important de maintenir une température supérieure à 500°C pour éviter le dépôt de carbone amorphe et inférieure à 1400°C pour empêcher la graphitisation du film. La gamme de température usuellement utilisée pour les dépôts de type *MPCVD* a été déterminée autour de 900°C +/- 50°C par des expériences successives effectuées ces dernières années par plusieurs laboratoires. Nous avons essayé le plus possible de respecter cette valeur pour toutes les croissances effectuées durant la thèse quelque soit les réacteurs de croissance au *LEPES* ou au *NIMS*.

Ce chapitre a fait état des propriétés exceptionnelles du diamant et les applications possibles qui en découlent. Les progrès significatifs sur la fabrication du diamant synthétique lui confèrent aujourd'hui un avenir prometteur dans de nombreux domaines d'application notamment celui de l'électronique dans un environnement critique.

Nous avons décrit la fabrication *HPHT* de diamant synthétique ainsi que les nombreux défauts engendrés par celle-ci sur les substrats référencés de type Ib utilisés pour la reprise d'épitaxie. Suite à l'introduction de la croissance *MPCVD* des couches minces de diamant, nous allons maintenant présenter les différents réacteurs de croissance mis en oeuvre durant les travaux de thèse successivement menés au *LEPES* et au *NIMS*. Après avoir élargi cette description aux autres techniques expérimentales, nous entrerons dans le vif du sujet et décrirons nos résultats expérimentaux relatifs aux couches de diamant dopées de type n et de type p pour l'obtention de dispositifs électroniques.

Références Chapitre I

- [Angus68] J. C. Angus, H.C. Will, W. S. Stanko, *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 2915
- [Baruchel05] J. Baruchel, J. Härtwig, « X-Ray topography » (2005), ed. Elsevier
- [Benmoussa04] A. BenMoussa, U. Schühle, K. Haenen, M. Nesládek, S. Koizumi, J. F. Hochedez, *phys. sol. stat. (a)* **201** (2004) 2536
- [Bridgman55] P. W. Bridgman, *Sci. Am.* **193** (1955) 42
- [Bundy55] F. B. Bundy, H. M. Strong, R. H. Wentorf, *Nature* **176** (1955) 51
- [Bundy73] F. P. Bundy, H. M. Strong, R. H. Wentorf, *Chemistry and Physics of Carbon* **10** (1973) 213
- [Bundy96] F. P. Bundy, W. A. Basset, M. S. Weathers, R. J. Hemley, H. K. Mao, A. F. Goncharov, *Carbon* **34** (1996) 141
- [Clark64] C. D. Clark, P. J. Dean, P. V. Harris, *Proc. Roy. Soc. London* **A277** (1964) 312
- [Collins82] A. T. Collins, P. M. Spear, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **15** (1984) L183
- [Collins90] A. T. Collins, S. C. Lawson, G. Davies, H. Kanda, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 891
- [Davies76] G. Davies, *J. Phys. C* **9** (1976) L537
- [Davies77] G. Davies, *Chem. Phys. Carbon* **13** (1977) 1
- [Davies78] G. Davies, C. M. Welbourn, J. H. S. Loubser, *Diam. Res.* (1978) 23
- [Dean65] P. J. Dean, E. C. Lightowers, D. R. Wight, *Phys. Rev.* **140** (1965) A352
- [Deryagin68] B. V. Deryaguin, D. V. Fedoseev, V. M. Lukyanovich, B. V. Spitzin, V. A. Ryabov, A. V. Lavrentyev, *J. Cryst. Growth* **2** (1968) 380
- [Deryagin76] B. V. Deryaguin, B. V. Spitsyn, L. L. Builov, A. A. Klochov, A. E. Gorodetskii, A.V. Smol'yanimov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **231** (1976)
- [Dyer65] H. B. Dyer, F. A. Raal, L. du Preez, J. H. N. Loubser, *Phil. Mag.* **11** (1965) 763
- [Enckevort92] W. J. P. van Enckevort, E. H. Versteegen, *J. Phys. Condens. Matter.* **4** (1992) 2361
- [Farrer69] R. G. Farrer, *Solid State Commun.* **7** (1969) 685

- [Field92]** J. E. Field (Ed.), “The properties of Natural and synthetic Diamond”, Academic Press, London 1992
- [Gheeraert92]** E. Gheeraert, A. Deneuve, A. M. Bonnot, L. Abello, *Diam. Rel. Mat.* **1** (1992) 525
- [Grillo97]** S. E. Grillo, J. E. Field, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30** (1997) 202
- [Grillo00]** S. E. Grillo, J. E. Field, F. M. Bouwelen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33** (2000) 985
- [Guerrero04]** M. J. Guerrero, D. Trompson, M. Rebisz, C. Mer, B. Bazin, P. Bergonzo, *Diam. Rel. Mater.* **13** (2004) 2046
- [Hsu92]** W. L. Hsu, *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 3102
- [Kanda05]** H. Kanda, K. Watanabe, S. Koizumi, *Diam. Rel. Mat.* **14** (2005) 561
- [Kanda93]** H. Kanda, S. Yamaoka, *Diam. Rel. Mat.* **2** (1993) 1420
- [Kanda99]** H. Kanda, K. Watanabe, *Diam. Rel. Mater.* **8** (1999) 1463
- [Kiflawi97]** I. Kiflawi, H. Kanda, D. Fisher, S. C. Lawson, *Diam. Rel. Mat.* **6** (1997) 1643
- [Kovats05]** A. Kovats, P. Deak, *Diam. Rel. Mat.* **14** (2005) 1517
- [Lawson96]** S. C. Lawson, H. Kanda, K. Watanabe, I. Kiflawi, Y. Sato, A. T. Collins, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 4348
- [Leeds99]** S. M. Leeds, P. W. May, E. Barlett, M. N. R. Ashfold, K. N. Rosser, *Diam. Rel. Mat.* **8** (1999) 1377
- [Levy-Clement03]** C. Levy-Clement, N. Ndao, A. Katty, M. Bernard, A. Deneuve, C. Comninellis, A. Fujishima, *Diam. Rel. Mat.* **12** (2003) 606
- [Lindblom03]** J. Lindblom, J. Holsa, H. Papunen, H. Hakkanen, J. Mutanen, *Optical materials* **24** (2003) 243
- [Matsumoto82a]** S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, N. Setaka, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **21** (1982) 183
- [Matsumoto82b]** S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi N. Setaka, *J. Mater. Sci.* **17** (1982) 3106
- [McMaster95]** M. C. McMaster, W. L. Hsu, M. E. Coltrin, D. S. Dandy, C. Fox, *Diam. Rel. Mat.* **4** (1995) 1000
- [Nebel06]** C. E. Nebel, H. Kato, B. Rezek, D. Shin, D. Takeuchi, H. Watanabe, T. Yamamoto, *Diam. Rel. Mat.* **15** (2006) 264
- [Okushi01]** H. Okushi, *Diam. Rel. Mat.* **10** (2001) 281

- [Okushi02] H. Okushi, H. Watanabe, S. Ri, S. Yamanaka, D. Takeushi, *J. Cryst. Growth.* **237-239** (2002) 1269
- [Sittas96] G. Sittas, H. Kanda, D. Fisher, SC. Lawson, *Diam. Rel. Mat.* **5** (1996) 866
- [Sutherland54] G. B. B. M. Sutherland, D. E. Blackwell, W. G. Simeral, *Nature* **174** (1954) 901
- [Swain98] G. M. Swain, A. B. Anderson, J. C. Angus, *MRS Bulletin* **23** (1998) 56
- [Takeushi00] D. Takeushi, H. Watanabe, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, *Diam. Rel. Mat.* **9** (2000) 231
- [Walker79] J. Walker, *Rep. Prog. Phys.* **42** (1979) 1605
- [Watanabe99] H. Watanabe, D. Takeushi, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, T. Sakigushi, *Diam. Rel. Mat.* **8** (1999) 1272
- [Woods75] G. S. Woods, A. R. Lang, *J. Crystal Growth* **28** (1975) 215
- [Woods86] G. S. Woods, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, mathematical and Physical Sciences* **407** (1986) 219
- [Woods90] G. S. Woods, J. A. van Wyk, A. T. Collins, *Phil Mag B* **62** (1990) 589
- [www1] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [www2] <http://www-timc.imag.fr/Yves.Usson/COURS/Basesmicroscopie.pdf>
- [Yin02] L. W. Yin, M. S. Li, J. J. Cui, Y. J. Bai, B. Xu, J. H. Gong, Z. Y. Hao, *Diam. Rel. Mat.* **11** (2002) 268
- [Zaitsev01] A. M. Zaitsev, “*Optical Properties of Diamond*”, A Data Handbook, ed. Heidelberg (2001)

Liste des figures Chapitre I

Figure I- 1 Organisation cristallographique du diamant et du graphite 10

Figure I- 2 Diagramme de phase du carbone 14

Figure I- 3 Image optique d'un substrat de diamant Ib quelconque. Différence de couleur très nette due à une incorporation plus ou moins importante d'azote selon les secteurs de croissance 17

Figure I- 4 Schéma de la croissance d'un cristal de diamant synthétique dans tout le volume à partir d'un germe et distinction des secteurs de croissance. 18

Figure I- 5 Images de cathodoluminescence à 80K à 500 nm des bords d'un substrat de diamant Ib {111} Distinction de différents secteurs de croissance selon l'intensité de luminescence du centre H3 luminescent à cette longueur d'onde 18

Figure I- 6 Images AFM de 20x20 μm^2 de deux substrats de diamant Ib avec une surface : a) relativement bien polie b) mal polie..... 20

Figure I- 7 Observations en optique "Nomarski" de la surface de substrats de diamant Ib {111} : a) très mauvais polissage b) polissage moyen c) très bon polissage 21

Figure I- 8 Représentation schématique des deux méthodes de mesures par rayons X pour l'analyse topographique d'un substrat de diamant de type Ib orienté {111} 22

Figure I- 9 a) Topographie de rayons X d'un substrat de diamant orienté {111} en réflexion - 202 b) image microscope « Nomarski » du même substrat {111}..... 23

Figure I- 10 « Rocking curve » et résultats de mesure de topographie en réflexion d'un substrat Ib {111} 25

Figure I- 11 Films topographiques en réflexion [-202] pour deux positions angulaires (deux points sur la « rocking curve »)..... 25

Figure I- 12 Représentation schématique du processus de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Distinction de quelques espèces 30

Liste des tableaux Chapitre I

Tableau I- 1 Quelques caractéristiques du diamant 13

Tableau I- 2 Potentiels d'ionisation et d'apparition d'espèces créées à partir d'hydrocarbures. 29

CHAPITRE II :

Techniques expérimentales : Principe et performances

Dans ce chapitre seront décrits les principaux réacteurs de croissance de type MPCVD utilisés dans les deux laboratoires, LEPES et NIMS, où se sont déroulés les travaux de thèse. Seront ensuite développées les bases théoriques des techniques de caractérisation qui ont été nécessaires à l'analyse des films de diamant homoépitaxiés sur substrat Ib {111}. Nous verrons comment chacune de ces techniques a été mise œuvre pour l'application propre au matériau diamant.

1. Les réacteurs de croissance utilisés

a- Au LEPES : réacteurs à tubes verticaux en silice

Deux réacteurs de croissance de type MPCVD sont actuellement en service au LEPES. L'un est utilisé pour la croissance de diamant dopé de type n au phosphore, l'autre pour la croissance de diamant dopé de type p au bore. Ils sont tous deux constitués de deux tubes en quartz, l'un est extérieur de diamètre ~ 46 mm, l'autre est positionné à l'intérieur du précédent.

L'ensemble porte-substrat + substrat est posé à l'extrémité supérieure et étanche du tube de petit diamètre, que l'on peut faire coulisser verticalement. Le tout est perpendiculaire au guide d'onde afin que le plasma se forme à l'intersection. La figure II-1 donne une photo d'un des réacteurs du LEPES mis en œuvre selon cette configuration. Le schéma de droite présente le positionnement des deux tubes l'un par rapport à l'autre.

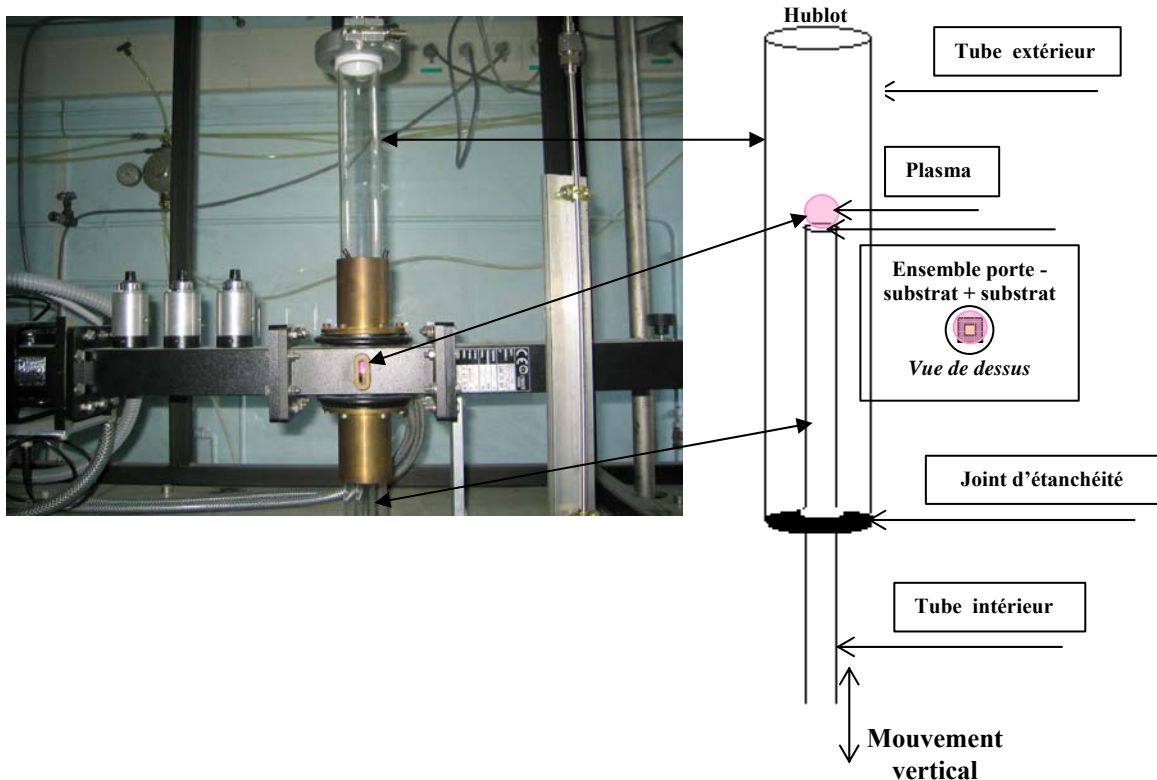


Figure II- 1 Photo d'un réacteur de croissance du LEPES à parois verticales en silice.

Schéma de l'arrangement des tubes l'un par rapport à l'autre

Le porte-substrat est constitué d'un morceau de silicium sur lequel un petit emplacement carré est gravé pour le positionnement du substrat de diamant ; une croissance de diamant polycristallin est ensuite réalisée sur toute la surface du silicium.

Les gaz nécessaires à la croissance sont amenés dans l'enceinte par le haut du tube fermé à son extrémité supérieure par un hublot. Pour la création du plasma micro-ondes, nous utilisons un générateur micro-onde de fréquence 2,45 GHz, de puissance maximale 1,2 kWatts. L'adaptation d'impédance pour l'ajustement de la puissance réfléchie se fait à l'aide des trois adaptateurs à gauche sur la photo. L'utilisation d'une pompe turbo moléculaire permet l'obtention d'un vide limite de l'ordre de quelques 10^{-6} Torr.

Le plasma est tout d'abord généralement initié sous hydrogène seul afin d'atteindre les conditions de croissance voulues : une pression de travail de 50 Torr et une température autour de 900 °C. La pression est ajustée dans le tube pendant la croissance à l'aide d'une vanne de réglage manuel. La température est mesurée à travers le hublot à l'aide d'un pyromètre infrarouge dit monochromatique dont la réponse dépend de l'émittance de la source. Brièvement, un capteur infrarouge détecte l'énergie émise par l'ensemble porte-substrat + substrat et la concentre sur un détecteur photosensible qui convertit l'énergie infrarouge en signal électrique lui-même transformé en une valeur de température selon une courbe d'étalonnage et le réglage d'émissivité. La valeur de ce dernier paramètre étant trop faible pour le diamant, elle correspond plus ou moins à celle du porte-substrat en silicium. Il est possible qu'une erreur de plusieurs degrés soit faite lors de la lecture de la température mais le plus important est d'essayer de conserver la valeur de puissance des micro-ondes constante d'une expérience à l'autre. C'est en effet principalement ce paramètre qui détermine la température de l'échantillon.

Les éléments relatifs aux conditions de croissance sont à peu près les mêmes quelque soit le réacteur. Quelques différences existent cependant entre celui consacré au dopage de type p et celui pour le dopage de type n, c'est ce que nous allons voir maintenant.

a-1 Réacteur de croissance pour le dopage au bore

Le dopage au bore se fait par adjonction de diborane (bouteille de B_2H_6 dilué à 1 %) en phase gazeuse et pouvant être encore dilué à l'hydrogène à l'aide d'un module propre à ce bâti : le diluteur.

Un schéma de l'ensemble alimentation en gaz et réacteur est donné sur la figure II-2.

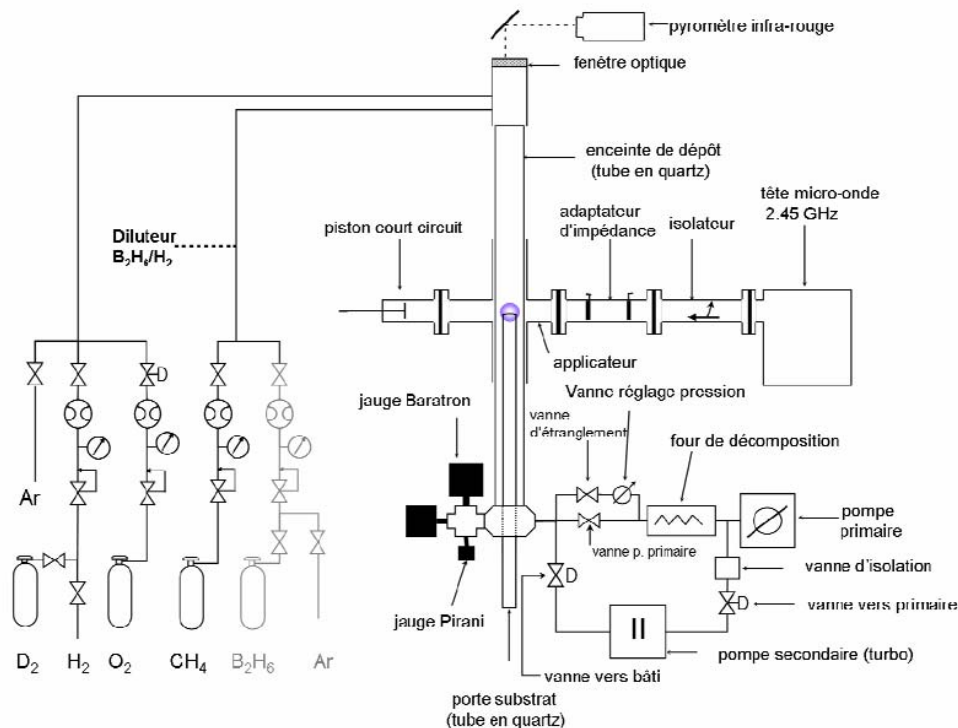


Figure II- 2 Synoptique du réacteur de croissance du LEPES consacré au dopage de type p au bore constitué de tubes verticaux en silice

Grâce au diluteur à trois étages il est possible de faire varier le rapport $[B]/[C]$ en phase gazeuse sur une large gamme de concentration de 0,1 ppm à quelques dizaines de milliers de ppm. Les croissances de diamant dopé bore ont toutes été réalisées à 900 °C, à 50 Torr, avec amorçage du plasma sous hydrogène seul durant environ 20 minutes.

La principale modification apportée pendant la thèse sur ce bâti a été l'adjonction d'un purificateur d'hydrogène filtrant H_2O , O_2 et CO_2 à température ambiante et toutes les autres impuretés s'il est maintenu à 450 °C. Cet élément a permis une réduction considérable de l'incorporation de l'azote dans les couches. Aucun de ces résultats ne sera présenté ici car ils n'ont été obtenus que tout récemment.

a-2 Réacteur de croissance pour le dopage au phosphore

Le dopage de type n au phosphore se fait par adjonction de phosphine (PH_3 diluée à 25 ppm) en phase gazeuse. Les conditions de croissance utilisées la première année de thèse correspondaient à une pression de 50 Torr, une température de 900°C, 0.1 % de méthane pour un rapport $[P]/[C]$ en phase gazeuse atteignant 1000 ppm. Le méthane, de pureté N55

(99.9995%) est dilué à l'hydrogène à 10 % et l'hydrogène est tout récemment purifié à l'aide d'un purificateur jumeau de celui installé sur le réacteur pour le dopage au bore.

Au retour de mon séjour au *NIMS*, quelques modifications ont été apportées quant aux conditions d'utilisation de ce bâti. Notamment, des essais ont été effectués avec un porte-substrat en molybdène plutôt qu'en silicium. Nous avons aussi tenté d'augmenter la pression de travail de 50 Torr à 80 Torr pour une densité plus importante du plasma (la température de dépôt a été conservée à ~ 900 °C).

L'ajout du purificateur a prouvé la diminution de l'incorporation d'azote (tout comme du côté du dopage au bore). Deux échantillons ont été réalisés dans les mêmes conditions de croissance, 0.05% de méthane, 200 ppm de rapport [P]/[C] en phase gazeuse, l'un obtenu avant que le purificateur ne soit installé, l'autre après, ont été analysés par cathodoluminescence, technique expérimentale qui sera décrite plus loin dans ce chapitre. Les résultats ont montré qu'un pic caractéristique de l'incorporation d'azote dans les couches à 575,5 nm (2,156 eV) pouvait être supprimé grâce à la purification de l'hydrogène. Aussi, ces deux échantillons réalisés sous la condition de pression de 80 Torr montrent bien une incorporation du phosphore, encore une fois détectée par cathodoluminescence. La qualité cristalline de ces couches semble cependant altérée par le porte-substrat en molybdène. En effet, des marques noires sont apparues après plusieurs utilisations de ce porte-substrat. Afin d'éviter ce phénomène, il serait sans doute nécessaire de polir le molybdène après chaque utilisation. Il semble en effet qu'au fur et à mesure des dépôts, du graphite se dépose à sa surface, particules pouvant être supprimées par un polissage mécanique.

Ces essais effectués en fin de thèse ne permettent pas encore de donner des solutions définitives mais ont malgré tout fourni des résultats intéressants, en particulier par la détection de l'exciton lié au phosphore sur les spectres de cathodoluminescence (voir plus loin).

L'utilisation de gaz dangereux nécessite une attention particulière sur la sécurité. Pour cela, des fours de décomposition sont placés en aval des deux réacteurs et des capteurs d'hydrures et d'hydrogène sont disposés dans la salle d'expérimentation et à proximité des bouteilles de gaz stockées à l'extérieur. Les bâtis et le diluteur sont dans une enceinte sous aspiration.

Les résultats les plus probants quant au dopage de type n au phosphore ont été obtenus durant les travaux effectués lors de la deuxième année de thèse avec les réacteurs de croissance du *NIMS*, au Japon.

b- Au NIMS : réacteurs à parois métalliques

Il existe au *NIMS* dans le groupe du Dr. Koizumi dirigé par le Dr. Kanda cinq réacteurs de croissance, dont trois sont consacrés au dopage au phosphore. Seuls deux d'entre eux étaient mis en œuvre lors de mon séjour (un de la marque *Ulvac*, l'autre de la marque *Astex*), le dernier (de la marque *Seki*), acquis en 2005, n'avait pas encore été utilisé.

Deux autres bâtis servent au dopage au bore dont un également acquis en 2005 dont les conditions d'élaboration de diamant n'étaient pas optimales. Seuls trois chercheurs permanents travaillent sur tous ces bâtis. Nous ne verrons ici que ceux qui ont été le plus utilisés durant mon séjour au *NIMS*.

Les réacteurs de croissance à parois métalliques ont de nombreux avantages, notamment celui d'être totalement isolés de l'extérieur, ce qui permet ainsi d'obtenir des vides limites jusqu'à 10^{-9} Torr. Les parois métalliques autorisent également un étuvage de la chambre de dépôt pour un dégazage maximal des parois, ce qui est totalement impossible avec les réacteurs à parois en silice qui comportent des joints « viton ». La figure II-3 montre une photo du réacteur de type *Ulvac* du *NIMS* utilisé pour la croissance de diamant dopé phosphore.

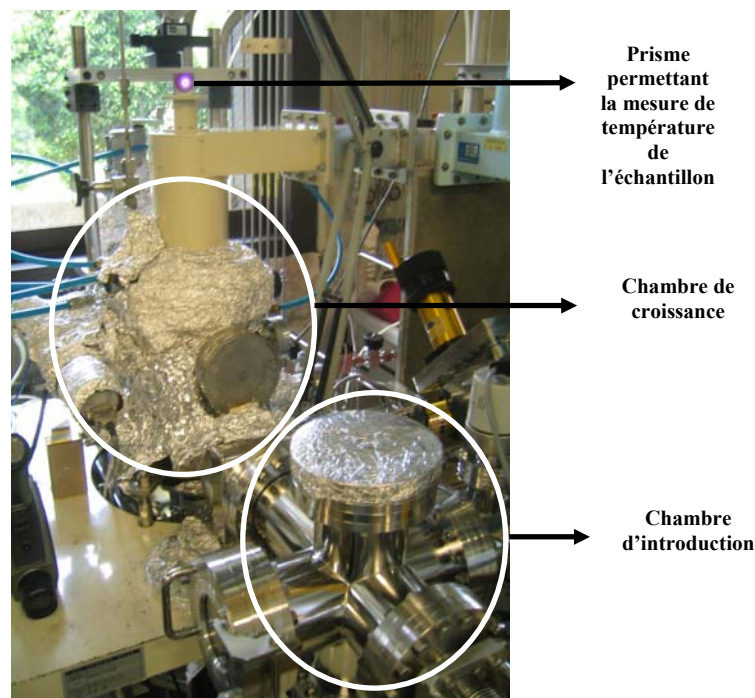


Figure II- 3 Photo du réacteur de croissance à parois métalliques du NIMS de type Ulvac consacré au dopage au phosphore

Pour ce type d'épithaxie, les conditions de croissance ont été déterminées et optimisées par le Dr. Koizumi. Les valeurs de température de 900 °C, la pression de 100 Torr, le rapport [P]/[C] de 40 ppm pour 0,05 % de méthane sont restées constantes pour toutes nos expérimentations.

Un autre paramètre extrêmement bien contrôlé au NIMS est la pureté des gaz. Le méthane est de type 6N, c'est-à-dire de pureté à 99.9999%. Concernant la phosphine, deux bouteilles peuvent être utilisées en fonction de la gamme du dopage désiré, l'une à 100 ppm l'autre à 2000 ppm. L'hydrogène est purifié à l'aide d'un purificateur au palladium fournissant un flux d'hydrogène ultra pur 9N (8N en pratique). Le palladium a la faculté d'absorber plus de 900 fois son volume en hydrogène à température ambiante. Ce genre de purificateur comporte un tube de palladium dont la surface interne agit comme une barrière sélective ne laissant passer que l'hydrogène moléculaire qui se dissocie en hydrogène atomique ; tous les autres gaz sont ainsi exclus. L'hydrogène diffuse à travers le système grâce à un gradient de pression et se recombine à faible pression avec d'autres atomes d'hydrogène pour être ensuite désorbé sous forme d'hydrogène moléculaire purifié.

La température est mesurée sur l'échantillon à l'aide d'un pyromètre à disparition de filament dont la précision est de l'ordre de +/- 20°C. Le principe est basé sur la comparaison de l'émittance, correspondant à la densité de flux énergétique émise par la surface de l'échantillon de diamant à celle du filament pour lequel on fait varier le courant d'alimentation ce qui modifie ainsi son émittance [www1]. L'émittance du filament est étalonné avec un corps noir sur la base de la loi de Planck : « l'émittance monochromatique e d'un corps noir dépend seulement de la longueur d'onde et de la température ».

$$e(\lambda) = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1} \quad (\text{en } \text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1})$$

T en Kelvin et λ en μm

Avec $C_1 = 3.74 \times 10^{-8}$ et $C_2 = hc / k$ (h : constante de Planck, c : vitesse de la lumière et k : constante de Boltzmann)

La figure II-4 montre un schéma explicatif du fonctionnement du pyromètre à disparition de filament. Quand la couleur de l'échantillon, liée à sa température, est la même que celle du filament, on ne voit plus ce dernier ; la mesure de température est faite. L'erreur relativement faible de cette mesure est principalement due à la vue de l'utilisateur lui-même.

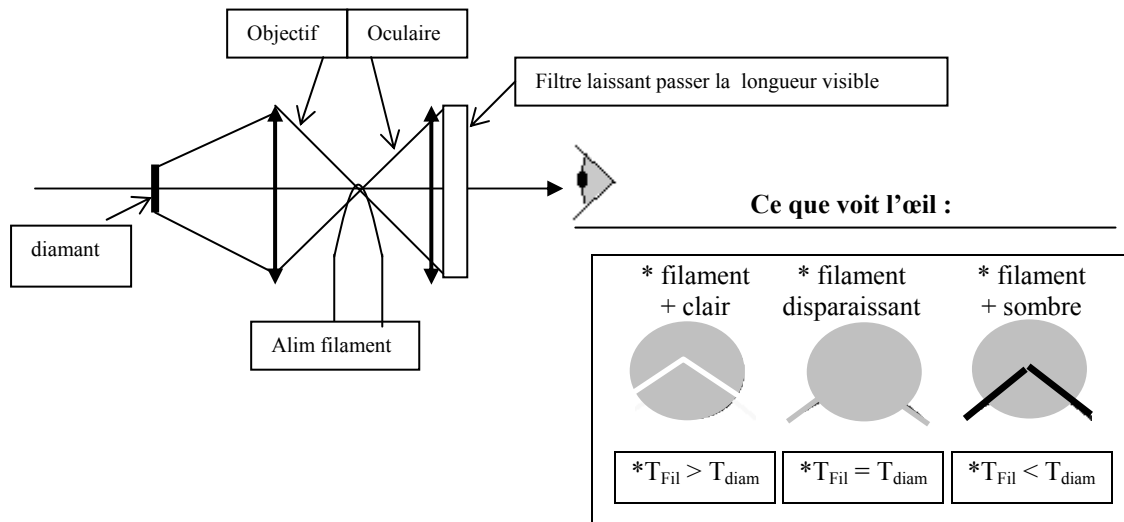


Figure II- 4 Schéma d'un pyromètre à disparition de filament

Les substrats sont ici déposés sur un porte-substrat en molybdène minutieusement poli et très stable sous le plasma (température de fusion supérieure à 2500°C). Le polissage a été réalisé à l'aide de papier d'alumine (Al₂O₃) pour un polissage grossier, puis avec un papier en carbure de silicium (SiC) pour un polissage un peu plus fin et enfin un de silice (SiO₂) pour la finition. La rugosité du porte-substrat doit être la plus faible possible afin d'éviter toute contamination d'impuretés qui pourraient « s'accrocher » sur celui-ci dans le cas d'un mauvais polissage.

Dans tous les cas, afin d'obtenir la meilleure qualité des couches de diamant avec le moins d'impuretés non intentionnellement incorporées, comme l'azote ou le silicium, il est impératif d'obtenir le meilleur vide résiduel possible avant la croissance. La composition du vide résiduel dans l'enceinte est connue par l'intermédiaire d'une jauge de pression partielle qui donne par exemple pour une pression totale de 3.3×10^{-8} Torr des valeurs de l'ordre de :

- ~ 1.6×10^{-8} Torr pour l'H₂ (~50%),
- ~ 1.3×10^{-8} Torr pour H₂O (~40%),
- ~ 1.2×10^{-9} Torr pour N₂ (~4%),
- ~ 1×10^{-9} Torr pour CO (~3%)
- ~ 4.9×10^{-10} Torr pour les hydrures de carbone (~1.5%),
- ~ 3.7×10^{-10} Torr pour l'O₂ (~1.1%)
- ~ 1.3×10^{-10} Torr pour CH₄ (~1%)
- ~ 9×10^{-11} Torr pour le CO₂

Il est important de garder le contrôle du pourcentage de chacun de ces éléments afin de toujours minimiser ceux (en particulier l'azote) influant sur la qualité des homoépitaxies de

diamant. De plus, la présence de certains de ces gaz dangereux nécessite l'utilisation d'un extracteur qui a été positionné juste au dessus de tout l'appareillage.

Un autre avantage non négligeable du réacteur du *NIMS* est l'utilisation quasi systématique d'un spectromètre de masse dont nous allons maintenant voir le principe et qui nous a permis de suivre en temps réel la composition du plasma pendant la croissance.

2. Le spectromètre de masse

L'évolution des gaz à l'intérieur de l'enceinte de type *Ulvac* du *NIMS* pour chacune des étapes nécessaires à la croissance d'une couche de diamant dopée au phosphore a été suivie à l'aide d'un spectromètre de masse quadripolaire de type *Sepion* (« Quadrupole Mass Spectrometer » (*QMS*)).

Par principe, les molécules gazeuses introduites dans le spectromètre de masse sont ionisées et deviennent des radicaux, des ions qui peuvent se fragmenter par rupture de certaines liaisons et devenir des anions et cations de masses inférieures qui à leur tour peuvent se fragmenter et ainsi de suite. Par exemple CH_4 deviendrait CH_4^+ , CH_3^+ , CH_2^+ , CH^+ ou encore C^+ .

Les ions positifs et négatifs sont ensuite séparés par un champ électrique de profil hyperbolique produit par un jeu de quatre barres disposées comme sur la figure II-5. Les quatre barres collectent les ions pour des valeurs données de la tension U_0 et de la pulsation ω . Elles sont en effet séparées en deux paires opposées de tension continue opposée et alternative de même amplitude et de signe différent. Dans le cas de la paire positive, les ions de masse inférieure à l'ion à analyser sont trop déviés. Dans le cas de la paire négative, l'ion à analyser et ceux de masse supérieure sont conservés. De cette manière, seuls les ions ayant un certain rapport masse m / charge e seront collectés sur l'électrode servant de détecteur. La variation de la tension U_0 permet d'obtenir le spectre de masse des ions formés à partir du gaz à analyser. Dans notre cas, un point de mesure pour toutes les espèces se fait toutes les 14 secondes.

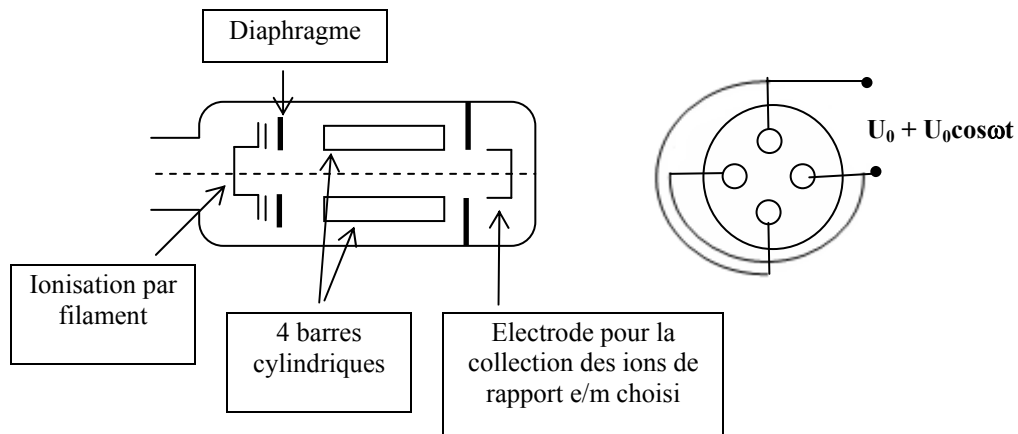


Figure II- 5 Synoptique du spectromètre de masse quadripolaire QMS

L'enregistrement représenté sur la figure II-6 correspond à une mesure faite lors d'une croissance MPCVD de diamant dopé au phosphore à 0,05% de CH₄, 40 ppm de rapport PH₃/CH₄ pendant 4 heures ce qui équivaut à une épaisseur de couche d'environ 2 μm.

Sur cette figure, la présence des espèces suivantes est démontrée :

- H₂⁺ de rapport m/e = 2
- CH₄⁺ dont m/e = 16 et de C₃H₇⁺ de rapport m/e = 43
- H₂O⁺ avec m/e = 18
- CO⁺ ou N₂⁺ de même rapport m/e = 28
- P⁺ ou O₂⁺ de même rapport m/e = 32
- et CO₂⁺ de rapport m/e = 44

La première zone notée *zone 1* donne des indications sur la pression partielle de chacun des composés à l'intérieur du réacteur de croissance. Toutes les valeurs de pression sont très faibles, inférieures à 10⁻⁹ Pa, voire en dessous du seuil de détection de 10⁻¹² Pa pour la détection de P ou C₃H₇ ; ces résultats confirment de nouveau le très bon vide résiduel qui existe à l'intérieur de la chambre de dépôt.

Au temps t = 45, c'est-à-dire au bout au bout de 630 secondes (échelle en t = 14 secondes), on remarque une augmentation de la pression de CH₄. Ceci correspond à une introduction intempestive de méthane qui n'a aucune signification quant à l'expérimentation et ne doit pas être prise en compte.

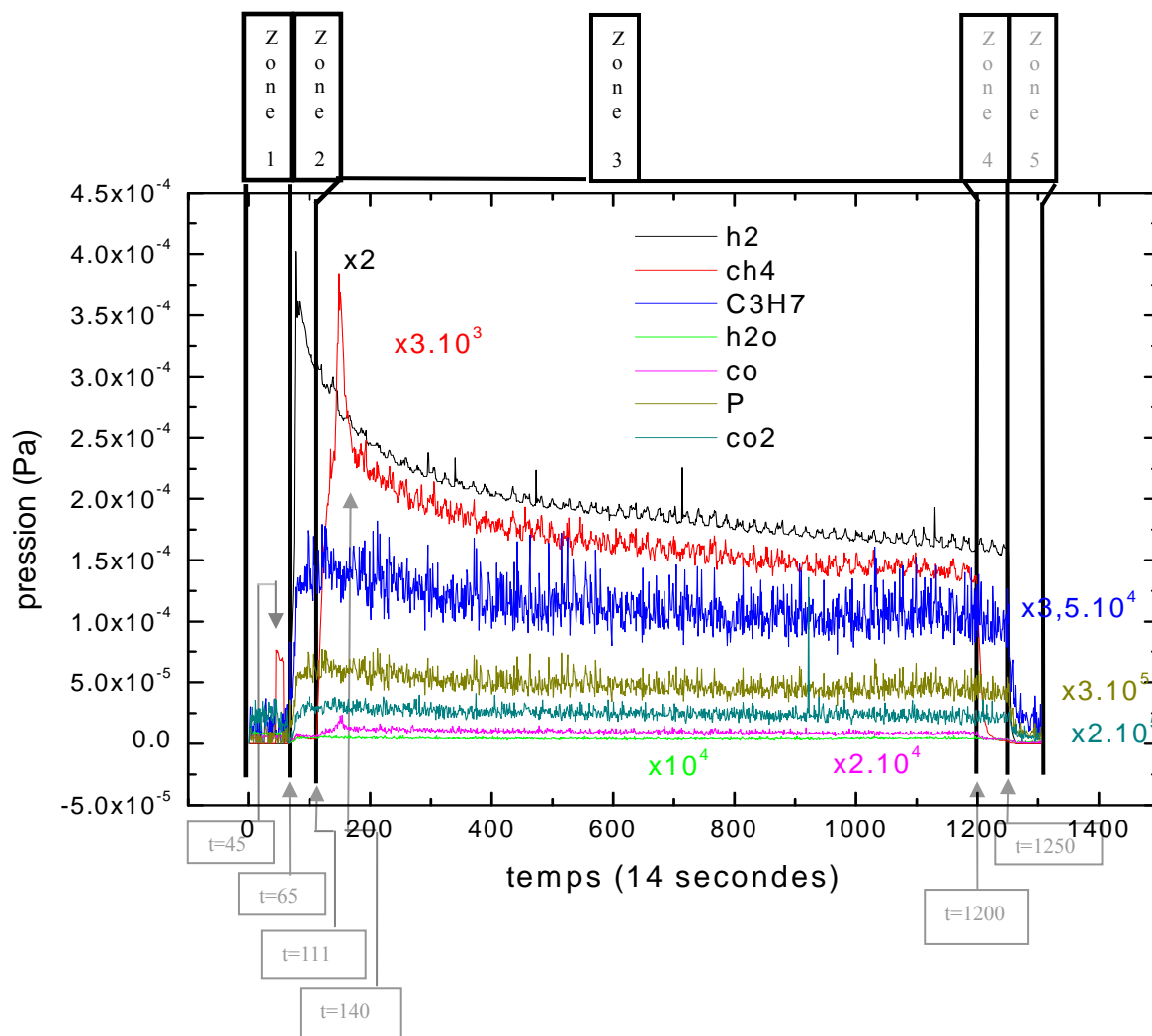


Figure II- 6 Résultats de mesures par spectromètre de masse quadripolaire avant (zone 1), pendant (zones 2, 3 et 4) et après croissance (zones 4 et 5) de diamant dopé phosphore par MPCVD (plasma $H_2+CH_4+PH_3$). Un point toutes les 14 secondes.

Entre $t=65$ et $t=111$, intervalle de la zone 2, l'expérience débute par un plasma d'hydrogène seul.

Au début de la zone 3, à $t=111$, c'est-à-dire environ dix minutes après avoir débuté le plasma d'hydrogène, on introduit le méthane ; on constate alors une augmentation progressive de CH_4 en rouge sur la figure et de CO en magenta.

Plusieurs expérimentations successives ont permis de déterminer qu'un temps de 7 minutes au minimum était nécessaire à la stabilisation du méthane dans la chambre de dépôt et les lignes de gaz. Cette valeur dépend notamment du débit de méthane de 0.5 sccm alors introduit ainsi que du volume du réacteur et de la longueur des lignes de gaz, données non vérifiées lors de la rédaction de ce mémoire.

A $t=140$, donc 7 minutes après l'introduction du méthane, on injecte la phosphine. Il n'est pas possible de détecter une présence significative de P par le spectromètre de masse car la valeur de pression de P est inférieure au seuil de détection. En revanche, lors de l'introduction de PH_3 , on constate une augmentation très nette de CH_4 ! Cet effet non intentionnel est relié à la configuration de l'arrangement des lignes de gaz ; la figure II-7 permet d'illustrer la circulation des gaz jusqu'à la chambre de dépôt.

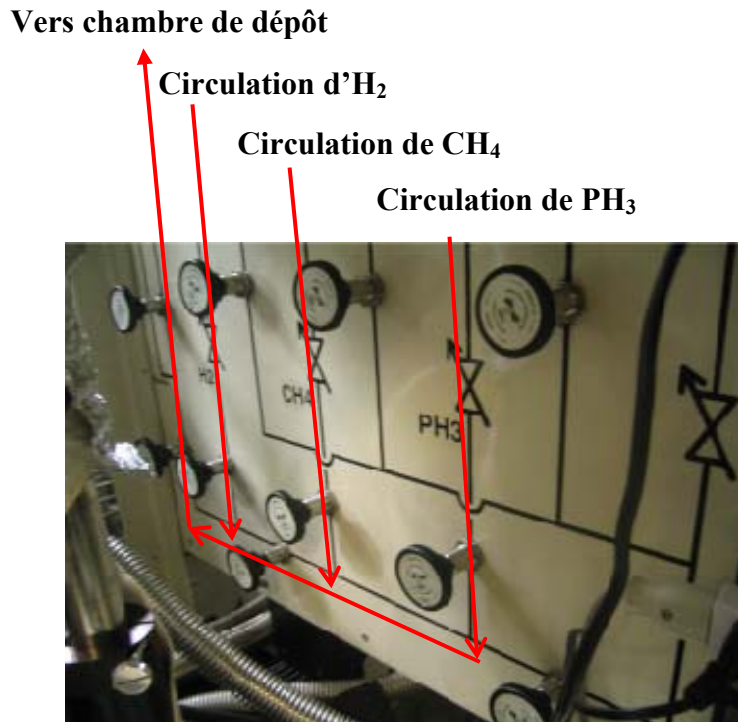


Figure II- 7 Arrangement des lignes d'introduction des gaz dans le réacteur de type Ulvac du NIMS

L'hydrogène, le méthane puis la phosphine sont introduits successivement l'un à la suite de l'autre.

A l'introduction de la phosphine, le méthane est « poussé » vers la chambre d'introduction provoquant l'augmentation de pression relative à CH_4 . Le retour à la stabilisation se fait de nouveau lentement en 7 minutes environ. Cette augmentation de méthane en début de croissance peut être néfaste à la qualité de la couche à cause du rapport CH_4/H_2 qui n'est plus optimum pendant cet intervalle de temps. L'arrangement des lignes de gaz a depuis été modifié par le Dr. Koizumi et les gaz sont désormais introduits en parallèle.

L'intervalle de temps entre $t = 140$ et $t = 1200$ repéré *zone 3* sur la figure II-6 est équivalent au temps de la croissance proprement dit, de 4 heures environ. A $t=1200$, début de la *zone 4*, l'arrivée des gaz PH_3 et CH_4 est stoppée.

Un plasma d'hydrogène est conservé seul jusqu'à $t=1250$ équivalent à un temps de 10 minutes supplémentaires environ. Ce dernier plasma d' H_2 est utile afin que toutes les espèces en présence aient totalement été extraites de la chambre par le pompage, ce temps est nécessaire pour le retour aux valeurs de pression de départ de la *zone 2*.

A partir de $t=1250$, début de la *zone 5*, l'arrivée de l'hydrogène est également coupée et on attend quelques minutes que toutes les valeurs de pression soient au plus bas pour stopper la mesure par le spectromètre de masse.

Le pompage des lignes de gaz jusqu'aux bouteilles par la chambre de dépôt ne se fait que bien plus tard ; une fois que l'échantillon est refroidi afin d'éviter toute décomposition de molécules, en particulier de la phosphine sur l'échantillon encore chaud.

Grâce à cet instrument de mesure par analyse spectrométrique, nous avons pu définir la nature des gaz résiduels en présence et apporter les modifications nécessaires à la configuration du réacteur afin d'obtenir de façon routinière les conditions de croissance optimales.

Un autre élément d'efficacité non négligeable a été mis en place sur ce réacteur au cours de mon séjour au *NIMS* : un sas d'introduction. Ce nouveau dispositif, montré sur la figure II-3 a permis une nouvelle amélioration du vide limite en évitant tout contact de la chambre de dépôt avec l'extérieur.

D'autres réacteurs ont été utilisés durant cette année d'études au *NIMS*, notamment ceux consacrés à la croissance de diamant dopé au bore. Un premier réacteur également de type *Ulvac* a permis d'élaborer plusieurs couches de diamant dopées bore. Aucun résultat relatif à ces croissances ne sera discuté dans ce mémoire car elles ont été effectuées alors que la chambre de dépôt a accidentellement été polluée par des remontées d'huile de pompe à vide. Le second réacteur de croissance, dont une photo est donnée sur la figure II-8, a permis la croissance de couches dopées de type p au bore dont quelques résultats caractéristiques seront exposés au chapitre IV. Ce réacteur a été acquis au cours de mon séjour et sa mise en œuvre n'a été effective qu'à la fin de mon année au Japon.

Les résultats relatifs à ces couches dopées bore n'étant pas optimisés à l'époque, il ne faudra pas prendre pour référence les conditions de croissance que je vais citer maintenant et qui ont depuis peut être été optimisées.



Figure II- 8 Nouveau réacteur de croissance MPCVD de type Seki du NIMS consacré à la croissance de diamant dopé au bore

Les quelques couches de diamant dopées bore dans un rapport [B]/[C] variant de 5 ppm à 500 ppm pour 0.05 % de méthane réalisées dans ce réacteur l'ont été sous une pression de 100 Torr et une température pas très stable pouvant varier de 870 à 930 °C. Le plasma résultant n'était alors pas très homogène et non symétrique par rapport au porte substrat constitué d'une partie en molybdène supportant le substrat et d'un large plateau également en molybdène minutieusement polis. Les photos de la figure II-9 montrent la répartition non symétrique du plasma sur le porte substrat. Ce problème d'instabilité a depuis été réglé et le plasma est désormais très uniformément réparti.

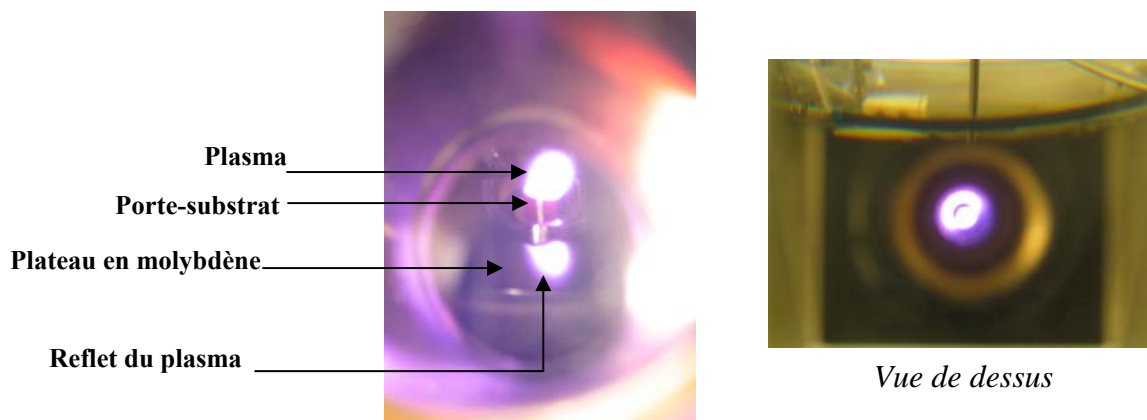


Figure II- 9 Photos du plasma non uniforme sur le porte-substrat du nouveau réacteur de croissance de type Seki du NIMS consacré au dopage bore

Nous venons de donner un aperçu global des différents réacteurs de croissance existants au *LEPES* et au *NIMS*. Ceux du *LEPES* ont certaines limites quant à la valeur de vide résiduel qui ne pourra sans doute jamais atteindre l'ordre de grandeur de quelques 10^{-9} Torr obtenu dans les bâtis du *NIMS*. Si le vide limite ne peut être aussi idéal, c'est que le tube intérieur sur lequel l'échantillon est posé peut coulisser ; l'isolation avec l'extérieur n'est donc pas totale. Cependant, ces réacteurs à parois verticales en silice ont les qualités de leurs défauts et grâce à ce système, il est possible de définir la position du plasma par rapport à l'échantillon, contrôle qui n'est pas aussi libre dans les réacteurs de type *Seki* du *NIMS*. Après avoir défini ces quelques conditions générales quant à l'épitaxie des couches de diamant *CVD*, les notions théoriques et les performances des techniques d'analyse de ces couches vont à présent être développées.

3. La cathodoluminescence (CL)

a- Principe

Nous avons d'ores et déjà évoqué cette technique de caractérisation à plusieurs reprises dans le chapitre précédent, nous allons voir qu'elle est une méthode d'analyse optique de choix pour la caractérisation des films de diamant.

Le nombre considérable de mesures optiques effectuées en joaillerie sur les diamants naturels et leurs imitations a en effet permis de répertorier une multitude de centres luminescents caractéristiques de la présence de défauts et impuretés. Ces pics d'émission sont rassemblés dans un livre de données spécifiques aux propriétés optiques du diamant : « The Optical Properties of Diamond » par Alexander M. Zaitsev aux éditions Springer. Les connaissances sur les centres luminescents dans le diamant sont toujours en cours d'évolution mais ce livre a souvent guidé notre interprétation des spectres de cathodoluminescence mesurés sur nos couches de diamant.

Les lasers de longueur d'onde inférieure à celle associée au gap du diamant n'étant pas communs, la cathodoluminescence est généralement préférée à la photoluminescence. Elle utilise en effet le faisceau électronique d'un microscope électronique à balayage (*MEB*) avec des énergies variables de quelques keV à 30keV largement suffisantes pour mettre en évidence la présence de particules et défauts dans le diamant.

La cathodoluminescence est par définition la luminescence induite par l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon. Ce phénomène a été observé pour la première fois dans le diamant en 1879 par Crookes. Quand le matériau est soumis au faisceau d'électrons incidents énergétique, ces électrons sont ralentis par chocs élastiques ou inélastiques avec la matière. L'interaction électron-matière provoque alors éjection :

- des électrons secondaires, électrons de valence ou de conduction ou dus à l'ionisation de niveaux profonds ; ils sont utiles à la formation de contrastes topographiques
- des électrons rétrodiffusés fonction de l'atome qui les produisent ; ils sont utiles à la formation de contrastes chimiques
- des électrons Auger, électrons de couches externes émis par la désexcitation d'électrons de couches internes
- des photons X provenant aussi de transitions électroniques faisant intervenir les couches internes
- de photons visibles, infrarouges ou *UV* qui sont eux à l'origine de la cathodoluminescence.

Ces photons peuvent être émis lors de la transition électronique entre deux états. Selon la nature de ces états, la luminescence sera soit intrinsèque (bande à bande), soit extrinsèque si la transition implique au moins un état localisé et est caractéristique d'une impureté ou d'un défaut. La figure II-10 résume quelques-unes des recombinaisons radiatives possibles.

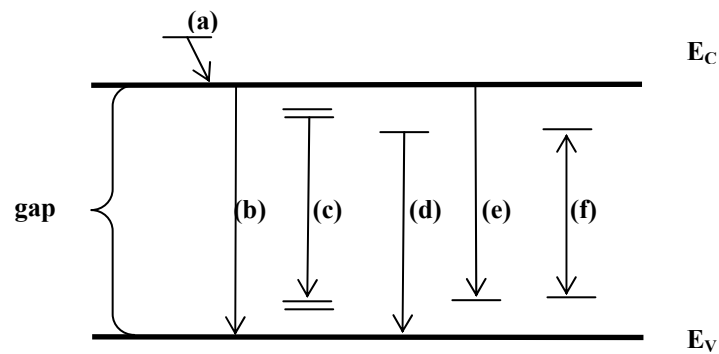


Figure II- 10 Principaux processus de recombinaisons étudiées en cathodoluminescence dans le diamant

a-1 L'émission intrinsèque

L'émission intrinsèque est directement liée au réseau cristallin du matériau analysé.

Dans la configuration (a) de la figure II-10, la transition est intrabande après thermalisation : un électron se trouvant au dessus du minimum de la bande de conduction, après la création de la paire électron-trou, transite jusqu'au bord de bande atteignant l'équilibre thermique.

Le second processus (b) correspond à une transition bande à bande.

En (c) est schématisé le processus de recombinaison non plus entre un trou et un électron libres mais entre particules liées. C'est l'attraction coulombienne entre l'électron et le trou qui entraîne la formation d'un état excité dans lequel les deux particules restent liées : cet état est appelé exciton, il s'agit d'une paire électron trou non recombinée d'énergie de formation inférieure au gap du matériau. Si l'interaction entre l'électron et le trou est forte, comme dans les cristaux ioniques, on parle d'excitons de Frenkel. Dans la plupart des semi-conducteurs tel que le diamant, l'interaction coulombienne est écrantée par les électrons de valence via la forte valeur de constante diélectrique. L'interaction électron-trou est alors plus faible, on parle d'excitons de Wannier-Mott. Leurs propriétés sont interprétées dans l'approximation de la masse effective. [Yu96].

L'énergie libérée lors de la recombinaison des excitons libres (« free excitons » (FE)) est égale à la valeur du gap excitonique (schématisé en (c)): $h\nu = E_g - E_x$

E_g : gap du diamant = 5,49 eV en dessous de 130K

E_x : énergie de liaison de l'exciton = 80 meV [Dean65] [Clark64]

Lors de la recombinaison des excitons, si l'énergie était libérée uniquement sous forme de photon, sans phonon, on obtiendrait une raie Zéro Phonon (ZPL).

Dans le cas du diamant, le minimum de la bande de conduction est à $k_c = 0,76 \frac{\pi}{a}$ le long de la direction [100] dans la zone réduite de Brillouin [Dean64] [Collins90]. Dans ce cas, la recombinaison excitonique n'est possible que si la participation d'un phonon assure la conservation du vecteur d'onde.

L'énergie de la transition est alors donnée par :

$$h\nu = E_g - E_x - \hbar\omega_{ph}$$

$\hbar\omega_{ph}$: énergie de phonon

Les énergies de phonon mises en jeu dans le cas du diamant sont :

$$\omega_{TA}(k_c) = (87 \pm 2) \text{ meV} \quad (TA : \text{transverse acoustique})$$

$$\omega_{TO}(k_c) = (141 \pm 1) \text{ meV} \quad (TO : \text{transverse optique})$$

$$\omega_{LO}(k_c) = (162 \pm 1) \text{ meV} \quad (LO : \text{longitudinal optique})$$

La figure II-11 présente les courbes de dispersion des phonons dans le diamant pour la direction [100] [Warren66] [Saslow66] et la transition radiative schématisée d'un exciton libre assistée d'un phonon *TO*.

Si la recombinaison se produit sur un état localisé, on parle plutôt de luminescence extrinsèque.

a-2 L'émission extrinsèque

Elle est impliquée par les défauts contenus dans le diamant (défauts ponctuels, dislocations, impuretés) et permet donc l'analyse des états électroniques localisés dans la bande interdite du diamant et la distinction du type de défaut.

Pour exemple, le processus (d) représenté sur la figure II-10 décrit la recombinaison entre un état donneur et la bande de valence ; celle entre un état accepteur et un état de la bande de conduction est schématisée en (e).

Si la recombinaison se fait entre un état donneur et un état accepteur, il s'agit alors d'une recombinaison donneur-accepteur (« donor acceptor pairs » (*DAP*)), représentée en (f).

Dans le cas où le semi-conducteur est dopé de type n ou p, c'est-à-dire qu'il contient un certain nombre d'atomes donneurs ou accepteurs, on parlera d'excitons liés à ces impuretés donneurs ou accepteurs.

A basse température, où les impuretés sont dans un état neutre, les excitons sont attirés par celles-ci par une force de Van der Waals. Dans ce cas, l'attraction diminue l'énergie cinétique de l'exciton et l'efficacité de piégeage de l'exciton est ainsi augmentée d'où le terme d'exciton lié (« bound exciton » (*BE*)). Cet exciton lié est évidemment un excellent témoin de la nature de l'impureté en présence. La luminescence relative à leur recombinaison peut encore une fois être assistée par phonon.

Une des particularités de la cathodoluminescence est la relation entre le volume de l'échantillon dans lequel sont créées les paires électron-trou par collisions successives des électrons incidents et l'énergie d'accélération de ces derniers.

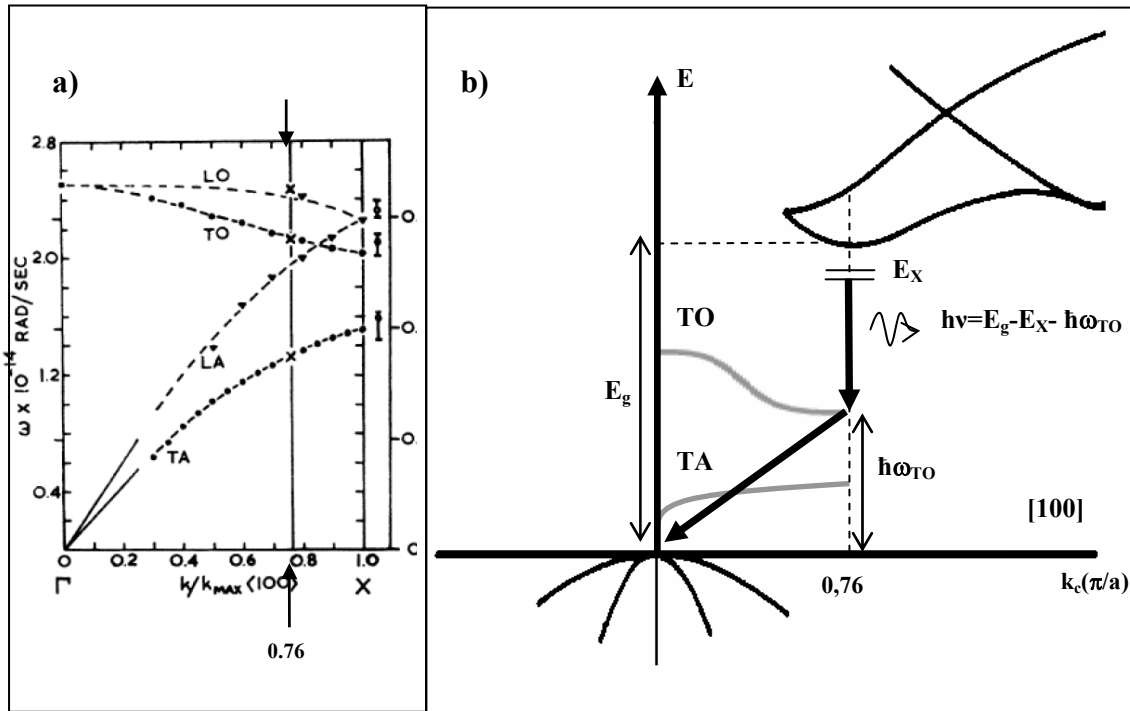


Figure II- 11 a) Courbes de dispersion de phonons dans le diamant pour la direction [100]
 b) Exemple d'une transition radiative d'un exciton au minimum de la BC assisté d'un phonon optique TO

a-3 Profondeur de pénétration des électrons

Le volume précédemment défini est communément appelé « volume de génération » ; il est sensiblement délimité par la forme d'une « poire » quand le rayon du faisceau incident est inférieur à la longueur de diffusion des électrons incidents. Un modèle de diffusion des électrons incidents pénétrant dans le carbone est donné sur la figure II-12 [Kanaya72].

L correspond à la longueur de pénétration maximum, x_D est la longueur de diffusion et x_E donne la longueur de dissipation d'énergie maximum.

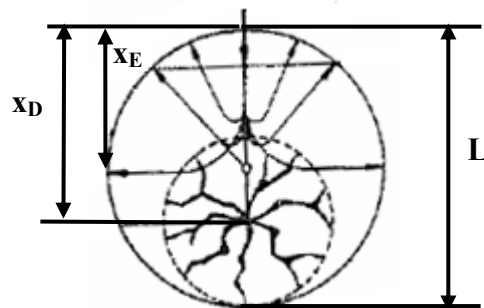


Figure II- 12 Représentation du modèle de diffusion des électrons incidents pénétrant dans le carbone

Plusieurs formules donnent une idée de la profondeur de pénétration des électrons dans l'échantillon, elles sont entre autres données ici par valeurs de L décroissantes pour une même énergie :

* $L(\mu\text{m}) = 0,018 \times E(\text{keV})^{1.83}$ (formule valable pour des énergies comprises entre 5 et 70 keV) [Davies77]

* $L(\mu\text{m}) = 0,019 \times E(\text{keV})^{5/3}$ [Kanaya72]

* $L(\mu\text{m}) = 0,011 \times E(\text{keV})^{1.71}$ (formule définie par simulation Monte Carlo valable pour des énergies comprises entre 5 et 70keV) [Joshi93]

Partlow et al. [Partlow90] utilisent aussi par exemple une profondeur de pénétration des électrons dans le diamant de 1.4 à 23 μm pour une énergie de 10 à 50 keV.

La multitude de formules existantes ne permet pas de connaître la valeur exacte de la profondeur de pénétration mais seulement d'avoir une estimation de celle-ci.

Afin de préciser cette relation entre profondeur de pénétration des électrons incidents et leur énergie d'accélération, une étude a été menée au *LEPES* avec Bernd Marquart, stagiaire de master 1 de Physique. Ce travail a été basé sur le signal dominant dans les substrats de diamant de type Ib répertorié sous le nom de centre *H3* à 503,2 nm, soit 2,463 eV. Ce centre est attribué à la présence d'azote, il est relié soit à un défaut de deux azotes en position substitutionnelle séparés par une lacune ou deux azotes liés à deux lacunes. Il est caractéristique du substrat mais n'est pas uniformément réparti puisqu'il est fonction de la présence des secteurs de croissance dont nous avons déjà parlé au premier chapitre. Dans le substrat et selon la concentration de défauts d'azote, l'intensité du pic *H3* peut être très importante même pour une faible tension d'accélération des électrons incidents.

L'échantillon qui a été analysé par cathodoluminescence est une couche de diamant *CVD* dopée bore d'épaisseur supérieure à 1 μm homoépitaxiée sur un substrat Ib {111}. Le faisceau électronique a été soumis sur une portion de l'échantillon avec une forte énergie d'accélération permettant ainsi de révéler la présence d'*H3*. Cette énergie a ensuite été diminuée jusqu'à ce que *H3*, disparaisse signifiant ainsi que l'on ne sonde plus que la couche. Les spectres des figures II-13 a), b) et c) représentent l'émission de cathodoluminescence de l'échantillon analysé pour des valeurs de tensions d'accélération respectivement de 20 keV, 15 keV et 10 keV.

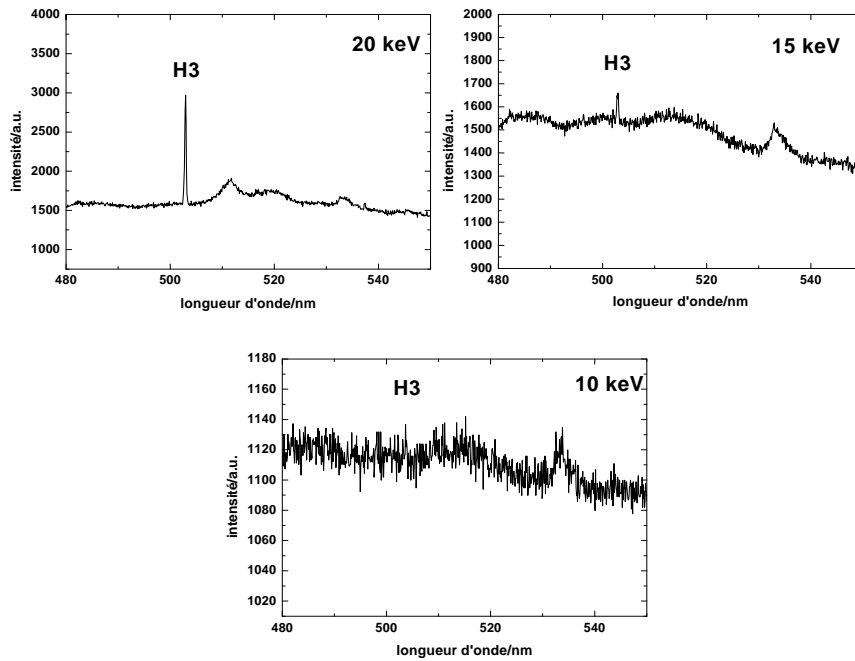


Figure II- 13 Spectres de cathodoluminescence d'un échantillon constitué d'une couche de diamant CVD sur substrat de diamant Ib {111} pour les énergies d'accélération des électrons incidents de a) 20 keV b) 15 keV c) 10 keV

On constate de façon significative que le centre *H3* détecté pour la plus forte énergie d'accélération de 20 keV n'existe plus à la tension d'accélération de 10 keV. Pour cette dernière tension, l'analyse n'a plus lieu que dans la couche.

Afin de déterminer le volume généré par les électrons à l'intérieur du matériau, nous avons « biseauté » par polissage une partie de l'échantillon. Un faisceau électronique pour trois tensions d'accélération de 15 keV, 20 keV et 25 keV a ensuite été appliqué en plusieurs points, comme schématisé sur la figure II-14.

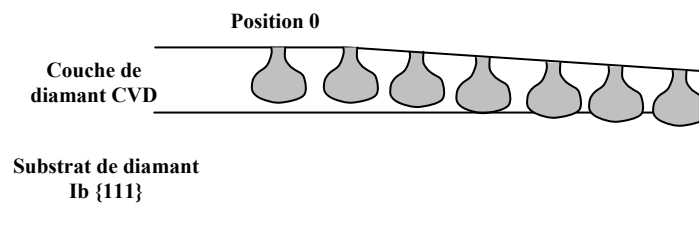


Figure II- 14 Schéma de la mesure de cathodoluminescence effectuée sur le biseau

Pour chaque position mesurée aux trois énergies, les variations d'intensité du pic *H3* sont données sur la figure II-15.

Lorsque l'intensité de *H3* reste constante, les électrons incidents ne diffusent que dans l'épaisseur de la couche. Dès qu'il existe une variation d'intensité de *H3*, les électrons diffusent jusqu'au substrat. En fin de mesures, l'intensité du pic *H3* est de nouveau constante, à cause de la mauvaise qualité du biseau qui ne se termine pas de façon nette sur le bord de l'échantillon.

Par la dérivée des trois courbes, il est possible de donner une allure du diamètre du volume de génération en fonction de la profondeur (figure II-16). Les unités ne peuvent être qu'arbitraires car il a manqué à cette étude des données indispensables à la détermination d'une valeur quantitative de la profondeur de pénétration des électrons ; en particulier l'angle du biseau et la détermination exacte de la position 0 (à droite sur l'échelle de la figure).

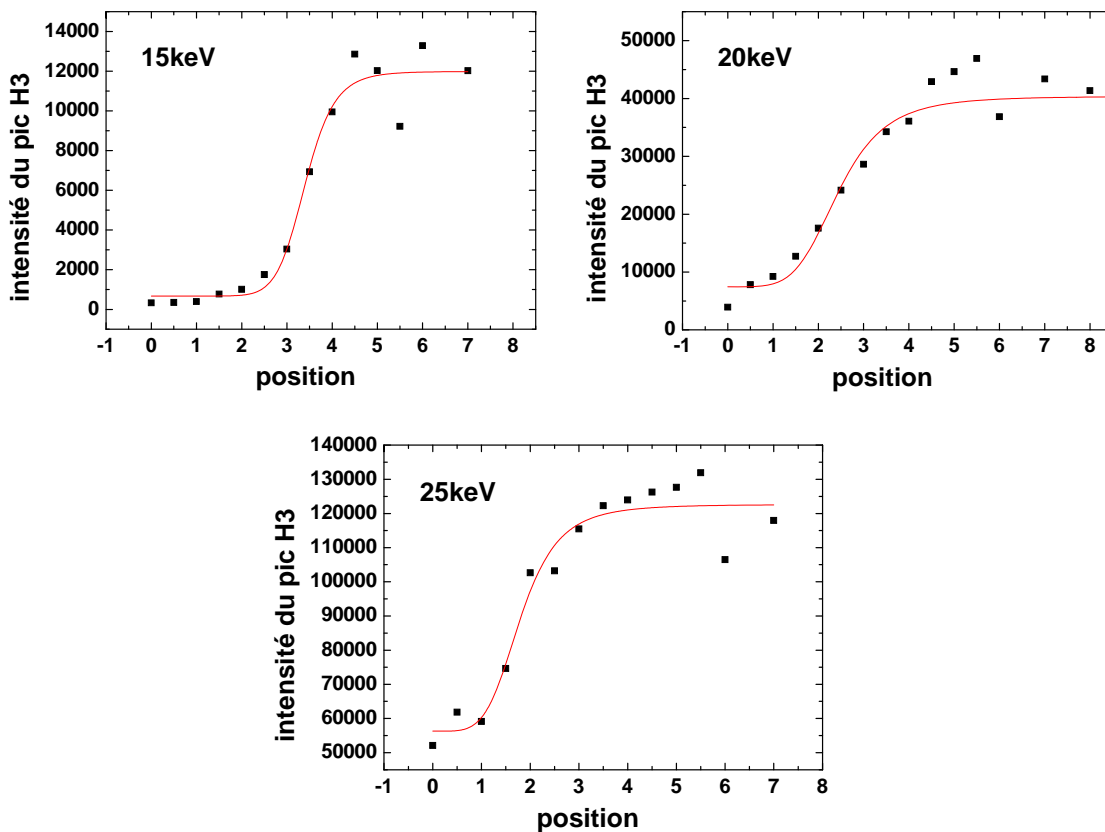


Figure II- 15 Variation d'intensité du pic H3 pour trois énergies d'accélération en fonction de la position sur le biseau

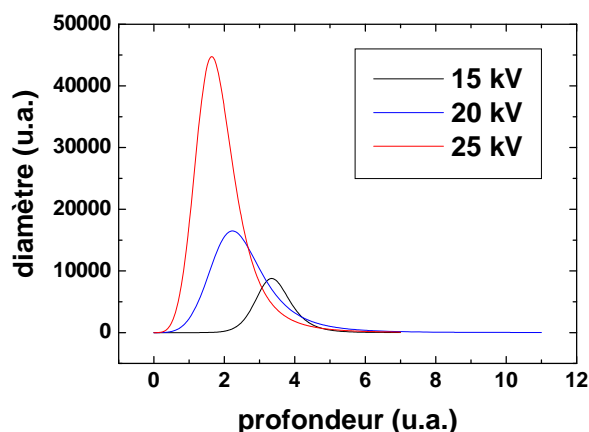


Figure II- 16 Allure du volume de génération pour trois énergies d'accélération des électrons incidents

Nous avons malgré tout pu vérifier le lien entre l'accélération des électrons incidents et le volume de génération en se basant sur le pic particulier du substrat Ib, le centre *H3* qui nous sert désormais de référence quant au choix de l'énergie d'accélération ne donnant lieu qu'à une luminescence de nos couches de diamant.

D'après notre expérience et toutes les formules existantes, il nous est possible d'admettre qu'en dessous de ~ 12 keV, la trajectoire des électrons ne dépasse pas ~ 1 μm , épaisseur usuelle de nos films de diamant.

Pour terminer avec le principe de la méthode, nous pouvons rajouter ici que s'il existe un champ électrique, dû par exemple à l'existence d'une jonction p/n, les électrons et les trous peuvent être séparés et collectés pour former un courant induit par faisceau d'électrons (« Electron Beam Induced Current » (*EBIC*)). Nous reviendrons sur cette méthode de mesure au dernier chapitre.

b- Spécificités du système expérimental

Les mesures de cathodoluminescence ont été réalisées pour certaines au Laboratoire de Spectrométrie Physique de Grenoble (*Spectro*) et pour les autres au *NIMS*. Dans les deux cas, le faisceau électronique est issu d'un microscope électronique à balayage (*MEB*). L'émission de lumière collectée par un miroir parabolique est analysée par un monochromateur ; elle est soit détectée par une caméra *CCD* pour l'analyse spectrale soit par un photomultiplicateur pour une cartographie d'intensité lumineuse. Un des avantages de ces appareillages est la possibilité de moduler l'énergie des électrons incidents de 2 keV à 30 keV. Cette variation

d'énergie a majoritairement été faite en *Spectro* permettant ainsi l'analyse de la couche en profondeur, en particulier à l'interface couche/substrat. Les mesures de cathodoluminescence au *NIMS*, principalement effectuées sur les échantillons de diamant dopés de type n au Phosphore seront présentées pour une énergie constante de 20 keV. La différence majeure entre les deux appareillages est le refroidissement de l'échantillon sous hélium à 5K pour la plupart des mesures effectuées en *Spectro* alors que le refroidissement de l'échantillon ne se fait qu'à l'azote à 80K au *NIMS*.

4. L'effet Hall

Lors de l'étude des propriétés de transport de nos couches de diamant, l'effet Hall a constitué une source d'information importante en ce qui concerne la mobilité et le signe des porteurs de charge en présence.

a- Principe

L'expérience schématisée sur la figure II-17 consiste à appliquer un champ magnétique B , en z , à un échantillon de forme parallélépipédique parcouru par un courant de densité i , en x . Les particules chargées sont alors soumises à une force de Lorentz qui les dévie vers les y négatifs, quelque soit le signe de la charge, telle que : $\vec{F}_L = q\vec{v} \wedge \vec{B}$ avec \vec{v} , la vitesse de déplacement des charges q .

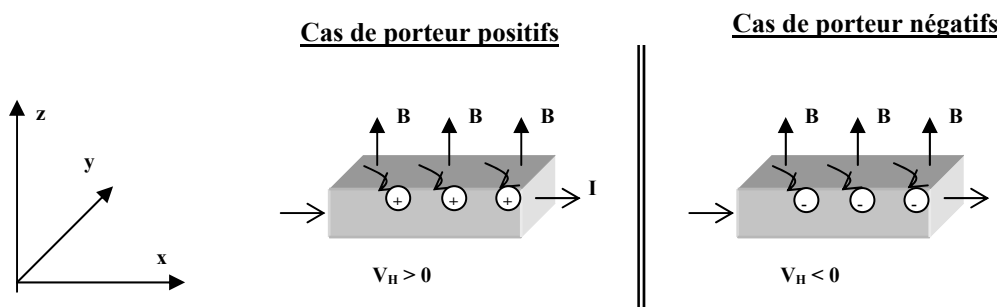


Figure II- 17 Mise en oeuvre de l'effet Hall pour les deux cas de figure : porteurs de charge positifs et négatifs

La distribution de charge sur les faces avant et arrière de l'échantillon donne naissance à une différence de potentiel, dite tension de Hall qui compense exactement la force due au champ magnétique. La tension de Hall est donnée par la relation : $V_H = K_H IB$ avec

$K_H = \frac{1}{qn_H ep}$ tel que $K_H = \frac{R_H}{ep}$ avec R_H : le coefficient de Hall déterminant le signe des

porteurs et leur densité n . Les mesures de la conductivité σ (donc de la résistivité ρ) et de l'effet Hall (par R_H) permettent de remonter à la valeur de mobilité telle que :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = qn\mu = qn_H \mu_H$$

La variation de la mobilité avec la température permet de caractériser les mécanismes de diffusion des porteurs, ceci sera plus largement développé au chapitre III.

Une des principales limites de la mesure d'effet Hall précédemment décrite est la nécessité d'avoir un échantillon de forme rectangulaire quasi parfaite. Afin d'adapter la méthode à nos fines couches de diamant homoépitaxiées sur les substrats Ib, la technique de mesure d'effet Hall de Van der Pauw a été utilisée.

b- La mesure de résistivité sur motif de Van der Pauw

Ce procédé de mesure est applicable quelque soit le type de porteurs de charge considéré, en l'occurrence indépendamment du dopage de type p au bore ou de type n au phosphore.

Nous allons pourtant nous concentrer sur l'application de la méthode sur les couches dopées de type n réalisées au *NIMS*, où les mesures d'effet Hall ont également été réalisées.

b-1 Préparation des échantillons

Pour l'analyse de la qualité électronique des couches de diamant dopées phosphore selon la méthode Van der Pauw, une préparation particulière des échantillons pour la formation de contacts ohmiques sur diamant de type n a été établie par Teraji et al. [Teraji03] ; c'est celle que nous avons réalisée sur chacune de nos couches de diamant mesurées par effet Hall.

Une fois la croissance de la couche de diamant *CVD* achevée, des terminaisons hydrogène subsistent en surface de l'échantillon. Il a été montré que la conductivité de cette surface hydrogénée est alors plutôt de type p [Hayashi96], c'est pourquoi il est avant tout nécessaire d'oxyder la surface de l'échantillon après croissance via le bain oxydant suivant :

NaClO_3 : HNO_3 pendant minimum 2 heures à plus de 100°C. A la suite de cette oxydation chimique de surface, les contacts ohmiques nécessaires à la mesure sont réalisés. La figure II-18 résume les différentes étapes de fabrications de ces contacts. Un masque métallique composé de titane et d'or est tout d'abord évaporé comme cela est repéré en a) sur la figure.

Ensuite, une reprise d'épitaxie de type n^+ , autour de 10^{19} cm^{-3} est réalisée par MPCVD (comme indiqué en b) sur la figure).

Enfin, sur ces quatre zones repérées en gris, sont évaporés les contacts métalliques composés de titane et or (une fine épaisseur d'aluminium peut être insérée entre le titane et l'or pour prévenir l'interdiffusion des deux métaux). L'ensemble de cette préparation permet de définir les contacts ohmiques d'environ $300 \mu\text{m}$ de diamètre en géométrie Van der Pauw nécessaires à la mesure d'effet Hall. La réalisation de la couche surdopée n^+ est nécessaire à la diminution de la résistance de contact. En théorie, la zone de charge d'espace formée entre cette zone n^+ et le métal est tellement fine que les porteurs peuvent circuler par effet tunnel, la caractéristique $I(V)$ est symétrique. Les mesures de caractéristiques des contacts ont été préalablement réalisées au NIMS et les contacts métalliques Ti/Al/Au sur n^+ ainsi validés.

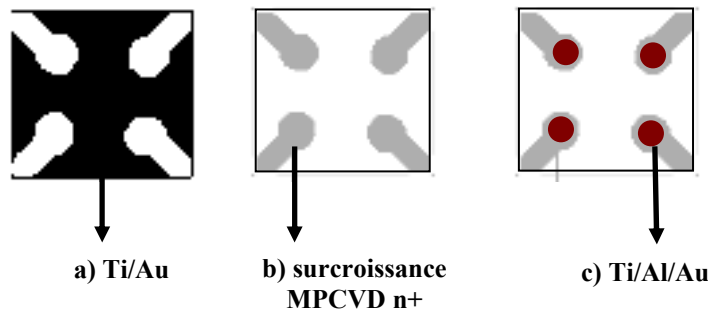


Figure II- 18 Trois étapes de préparation de contacts ohmiques sur les couches de diamant dopé de type n :

a) évaporation d'un masque métallique Ti ($\sim 200 \text{ \AA}$ à 400°C) / Au ($\sim 350 \text{ \AA}$ à RT)

b) Surcroissance MPCVD de type n^+

c) évaporation de 4 contacts Ti ($\sim 400 \text{ \AA}$ à 400°C) / Au ($\sim 500 \text{ \AA}$ à RT)

b-2 Principe

Le principe de la mesure selon les motifs Van der Pauw est relativement simple. Si on applique par exemple un courant I_{43} au contact 4, il peut être récupéré au contact 3 permettant

ainsi la mesure de la différence de potentiel $V_1 - V_2$ définie par : $R_{43,21} = \frac{V_1 - V_2}{I_{43}}$

De façon analogue, $R_{32,14} = \frac{V_4 - V_1}{I_{32}}$

La figure II-19 donne une image optique d'un échantillon dopé phosphore obtenu pour la mesure d'effet Hall en configuration Van der Pauw où sont repérés les contacts 1, 2, 3 et 4. La méthode de mesure Van der Pauw est ensuite basée sur la relation qui existe entre $R_{43,21}$ et $R_{32,14}$ décrite par :

$$\exp\left(-\frac{\pi e p}{\rho} R_{43,21}\right) + \exp\left(-\frac{\pi e p}{\rho} R_{32,14}\right) = 1 \text{ [Van der Pauw58]}$$

Les contacts étant disposés de façon symétrique, la valeur de résistivité de la couche est donnée par :

$$\rho = \frac{\pi e p}{\ln(2)} \left(\frac{R_{43,21} + R_{32,14} + R_{21,43} + R_{14,32}}{4} \right)$$

La résistance de l'échantillon R_{ech} est uniquement fonction de la résistivité et de l'épaisseur de la couche.

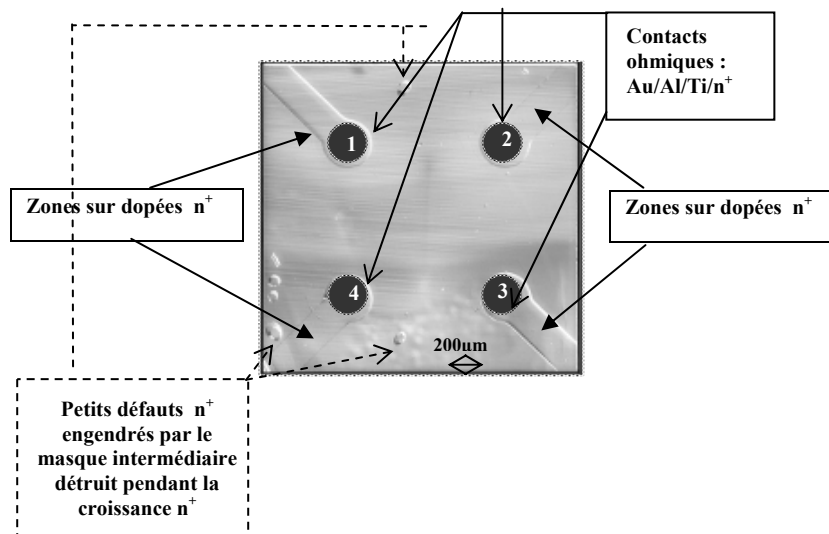


Figure II- 19 Image optique d'un échantillon dopé phosphore préparé pour la mesure par effet Hall :
4 contacts ohmiques formés par une surcroissance sélective n+ et plots métalliques titane or

Pour la mesure proprement dite, la prise de contact (« bonding ») se fait avec des fils d'or de 25 µm de diamètre grâce à une microsouduse du NIMS.

c- Spécificités du système de mesure

Le banc de mesure d'effet Hall du NIMS permet la mesure spécifique des couches de diamant dopées n au Phosphore de forte résistivité. Le LEPES dispose du même système et des mesures de mobilité sur les couches de diamant sont actuellement en cours.

Chaque mesure d'effet Hall a été effectuée au NIMS avec un contrôle de la température sous flux d'hélium de 600°C jusqu'à la température ambiante. La résistivité des couches étant très élevée, le système utilise deux électromètres branchés en différentiel de valeurs d'impédance d'entrée de 10^{14} supérieures aux résistances des couches de l'ordre de quelques Giga Ohms à

température ambiante pour les échantillons les plus résistifs. Le système fonctionne avec un champ magnétique alternatif oscillant à 0,1 Hz avec une amplitude de 0,6 Tesla. La tension de Hall est mesurée avec une détection synchrone qui permet de s'affranchir de tous les signaux parasites telle qu'une résistance d'offset due à la symétrie imparfaite des contacts.

5. Spectrométrie et Imagerie Micro-Raman

Les résultats de mesure Raman qui sont présentés dans ce mémoire ont été réalisés par Michel Mermoux avec l'appareillage du Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-Chimie des Matériaux et des Interfaces, le *LEPMI* à Grenoble. Ce système de mesure permet en particulier de réaliser de l'imagerie Raman mettant en évidence les propriétés structurales des couches de diamant.

a- Introduction

La Spectrométrie Micro-Raman est une méthode d'analyse optique de la perfection du cristal, elle est non destructive. Elle livre des informations structurales sur tous les matériaux qui présentent une transparence minimale vis-à-vis d'un rayonnement incident dans un domaine spectral allant du proche infrarouge à l'ultraviolet.

Cette technique s'est fortement développée dans les années 70 grâce à l'essor des lasers, puis plus récemment avec les détecteurs matriciels (*CCD*) et les filtres interférentiels (*notch*). Dans son principe, la diffusion Raman correspond à une diffusion inélastique de la lumière par la matière, c'est-à-dire avec échange d'énergie et modification de la fréquence. Lorsque la fréquence de la lumière diffusée est inchangée, on parle alors de diffusion élastique ou Rayleigh. Un spectre Raman comporte deux parties symétriques de chaque côté de la fréquence d'excitation du laser, l'une est appelée Stokes (le photon donne de l'énergie à la matière), l'autre anti-Stokes (le photon prend de l'énergie à la matière). Tous les spectres qui seront présentés sont en nombre d'onde, en cm^{-1} tel que : $\nu = 1/\lambda = f/c$

A température non nulle, le côté Stokes est plus intense, on utilise donc préférentiellement la partie Stokes. Le système est appelé " micro-Raman " car il fonctionne avec l'optique d'un microscope (confocal) pour focaliser le laser et la collection de la lumière diffusée.

b- Spectre Raman relatif au diamant

Le diamant appartient au groupe d'espace O_h avec deux atomes par cellule unitaire [Warren66]. Il possède un phonon optique de centre de zone trois fois dégénéré [Birman62]. Pour le diamant naturel, c'est ce mode qui active le Raman du premier ordre ce qui donne un pic Raman très fin à $\sim 1332,44 \text{ cm}^{-1}$, pic pour la première fois observé par Ramaswamy en 1930 [Ramaswamy30] et entre autre discuté par Solin et al [Solin70]. Le spectre du second ordre (diffusion avec création de deux phonons), peu intense, est centré à $\sim 2450 \text{ cm}^{-1}$.

Il faut savoir aussi que du fait de la variation de la distance inter-atomique avec la température, la position et la largeur à mi-hauteur du pic Raman du premier ordre dépendent de la température [Nayar41] [Krishnan46].

Pour indication, le tableau II-1 rapporte les décalages en position et les différences de largeurs à mi-hauteur pour quatre températures mesurés en 1970 par Solin et al. [Solin70].

T°K	Position en cm^{-1}	Largeur à mi hauteur en cm^{-1}
14.9	$1333,3 \pm 0.5$	$1,48 \pm 0,02$
78.8	$1333,3 \pm 0.5$	$1,48 \pm 0,02$
202.5	$1333,0 \pm 0.5$	$1,58 \pm 0,02$
300	$1332,5 \pm 0.5$	$1,65 \pm 0,02$

Tableau II- 1 Dépendance en température de la position du pic Raman du premier ordre et de sa largeur à mi hauteur [Solin70]

c- Appareillage

Le spectromètre utilisé est pourvu d'un triple monochromateur Jobin-Yvon/Horiba T64000, d'un détecteur CCD 1024 x 256 pixels refroidi à l'azote, d'un microscope Olympus équipé d'un objectif x100 d'ouverture numérique 0,95 et d'une table à commande numérique pour des déplacements en XY pilotable par pas de 100 nm. Grâce à ce dispositif, il est possible de créer des images 2D. Un cristal piézoélectrique de $0,05 \mu\text{m}$ de précision permet un déplacement vertical de l'objectif pour des mesures en profondeur.

Un diaphragme confocal d'ouverture ajustable de 10 à 1000 μm est utilisé. Il permet par exemple avec l'objectif x 100 et une ouverture du diaphragme à 50 μm d'obtenir une mesure sur un volume de 0,7 μm de diamètre et $\sim 1,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur [Mermoux05]. Cette faible valeur de profondeur de mesure est obtenue dans l'air d'indice de réfraction 1. Or, il est probable que la réfraction à l'interface air/diamant d'indice de réfraction 2.41 engendre une profondeur de sonde plus importante, estimée et mesurée à $\sim 4-5 \mu\text{m}$. L'utilisation de ce système confocal est néanmoins indispensable lorsque l'on souhaite discriminer une couche homoépitaxiée de son substrat.

La source du signal incident est un laser puissant à ions Krypton/Argon. Il donne une série de raies pouvant être utilisées indépendamment en combinant les excitations dans le bleu (à 488 nm) ou le vert (à 514 nm) de l'Argon et dans le rouge (à 647 nm) et le jaune (à 564 nm) du krypton.

La figure II-20 est une représentation schématique de la configuration usuelle d'un appareillage de mesure micro-Raman.

Le pré-monochromateur ou le filtre interférentiel situé juste après le laser élimine les raies plasma parasites se trouvant au voisinage de la raie laser excitatrice sélectionnée. Selon les besoins de l'expérience, on peut insérer à la place du double pré-monochromateur, un filtre holographique appelé "notch" qui élimine la raie Rayleigh. Les mesures ont toutes été réalisées à température ambiante, la puissance laser réglée de telle sorte qu'aucun décalage de la position du pic Raman du premier ordre ne soit pas observé.

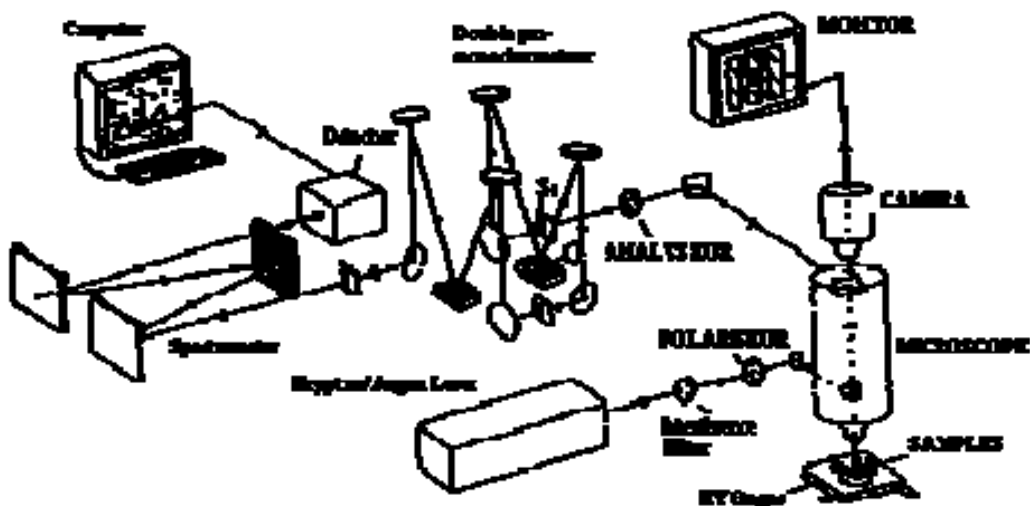


Figure II- 20 Représentation schématique d'un système micro-Raman

6. Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

L'appareillage utilisé pour les mesures SIMS qui seront présentées dans ce mémoire ont toutes été réalisées par François Jomard du Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMAC) à Meudon.

La spectrométrie de masse des ions secondaires est une technique d'analyse de composés de la matière, localement destructive pour l'échantillon. Elle permet de mesurer des concentrations atomiques d'éléments en présence et leur homogénéité sur toute l'épaisseur sondée ; le seuil de détection minimum de l'appareillage utilisé se situe autour $\sim 2 \times 10^{15}$ at/cm³ pour les éléments phosphore et bore, $\sim 10^{19}$ pour l'hydrogène, $\sim 5 \times 10^{18}$ pour l'oxygène et 3×10^{17} pour l'azote.

Par principe, un faisceau d'ions (le plus souvent Cs⁺ ou O₂⁺) est envoyé à la surface de l'échantillon et pulvérise localement les atomes de la matière. Une partie des atomes éjectés est ionisée et forme un faisceau d'ions secondaires. Ceux-ci sont ensuite traités par un spectromètre de masse puis dénombrés par un multiplicateur d'électrons ou une cage de Faraday qui attire les électrons secondaires.

7. Les réacteurs de gravure

a- La gravure ionique réactive (RIE)

a-1 Description

Ce réacteur de gravure dite « Reactive Ion Etching » (RIE) a été utilisé au NIMS dans le cadre du prétraitement de la surface du substrat avant la croissance de la couche MPCVD dont nous parlerons largement au chapitre suivant.

Le principe de la gravure RIE repose sur une décharge capacitive entre deux plateaux parallèles baignant dans un plasma réactif comme schématisé sur la figure II-21.

Le bâti de gravure du NIMS est formé de deux plateaux parallèles constituant les deux électrodes, l'une est reliée à la terre et l'autre en aluminium supporte le substrat, elle correspond à la cathode. Une oxydation de cette dernière par un plasma d'oxygène est nécessaire afin d'éviter toute contamination du substrat de diamant pendant la gravure de sa surface.

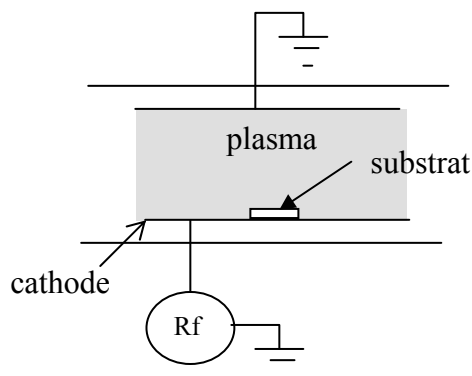


Figure II- 21 Schéma simplifié du bâti de gravure RIE du NIMS

Une puissance RF est appliquée entre ces deux électrodes pour produire le plasma. Le champ électrique alternatif ainsi créé à 13,56 MHz permet aux électrons d'ioniser les atomes et molécules du gaz en présence.

La gravure particulière du diamant par l'oxygène se fait par recombinaison chimique de liaisons CO à la surface du diamant.

L'efficacité du plasma dépend de la puissance RF appliquée, de l'accélération des ions liée à la valeur de la polarisation continue ainsi que de la pression de travail. Le processus de gravure par *RIE* est régi par des réactions à la fois chimiques et physiques. En faisant varier les conditions de pression et de puissance donc valeur d'auto-polarisation, on peut favoriser l'une ou l'autre des réactions.

a-2 Conditions de gravure

Les conditions de gravure du diamant adaptées au bâti du *NIMS* ont été préalablement déterminées pour les deux sources de gaz oxygène et hydrogène. Le tableau II-2 récapitule celles que nous avons utilisées et dont les résultats seront discutés.

Il serait encore nécessaire d'optimiser les conditions de gravure afin de favoriser soit les réactions chimiques par diminution de la tension d'auto-polarisation, essais notamment effectués pour la gravure *RIE* sous hydrogène, ou bien l'attaque physique en réduisant la pression mais, dans ce cas, la vitesse de gravure purement « mécanique » devient très lente.

	Débit (sccm)	Puissance (Watts)	Pression (Pascals)	Auto-polarisation (Volts)	Vitesse de gravure ($\mu\text{m/h}$)
O₂	10	50	2,5	-600	1,42
H₂	20	~ 8	10	-200	0,12
	20	~ 30	10	-400	0,32
	20	~ 50	10	-600	1,02

Tableau II- 2 Conditions de gravure RIE à l'oxygène et à l'hydrogène à température ambiante

b- La gravure à la fréquence cyclotron (ECR)

b-1 Description

Ce réacteur de gravure « ECR » (Electron Cyclotron Resonance) est un bâti de gravure utilisé au LEPES dans le cadre de la préparation de dispositifs électroniques tels que les diodes Schottky, les jonctions p/n ou encore les électrodes de grande surface spécifique.

Dans cette configuration, le plasma joue le rôle d'un « réservoir d'ions » et est entretenu par micro-ondes à la résonance cyclotronique électronique grâce à des aimants cylindriques équivalents à des dipôles. Le couplage des micro-ondes avec les électrons du plasma est un couplage résonnant [www2].

Le bâti de gravure du LEPES est principalement composé :

- d'un générateur micro-ondes de puissance 1000 W fonctionnant à la fréquence de 2,45 GHz
- de douze têtes micro-onde, chacune associée à un adaptateur d'impédance
- de deux pompes turbo-moléculaires de vitesse de pompage de 250 litres par seconde chacune
- d'une alimentation RF à 13.56 MHz

Les gaz disponibles pour la gravure sont l'oxygène, l'hydrogène et le tétrafluore de carbone (CF₄) permettant différents mélanges gazeux à rapport CF₄/O₂ variable.

Le CF₄ a été reconnu comme favorisant à la fois l'augmentation de la densité d'oxygène dans le plasma [Egitto85] et la vitesse de gravure [Ando02].

Les pressions de travail usuelles déterminées par les flux de gaz sont de quelques mTorr.

L'avantage principal de ce type de réacteur de gravure, comparé à celui par *RIE*, est la possibilité de réduire la valeur d'auto-polarisation à quelques Volts, minimisant ainsi, l'effet destructeur d'un bombardement par les ions énergétiques.

b-2 Conditions de gravure

Les premiers travaux relatifs à la gravure de diamant monocristallin au *LEPES* ont pour la première fois été rapportés par Bernard et al. en 2002 [**Bernard02**]. Ensuite, durant sa thèse (2005), Mamadou Wade a mené une étude à la fois quantitative et qualitative de la gravure *ECR* sur du diamant monocristallin dopé bore orienté {100} pour la fabrication de diodes Schottky. Avec la même démarche de travail, Bing Han, stagiaire de master 2 que j'ai co-encadré, a complété nos connaissances sur la gravure du diamant monocristallin orienté {111}. Ce sont ses résultats qui vont être exposés ici. Afin d'étudier l'influence de la gravure *ECR* sur le diamant monocristallin, des plots métalliques sont tout d'abord déposés par évaporation ; ils sont constitués de 40 nm de titane et 100 nm d'or recuits à 400°C ; l'épaisseur gravée est ensuite calculée par la différence entre la hauteur du plot avant et après la gravure.

D'un point de vue quantitatif, les paramètres de gravure ont été déterminés pour une puissance de 1000 Watts :

- sous différentes valeurs de tensions de polarisation de 0V, -10V, -30V et -100V dans un rapport CF_4/O_2 fixé à 1%
- dans un rapport CF_4/O_2 variable de 0%, 1%, et 2% sous la tension de polarisation de -30V.

La première série d'expérimentations donne des valeurs de vitesse de gravure définies comme sur la figure II-22. L'incertitude sur la mesure dépend de celle induite par la pointe du profilomètre permettant de mesurer les hauteurs de plots avant et après la gravure et des conditions de mesure environnantes (vibrations).

Tout d'abord, la linéarité temporelle de la profondeur gravée a été préalablement vérifiée. Ensuite, nous pouvons constater qu'à partir de la tension -30V, la vitesse de gravure ne varie plus beaucoup. Il avait également été observé pour cette même valeur une destruction du masque métallique.

Ceci aura sans doute faussé la mesure de l'épaisseur gravée réalisée par simple profilomètre. Des conclusions similaires avaient été obtenues pour le diamant orienté {100}. Une solution a été trouvée par M. Wade au *LEPES* qui préconise l'utilisation de masques de nickel évaporés.

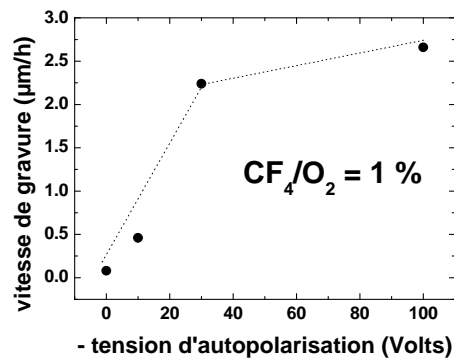


Figure II- 22 Vitesse de gravure de diamant monocristallin {111} en fonction de la tension d'auto- polarisation appliquée à $CF_4/O_2 = 1\%$

Nous avons conservé la valeur de -30V pour la série d'expérimentation suivante. Les vitesses de gravure obtenues pour trois ratios CF_4/O_2 sont données sur la figure II-23.

Quand on ajoute du tétrafluore de carbone à l'oxygène de 1 à 2%, on ne constate qu'une légère diminution de la vitesse de gravure, elle reste relativement constante. Afin de déterminer qualitativement la meilleure valeur du rapport CF_4/O_2 , chaque échantillon gravé a été observé par microscopie électronique à balayage. Il apparaît très clairement sur la figure II-24 qu'un apport de CF_4 à 1% révèle l'état de surface le moins défectueux.

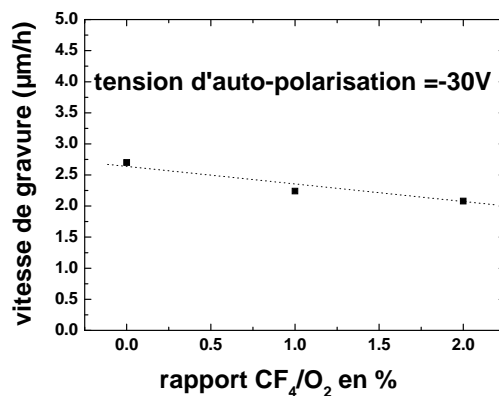


Figure II- 23 Vitesse de gravure de diamant monocristallin {111} en fonction du rapport CF_4/O_2 pour une tension d'auto-polarisation de -30V

Les principaux défauts révélés par la gravure du diamant sont ceux créés par un phénomène d'ombrage (« micromasking ») faisant apparaître des petites aiguilles (« needles »). Ces problèmes de défauts de surface, à ce jour mal résolus, altèrent beaucoup la qualité des dispositifs électroniques en diamant.

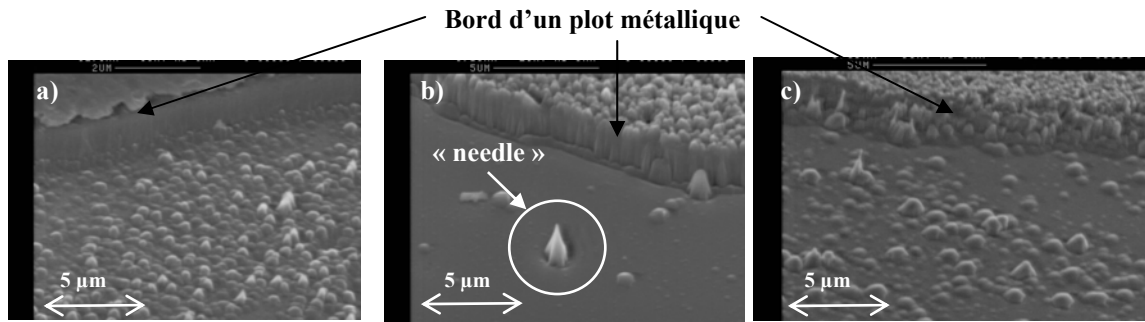


Figure II- 24 Observation MEB de surfaces de diamant {111} gravées sous tension d'auto-polarisation de -30V à : a) CF4/O2=0% b) CF4/O2=1% c) CF4/O2=2%

En attendant la détermination de meilleures conditions de gravure du diamant pour une optimisation complète des dispositifs, les principaux travaux de recherche s'orientent principalement sur l'amélioration des qualités des couches de diamant. Nous allons décrire au chapitre suivant dans quelle mesure les travaux de thèse ont apportés quelques progrès dans ce domaine.

Références Chapitre II

- [Ando02] Y. Ando, Y. Nishibayashi, K. Kobashi, T. Hirao, K. Oura, *Diam. Rel. Mat.* **11** (2002) 824
- [Bernard02] M. Bernard, A. Deneuve, T. Lagarde, E. Treboux, J. Pelletier, P. Muret, N. Casanova, E. Gheeraert, *Diam. Rel. Mat.* **11** (2002) 828
- [Birman62] J. L. Birman, *Phys. Rev.* **127** (1962) 1093
- [Clark64] C. D. Clark, P. J. Dean, P. V. Harris, *Proc. Roy. Soc. London* **A277** (1964) 312
- [Collins90] A. T. Collins, S. C. Lawson, G. Davies, H. Kanda, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 891
- [Davies77] G. Davies, *Chem. Phys. Carbon* **13** (1977) 1
- [Dean64] P. J. Den, J. C. Male, *J. Phys. Chem. Solids* **25** (1964) 1369
- [Dean65] P. J. Dean, E. C. Lightowers, D. R. Wight, *Phys. Rev.* **140** (1965), A352
- [Egitto85] F. D. Egitto, F. Emmi, R. S. Horwath, V. Vukanovic, *J. Vac. Sci. Technol. B* **3** (1985) 893
- [Joshi93] R. P. Joshi, K. H. Schoenbach, C. Moline, W. W. Hofer, *J. Appl. Phys.* **74** (1993), 1568
- [Kanaya72] K. Kanaya, S. Okayama, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **5** (1972) 43
- [Krishnan46] R. S. Krishnan, *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A* **24** (1946) 45
- [Mermoux05] M. Mermoux, B. Marcus, A. Crisci, A. Tajani, E. Gheeraert, E. Bustarret, *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 043530
- [Nayar41] P. G. N. Nayar, *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A* **13** (1964) 284
- [Partlow90] W. D. Partlow, J. Ruan, R. E. Witkowski, W. J. Choyke, D. S. Knight, *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 7019
- [Ramaswamy30] C. Ramaswamy, *Nature* **125** (1930) 704
- [Saslow66] W. Saslow, T. K. Bergstresser, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **16** (1966) 354
- [Solin70] S. A. Solin, A. K. Ramdas, *Phys. Rev. B.* **1** (1970) 1687
- [Van der Pauw58] J. Van der Pauw, *Philips Res. Depts.* **13** (1958) 1
- [Warren66] J. L. Warren, J. L. Yarnell, G. Dolling, R. A. Cowley, *Phys. Rev.* **158** (1966) 805

- [Yu96]** P. Y. Yu, M. Cardona, « Fundamentals of Semiconductors »
Ed.Springer
- [www1]** www.iut-lannion.fr/LEMEN/MPDOC/NTPF2/SERIE3/pyrorath.htm
- [www2]** http://lpsc.in2p3.fr/rapportactivites/ra0405/ProgrPluris_CRPMN.pdf

Liste des figures Chapitre II

Figure II- 1 Photo d'un réacteur de croissance du LEPES à parois verticales en silice. Schéma de l'arrangement des tubes l'un par rapport à l'autre.....	39
Figure II- 2 Synoptique du réacteur de croissance du <i>LEPES</i> consacré au dopage de type p au bore constitué de tubes verticaux en silice	41
Figure II- 3 Photo du réacteur de croissance à parois métalliques du NIMS de type Ulvac consacré au dopage au phosphore	43
Figure II- 4 Schéma d'un pyromètre à disparition de filament.....	45
Figure II- 5 Synoptique du spectromètre de masse quadripolaire QMS	47
Figure II- 6 Résultats de mesures par spectromètre de masse quadripolaire avant (zone 1), pendant (zones 2, 3 et 4) et après croissance (zones 4 et 5) de diamant dopé phosphore par <i>MPCVD</i> (plasma $H_2+CH_4+PH_3$). Un point toutes les 14 secondes.....	48
Figure II- 7 Arrangement des lignes d'introduction des gaz dans le réacteur de type Ulvac du <i>NIMS</i>	49
Figure II- 8 Nouveau réacteur de croissance <i>MPCVD</i> de type Seki du <i>NIMS</i> consacré à la croissance de diamant dopé au bore	51
Figure II- 9 Photos du plasma non uniforme sur le porte-substrat du nouveau réacteur de croissance de type Seki du NIMS consacré au dopage bore	51
Figure II- 10 Principaux processus de recombinaisons étudiées en cathodoluminescence dans le diamant	53
Figure II- 11 a) Courbes de dispersion de phonons dans le diamant pour la direction [100]. b) Exemple d'une transition radiative d'un exciton au minimum de la BC assisté d'un phonon optique <i>TO</i>	56
Figure II- 12 Représentation du modèle de diffusion des électrons incidents pénétrant dans le carbone	56
Figure II- 13 Spectres de cathodoluminescence d'un échantillon constitué d'une couche de diamant <i>CVD</i> sur substrat de diamant Ib {111} pour les énergies d'accélération des électrons incidents de.....	58
Figure II- 14 Schéma de la mesure de cathodoluminescence effectuée sur le biseau.....	58
Figure II- 15 Variation d'intensité du pic H3 pour trois énergies d'accélération en fonction de la position sur le biseau	59
Figure II- 16 Allure du volume de génération pour trois énergies d'accélération des électrons incidents	60

Figure II- 17 Mise en oeuvre de l'effet Hall pour les deux cas de figure : porteurs de charge positifs et négatifs.....	61
Figure II- 18 Trois étapes de préparation de contacts ohmiques sur les couches de diamant dopé de type n: a) évaporation d'un masque métallique Ti (~200Å à 400°C) /Au (~350 Å à RT) b) Surcroissance MPCVD de type n ⁺ c) évaporation de 4 contacts Ti (~400Å à 400°C) /Au (~500 Å à RT)	63
Figure II- 19 Image optique d'un échantillon dopé phosphore préparé pour la mesure par effet Hall : 4 contacts ohmiques formés par une surcroissance sélective n ⁺ et plots métalliques titane or.....	64
Figure II- 20 Représentation schématique d'un système micro-Raman	67
Figure II- 21 Schéma simplifié du bâti de gravure RIE du NIMS	69
Figure II- 22 Vitesse de gravure de diamant monocristallin {111} en fonction de la tension d'auto- polarisation appliquée à CF ₄ /O ₂ = 1%	72
Figure II- 23 Vitesse de gravure de diamant monocristallin {111} en fonction du rapport CF ₄ /O ₂ pour une tension d'auto-polarisation de -30V	72
Figure II- 24 Observation MEB de surfaces de diamant {111} gravées sous tension d'auto-polarisation de -30V à : a) CF ₄ /O ₂ =0% b) CF ₄ /O ₂ =1% c) CF ₄ /O ₂ =2%	73

Liste des tableaux Chapitre II

Tableau II- 1 Dépendance en température de la position du pic Raman du premier ordre et de sa largeur à mi hauteur [Solin70]	66
Tableau II- 2 Conditions de gravure RIE à l'oxygène et à l'hydrogène à température ambiante	70

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 cm²/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 cm²/V.s. pour un niveau de dopage de 7x10¹⁶ cm⁻³ [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 CH_4/H_2 de 0,1% est le même pour les échantillons ici présentés.

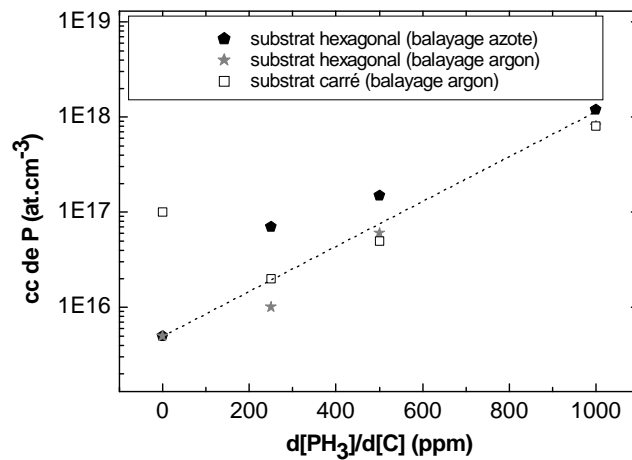


Figure III- 1 Résultats de mesures SIMS : concentration de phosphore en fonction du rapport PH_3/CH_4 en phase gazeuse pour deux types de substrats dits « carrés » à face polie et « hexagonaux » à face clivée

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*.

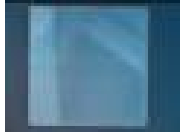
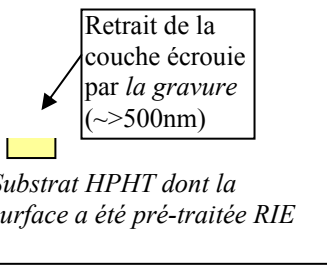

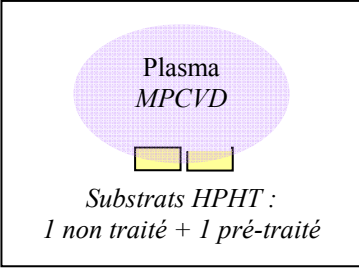
<i>Etape 1</i>	<i>Etape 2</i>	<i>Etape 3</i>	<i>Etape 4</i>
Nettoyage d'un substrat HPHT (cf page 23 Chap I)	Observation optique Mesures AFM <u>AVANT gravure</u> 	Nettoyage Idem <i>étape 1</i>	Pré-traitement RIE de la surface <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 5px;"> <p>Retrait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

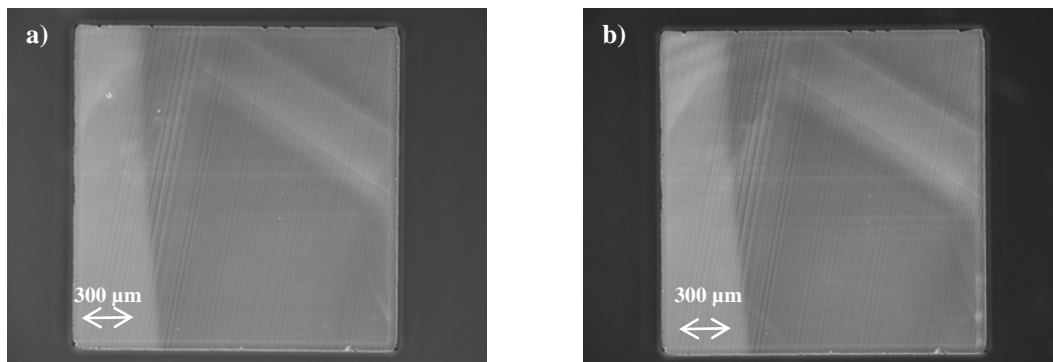


Figure III- 2 Images optiques "Nomarski" de la surface d'un substrat HPHT Ib {111}
 a) Avant la gravure b) Après la gravure RIE de 1 µm à l'oxygène

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 μm (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.

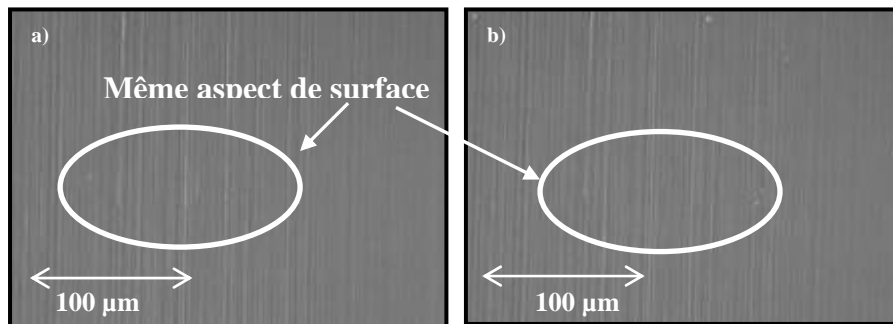


Figure III- 3 Images optiques "Nomarski" de la surface d'un substrat de diamant Ib

a) Avant la gravure b) Après la gravure *RIE* de 1 μm 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 μm (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.

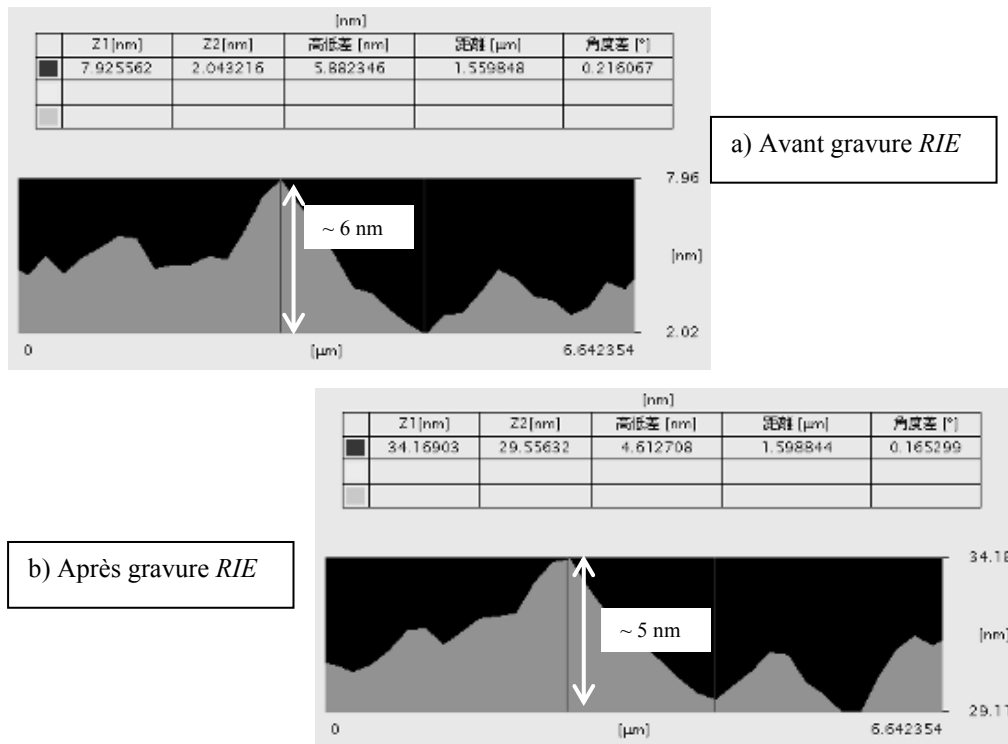


Figure III- 4 Mesures AFM sur la même portion de la surface d'un substrat de diamant Ib :
a) avant gravure b) après gravure RIE de 1 μm à l'oxygène

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/cm³, 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/cm³ 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).

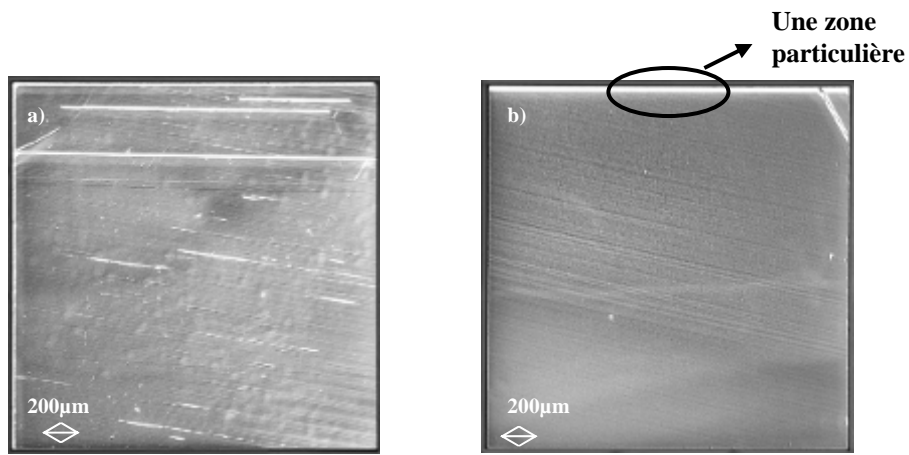


Figure III- 5 Images optiques "Nomarski" de la surface de deux couches dopées n simultanément homoépitaxiées sur : a) substrat Ib non traité b) substrat Ib prétraité RIE à l'oxygène

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.

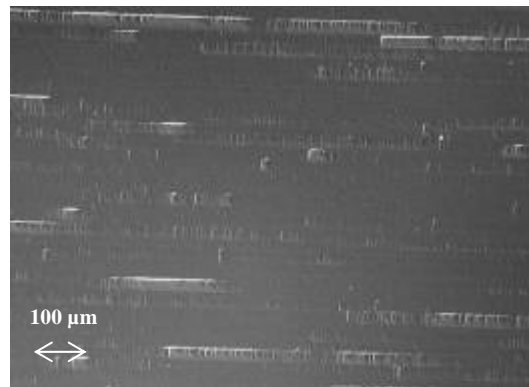
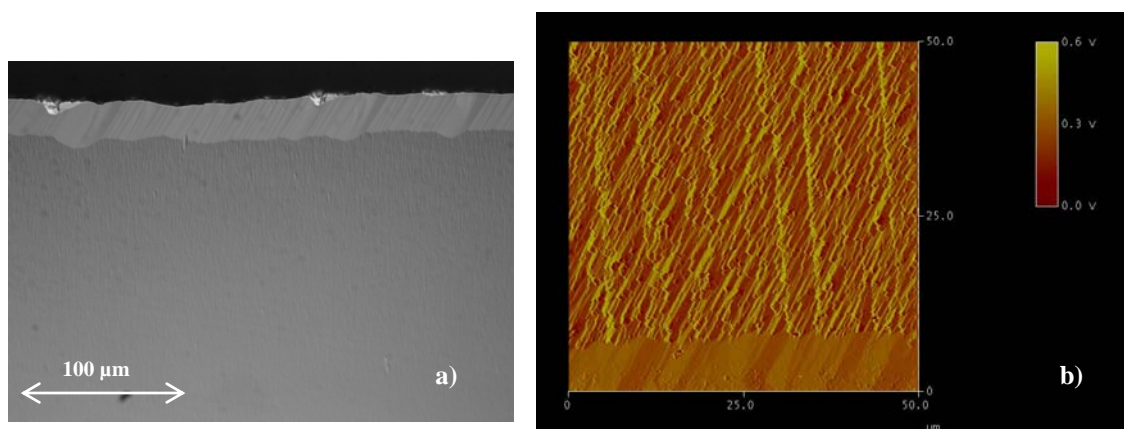


Figure III- 6 Image optique "Nomarski" d'une couche de diamant {111} dopée n sur substrat Ib non traité présentant l'aspect morphologique des défauts de surface dus au polissage mécanique du substrat

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 $t+n$.

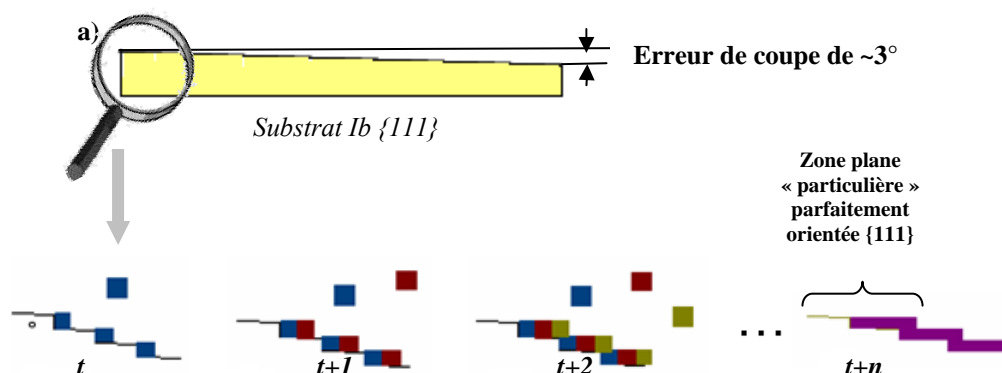


Figure III- 8 Schéma représentatif de la formation d'une zone créée pendant la croissance particulière à la désorientation du substrat

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]

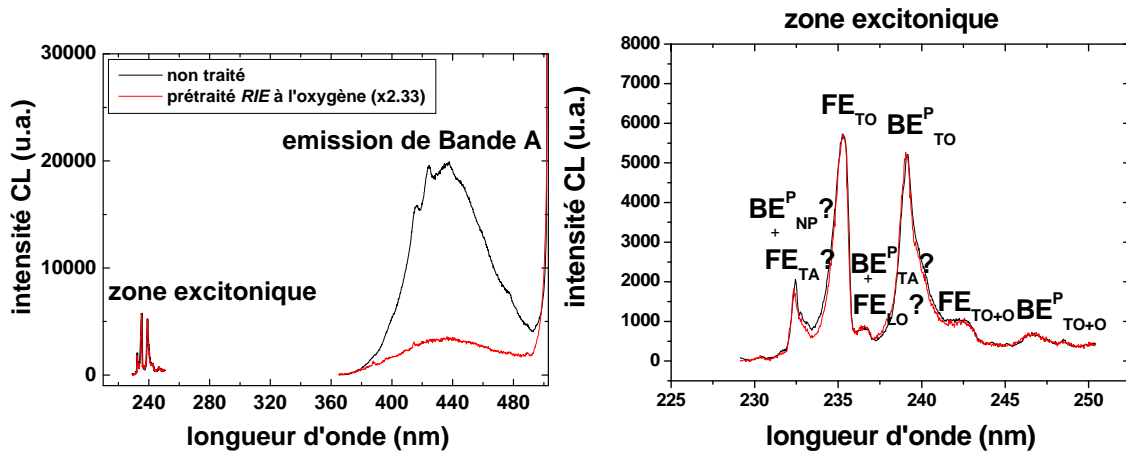


Figure III- 9 Cathodoluminescence de deux couches de diamant *CVD* dopées phosphore homoépitaxiées en même temps sur substrat non traité (en noir) et substrat prétraité *RIE* à l'oxygène (en rouge)

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 μm) 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.

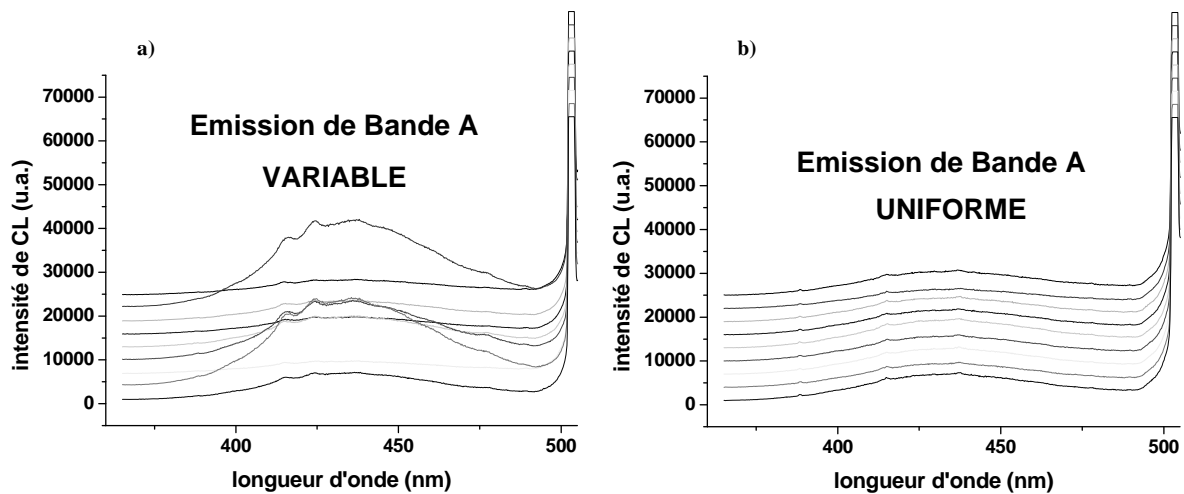


Figure III- 10 Spectres de cathodoluminescence sur plusieurs points de la couche homoépitaxiée :
a) sur substrat non traité b) sur substrat prétraité RIE à l'oxygène

b-2.4 Cartographies de cathodoluminescence

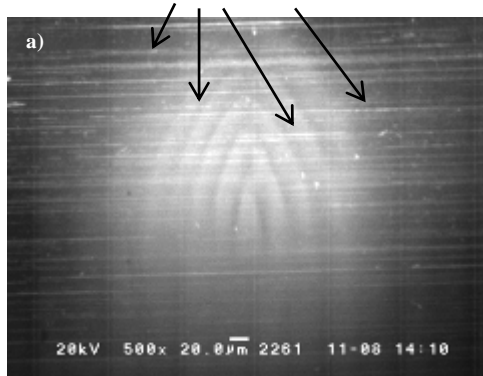
Considérons la figure II-11 illustrant les cartographies de cathodoluminescence à la longueur d'onde de la bande A autour de 420 nm à 80K. On remarque que l'intensité de bande A est plus forte (*en blanc*) suivant des lignes droites horizontales. Par identification avec l'origine de la bande A exposée 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

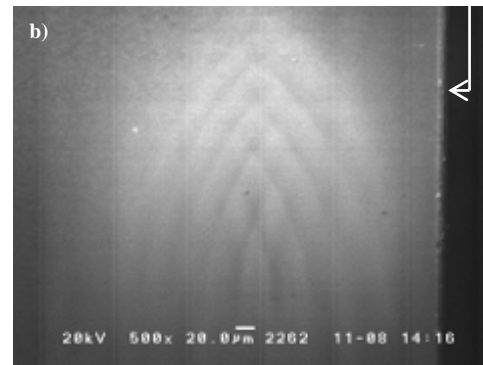


Figure III- 11 Cartographies de cathodoluminescence à 400 nm des couches de diamant dopées phosphore sur : a) substrat non traité b) substrat prétraité RIE à l'oxygène

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.

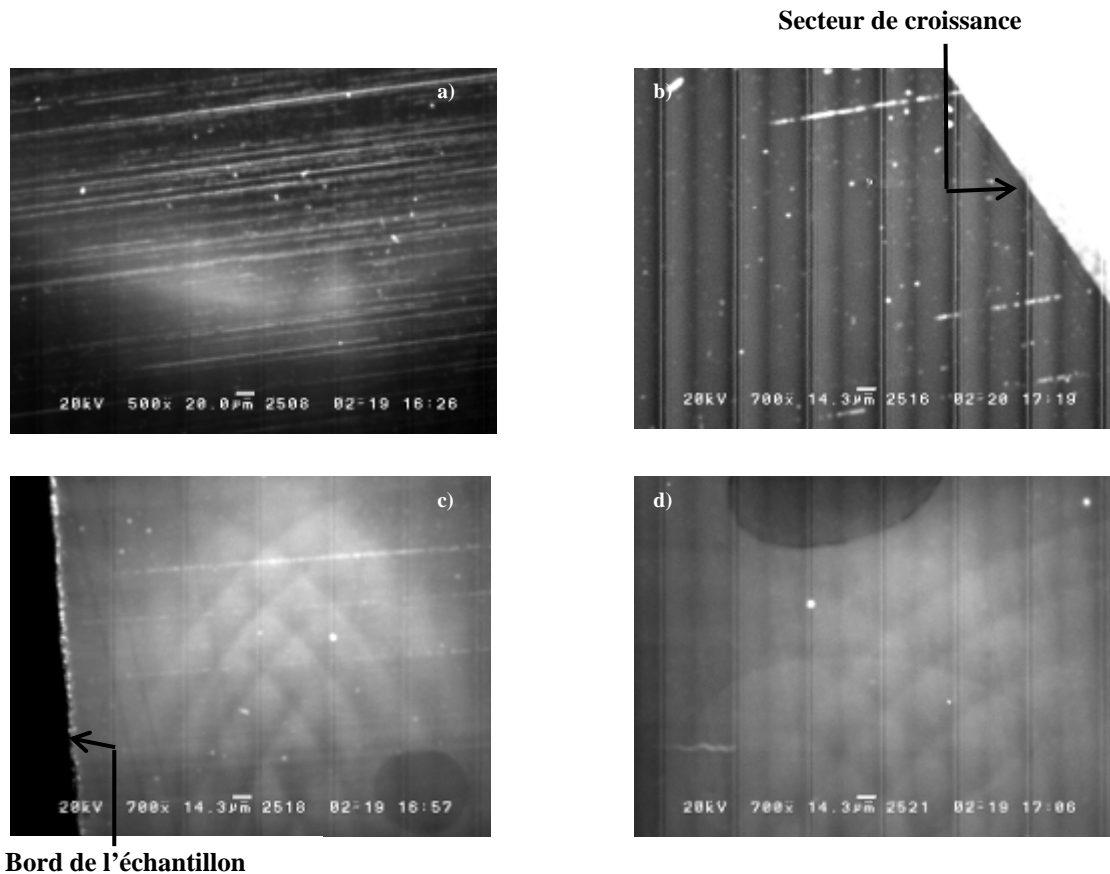


Figure III- 12 Cartographies de cathodoluminescence à 420 nm pour quatre couches de diamant {111} dopées phosphore sur un substrat a) non traité b) prétraité RIE à l'oxygène sur 100 nm c) prétraité RIE à l'oxygène sur 200 nm d) prétraité RIE à l'oxygène sur 500 nm

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].

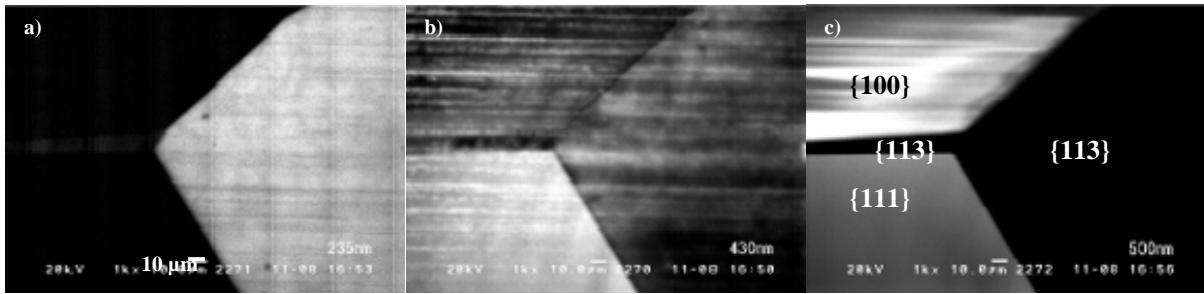


Figure III- 13 Images de cathodoluminescence d'une couche de diamant dopée phosphore de $\sim 1 \mu\text{m}$ homoépitaxiée sur un substrat non traité à :

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

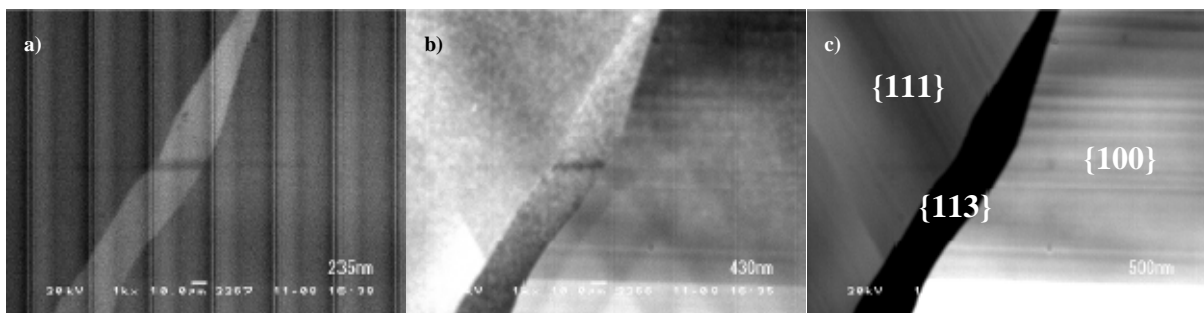


Figure III- 14 Autre exemple d'images de cathodoluminescence d'une couche de diamant dopée phosphore de $\sim 1 \mu\text{m}$ homoépitaxiée sur un substrat prétraité RIE à l'oxygène à :

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 FE^{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.

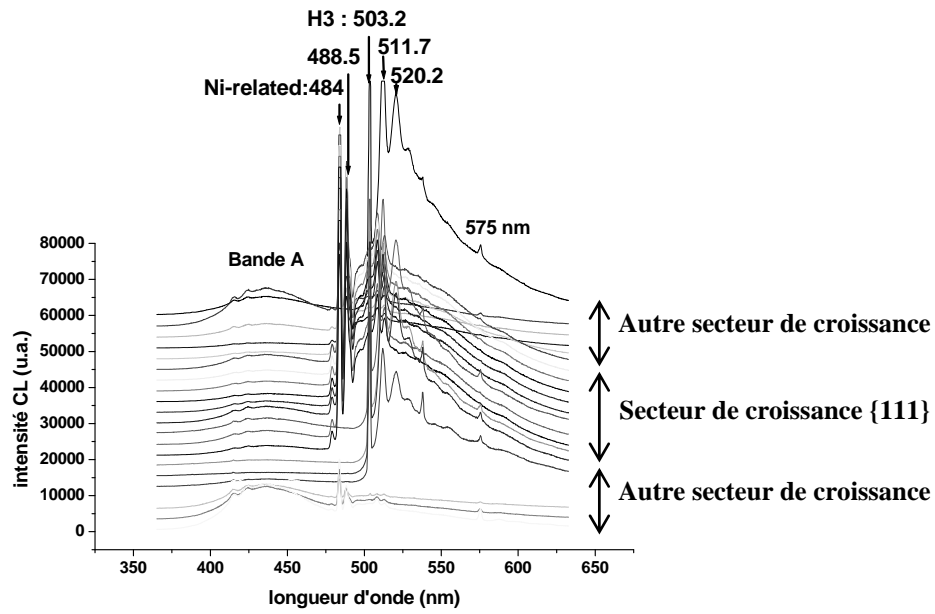


Figure III- 15 Spectres de cathodoluminescence à 80 K et 20 keV d'une couche de diamant dopée phosphore homoépitaxiée sur un substrat Ib $\{111\}$ non traité. Identification de pics caractéristiques de secteurs de croissance

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 µm déposée sur le substrat précédemment introduit.

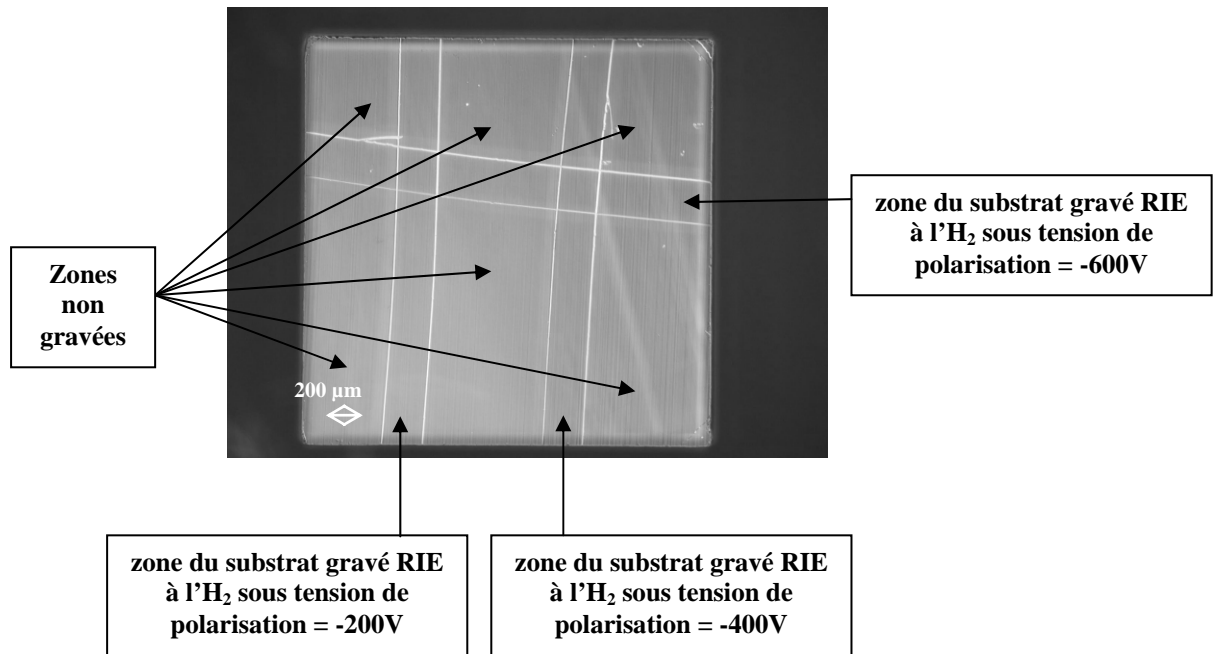


Figure III- 16 Image optique "Nomarski" d'un substrat de diamant Ib {111} gravé RIE à l'hydrogène sous trois tensions de polarisation différentes

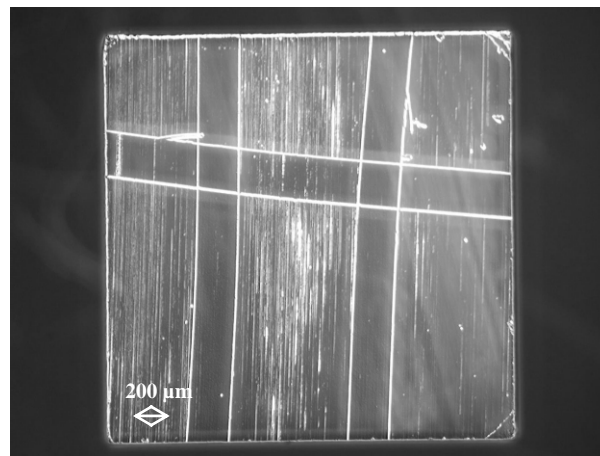


Figure III- 17 Image optique "Nomarski" de la surface de la couche de diamant dopée phosphore homoépitaxiée sur le substrat Ib prétraité RIE à l'hydrogène sous différentes tensions de polarisation

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.

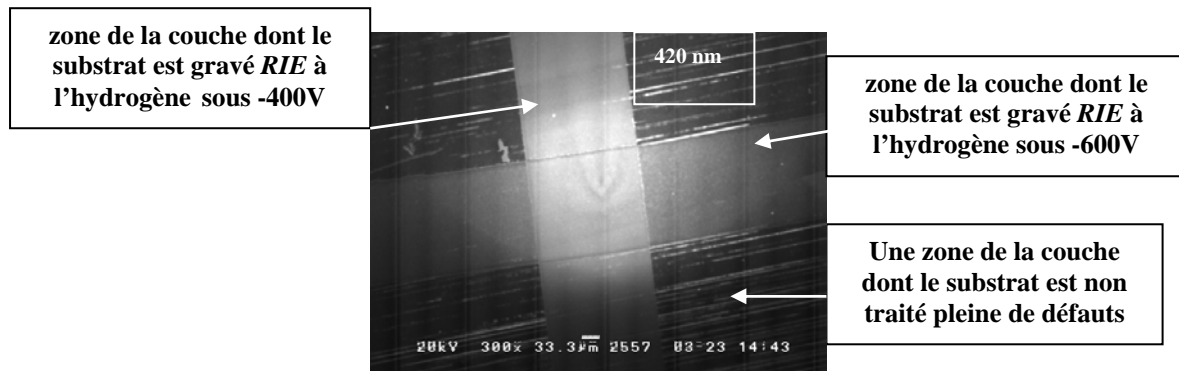


Figure III- 18 Cartographie de cathodoluminescence à 420 nm de la couche de diamant CVD dopée phosphore de 1 µm réalisée sur le substrat gravé à l'hydrogène sous trois tensions de polarisation

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.

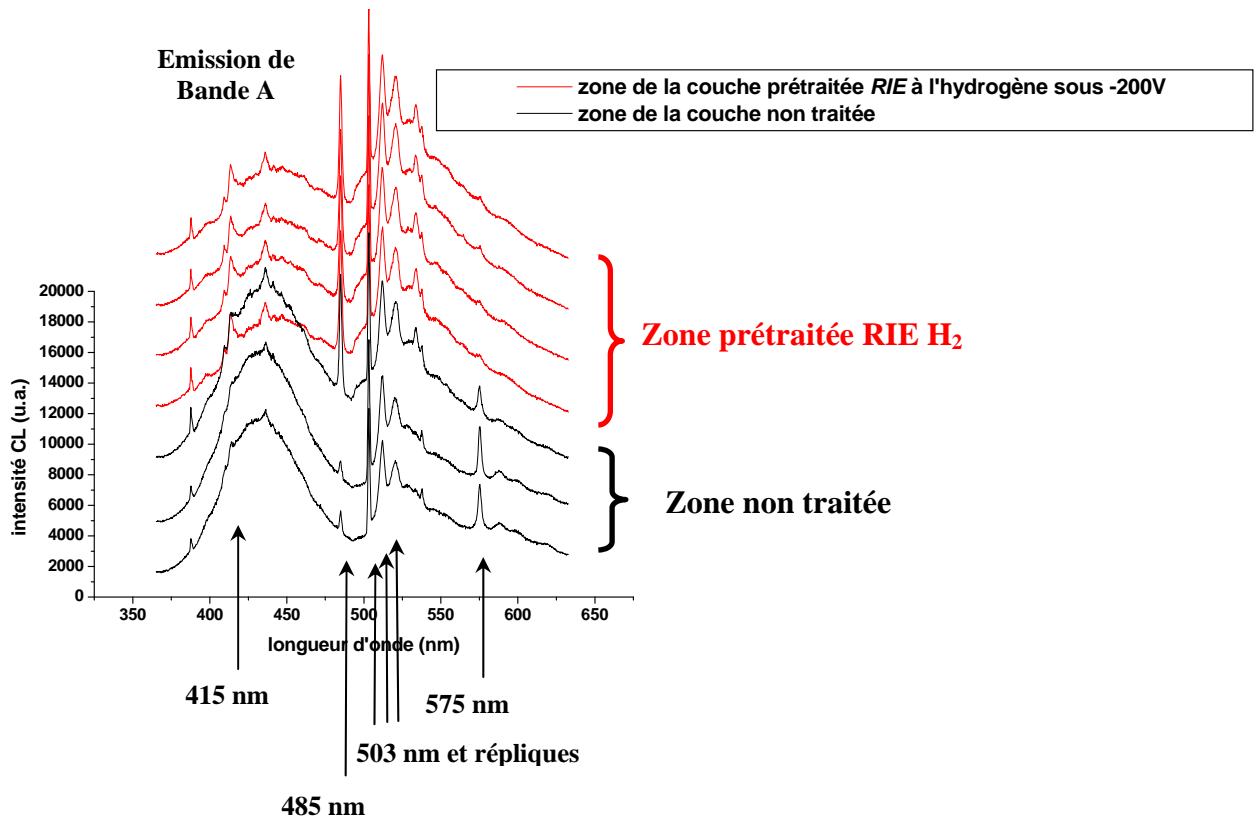


Figure III- 19 Spectres de cathodoluminescence d'une couche dopée phosphore sur une zone non traitée (en noir) et une zone prétraitée *RIE* à l'hydrogène (en rouge)

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 ~ 485 nm (~ 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.

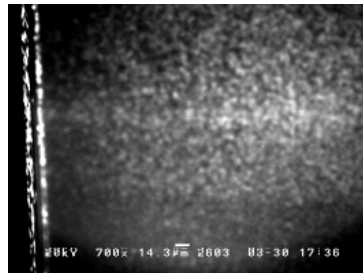


Figure III- 20 Image de cathodoluminescence à 400 nm d'une couche dopée phosphore homoépitaxiée sur un substrat prétraité RIE à l'hydrogène

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.

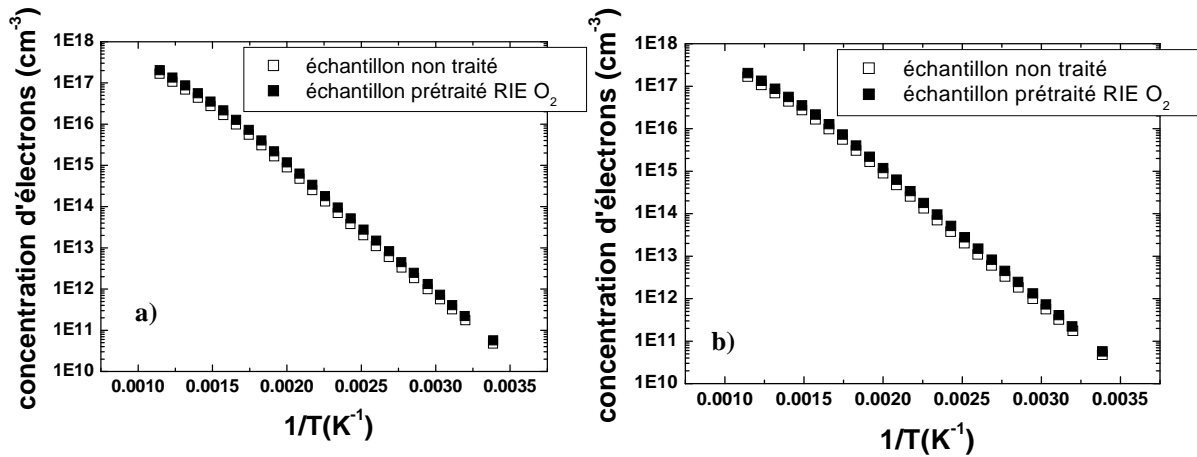


Figure III- 21 Courbes de densité de porteurs en fonction de la température pour deux paires d'échantillons

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).

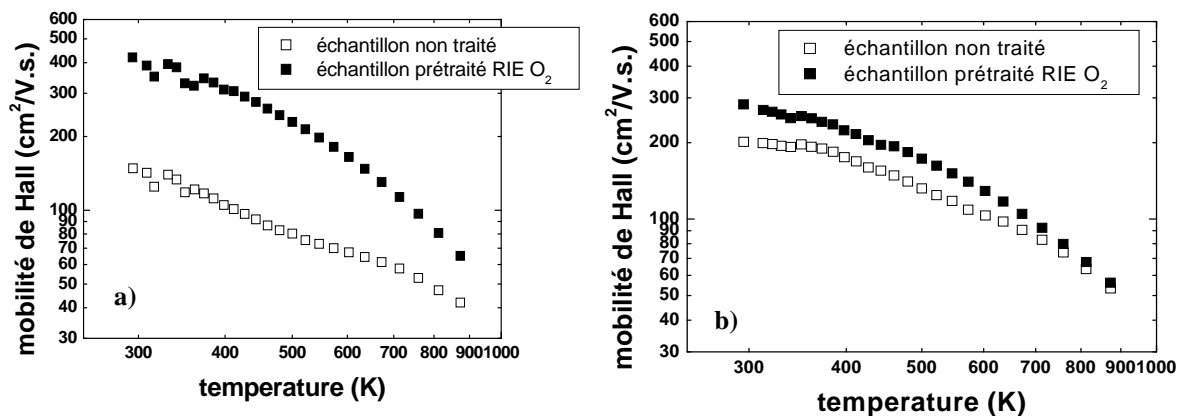


Figure III- 22 Courbes de mobilités électroniques en fonction de la température pour deux paires d'échantillons

A $T=300$ K, les mobilités obtenues sont de ~ 140 $\text{cm}^2/\text{V.s.}$ et ~ 200 $\text{cm}^2/\text{V.s.}$ pour les couches non traitées et de ~ 420 et ~ 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⁻³ et $N_D = 10^{18}$ cm⁻³.

- 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.

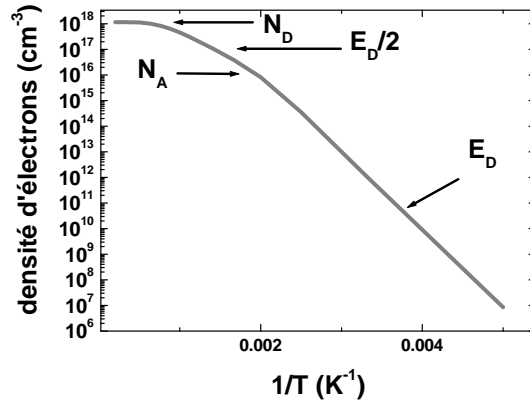


Figure III- 23 Courbe de densité électronique en fonction de l'inverse de la température pour identification de E_D , N_A et N_D à partir de l'équation de neutralité

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 :

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

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 :

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

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 μ 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 :

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

τ 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 τ sur l'ensemble des états d'énergie peuplés par des électrons. A chaque mode de diffusion que nous décrirons pour le modèle, correspond une valeur de τ .

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.

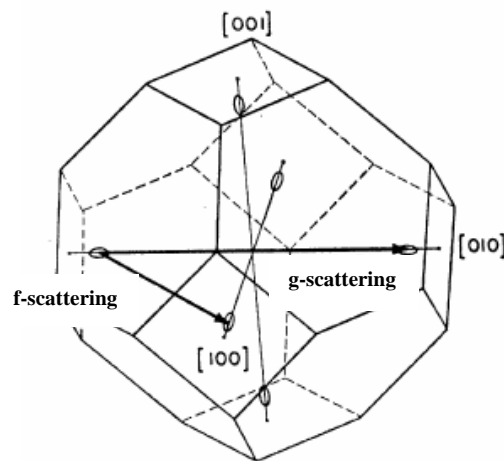


Figure III- 24 Zone de Brillouin du silicium avec diffusions intervallées

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 : $\hbar\omega_f = 140$ meV et $\hbar\omega_g = 165$ 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

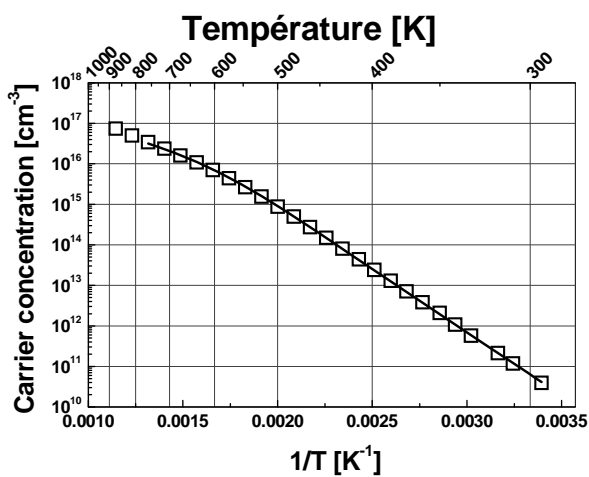
Les données expérimentales de densité de porteurs des paires d'échantillons présentés figure II-21 ont été modélisées par l'équation de neutralité repérée par les lignes en trait continu sur les figures III-25 a), b), c) et d).

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.

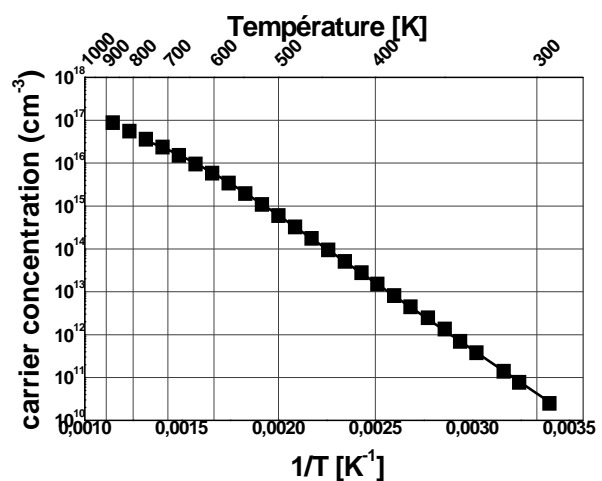
Nous avons vu qu'un des éléments caractéristiques communs à tous les échantillons est la concentration de donneurs N_D déterminée par l'équation de neutralité. Les valeurs N_A , N_D et

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

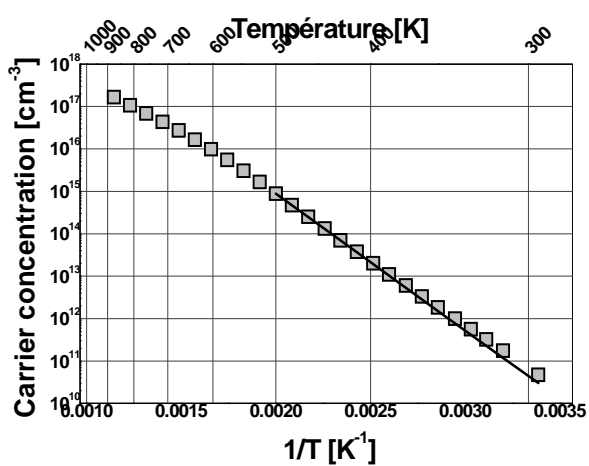
Elle varie peu pour toutes les paires d'échantillons qu'ils soient traités ou non et est de l'ordre de $4 \times 10^{17} \pm 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. La concentration d'atomes donneurs mesurés par effet Hall n'est en rien altérée par le traitement du substrat ! Afin de confirmer ces valeurs 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.



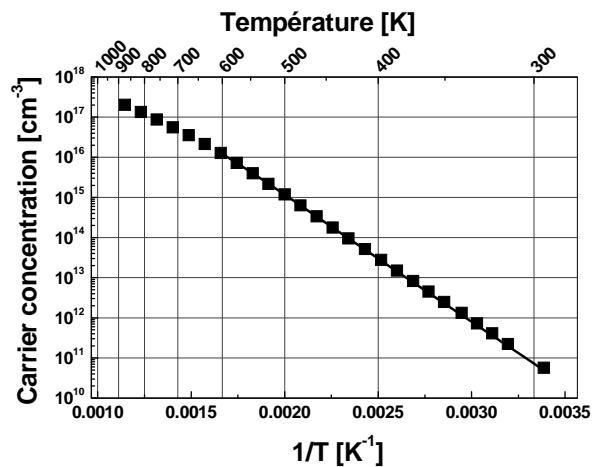
a) substrat non traité



b) substrat prétraité RIE



c) substrat non traité



d) substrat prétraité RIE

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 (cm^{-3})	N_A (cm^{-3})	E_D (eV)	Compensation (N_A/N_D)	Prétraitement <i>RIE</i>
a)	$1,8 \times 10^{17}$	9×10^{15}	0,57	9 %	non
b)	$1,8 \times 10^{17}$	$2,3 \times 10^{16}$	0,57	16 %	oui
c)	$2,9 \times 10^{17}$	2×10^{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 $N_D < 10^{18}$ 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.

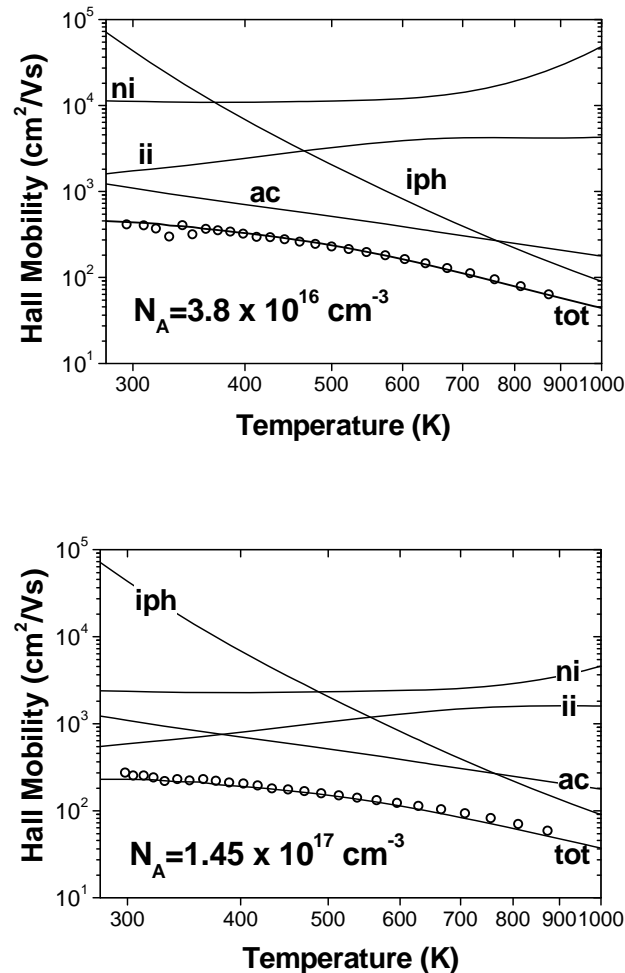


Figure III- 26 Courbes de mobilités de Hall en fonction de la température. Mécanismes de diffusion par les impuretés ionisées (ii), les impuretés neutres (ni), les phonons acoustiques (ac) et les phonons intervalles (iph) pour deux couches de diamant dopées phosphore telles que : sur la courbe du haut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

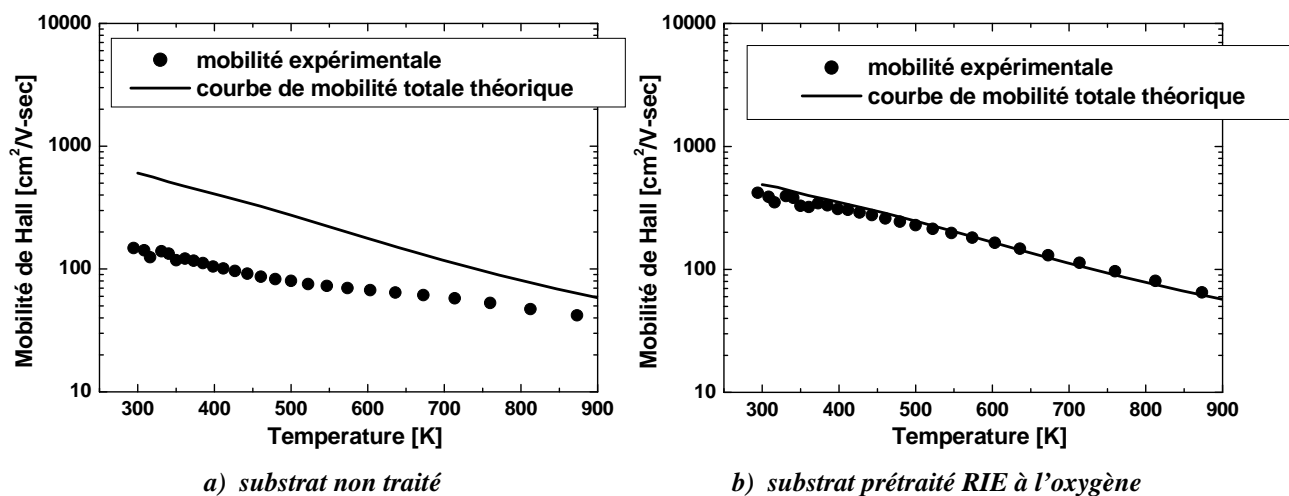


Figure III- 27 Courbes de mobilités et modélisations théoriques de deux couches de diamant dopées phosphore sur a) substrat non traité et b) substrat prétraité RIE à l'oxygène

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.

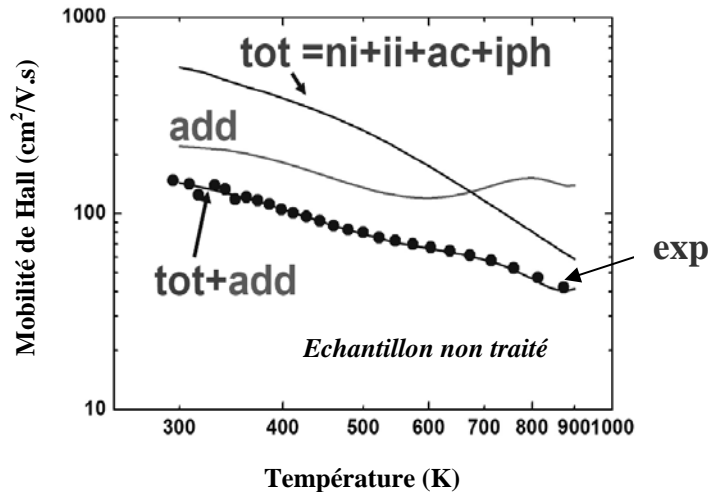


Figure III- 28 Dépendance en température du mécanisme de diffusion additionnel pour une couche de diamant dopée phosphore homoépitaxiée sur substrat non traité

Nous devons tout d’abord préciser qu’au dessus de 600°C, la courbe « μ_{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} 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. Deneuve, 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

Liste des figures Chapitre III

Figure III- 1 Résultats de mesures SIMS : concentration de phosphore en fonction du rapport PH_3/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 μm 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 μm 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 μm 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

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_b 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}.

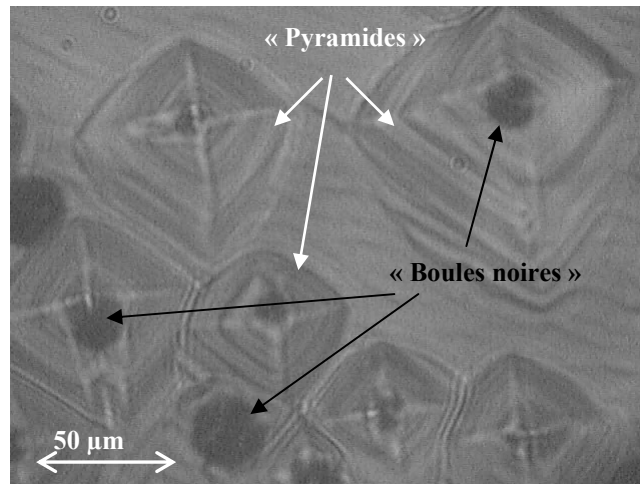


Figure IV- 1 Image optique de la morphologie de surface de diamant monocristallin orienté {100}

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.

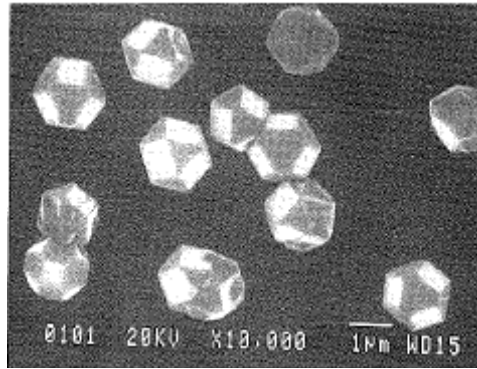


Figure IV- 2 Image MEB de diamant polycristallin fortement dopé bore.

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.

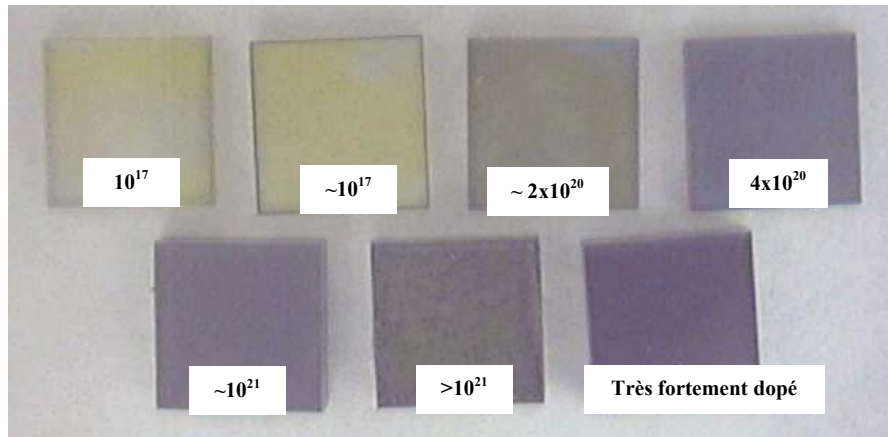


Figure IV- 3 Images d'échantillons de diamant {111} dopés bore à concentration croissante

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.

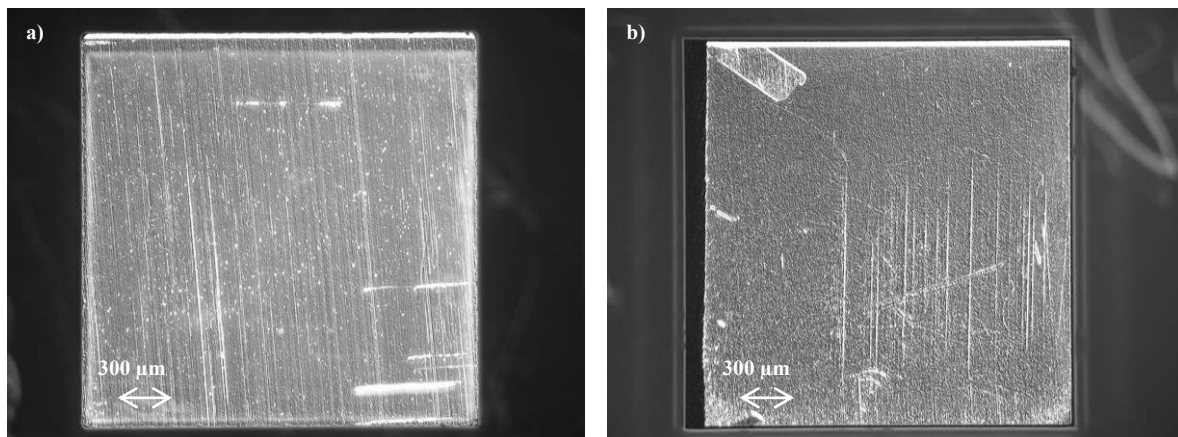


Figure IV- 4 Images optiques "Nomarski" de la surface de deux échantillons de diamant CVD dopés bore à rapport $[B]/[C]$ en phase gazeuse égal à : a) 100 ppm b) 4500 ppm

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.

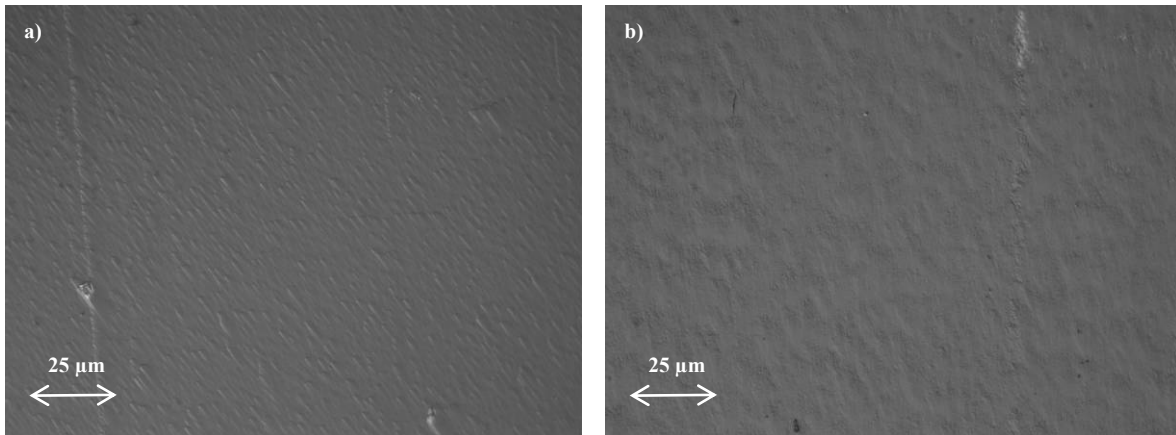


Figure IV- 5 Images optiques "Nomarski" à plus fort grossissement de la surface de deux échantillons de diamant CVD dopés bore à rapport [B]/[C] en phase gazeuse égal à : a) 100 ppm b) 4500 ppm

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

sondée 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.

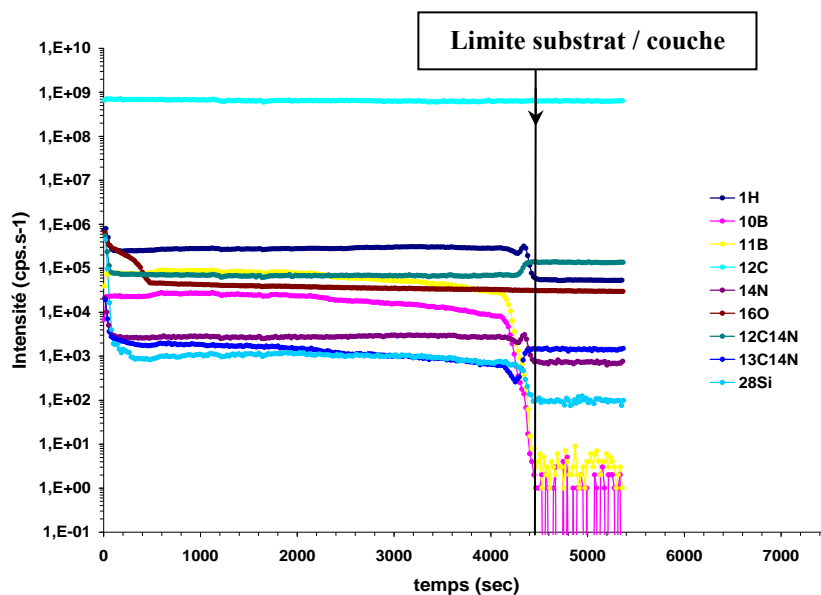


Figure IV- 6 Mesure SIMS sur un échantillon {111} dopé bore à $[B]/[C] = 4500$ ppm

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.

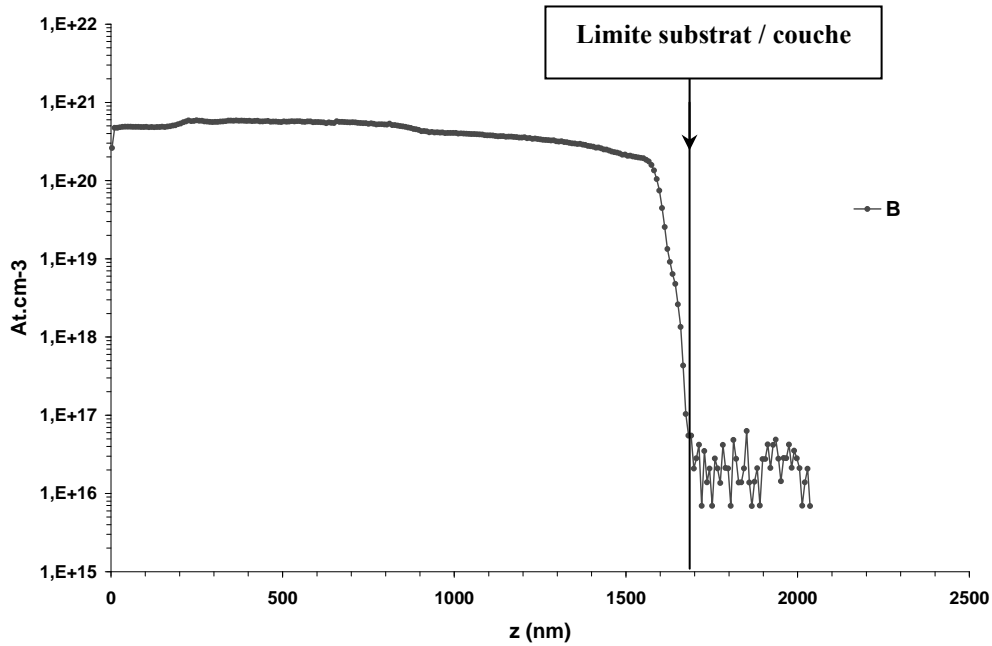


Figure IV- 7 Profil SIMS calibré donnant la concentration de bore incorporé dans une couche de diamant dopée bore à $[B]/[C] = 4500$ ppm d'épaisseur $\sim 1,7\mu\text{m}$

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.

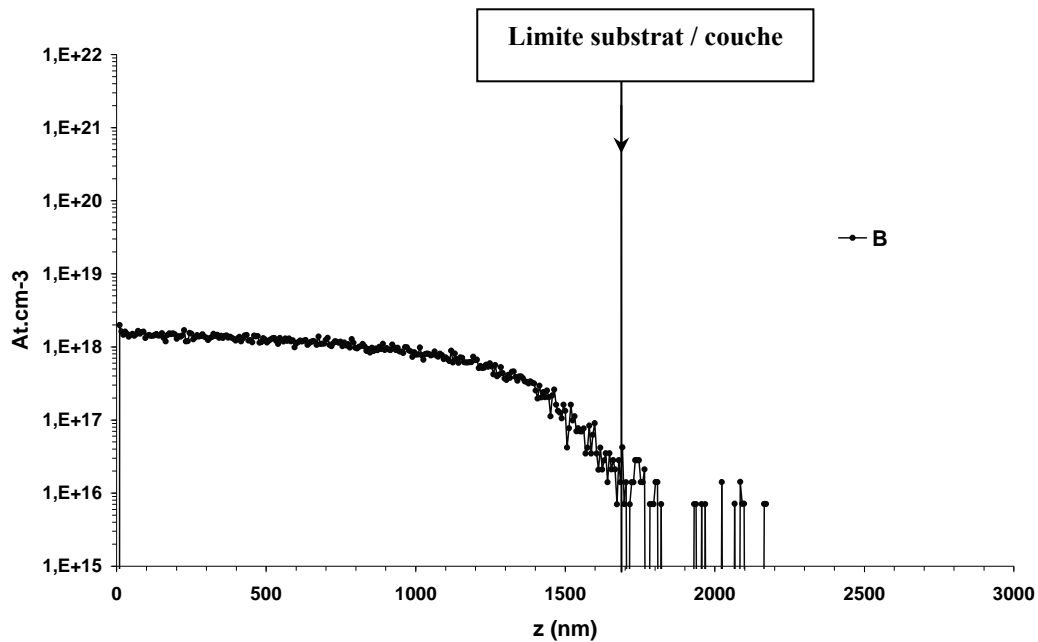


Figure IV- 8 Profil SIMS calibré donnant la concentration de bore incorporé dans une couche de diamant dopée bore à $[B]/[C] = 100$ ppm d'épaisseur $\sim 1,7\mu\text{m}$

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).

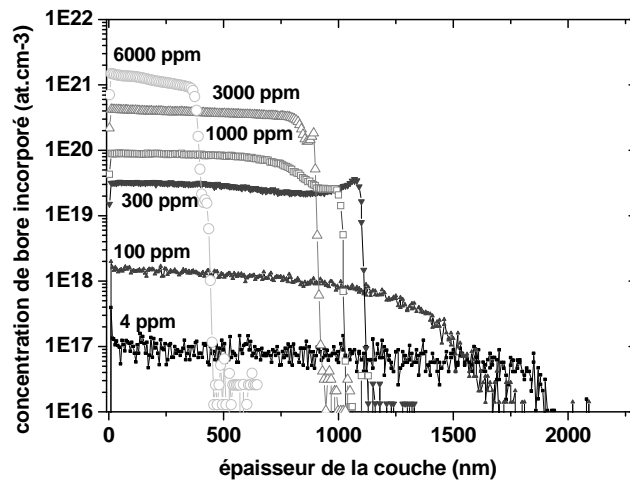


Figure IV- 9 Résultats de mesures SIMS pour une série d'échantillons dopés de type p au bore à rapport [B]/[C] en phase gazeuse variant de 4 ppm à 6000 ppm.

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).

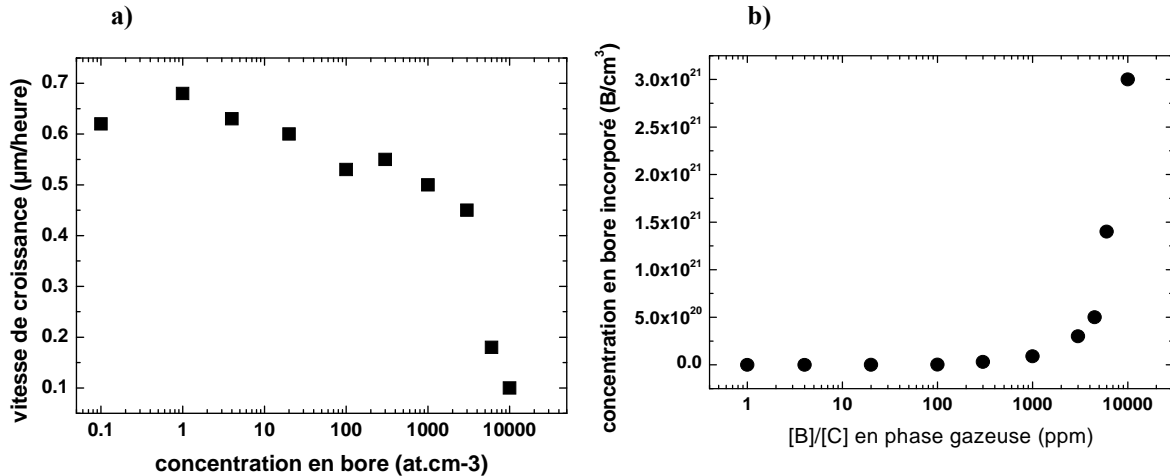


Figure IV- 10 a) Vitesse de dépôt en $\mu\text{m}/\text{heure}$ en fonction du rapport [B]/[C] en phase b) Concentration en atomes de bore incorporé (at/cm^3) en fonction du rapport [B]/[C] en phase gazeuse pour la série d'échantillons de diamant CVD orientés {111}

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).

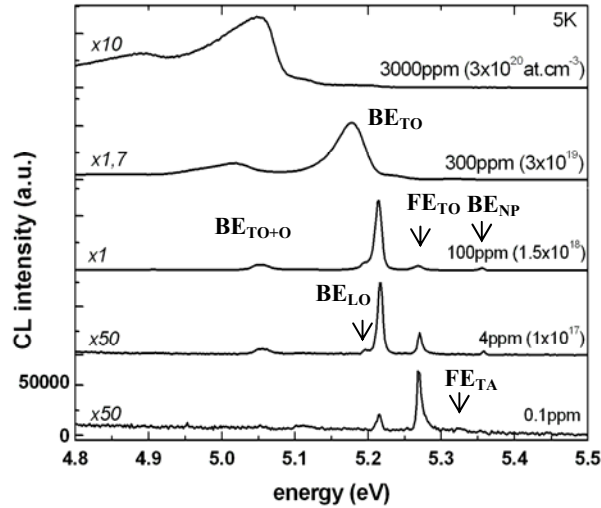


Figure IV- 11 Spectres de cathodoluminescence à 5 K dans la zone des excitons pour une série de couches de diamant {111} dopées bore rapport [B]/[C] en phase gazeuse variant de 0,1 ppm à 3000 ppm

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 ») [$\hat{a} k_c$]
- 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 ») [$\hat{a} k_c$]
- 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 ») [$\hat{a} k_c$]
- 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 ») [$\hat{a} k_c$]
- 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 ») [$\hat{a} k_c$ 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

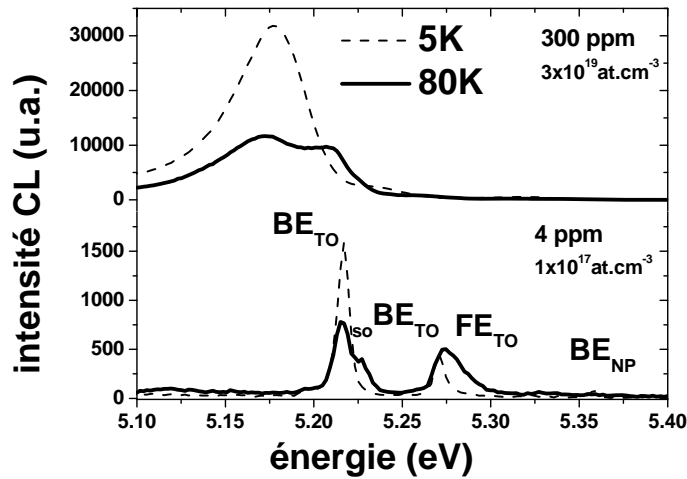


Figure IV- 12 Comparaison de spectres de cathodoluminescence de deux couches de diamant CVD dopées bore pour deux températures : 5K (en pointillés) et 80K (en traits pleins), énergie d'électrons incidents telle que seules les signaux de la couche soient émis, sans signal H3

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.

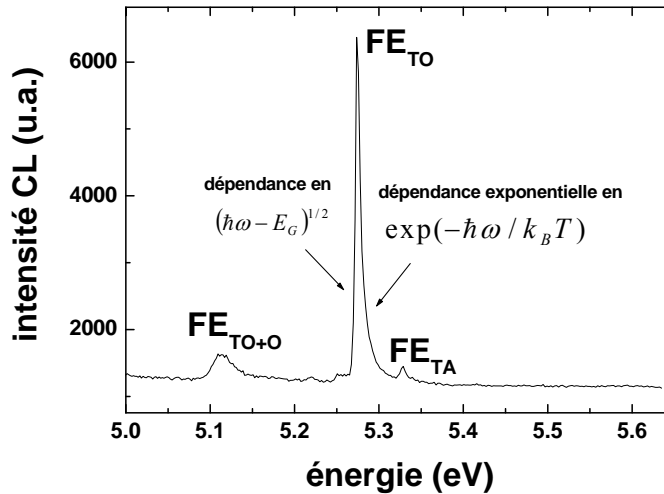


Figure IV- 13 Spectre de cathodoluminescence à 5K et 30 keV d'un exciton libre FE_{TO}

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.

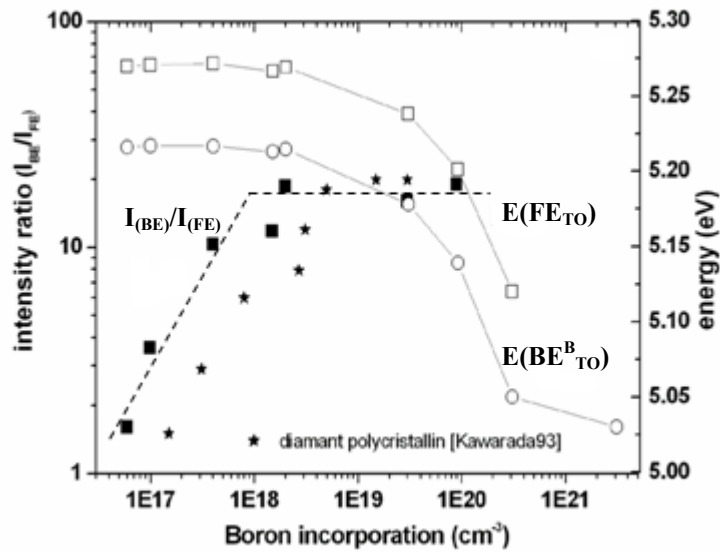


Figure IV- 14 Dépendance du rapport d'intensités $I(\text{BE}_{\text{TO}})/I(\text{FE}_{\text{TO}})$ en fonction de la concentration en bore incorporé mesurée par SIMS pour la série de couches de diamant CVD dopées bore {111} (carrés noirs) et les couches de diamant polycristallin (étoiles) Décalage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

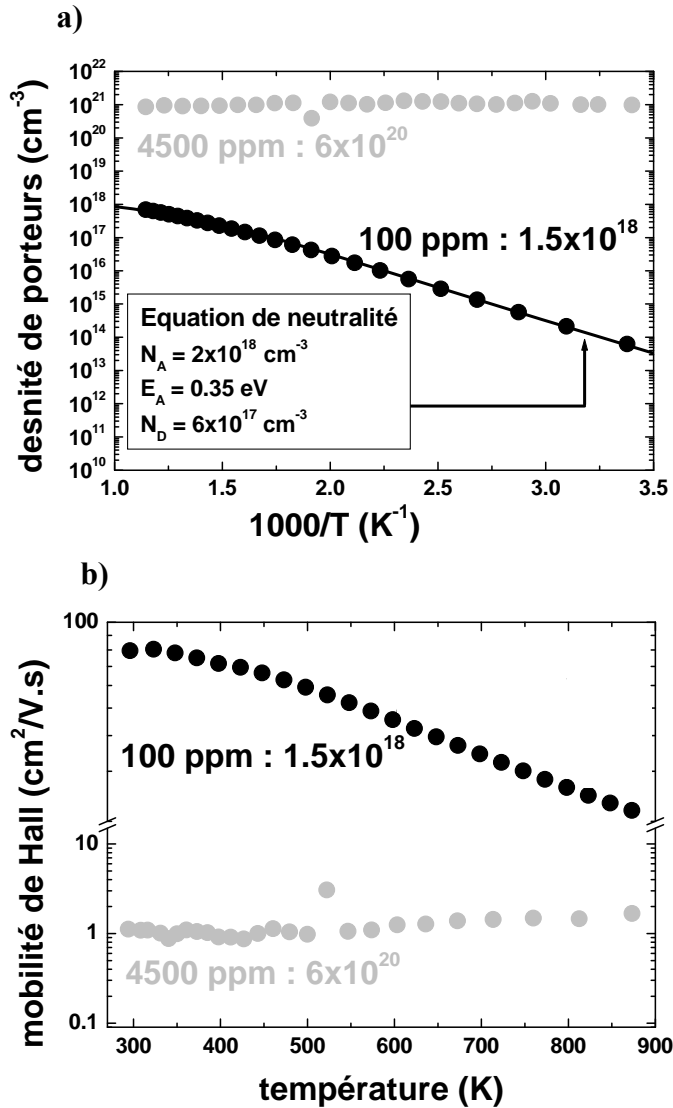


Figure IV- 15 a) Dépendance en température de la densité de porteurs

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 $N_A = 2 \times 10^{18}$ 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 dopés 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.

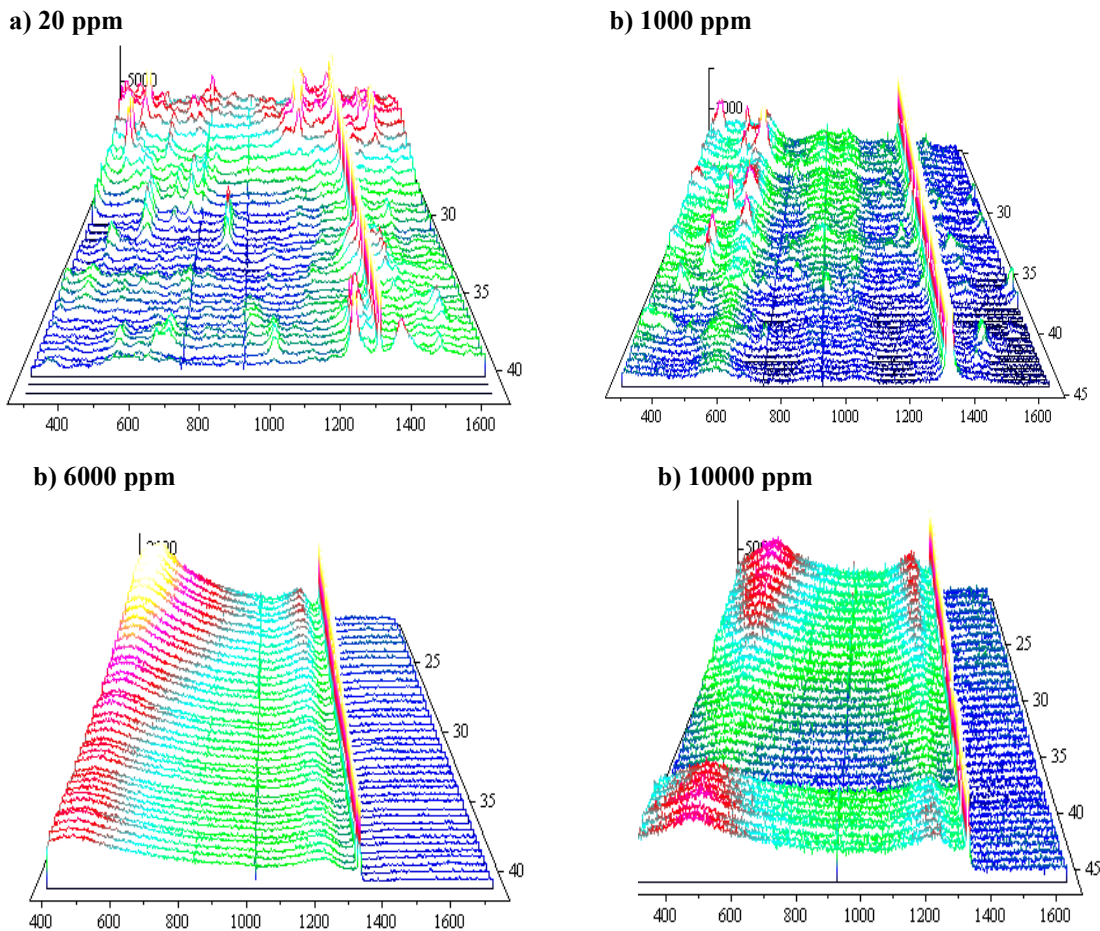


Figure IV- 16 Spectres Raman (portion de 40 μ m, un point tous les μ m) de quatre échantillons dopés bore à : a) 4×10^{17} , b) 9×10^{19} , c) 1.4×10^{21} et d) 3×10^{21} at/cm³

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 μm sur chacun des échantillons ; ceci permet d'obtenir un très bon rapport signal sur bruit permettant ainsi d'extraire même les plus petits signaux.

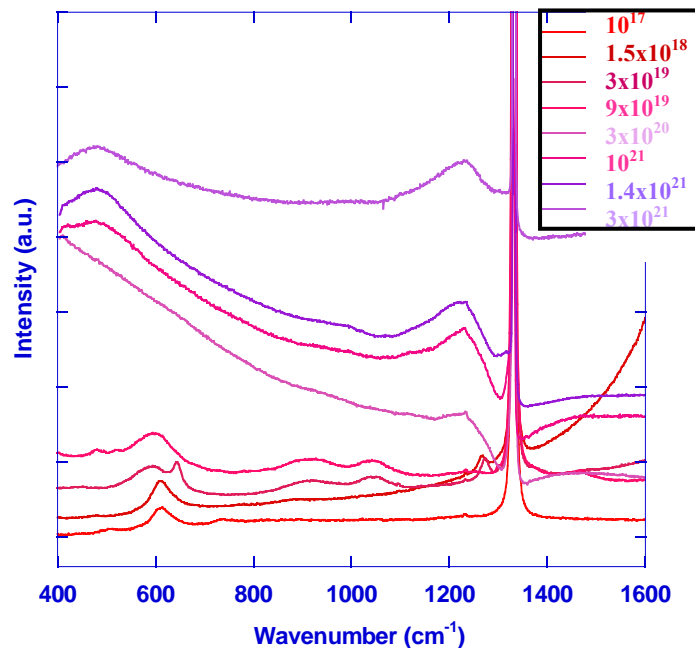


Figure IV- 17 Spectres Raman moyennés pour 8 échantillons des plus faibles aux plus fortes concentrations

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 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

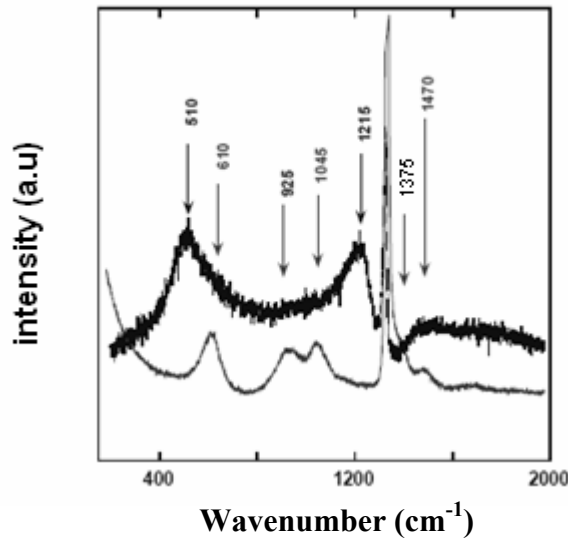


Figure IV- 18 Spectres Raman de deux couches de diamant :
 une faiblement dopée ($< 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) : courbe grise,
 l'autre fortement dopée ($> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) : courbe noire

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.

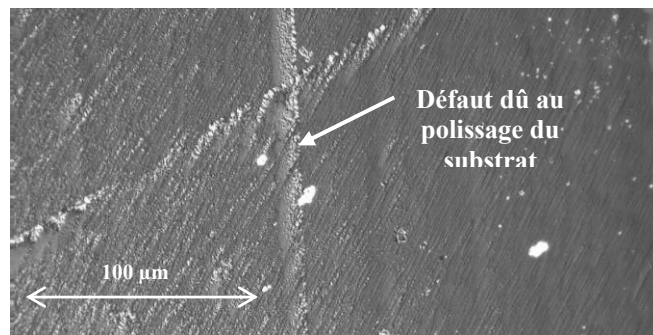


Figure IV- 19 Image optique "Nomarski" de la surface d'un film de diamant {111} dopé bore à 10^{17} at/cm^3

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.

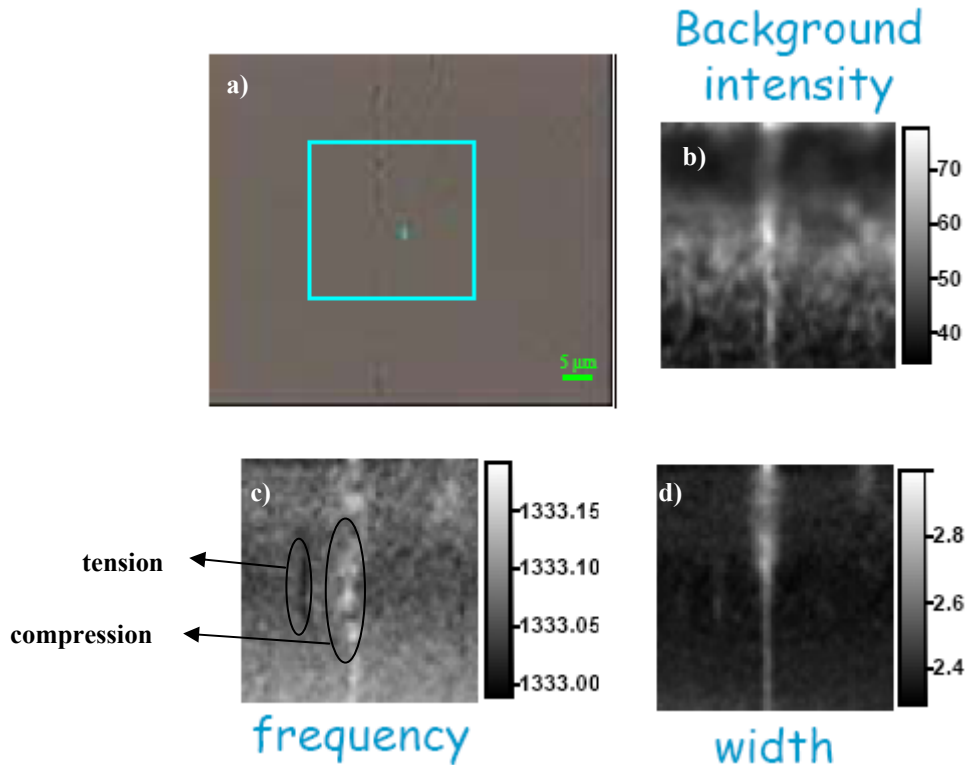


Figure IV- 20 Analyses Raman à 514.5 nm en mode imagerie sur un échantillon de diamant {111} dopé bore à 10^{17} at/cm³ : a) photo avec laser focalisé à la surface et repérage de la portion mesurée (carré bleu) Pour le signal Raman du premier ordre : b) variation du bruit de fond c) variation de fréquence 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 $[B]/[C]_{\text{phase gazeuse}} = 5 \text{ ppm}$.

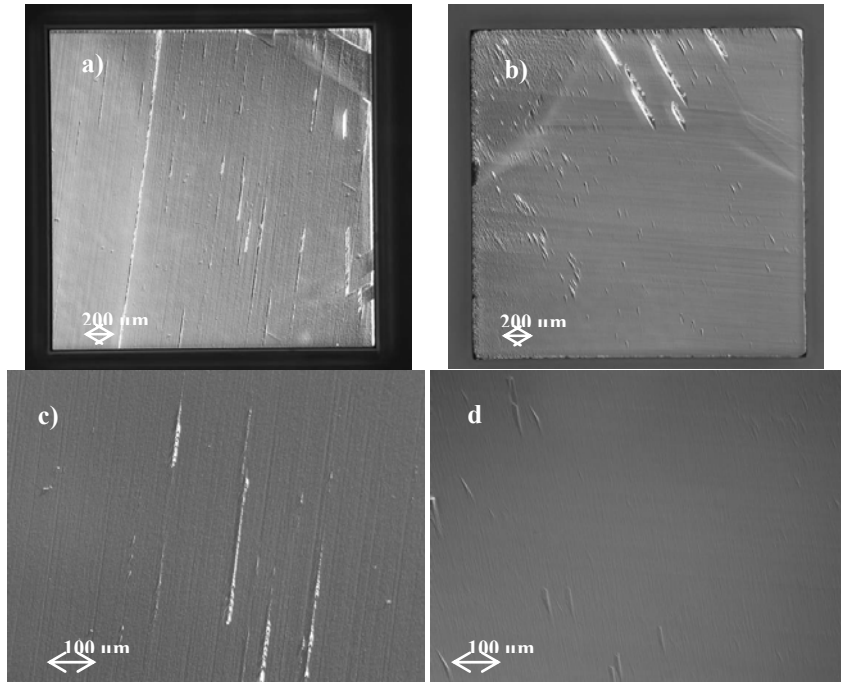


Figure IV- 21 Images optiques "Nomarski" de la surface de deux échantillons de diamant {111} dopés bore à [B]/[C]=5ppm simultanément homoépitaxiés sur substrats : a) et c) non traité b) et d) prétraité *RIE* à l'oxygène

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.

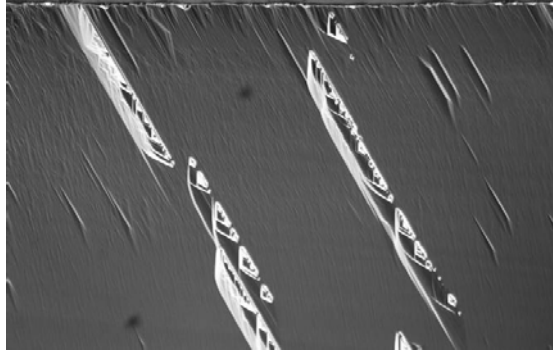


Figure IV- 22 Image optique "Nomarski" à fort grossissement de défauts de surface relatifs à la couche de diamant dopé bore homoépitaxiée sur substrat prétraité RIE à l'oxygène avant la croissance

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_{TO}^B ...). La différence du rapport d'intensité de $I(BE_{TO}^B) / I(FE_{TO})$ 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 $I(BE_{TO}^B) / I(FE_{TO})$ 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.

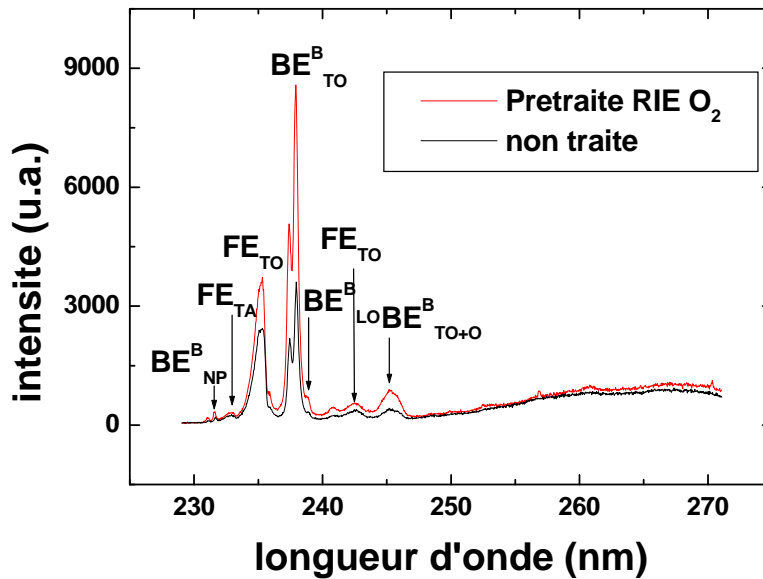


Figure IV- 23 Spectres de cathodoluminescence dans la zone des excitons de deux couches de diamant {111} dopés bore à [B]/[C]=5ppm simultanément homoépitaxiées sur substrats non traité (en noir) et prétraité RIE à l'oxygène (en rouge)

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. Deneuveille, *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. Deneuveille, 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. Deneuveille, *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 ~1,7 μ m	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 ~1,7 μ m	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 μ m/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}	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

CHAPITRE V :

Jonctions p/n et dispositifs en diamant

Aboutissement des travaux développés aux chapitres précédents, ce chapitre mettra en avant les caractéristiques de plusieurs diodes p/n en diamant {111}. Ces dispositifs électroniques sont les résultats de la formation de deux empilements de couches n sur p, l'un réalisé au LEPES en 2003 par le Dr. Antonella Tajani sur un substrat Ib {111} fortement dopé au bore de type p⁺, l'autre réalisée lors des travaux de thèse au NIMS sur substrat de diamant Ib {111} non dopé prétraité RIE à l'oxygène. La composition, l'élaboration, les caractéristiques et les propriétés cristallines, électriques ou optiques de plusieurs diodes p/n seront présentées, comparées puis discutées.

1. Introduction

La jonction p/n est à la base de la fabrication des composants électroniques bipolaires qui ont longtemps dominé le monde de la microélectronique. Notre travail sur les diodes p/n en diamant qui ont été réalisées lors de la thèse, n'a pas la prétention de vouloir remplacer le silicium dans ses applications diverses et variées à la microélectronique. Cependant les nombreuses propriétés électroniques, optiques ou encore chimiques qu'offrent le diamant nous laissent croire à son avenir prometteur pour des applications dans des environnements critiques.

Le terme de « jonction » prend toute son importance quant au sujet de thèse car il définit bien un seul et même réseau cristallin, en l'occurrence celui du diamant, dans lequel on passe d'une région riche en donneurs, une couche de type n, à une autre région riche en accepteurs, une couche de type p ; dopages qui ont été largement discutés dans les chapitres III et IV précédents.

Peu de travaux sur les jonctions p/n en diamant *CVD* ont été menés avec succès jusqu'à aujourd'hui. Les premiers remontent aux années 90 et ont été amorcés par Okano et al. [Okano91a] [Okano91b] [Okano91c]. En 2001, sont publiés les tous premiers résultats sur des dispositifs en diamant monocristallin orienté {111} [Koizumi01]. Cette réelle avancée technologique est en fait une résultante du succès du dopage du diamant {111} de type n révélé par Koizumi et al. en 1997 [Koizumi97].

Aujourd'hui, l'évolution des dispositifs électroniques accompagne les progrès du dopage du diamant selon la qualité des couches monocristallines. Grâce au récent succès du dopage du diamant de type n selon {100} par Kato et al. [Kato05], il a également été possible d'élaborer des diodes p/n selon cette orientation [Makino05].

L'élaboration des dispositifs élémentaires en diamant qui seront ici présentés a notamment permis de mettre en avant les caractéristiques de chacune des couches de diamant dopées de type n et p avec lesquels ils sont formés. Avant d'exposer ces résultats, il est important de préciser le principe de leur fonctionnement. La première interprétation de la caractéristique courant-tension d'une diode p/n a été proposée en 1949 par Shockley et al. dans les laboratoires de la société *Bell* aux Etats-Unis.

2. La jonction p/n : description phénoménologique

a- La jonction non polarisée

Le schéma d'une diode p/n et son principe de fonctionnement sont tout d'abord donnés sur la figure V-1.

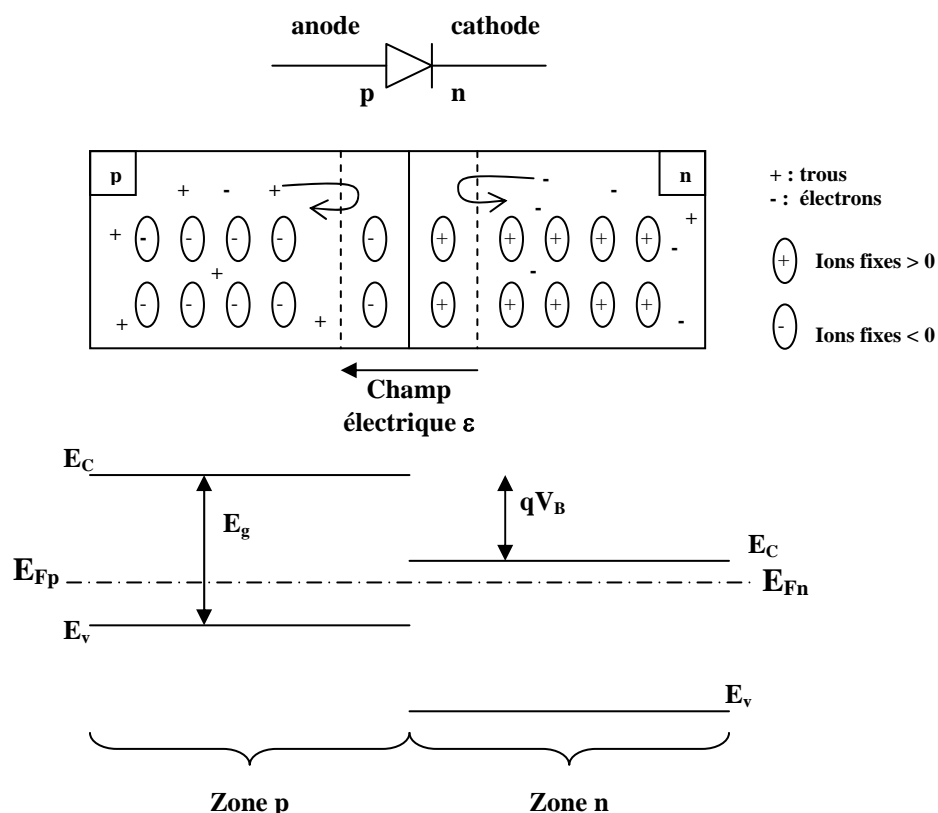


Figure V- 1 Processus de diffusion de porteurs dans une jonction p/n et alignement des niveaux de Fermi juste avant le contact des deux zones

A l'intérieur du dispositif, au contact des deux zones n et p, à l'équilibre thermodynamique, les niveaux de Fermi s'alignent, il apparaît alors une distorsion des bandes d'énergie qui se traduit par l'apparition d'une barrière de potentiel notée qV_B telle que :

$$qV_B = E_g - kT \log\left(\frac{N_C N_V}{N_A N_D}\right)$$

$$\text{Avec } N_C = \frac{2}{h^3} (2\pi m_e kT)^{3/2} = 2,5 \times 10^{19} \left(\frac{m_e}{m_0} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \text{ et}$$

$$N_V = \frac{2}{h^3} (2\pi m_h kT)^{3/2} = 2,5 \times 10^{19} \left(\frac{m_h}{m_0} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \text{ les densités équivalentes d'états d'énergie}$$

dans les bandes de conduction et de Valence.

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s. (constante de Planck)}$$

$$k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} = 8,616 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1} \text{ (constante de Boltzmann)}$$

$$\frac{kT}{q} = 25,9 \times 10^{-3} \text{ V}$$

Dans le cas du diamant, il est possible de calculer les valeurs N_V et N_C reliées aux masses effectives des électrons et des trous définies par Gheeraert et al. [Gheeraert00]. On obtiendrait alors :

$$N_V \cong 1,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ et } N_C \cong 7,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ avec } m_e = 0,46 m_0 \text{ et } m_h = 0,74 m_0$$

$$(m_0 = 9,108 \times 10^{-31} \text{ kg})$$

Et : $V_B (300\text{K}) \cong 5,42 \text{ V}$ en considérant les concentrations de porteurs $N_A = N_D = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (non loin de nos valeurs expérimentales) considérées ionisées à température ambiante pour un calcul simplifié.

En remplaçant $N_C N_V$ par $N_C N_V = n_i^2 \exp\left(\frac{E_g}{kT}\right)$, une nouvelle expression de la barrière de potentiel ou potentiel de diffusion est définie par :

$$V_B = \frac{kT}{q} \log\left(\frac{N_A N_D}{n_i^2}\right)$$

A dopage N_A, N_D identiques, plus le gap est grand (cas du diamant à large bande interdite), plus la hauteur de barrière est grande.

Du point de vue des espèces en présence, en l'absence de courant :

- les trous du matériau de type p voient une zone n où ils sont en minorité, ils diffusent vers cette zone n où ils se recombinent avec les électrons, ils laissent derrière eux les atomes ionisés négativement
- les électrons du matériau de type n voient une zone p où ils sont en minorité, ils diffusent vers cette zone p où ils se recombinent avec les trous, ils laissent derrière eux les atomes ionisés positivement

Ces charges fixes créent un champ électrique dans la zone de charge d'espace (ZCE) alors dépourvue de porteurs majoritaires et qui s'oppose à la poursuite du mouvement de diffusion,

un équilibre s'établit. La longueur de cette zone de charge d'espace varie en $V_B^{1/2}$. Lorsque la température augmente, V_B diminue donc la longueur de ZCE diminue également.

Des deux côtés de la ZCE, les densités de porteurs minoritaires sont donnés par :

$$n_p = n_n \exp\left(-\frac{qV_B}{kT}\right) \text{ du côté n et } p_n = p_p \exp\left(-\frac{qV_B}{kT}\right) \text{ du côté p}$$

Ces densités de minoritaires étant proportionnelles à l'inverse de l'exponentielle de V_B , il est possible de les faire varier fortement en modifiant la valeur de V_B , cas d'une jonction polarisée.

b- La jonction polarisée

Nous ferons ici l'approximation d'une jonction « épaisse » c'est-à-dire que les contacts extérieurs à la jonction sont situés à des distances supérieures aux longueurs de diffusion des porteurs minoritaires.

La polarisation de la jonction se fait par une tension extérieure V_j telle que la hauteur de la barrière de potentiel soit diminuée (cas de la polarisation en direct*) : $V_B' = V_B - V_j$

L'application d'une tension directe sur la jonction fait apparaître un courant direct de trous qui diffusent de la zone p vers la zone n et d'électrons qui diffusent de n vers p. Il est proportionnel à $I_S \left[\exp\left(\frac{eV}{\alpha kT}\right) - 1 \right]$ avec α le coefficient d'idéalité et

$$I_S = Sqn_i^2 \left(\frac{D_p}{L_p N_D} + \frac{D_n}{L_n N_A} \right)$$

D_p est le coefficient de diffusion des charges positives du côté n

D_n est le coefficient de diffusion des charges négatives du côté p

$L_p = (D_p \theta_p)^{1/2}$ est la longueur de diffusion des charges positives du côté n et θ_p la durée de vie des charges positives du côté n

$L_n = (D_n \theta_n)^{1/2}$ est la longueur de diffusion des charges négatives du côté p et θ_n la durée de vie des charges négatives du côté p

En polarisation inverse**, la hauteur de la barrière de potentiel V_B est augmentée. Le courant inverse est théoriquement égal (en valeur absolue) au courant de saturation I_S précédemment décrit. En pratique, des courants de fuite passant par l'extérieur de la jonction et des courants

* le « + » du générateur sur la zone p

** le « - » du générateur sur la zone p

de génération-recombinaison à l'intérieur de la ZCE peuvent augmenter la valeur théorique idéale de I_s . Cet état correspond typiquement à l'un des problèmes que nous avons rencontré sur les diodes que nous allons maintenant associer à ce fonctionnement théorique.

Deux jonctions distinctes ont été homoépitaxiées sur un substrat de diamant Ib orienté {111} fortement dopé de type p^+ au bore pour l'une et sur un substrat de diamant Ib également orienté {111} non dopé pour l'autre. Les résultats de la première jonction correspondants aux travaux de thèse du Dr. A. Tajani en 2003 ont été publiés en 2004 et 2005 [Tajani04], [Tavares05].

Dans ce chapitre, nous développerons le processus de fabrication de chacune de ces jonctions p/n et la fabrication des diodes correspondantes ainsi que les caractéristiques de plusieurs d'entre elles mesurées pour la plupart au LEPES et au LEPMI.

3. Jonction p/n et diodes associées sur substrat fortement dopé bore

a- Conditions de croissance de l'empilement

Cette jonction p/n provient de la superposition de couches de diamant {111} MPCVD réalisées dans les réacteurs de croissance du LEPES. Sur le substrat de diamant {111} dopé bore sont déposées une première couche dopée de type p au bore, une seconde dopée de type n au phosphore et une dernière très fine fortement dopée phosphore nécessaire à la future formation du contact ohmique. La figure V-2 donne un schéma descriptif de l'empilement des couches p et n.

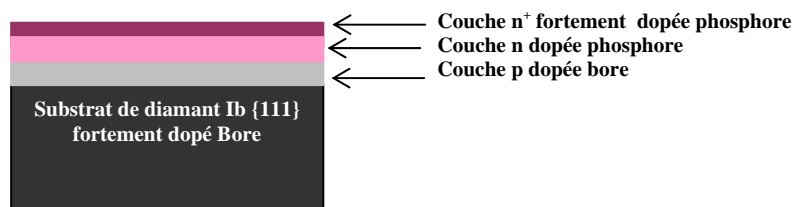


Figure V- 2 Représentation schématique de la jonction p/n en diamant {111} réalisée sur substrat Ib fortement dopé bore

Les conditions de croissance des deux couches sont similaires à celles décrites aux chapitres III et IV :

- 0,15 % de méthane, rapport [B]/[C] en phase gazeuse de 0,2 ppm pour la couche dopée de type p au bore

et

- 0,15 % de méthane, un rapport [P]/[C] en phase gazeuse de 650 ppm pour la couche dopée de type n et 7500 ppm pour celle de type n⁺.

Une mesure SIMS définissant les profils de bore et phosphore le long de la jonction est donnée sur la figure V-3. Les concentrations de dopants ainsi déterminées dans les couches supposées de type n⁺ / n⁻ / p / substrat p⁺ sont respectivement de $\sim 2 \times 10^{17}$ / $\sim 5 \times 10^{16}$ / $\sim 2 \times 10^{17}$ / 8×10^{19} at/cm³. L'épaisseur totale de la jonction est proche de 1 μm avec 0,85 μm de zone n et une épaisseur de zone p autour de 500 μm essentiellement déterminée par l'épaisseur du substrat.

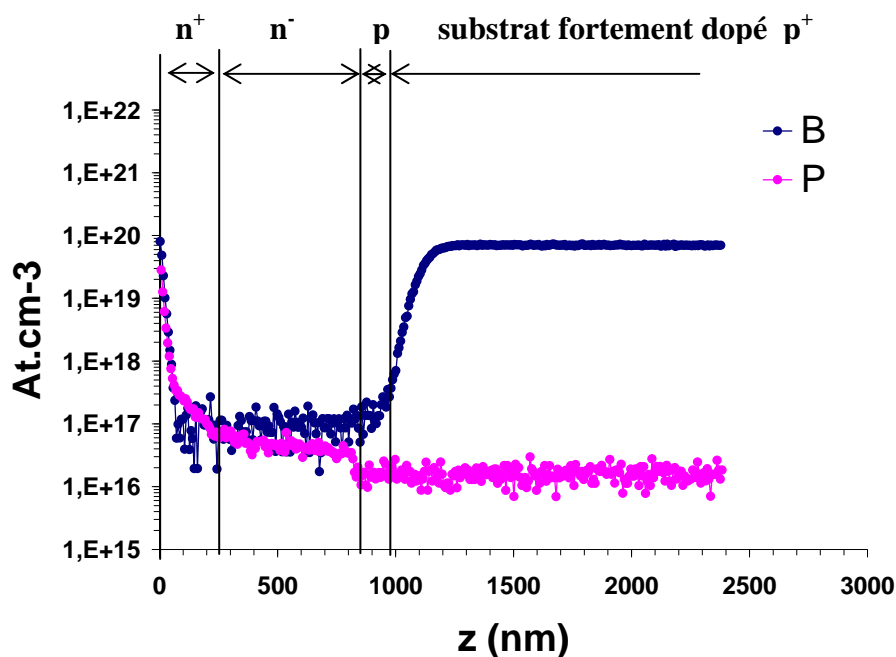


Figure V- 3 Profils SIMS de la jonction p/n en diamant {111} réalisée au LEPES sur substrat fortement dopé bore

b- Réalisation des diodes p/n

Chacune des 36 diodes de 150 μm de diamètre réalisées sur cette jonction p/n se différencie par un contact métallique composé de ~ 50 nm d'or sur ~ 20 nm d'aluminium sur ~ 40 nm de titane. Chaque plot métallique forme un contact ohmique entre le métal et le semi-conducteur

de type n (procédé mis au point par Teraji et al, déjà vu au chapitre II). La création de contacts métalliques nécessaires à la fabrication de composants électroniques a aussi été étudiée en 1999 par Teraji et al [Teraji99] et par Werner en 2003 [Werner03]. Dans tous les cas, le titane déposé à 400°C assure une bonne adhésion, l'aluminium prévient l'interdiffusion et l'or est utilisé pour la prise de contact. Un contact ohmique est principalement défini par un courant circulant dans les deux sens. Sur un semi-conducteur de type n, il est caractérisé par un travail de sortie du métal inférieur à celui du semi-conducteur n. Les électrons en passant du métal au semi-conducteur font apparaître une courbure de bande vers le bas (déficit de porteurs négatifs côté métal, accumulation côté semi-conducteur n). Un contact ohmique sur un semi-conducteur de type p est défini par un travail de sortie du métal supérieur à celui du semi-conducteur p. Les électrons passent du semi-conducteur au métal et font apparaître une courbure de bande vers le haut (accumulation de trous côté semi-conducteur p). La figure V-4 montre une photo de l'échantillon terminé après évaporation des contacts ohmiques.

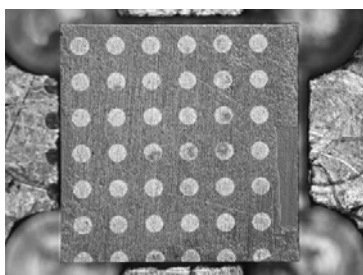


Figure V- 4 Photo de la jonction p/n réalisée sur substrat Ib {111} fortement dopé bore après évaporation des contacts ohmiques

Après avoir caractérisé chaque diode sous son contact métallique, nous avons réalisé des dispositifs selon des structures « mesa* », schématisée sur la figure V-5. Cette fabrication, par gravure ECR ayant totalement altéré les performances des diodes, nous ne présenterons que les résultats de caractéristiques obtenus au préalable de cette préparation.

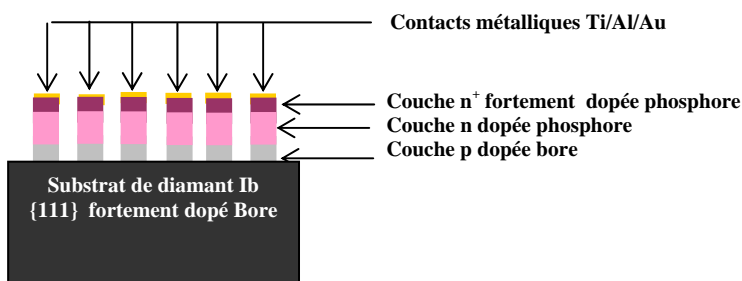


Figure V- 5 Schéma de diodes p/n en structure mesa, vue en coupe

* Le terme mesa est d'origine espagnole, il décrit ici des microstructures planes saillantes délimitées par des parois verticales.

Les structures mesa sont obtenues par gravure de la partie non protégée par les plots métalliques. Les conditions de gravure *ECR* pour la formation de ces structures sont données pour un mélange gazeux $CF_4/O_2 = 1 \%$, une tension d'auto-polarisation de $-30V$ et une profondeur de gravure de $\sim 2 \mu m$, c'est-à-dire jusqu'au substrat obtenue au bout d'une heure. La figure V-6 montre des images *MEB* d'une diode isolée en structure mesa après la gravure.

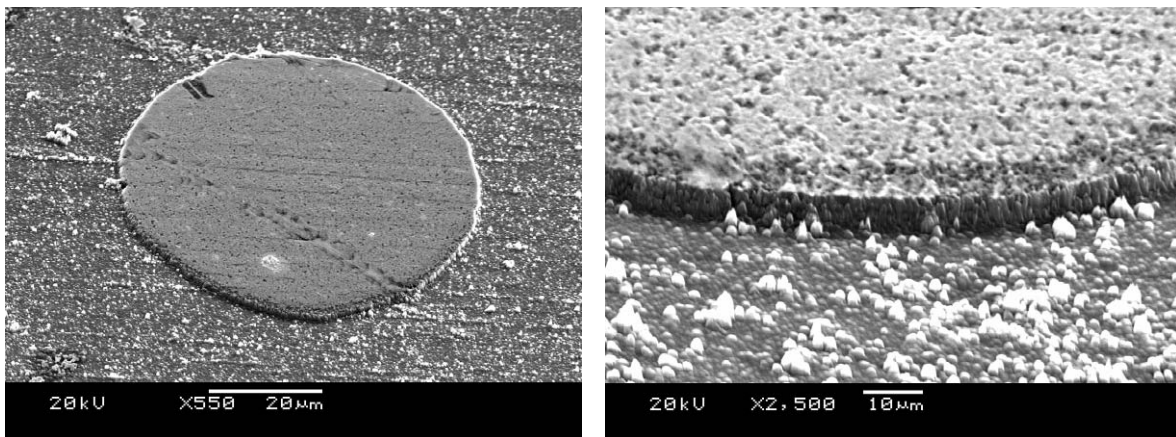


Figure V- 6 Images MEB d'une diode p/n en diamant sur le substrat Ib {111} fortement dopé bore

Nous observons de façon évidente les nombreux défauts de surface engendrés par la gravure que l'on associe au phénomène de « micromasking » créée par un re-dépôt de métal sur la surface pendant la gravure. La présence de tels défauts est très néfaste à la qualité des diodes car ils augmentent les courants de fuite.

La prise de contact proprement dite nécessaire à la caractérisation des diodes est réalisée « à la main » avec une goutte de laque d'argent sur plusieurs plots métalliques et un fil d'or, comme montré figure V-7.

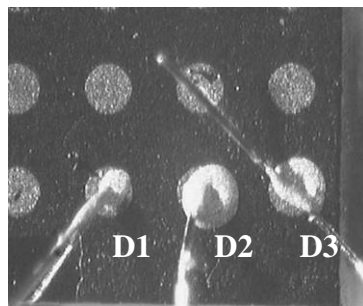


Figure V- 7 Image de la prise de contact (pâte d'argent et fil d'or) sur trois diodes p/n sur substrat fortement dopé bore

Cette étape « manuelle » est extrêmement critique et les caractéristiques électriques peuvent en dépendre fortement.

c- Caractérisations

c-1 Caractéristiques I(V)

Des mesures I(V) à température ambiante ont été réalisées sur les trois diodes D1, D2 et D3 précédemment décrites.

La source de tension est délivrée par un appareil source/mesure de type *Keithley 236* qui peut fonctionner soit en source tension (de +/- 100 μ V à +/- 110 V) et mesure courant (de +/- 10 fA à +/- 100 mA) en « compliance » de courant maximale 100 mA, soit en source courant (de +/- 100 fA à +/- 100mA) et mesure tension (de +/- 10 μ V à +/- 110 V) en « compliance » de tension maximale 110 V.

Pour une polarisation de la diode en directe, la tension positive est appliquée sur le contact ohmique de la couche dopée n et la masse est reliée à la face arrière du substrat de type p⁺.

Des courbes I(V) différentes ont été obtenues pour les trois diodes D1, D2 et D3. En particulier, le comportement de la diode D2 était totalement résistif notamment à cause du débordement de la laque d'argent autour du plot. Le courant ne passait alors non pas au travers de la diode mais par le contact extérieur débordant. Nous avons en revanche mesuré de « bonnes » caractéristiques pour les diodes D1 et D3. Celle de D1 présentant un redressement plus abrupt, nous ne discuterons que des résultats obtenus sur celle-ci ; sa caractéristique I(V) complète (courant direct et inverse) est donnée sur la figure V-8 sur laquelle le caractère redresseur de $\sim 10^5$ à +/-25 V de cette diode p/n en diamant est clairement mis en évidence. Nous pouvons cependant noter une valeur tension de seuil de 9V anormalement élevée due à la présence de charges piégées qui créent alors un champ électrique local décalant la tension de seuil et un courant de fuite trop important, modélisable par une résistance parallèle.

D'autres diodes ont été mesurées à différents endroits de l'échantillon ; des coefficients de redressement plus ou moins importants ont été obtenus en fonction des résistances de fuites, de contact ou de défauts de surface. Une des meilleures caractéristiques est donnée sur la figure V-9 révélant un coefficient de redressement de $\sim 10^{10}$ à +/- 30V ! Les valeurs de résistances parallèle et série sont respectivement estimées pour cette diode à $10^{14} \Omega$ et 4 K Ω . La résistance série est en fait la somme de plusieurs résistances limitant fortement les performances de la diode telles que les résistances de contact, de couches n et p, du substrat, du contact arrière. Elle devrait être la plus petite possible et pourrait par exemple être diminuée par une optimisation de la prise du contact ou du contact ohmique lui-même. La résistance parallèle qui permet les courants de fuite doit être la plus grande possible. Dans

notre cas, sa valeur est tout à fait acceptable. Elle a été fortement réduite à $\sim 10^7 \Omega$ par la gravure ECR utilisée lors la formation des structures mesa, contrairement au but recherché.

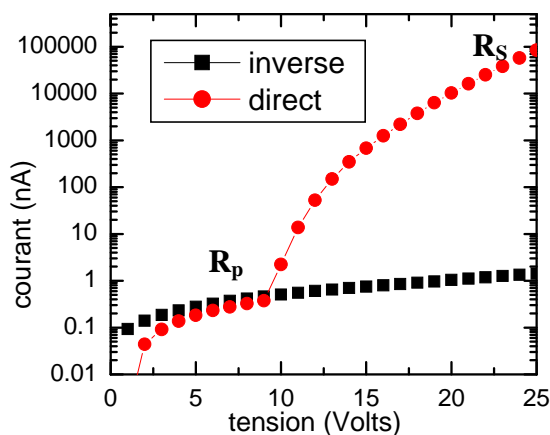


Figure V- 8 Caractéristique I(V) de D1 à température ambiante

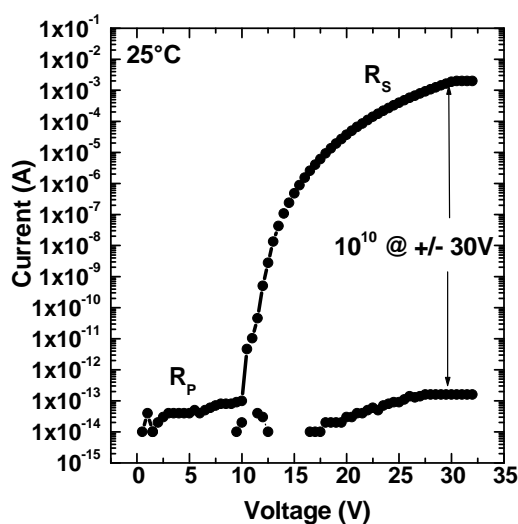


Figure V- 9 Meilleure courbe I(V) à température ambiante mesurée sur une diode p/n en diamant {111} homoépitaxiée sur substrat fortement dopé bore

Le coefficient d'idéalité calculé pour cette diode est autour de 11, très loin de la valeur idéale de 1 ! Afin de mettre en évidence les défauts qui pourraient limiter l'idéalité des ces diodes, des mesures de cathodoluminescence ont été réalisées directement sur la jonction p/n.

c-2 Cathodoluminescence

Le spectre de cathodoluminescence à 5K présenté sur la figure V-10 correspond à celui de la jonction p/n homoépitaxiée sur ce substrat fortement dopé bore. La tension d'accélération des électrons 20 kV permet une profondeur de pénétration du faisceau électronique supérieure à l'épaisseur de la jonction.

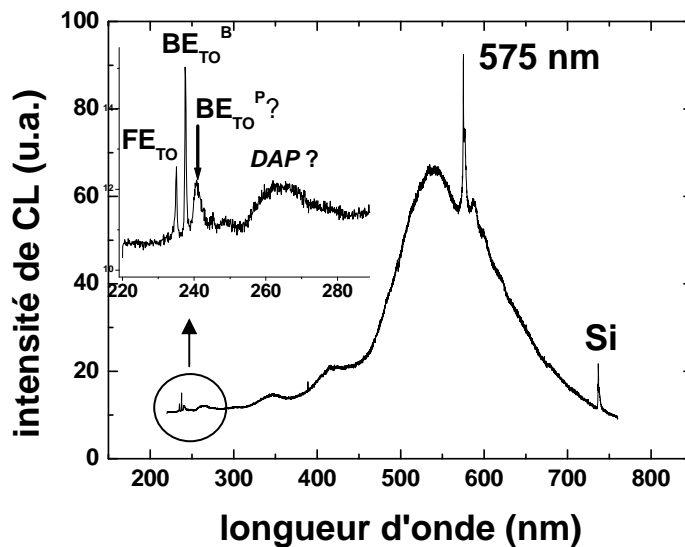


Figure V- 10 Spectre de cathodoluminescence de la jonction p/n en diamant sur substrat fortement dopé bore orienté {111}

Dans la zone excitonique, nous distinguons les pics particuliers :

- FE_{TO} à ~ 235.3 nm (5.268 eV)
- BE_{TO}^B à ~ 237.8 nm (5.215 eV)
- le pic à ~ 240.5 nm (~ 5.15 eV) pourrait être attribué à BE_{TO}^P ce qui signifierait alors que la couche dopée n serait en tension [Tajani03] [Mermoux04a] [Mermoux04b].
- la bande luminescente entre ~ 250 nm et ~ 275 nm (entre ~ 5 eV et 4.5 eV) a été mise en évidence par Sauer et al. qui ont relié l'origine de ce centre luminescence à des paires donneurs-accepteurs (DAP) également décrites par Sternschulte et al. [Sternschulte99a] [Sternschulte99b]. Ce type de recombinaison radiative met en évidence la présence d'impuretés de type accepteur dans la zone de type n.

Sur le spectre plus large, nous retrouvons une large bande entre ~ 500 nm et ~ 650 nm avec le pic à 575 nm révélateur de défauts d'azote (centre T1) dont nous avons déjà parlé et encore

largement décrite par Kanda et al. [Kanda01]. Il faut aussi noter la présence d'un pic à ~737 nm qui correspond à la présence non intentionnelle de silicium.

Ces nombreux défauts révélés par la mesure par cathodoluminescence pourraient expliquer les performances limitées de ces diodes. De plus, nous ne connaissons pas les qualités cristallines et électriques du substrat fortement dopé bore qui peuvent affecter directement les performances de la jonction p/n. L'électroluminescence mesurée a elle aussi confirmé la présence des défauts luminescents liés à la présence d'azote dans la jonction.

c-3 Electroluminescence

Le spectre d'électroluminescence (en noir) comparé à celui de cathodoluminescence (en gris) sur la figure V-11 correspond à celui obtenu sur une diode polarisée à 28V traversée par un courant de ~1 mA. Une photo de la lumière émise par la diode autour du contact dans ces conditions de polarisation est également rapportée sur la figure.

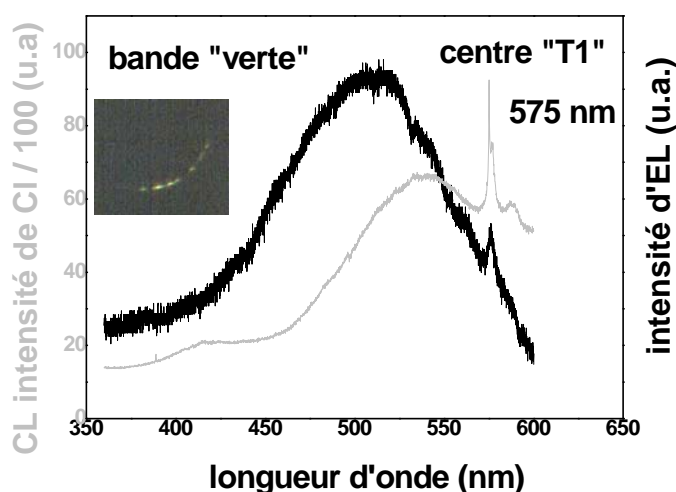


Figure V- 11 Electroluminescence (en noir) et cathodoluminescence (en gris) d'une diode p/n en diamant {111} réalisée sur substrat fortement dopé bore émettrice de lumière visible

Ce spectre a été collecté grâce au système du micro Raman du *LEPES*. La présence de défauts (dislocations, lacunes...) et d'impuretés telle que l'azote est ainsi confirmée par la bande d'électroluminescence dans le vert à partir de ~420 nm jusqu'à ~600 nm. On retrouve en particulier la luminescence à 575 nm par les défauts d'azote.

Une dernière caractérisation de diode a été réalisée par la mesure de courant induit par faisceau d'électrons (« Electron Beam Induced Current » (*EBIC*)). Nous allons ici simplement introduire la méthode et nous discuterons davantage des résultats sur les dispositifs obtenus à partir de la seconde jonction p/n réalisée sur substrat Ib non dopé.

c-4 Courant induit par faisceau électronique (*EBIC*)

Le mécanisme de cette mesure est relativement simple [Leamy82] : des paires électrons-trous sont créées par le faisceau électronique. Elles atteignent, par diffusion, la zone de charge d'espace où elles sont séparées par le champ électrique qui empêche ainsi leur recombinaison. Les électrons et les trous sont collectés sous la forme d'un courant induit qui est ensuite traité comme un signal synchronisé au balayage du microscope, identique à celui utilisé pour les mesures de cathodoluminescence. Le courant produit par les diodes est ensuite utilisé pour former l'image dite d'*EBIC*. Les seuls résultats expérimentaux probants sur l'existence d'une zone de charge d'espace induite par la formation d'une jonction p/n en diamant furent pour la première fois révélés en 2002 par les Dr. Sekigushi et Koizumi [Sekiguchi02]. Une étude théorique a également été proposée par le Dr. Koide en 2003 [Koide03]. Ils montrèrent en particulier que la zone de charge d'espace était principalement étendue du côté de la zone p malgré la concentration de dopants de type n 40 fois supérieure. Les qualités électroniques des couches alors utilisées pour la formation de la jonction p/n présentaient à cette époque de faibles valeurs de mobilités et de fortes valeurs de compensation. Nous verrons sur le second dispositif étudié que les mesures d'*EBIC* permettent aujourd'hui de définir une zone de charge d'espace quasi-symétrique.

Pour ce premier dispositif, les figures V-12 illustrent une image *MEB* en électrons secondaires (figure a) et l'image correspondant de courant induit à travers la diode p/n connectée (figure b).

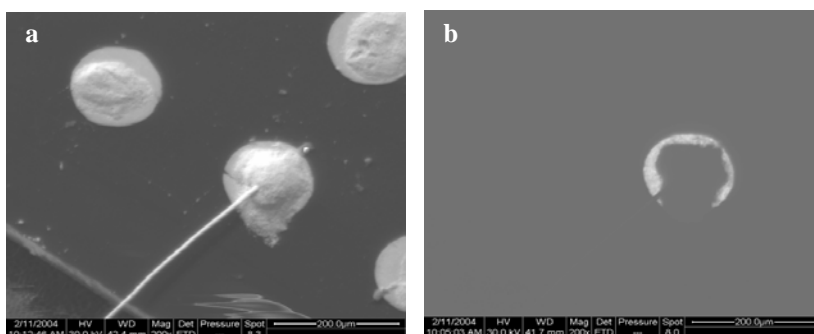


Figure V- 12 Images MEB en électrons secondaires (a) et EBIC (b) correspondant à la diode p/n connectée par un fil d'or et fixé par de la pâte d'argent

Un signal de courant induit est bien observé à partir de la seule diode connectée (contraste blanc sur l'image b) prouvant la présence d'une zone de charge d'espace. Aucun résultat quantitatif ne pouvant être tiré de la mesure sur ce dispositif, nous développerons l'interprétation de ces mesures d'*EBIC* pour le second dispositif et déterminerons la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

4. Jonction p/n et diodes associées sur substrat non dopé

a- Conditions de croissance de l'empilement

La jonction p/n réalisée sur le substrat de diamant Ib orienté {111} non dopé a été produite au *NIMS*. Les conditions de croissance des couches n et p, résumées dans le tableau V-1, correspondent à celles usuellement utilisées et décrites aux chapitre III et IV.

	CH ₄ /H ₂ (%)	[D]/[C] (ppm)	Concentration de dopants (at/cm ³)	Epaisseur de couche (μm)
Couches dopées bore de type p ⁺	0.05	500	10 ¹⁹	1
Couches dopées bore de type p	0.05	5	10 ¹⁸	0.7
Couches dopées phosphore de type n	0.05	40	7x10 ¹⁷	1
Couches dopées phosphore de type n ⁺	0.05	5000	quelques 10 ¹⁹ (variable)	>1

Tableau V- 1 Conditions de croissance de la jonction p/n en diamant {111} sur substrat Ib non dopé prétraité RIE à l'oxygène

En toute rigueur, deux couches de type p⁺ / p ont été homoépitaxiées simultanément; l'une sur un substrat Ib {111} non traité, l'autre prétraité *RIE* à l'oxygène. Elles correspondent typiquement à celles que nous avons décrites à la fin du chapitre IV. Celle réalisée sur le substrat prétraité *RIE* présentant une meilleure morphologie de surface, nous avons donc choisi de réaliser notre jonction p/n sur ce substrat prétraité. La figure V-13 présente les images optiques « Nomarski » de la surface finale après croissance de la jonction p⁺ / p / n / n⁺.

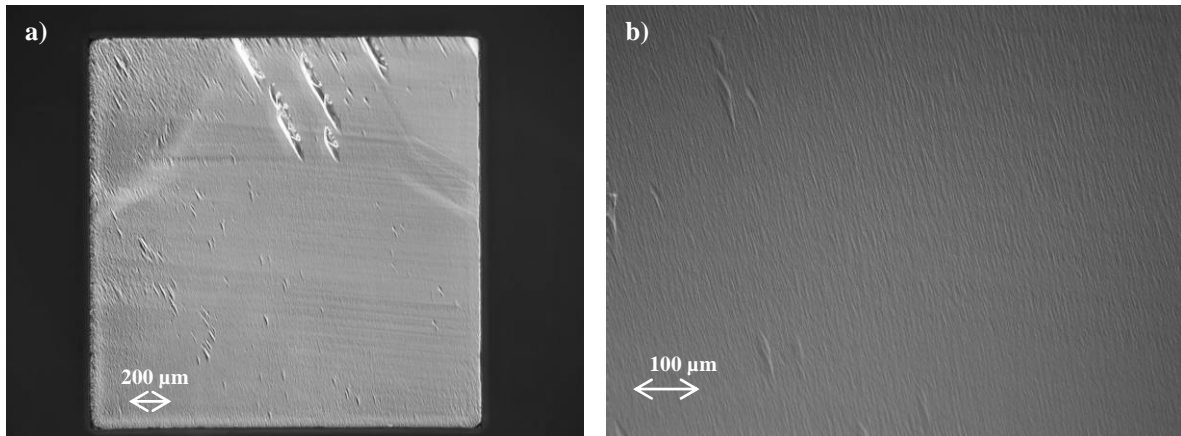


Figure V- 13 Images "Nomarski" de a) la surface totale b) à plus fort grossissement de la jonction p/n {111} homoépitaxiée sur le substrat Ib prétraité RIE à l'oxygène

La morphologie de surface semble de bonne qualité sans aucun défaut dû au polissage du substrat. Sur ce point, l'efficacité du prétraitement du substrat est totalement prouvée !

b- Réalisation des diodes p/n

Les différentes étapes de fabrication des diodes sont résumées sur les figures V-14 a) à f).

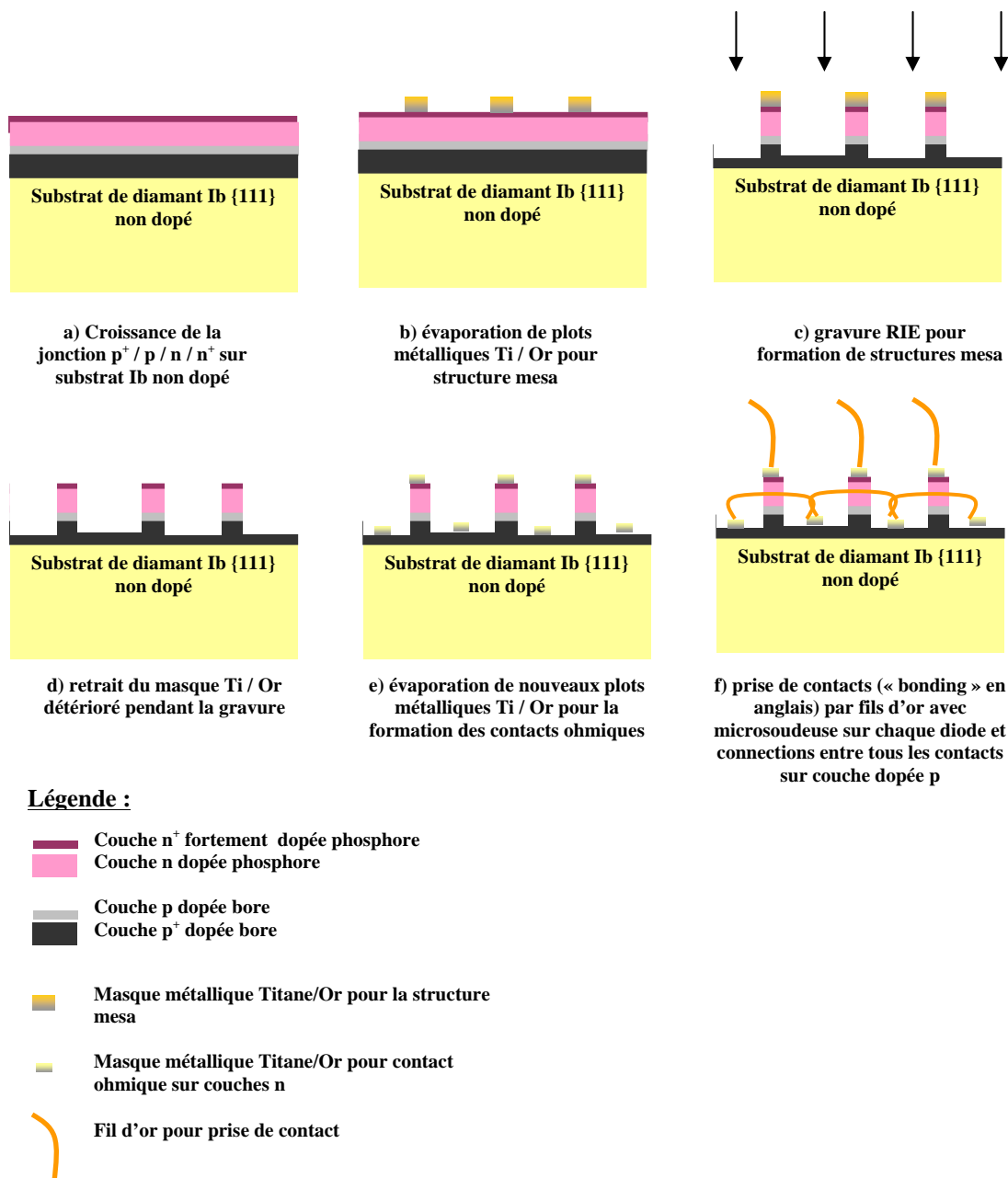


Figure V- 14 Processus complet de la fabrication de diodes p/n réalisées au NIMS sur substrat de diamant Ib {111} non dopé.

L'image *MEB* de la figure V-15 donne une vue du bord de la structure mesa, l'échantillon est ici incliné de quelques degrés.

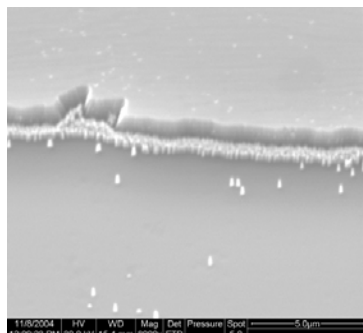


Figure V- 15 Image MEB inclinée du bord d'une diode p/n en structure mesa sur substrat non dopé

On s'aperçoit ici, que la gravure *RIE* pour la formation des dispositifs sur cet échantillon a créé beaucoup moins de défauts que celle sur le précédent échantillon (diodes sur substrat fortement dopé). Seules quelques « aiguilles » ont subsisté notamment près du contact. Afin d'expliquer ce phénomène, nous supposons que les plots métalliques ne sont pas exactement évaporés perpendiculairement à la surface impliquant alors un effet d'ombrage sur un bord créant du « micromasking » localement sur un côté du plot.

L'échantillon terminé est donné sur la figure V-16 sur laquelle sont également repérées quelques diodes pour lesquelles nous donnerons plusieurs résultats de caractérisation.

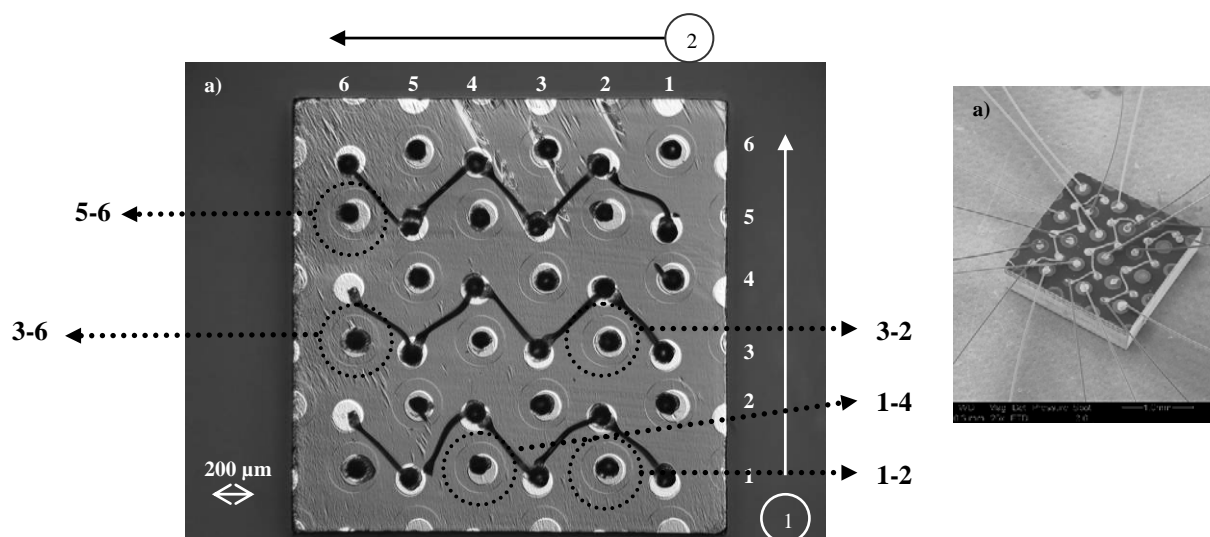


Figure V- 16 a) Image "Nomarski" et identification de quelques diodes b) Image MEB de toutes les diodes après câblage par microsoudureuse

c- Caractérisations

c-1 Caractéristiques I(V)

c-1.1 I(V) à température ambiante

Des mesures I(V) ont été réalisées au *NIMS* sur chacune des diodes p/n sous ultra vide à $\sim 10^{-8}$ Torr.

En première approche, nous donnons toutes les caractéristiques I(V) de chacune des diodes à température ambiante sur la figure V-17. Cette figure nous permet de constater que chaque courbe présente une caractéristique montrant un redressement de courant et ceci indépendamment de la position de la diode sur l'échantillon.

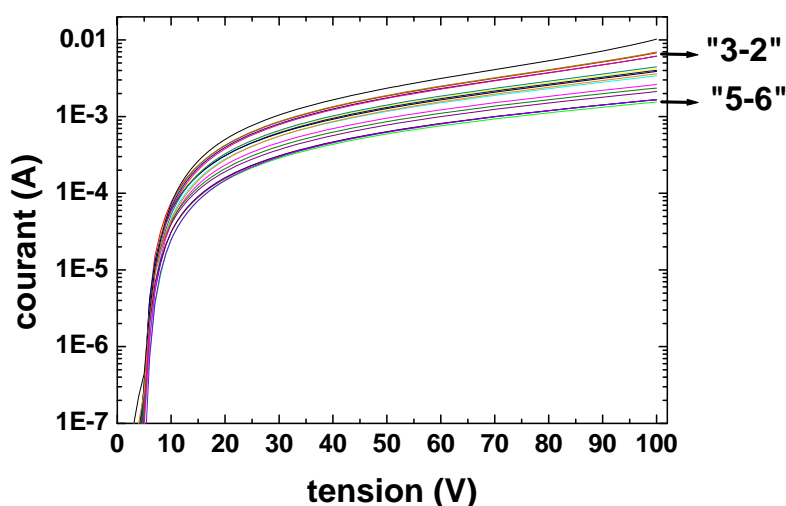


Figure V- 17 Courbes I (V) à température ambiante de toutes les diodes p/n sur substrat Ib non dopé

Si l'on regarde d'un peu plus près deux diodes, celles dénommées « 5-6 » et « 3-2 » sur l'image « Nomarski » de la figure V-16, on s'aperçoit que leur morphologie est assez différente, voir la figure V-18. Celle qui montre la meilleure caractéristique I(V) laissant passer un courant plus important pour la même valeur de tension de polarisation, présente la meilleure morphologie de surface.

L'origine des défauts de croissance que l'on observe en densité plus importante sur la diode « 5-6 » n'a pas été déterminée. Il est probable que ces défauts répartis aléatoirement détériorent la qualité des diodes.

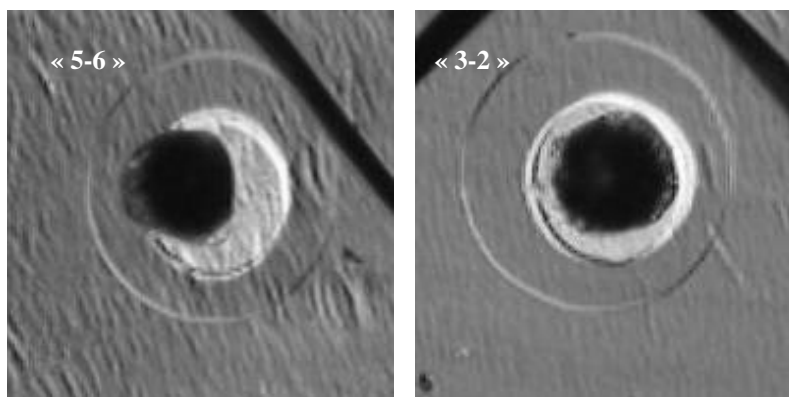


Figure V- 18 Images "Nomarski" à fort grossissement de deux diodes p/n (« 5-6 » et « 3-2 »)

Concentrons nous à présent sur la caractéristique I(V) de la figure V-19 offrant un redressement de $\sim 10^5$ à +/- 30 V obtenu pour la diode « 1-4 ».

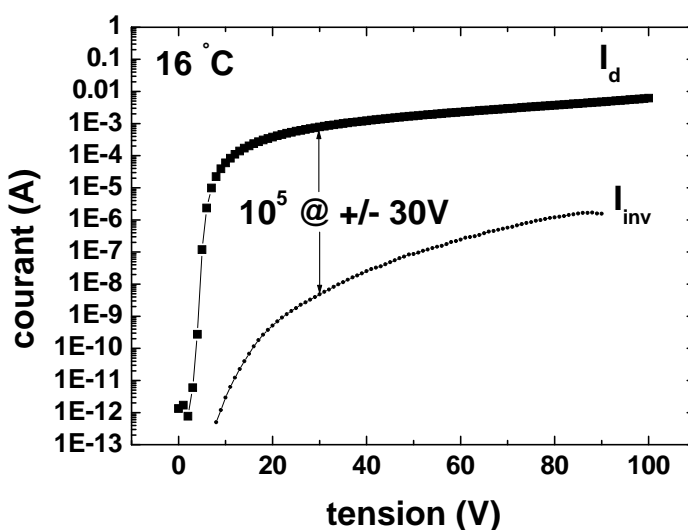


Figure V- 19 Courbe I(V) à température ambiante d'une diode p/n en structure mesa sur substrat Ib non dopé de redressement 10^5 à +/- 30V

La première remarque que l'on peut faire sur cette faible valeur de redressement est sa diminution de 10^5 par rapport à celle que l'on avait obtenue pour la même valeur de polarisation d'une diode de la jonction p/n précédente sur le substrat fortement dopé bore. Cette diminution provient principalement du courant de fuite plus important très certainement engendré par la gravure des diodes en structure mesa. Les valeurs de résistances série et parallèle calculées sont respectivement de ~ 10 K Ω et ~ 50 M Ω au lieu de 4 K Ω et 10^{14} Ω mesurées précédemment. Les courants de fuite engendrés par la formation de structure mesa

sont beaucoup trop importants ; une optimisation de la gravure du diamant sera nécessaire pour permettre la fabrication de dispositifs électroniques.

Deux paramètres ont pourtant été améliorés :

- la valeur du coefficient d'idéalité qui est maintenant autour de 3, notamment à cause du passage plus efficace du courant à travers cet empilement de meilleure qualité cristalline

et

- la valeur de la tension de seuil

Les dispositifs qui ont été présentés ici font partie des tous premiers étudiés en Europe.

Leurs caractéristiques fournissent d'ores et déjà des résultats très prometteurs que nous avons pu confirmer par des mesures électriques à température variable.

c-1.2 I(V) en fonction de la température

Les courbes I(V) de la figure V-20 correspondent à celles de la diode « 1-4 » de la température ambiante à 400 °C par pas de 100 °C. Le comportement de chaque diode reste constant même à plus haute température. A tension de polarisation V constante de 20V, on obtient une variation de I_D quasi linéaire. La variation approximative de I_D avec la température entre 100°C et 400°C par les mesures expérimentales est d'environ 2.4 mA / °C.

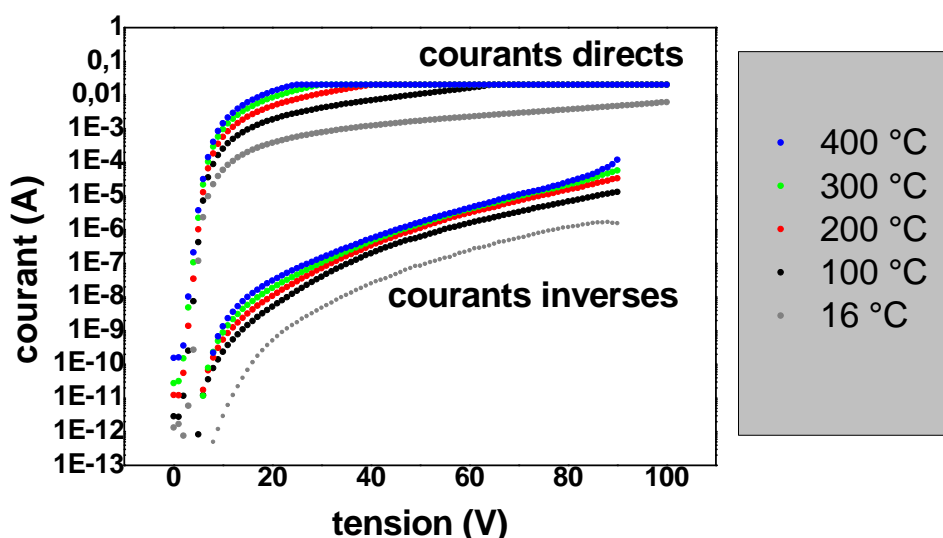


Figure V- 20 Courbes I(V) en température de la diode p/n « 1-4 » sur substrat Ib {111} non dopé ;
Saturation du courant mesuré à 0,05 A.

Grâce à ces mesures préliminaires nous prouvons la possibilité de faire fonctionner des dispositifs en diamant à haute température et pouvons prévoir qu'en restant sous ultraviolet, des températures de fonctionnement supérieures à 400°C pourront être atteintes.

Les limites de performances sont encore une fois principalement reliées aux courants de fuite ; pour d'éventuelles applications industrielles, leur minimisation devra à terme être optimale.

En vue de préciser la nature des défauts présents dans la jonction, nous avons de nouveau procédé à des mesures de cathodoluminescence / électroluminescence.

c-2 Cathodoluminescence

Les mesures de cathodoluminescence à 80K pour des énergies d'accélération des électrons de 5 keV, 10 keV, 15 keV et 20 keV ont été réalisées en focalisant le faisceau sur la mesa (couche n en surface). Les spectres dans la zone excitonique sont donnés sur les figures V-21 a), b), c) et d).

La proximité des positions des pics excitoniques repérés ici rend difficile leur identification ; cependant, si l'on se concentre particulièrement sur les excitons liés au phosphore BE_{TO}^P à ~ 238.8 nm et BE_{LO}^P à ~ 239.8 nm et sur les excitons liés au bore BE_{TO}^B à ~ 237.8 nm et BE_{LO}^B à ~ 238.7 nm, on constate leur apparition successive à mesure que l'on augmente l'énergie du faisceau d'électrons incidents.

A 5 keV qui correspond à une profondeur de pénétration d'environ 400 nm, seuls les signaux des couches n^+ / n sont émis impliquant la seule présence de BE_{TO}^P et de la bande luminescente autour de 260 nm qui pourrait être reliée à la présence importante de phosphore.

A 10 keV qui correspond à une profondeur de pénétration d'environ 800 nm, les signaux relatifs à la couche n sont encore plus présents (on distingue BE_{LO}^P). La diminution de la bande autour de 260 nm indique bien que l'on s'éloigne de la couche n^+ en surface.

A 15 keV, qui correspond à une profondeur de pénétration d'environ 1.2 μ m, les signaux émis proviennent principalement de la zone dopée bore.

A 20 keV, qui correspond enfin à une profondeur de pénétration d'environ 1.6 μ m, seul l'exciton lié au bore BE_{TO}^B est émis. La qualité cristalline de cette couche plus fortement dopée bore n'est sans doute pas suffisante pour permettre l'émission de BE_{LO}^B .

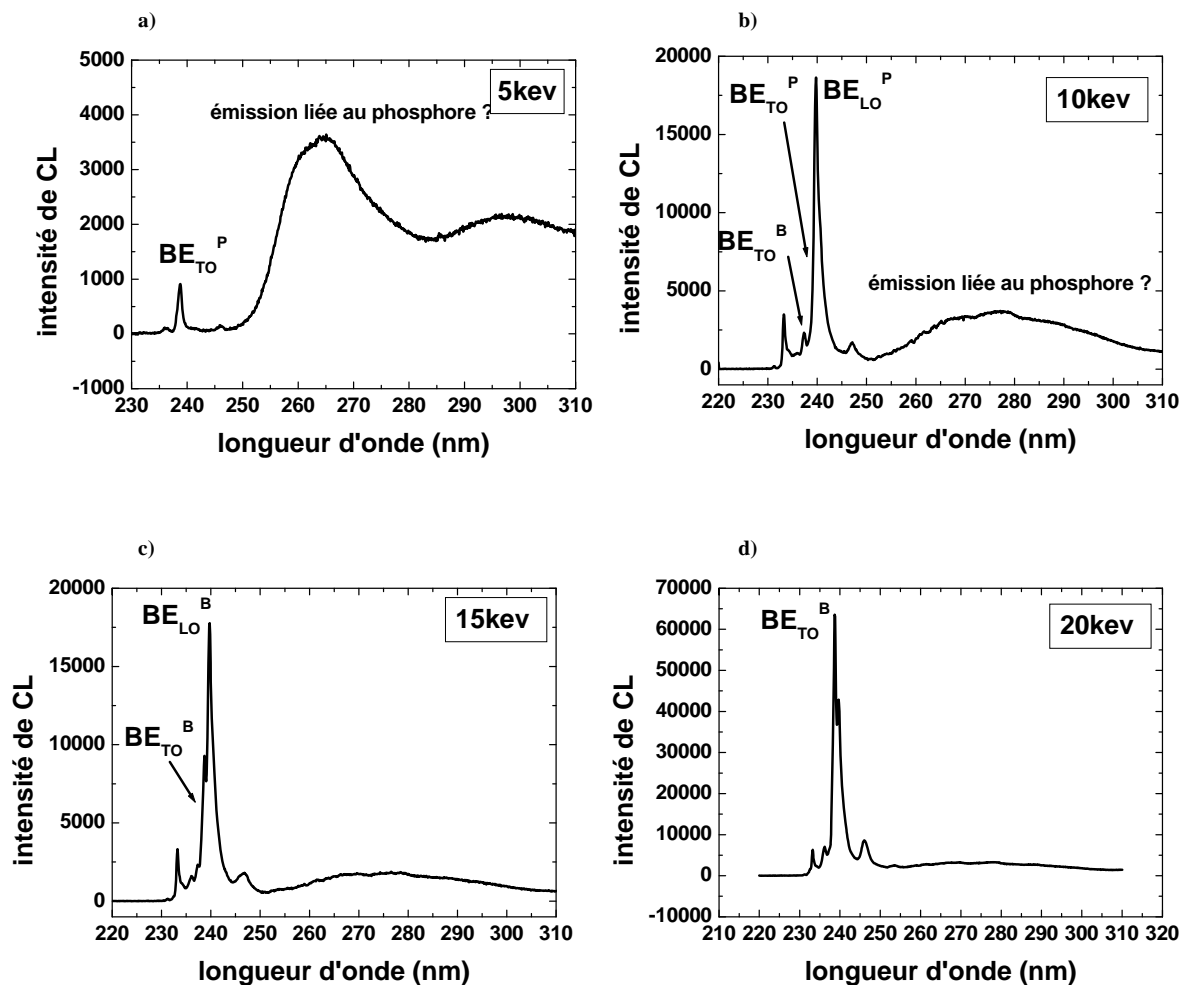


Figure V- 21 Spectres de cathodoluminescence à 80K de la jonction p/n sur substrat Ib {111} non dopé pour des énergies d'accélération de a) 5 keV b) 10 keV c) 15 keV d) 20 keV

Nous allons voir que la présence significative d'impuretés dopantes bore et phosphore a finalement permis la détection d'électroluminescence dans la gamme de longueur d'onde de l'UV.

c-3 Electroluminescence

Le spectre d'électroluminescence de la figure V-22 montre en effet une émission autour de 278 nm (~ 4.45 eV) d'intensité importante.

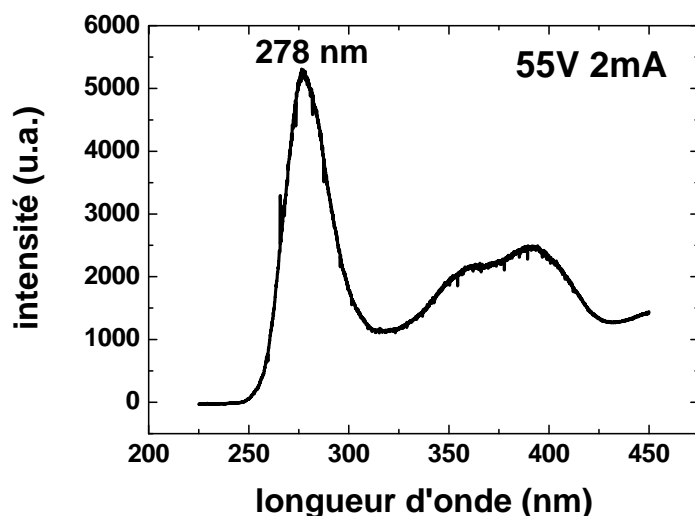


Figure V- 22 Spectre d'électroluminescence d'une diode p/n sur substrat non dopé sous tension de polarisation de 55 V

Ce signal est proche de celui observé dans des couches minces de diamant dopées au bore [Lawson95]. Il est difficile à ce stade de l'étude de justifier la présence d'une telle émission. De la même manière, l'origine de la luminescence autour de 370 nm n'est pas très claire mais un début de luminescence à ~ 400 nm peut être attribuée à l'émission de bande A. Si l'on augmente la tension de polarisation, on constate sur le spectre de la figure V-23, l'apparition d'une bande de luminescence de faible intensité proche de la valeur du gap.

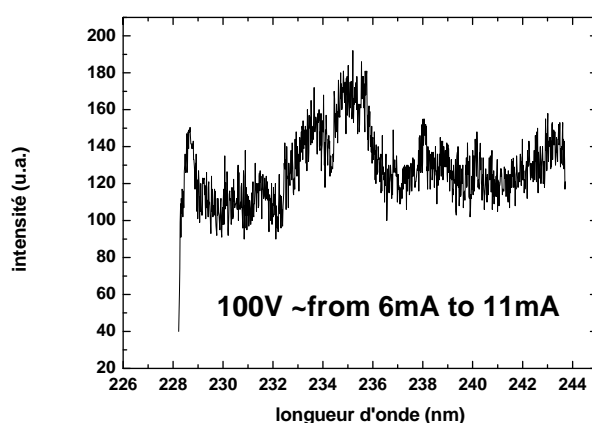


Figure V- 23 Spectre d'électroluminescence dans l'UV pour une forte polarisation de 100V de la diode

Ce résultat très positif confirme la meilleure qualité de cette jonction. En augmentant davantage la tension de polarisation, les recombinaisons radiatives pourraient être favorisées et une plus forte émission autour de 235 nm pourrait être observée. Cette luminescence existante dans le domaine visible a donc pu être observée : une photo de la lumière bleue émise autour du contact est donnée sur la figure V-24.

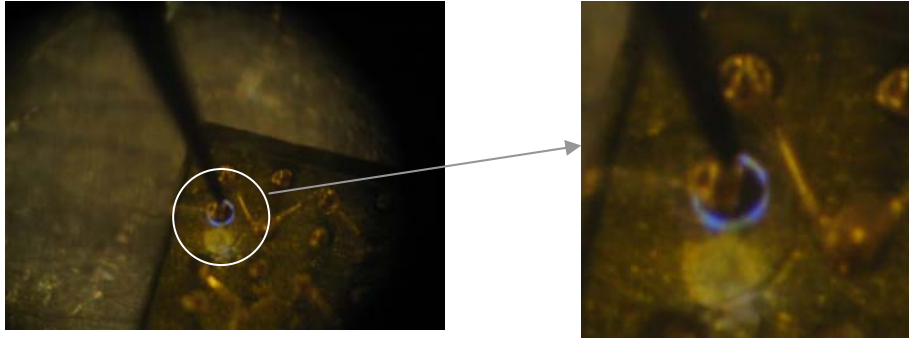


Figure V- 24 Photo de la lumière bleue émise par une diode p/n sur substrat Ib {111} non dopé (lumière observable à partir de quelques dizaines de μA)

Ces mesures d'électroluminescence nous ont permis de révéler une luminescence dans l'UV attendue pour ces diodes p/n en diamant. Cette émission n'avait pas pu être observée sur les diodes réalisées sur le substrat fortement dopé bore, ces dernières contenant une densité de défauts (émission de bande A) beaucoup trop importante. Néanmoins, des valeurs de courant de polarisation directe élevée (de quelques mA) ont été utilisées risquant d'échauffer la diode. Afin d'évaluer l'amplitude de ce phénomène, nous avons procédé à une étude par spectrométrie Raman.

c-4 Mesures micro-Raman : échauffement de la diode p/n

Nous avons vu au chapitre II, dans la description de la spectroscopie micro-Raman, que la position de la raie Raman du premier ordre dépendait de la température. Par ces mesures Raman sur une diode émettrice de lumière, sous différentes polarisation, il est ainsi possible de déterminer l'échauffement de celle-ci selon que la raie est décalée ou non. Les mesures effectuées sous différentes polarisations de diode de 0V à 112V sont reportées dans le tableau V-2.

	Fréquence (cm ⁻¹)
Sans polarisation	1332.14
45V 1mA	1332.08
80V 3mA	1332
100V 8mA	1331.64
112V 16mA	1331.44

Tableau V- 2 Mesures de la position de la raie Raman sous différentes polarisations d'une diode p/n en diamant

Nous calculons un très faible décalage de la position vers les basses fréquences au fur et à mesure que l'on augmente la polarisation. Le décalage du pic Raman pour le diamant en fonction de la température a été établi à plusieurs reprises par Krishnan en 1946 [Krishnan46], Wang et al. en 1990 [Wang90], Herchen et Cappelli en 1991 [Herchen91] ou encore en 2003 par Mermoux et al. [Mermoux03]. Malgré les très faibles valeurs de décalage de la raie Raman mesurées, nous pouvons estimer une température minimale d'échauffement de la diode autour de 70°C pour une puissance de 1,8 W.

Cette étude s'est inspirée des travaux sur des diodes SiC menés par Aurélie Thuaire, doctorante au *LEPMI*. Son travail a servi de référence au nôtre et nous pouvons pour la première fois comparer les performances de diodes SiC et des diodes diamant. Nous nous apercevons alors que les diodes SiC, pourtant de très bonne qualité cristalline, créent un décalage de la raie Raman de 1.5 cm⁻¹ pour une puissance de 50 mW (avec tension de seuil de 2,8V, inférieure à celle du diamant). Ce décalage correspond à un échauffement de ~130 °C. Ce nouveau résultat est de nouveau révélateur de l'avantage intrinsèque du matériau diamant, sa conductivité thermique exemplaire.

Remarque : Le décalage mesuré est bien celui caractéristique de l'échauffement de la diode, et non du au laser, la puissance laser n'influant pas la position de la raie Raman sur la diode.

De nouveaux résultats de mesures Raman comparés à la cathodoluminescence vont maintenant être discutés.

c-5 Comparaison cartographies Raman/cathodoluminescence

Afin de mettre en évidence des défauts structuraux présents au niveau de la jonction p/n homoépitaxiée sur le substrat {111} non dopé prétraité *RIE* à l'oxygène, une comparaison

entre cartographies Raman et cathodoluminescence a pour la première fois été réalisée au niveau d'une diode en structure mesa.

Les figures V-25 montre un premier résultat d'imagerie Raman mesurée sur la structure mesa d'une diode p/n choisie aléatoirement. En figure (a) est donnée une photographie repérant la zone mesurée. En (b) et (c) sont respectivement données les paramètres des pics Raman pertinents sur la zone repérée : la position en fréquence du signal Raman du premier ordre et la largeur à mi-hauteur de la Lorentzienne ajustée à ce pic.

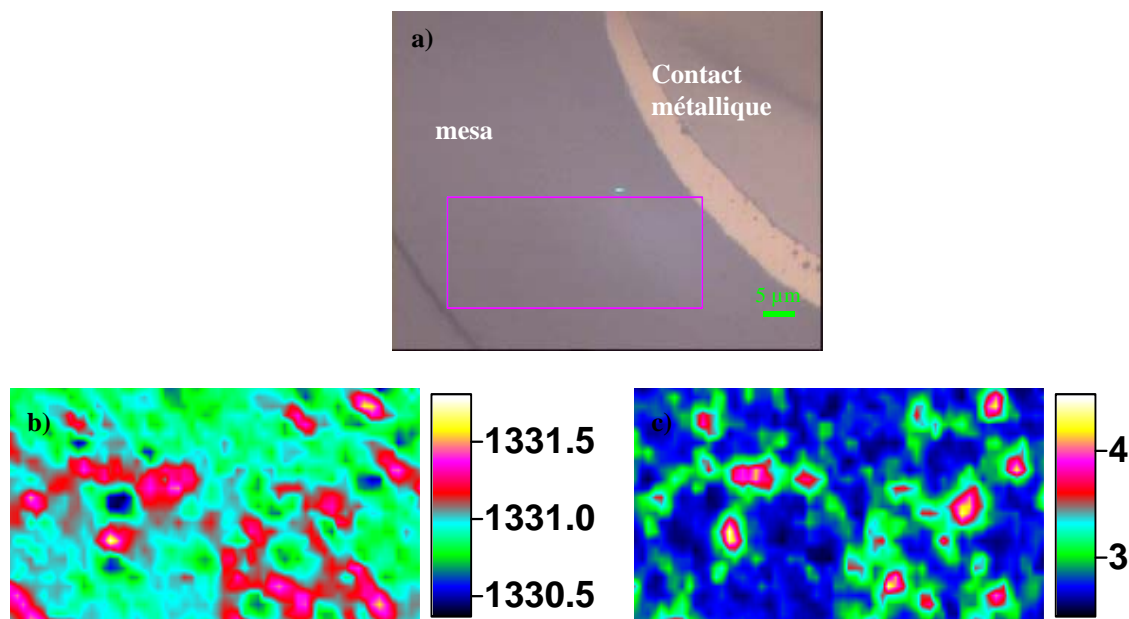


Figure V- 25 Résultats de cartographies Raman au niveau de la mesa d'une diode p/n sur substrat non dopé pré-traité RIE

Nous pouvons très clairement observer des changements significatifs de la position du pic Raman et de la largeur à mi-hauteur de celui-ci en plusieurs endroits sur la zone mesurée. En première approche, il est ici possible de conclure sur la présence locale de défauts au niveau de la jonction p/n. Le décalage vers les hautes fréquences de ces défauts sous-entend l'existence de contraintes en compression et l'augmentation de la largeur à mi-hauteur témoigne de nouveau de la réduction de la durée de vie des phonons révélatrice de variations de réseau créées par ces défauts « ponctuels », en densité de $\sim 4 \times 10^{-2} / \mu\text{m}^2$.

Par cartographie de cathodoluminescence, nous avons cherché à confirmer l'existence des défauts mis en évidence par Raman et à définir leur origine. La figure V-26a) donne tout d'abord une image en électrons secondaires effectuée au niveau de la même diode p/n en structure mesa que celle précédemment mesurée. Les résultats de mesures de cathodoluminescence correspondants sont présentés sur les figures b) à e) respectivement à

237 nm (zone excitonique), 260 nm (luminescence liée à la présence d'impuretés dopantes), 420 nm (émission de bande A) et 735 nm (luminescence due à la présence de silicium).

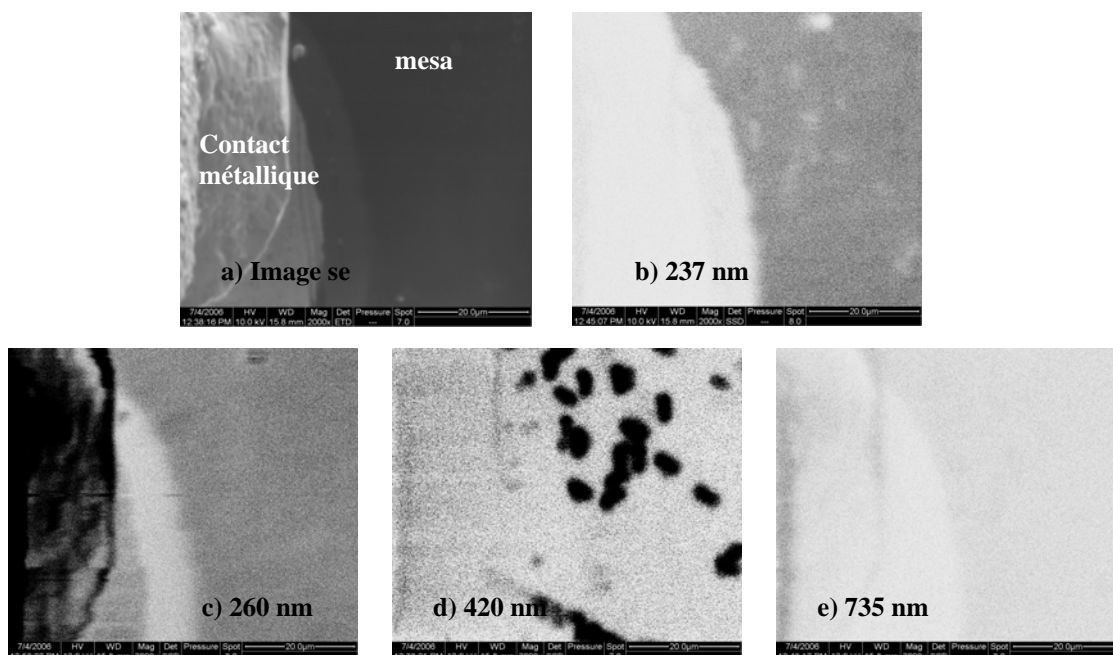


Figure V- 26 Résultats de cartographies de cathodoluminescence au niveau de la mesa d'une diode p/n sur substrat non dopé pré-traité RIE a) image en électrons secondaires b) cathodoluminescence à 237 nm c) 260 nm d) 420 nm e) 735 nm

Ces résultats permettent de nouveau de conclure à la présence de variations locales associées à la zone excitonique (figure b) et à l'émission de Bande A (figure d). En effet, nous pouvons observer en (b), une émission excitonique plus faible (points blancs) à différents endroits de la mesa et en (d), nous constatons une forte émission de Bande A (points noirs) aux mêmes endroits. Aucune variation d'intensité n'a cependant été détectée à 260 nm et 735 nm.

L'interprétation de ces résultats nous permet d'identifier les défauts précédemment révélés par Raman comme des dislocations émergentes en densité équivalente de $\sim 2 \times 10^{-2} / \mu\text{m}^2$. Leur présence au niveau d'une diode p/n en diamant a ici été pour la première fois mise en évidence grâce à la comparaison de mesures Raman qui ont permis de révéler la présence de ces défauts et aux mesures de cathodoluminescence qui ont permis d'identifier leur nature. L'origine de ces dislocations pourrait de nouveau être attribuée au prétraitement RIE du substrat qui, comme nous l'avons déjà évoqué, peut engendrer ce type de défauts. Malgré l'efficacité incontestable de ce prétraitement, son optimisation reste malgré tout une priorité.

Pour terminer, nous allons enfin décrire les mesures d'EBIC réalisées sur cette deuxième série de diodes, qui permettent en outre une première interprétation quantitative de la mesure

c-6 EBIC

Les images d'EBIC que nous allons discuter ont été réalisées avec le Prof. Daniel Araujo, également spécialiste de cathodoluminescence. Les résultats qui ont inspiré cette étude ont principalement été publiés en 1993 et 1994 [Araújo93] [Araújo94].

Nous nous intéressons à une des diodes p/n réalisée au NIMS sur le substrat Ib {111} non dopé. Une représentation schématique de la structure mesa et de la configuration de la mesure est donnée sur la figure V-27.

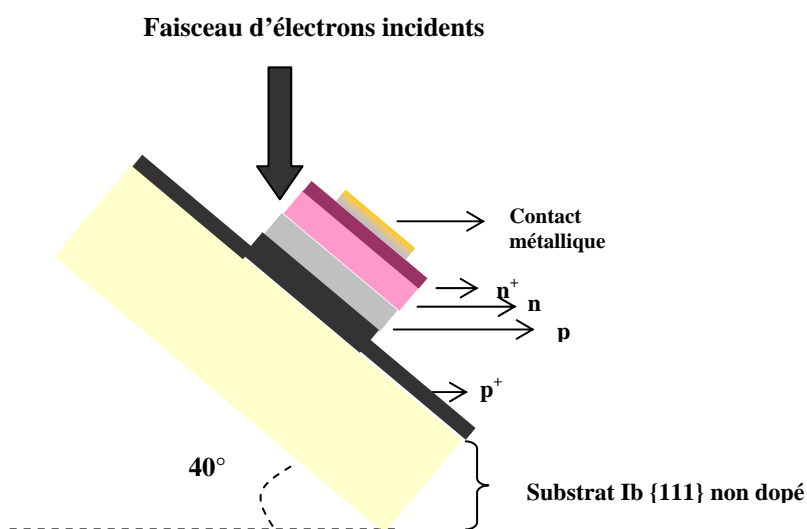


Figure V- 27 Illustration de la structure mesa dans la configuration de mesure de courant induit

Pour comparaison, une image obtenue simultanément en électrons secondaires sera systématiquement présentée à gauche de celle formée par l'EBIC. Les premières images de courant induit, figures V-28 b) et d) à plus fort grossissement pour une meilleure visualisation, sont obtenues pour un faisceau d'électrons incidents de 10 keV et une inclinaison de l'échantillon de 40 °.

Le courant induit observé au niveau de la mesa confirme la création d'une zone de charge d'espace à la jonction p/n. Grâce à cette configuration de mesure, nous allons enfin pouvoir mesurer de nouveaux paramètres du transport de charge dans le diamant, en évaluant la variation spatiale de la densité de charge liée à ce courant induit. La physique des semi-conducteurs donne une variation en exponentielle de (x / L) . L est la longueur de diffusion des charges positives ou négatives.

Pour une détermination quantitative précisément au niveau de la jonction, nous avons réalisé une nouvelle mesure de courant induit, montrée sur la figure V-29, sur cette même diode avec une énergie de faisceau d'électrons incidents réduite à 5 keV.

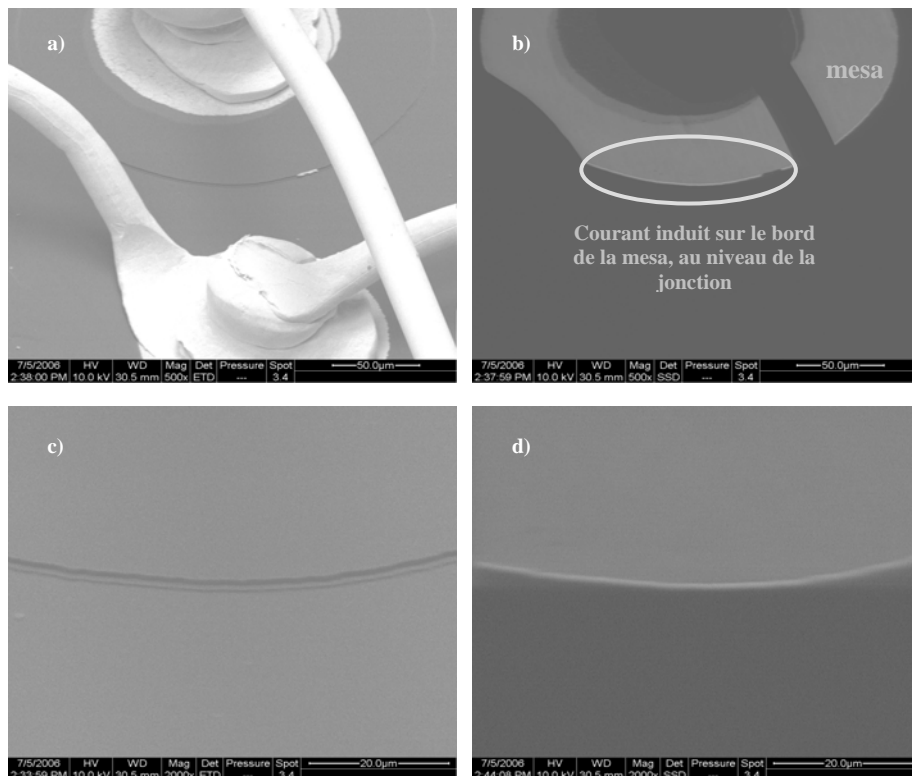


Figure V- 28 Images d'une diode p/n en structure mesa inclinée de 40° en a), b) électrons secondaires et c), d) courant induit sur le bord de la mesa pour un faisceau d'électrons d'énergie de 10 keV

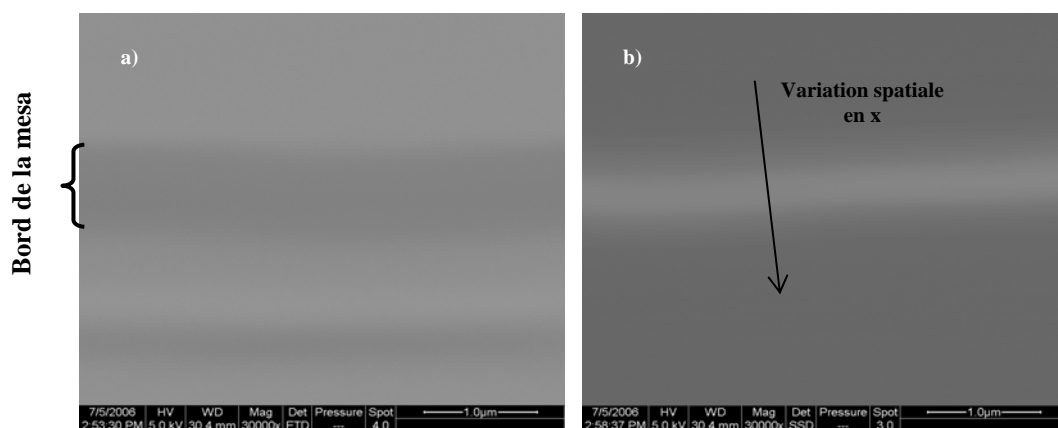


Figure V- 29 Images en a) électrons secondaires et b) courant induit sur le bord de la mesa pour un faisceau d'électrons d'énergie de 5 keV

L'image *MEB* à très fort grossissement ne donne pas une netteté parfaite mais nous distinguons malgré tout le bord de la mesa. Sur l'image d'*EBIC*, nous observons clairement le courant induit au niveau de la jonction. Par transcription du contraste détectée sur cette image, un profil de variation de la densité de charge grâce au logiciel « DigitalMicrograph » a été défini. Ce résultat définitif est illustré sur la figure V-30.

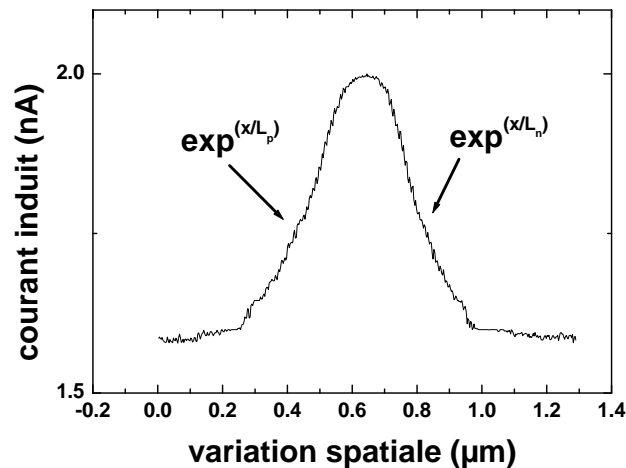


Figure V- 30 Variation spatiale du courant induit dans la zone de charge d'espace étendue sur 730 nm

Pour une largeur de zone d'espace mesurée qui s'étend sur 0.73 µm, la variation exponentielle du courant de chaque côté de la jonction est vérifiée sur la courbe. En tenant compte de l'inclinaison de 40° et en reportant la valeur maximum du courant induit mesuré de 2 nA sur le point donnant le contraste le plus fort, nous avons extrait les valeurs de longueurs de diffusion des électrons et des trous respectivement de ~0.22 µm et de ~0.36 µm.

Les longueurs de diffusion des deux types de porteurs sont relativement proches. Simplement pour comparaison, Yuan et al. ont publié en 2005 des longueurs de diffusion d'électrons et de trous respectivement autour de 0.5 – 0.7 µm et 0.2 – 0.3 µm dans une jonction p/n en nitrure de bore [Yuan05].

5. Conclusion

Par cette étude de deux jonctions p/n, l'une homoépitaxiée sur un substrat {111} fortement dopé bore, l'autre sur un substrat {111} non dopé, nous avons pu mettre en évidence la possible réalisation de diodes p/n en diamant {111}.

De très bons coefficients de redressement atteignant 10^{10} à +/- 30 V ont notamment été mesurés sur la première jonction. Indépendamment du dispositif, nous avons noté une diminution évidente de la valeur de ce coefficient par la fabrication de diodes en structure mesa. Le procédé de gravure du diamant n'étant pas encore complètement optimisé, les courants de fuite induits sur les bords de mesa deviennent alors très importants.

Les diodes réalisées sur le substrat fortement dopé bore ont encore montré des performances limitées, notamment par leur luminescence exclusivement détectée dans le visible. Les spectres de cathodoluminescence et d'électroluminescence font en effet apparaître une forte luminescence entre ~ 500 nm et ~ 650 nm dénotant alors de la présence de défauts d'azote.

Les secondes diodes réalisées sur le substrat non dopé ont en revanche permis de mettre en évidence une électroluminescence dans l'UV. Ce premier résultat ajouté aux caractéristiques I(V) mesurées à plus haute température ainsi que le minime échauffement sous polarisation supérieure à 100V ont été une bonne indication quant à l'augmentation des performances des diodes réalisées sur substrat de diamant non dopé.

Grâce à ce dispositif de meilleure qualité que le précédent, il nous a également été possible de révéler pour la première fois des valeurs de longueurs de diffusion des électrons et des trous respectivement de ~0.22 μm et de ~0.36 μm .

Cette étude sur la caractérisation de diodes p/n en diamant a permis de révéler des résultats très prometteurs quant à une future application du diamant à des dispositifs électroniques pouvant fonctionner dans des conditions extrêmes.

Références Chapitre V

- [Araújo93] D. Araújo, G. Oelgart, J-D. Ganière, F. K. Reinhart, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 2992

- [Araújo94] D. Araújo, G. Oelgart, J-D. Ganière, F. K. Reinhart, *Appl. Phys. Lett.* **76** (1994) 342
- [Gheeraert00] E. Gheeraert, S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, *Solid. Stat. Com.* **113** (2000) 577
- [Herchen91] H. Herchen, M. A. Cappelli, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 11740
- [Kanda01] H. Kanda, X. Jia, *Diam. Rel. Mat.* **10** (2001) 1665
- [Kato05] H. Kato, S. Yamasaki, H. Okushi, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005), 222111
- [Koide03] Y. Koide, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) 6800
- [Koizumi01] S. Koizumi, K. Watanabe, M. Hasegawa, H. Kanda, *Science* **292** (2001) 1899
- [Koizumi97] S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, H. Ozaki, T. Inuzuka, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997), 1065
- [Krishnan46] R. S. Krishnan, *Proc. Acad. Sci. Sect. A* **24** (1946) 45
- [Lawson95] S. C. Lawson, H. Kanda, H. Kiyota, T. Tsutumi, H. Kawarada, *J. Appl. Phys.* **77** (1995) 1729
- [Leamy82] H. J. Leamy, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) R51
- [Makino05] T. Makino, H. Kato, M. Ogura, H. Watanabe, S. G. Ri, S. Yamasaki, H. Okushi, *Jap. J. Appl. Phys. Lett. Part 2* **44** (2005) 1190
- [Mermoux03] M. Mermoux, B. Marcus, L. Abello, N. Rosman, G. Lucazeau, *J. Raman Spec.* **34** (2003) 505
- [Mermoux04a] M. Mermoux, B. Marcus, A. Crisci, A. Tajani, E. Gheeraert, E. Bustarret, *Diam. Rel. Mat.* **13** (2004) 329
- [Mermoux04b] M. Mermoux, A. Tajani, B. Marcus, E. Bustarret, E. Gheeraert, M. Nesladek, S. Koizumi, *Diam. Rel. Mat.* **13** (2004) 329
- [Okano91a] K. Okano, H. Kiyota, T. Iwasaki, Y. Nakamura, Y. Akiba, T. Kurosu, M. Iida and T. Nakamura, *Solid. Stat. Electronics.* **34** (1991) 139
- [Okano91b] K. Okano, T. Iwasaki, H. Kiyota, T. Kurosu, M. Iida, *Thin Solid Films* **206** (1991) 183
- [Okano91c] K. Okano, H. Kiyota, T. Iwasaki, T. Kurosu, M. Iida and T. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 840
- [Schternuschulte99] H. Schternuschulte, K. Thonke, R. Sauer, S. Koizumi, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 12924
- [Sekiguchi02] T. Sekiguchi, S. Koizumi, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 1987

- [Teraji99] T. Teraji, S. Koizumi, S. Mita, A. Sawabe, H. Kanda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) L096
- [Tajani03] A. Tajani, M. Mermoux, B. Marcus, E. Bustarret, E. Gheeraert, S. Koizumi, *phys. stat. sol. a* **199** (2003) 87
- [Tajani04] A. Tajani, C. Tavares, M. Wade, C. Baron, E. Gheeraert, E. Bustarret, S. Koizumi, D. Araujo, *phys. stat. sol. a*, **201** (2004) 2462
- [Tavares05] C. Tavares, A. Tajani, C. Baron, F. Jomard, S. Koizumi, E. Gheeraert, E. Bustarret, *Diam. Rel. Mat.* **14** (2005) 522
- [Wang90] C. Z. Wang, C. T. Chan, K. M. Ho, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 11276
- [Werner03] M. Werner, *Semicond. Sci. Techno.* **18** (2003) S41
- [Yuan05] X. L. Yuan, J. Niitsuma, T. Sekiguchi, M. Takase, T. Taniguchi, *Diam. Rel. Mat.* **14** (2005) 1955

Liste des figures Chapitre V

Figure V- 1	Processus de diffusion de porteurs dans une jonction p/n et alignement des niveaux de Fermi juste avant le contact des deux zones	170
Figure V- 2	Représentation schématique de la jonction p/n en diamant {111} réalisée sur substrat Ib fortement dopé bore.....	173
Figure V- 3	Profils SIMS de la jonction p/n en diamant {111} réalisée au LEPES sur substrat fortement dopé bore	174
Figure V- 4	Photo de la jonction p/n réalisée sur substrat Ib {111} fortement dopé bore après évaporation des contacts ohmiques	175
Figure V- 5	Schéma de diodes p/n en structure mesa, vue en coupe	175
Figure V- 6	Images MEB d'une diode p/n en diamant sur le substrat Ib {111} fortement dopé bore.....	176
Figure V- 7	Image de la prise de contact (pâte d'argent et fil d'or) sur trois diodes p/n sur substrat fortement dopé bore	176
Figure V- 8	Caractéristique I(V) de D1 à température ambiante	178
Figure V- 9	Meilleure courbe I(V) à température ambiante mesurée sur une diode p/n en diamant {111} homoépitaxiée sur substrat fortement dopé bore.....	178
Figure V- 10	Spectre de cathodoluminescence de la jonction p/n en diamant sur substrat fortement dopé bore orienté {111}.....	179
Figure V- 11	Electroluminescence (en noir) et cathodoluminescence (en gris) d'une diode p/n en diamant {111} réalisée sur substrat fortement dopé bore émettrice de lumière visible....	180
Figure V- 12	Images MEB en électrons secondaires (a) et EBIC (b) correspondant à la diode p/n connectée par un fil d'or et fixé par de la pâte d'argent.....	181
Figure V- 13	Images "Nomarski" de a) la surface totale b) à plus fort grossissement de la jonction p/n {111} homoépitaxiée sur le substrat Ib prétraité RIE à l'oxygène	183
Figure V- 14	Processus complet de la fabrication de diodes p/n réalisées au NIMS sur substrat de diamant Ib {111} non dopé.....	184
Figure V- 15	Image MEB inclinée du bord d'une diode p/n en structure mesa sur substrat non dopé.....	185
Figure V- 16	a) Image "Nomarski" et identification de quelques diodes b) Image MEB de toutes les diodes après câblage par microsoudure.....	185

Figure V- 17 Courbes I (V) à température ambiante de toutes les diodes p/n sur substrat Ib non dopé	186
Figure V- 18 Images "Nomarski" à fort grossissement de deux diodes p/n (« 5-6 » et « 3-2 »)	187
Figure V- 19 Courbe I(V) à température ambiante d'une diode p/n en structure mesa sur substrat Ib non dopé de redressement 10^5 à +/- 30V	187
Figure V- 20 Courbes I(V) en température de la diode p/n « 1-4 » sur substrat Ib {111} non dopé ; Saturation du courant mesuré à 0,05 A.	188
Figure V- 21 Spectres de cathodoluminescence à 80K de la jonction p/n sur substrat Ib {111} non dopé pour des énergies d'accélération de a) 5 keV b) 10 keV c) 15 keV d) 20 keV	190
Figure V- 22 Spectre d'électroluminescence d'une diode p/n sur substrat non dopé sous tension de polarisation de 55 V	191
Figure V- 23 Spectre d'électroluminescence dans l'UV pour une forte polarisation de 100V de la diode	191
Figure V- 24 Photo de la lumière bleue émise par une diode p/n sur substrat Ib {111} non dopé (lumière observable à partir de quelques dizaines de μ A)	192
Figure V- 27 Illustration de la structure mesa dans la configuration de mesure de courant induit.....	196
Figure V- 28 Images d'une diode p/n en structure mesa inclinée de 40° en a), b) électrons secondaires et c), d) courant induit sur le bord de la mesa pour un faisceau d'électrons d'énergie de 10 keV	197
Figure V- 29 Images en a) électrons secondaires et b) courant induit sur le bord de la mesa pour un faisceau d'électrons d'énergie de 5 keV	197
Figure V- 30 Variation spatiale du courant induit dans la zone de charge d'espace étendue sur 730 nm.....	198

Liste des tableaux Chapitre V

Tableau V- 1 Conditions de croissance de la jonction p/n en diamant {111} sur substrat Ib non dopé prétraité RIE à l'oxygène.....	182
Tableau V- 2 Mesures de la position de la raie Raman sous différentes polarisations d'une diode p/n en diamant	193

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} 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} 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 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} 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/cm³ (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⁻¹ 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.