HAL
open science

Réalisation de composants unipolaires en diamant pour l'électronique de puissance

Pierre-Nicolas Volpe

To cite this version:

Pierre-Nicolas Volpe. Réalisation de composants unipolaires en diamant pour l'électronique de puissance. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009. Français. NNT : . tel-00436438

HAL Id: tel-00436438

https://theses.hal.science/tel-00436438

Submitted on 26 Nov 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée par

VOLPE Pierre-Nicolas

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier – Grenoble

Spécialité : Micro et Nano-électronique

Réalisation de composants unipolaires en diamant pour l'électronique de puissance

---

Préparée à l'Institut Néel de Grenoble au sein du groupe Semiconducteurs à Grands Gaps

Centre National de la Recherche Scientifique

et

au National Institute of Materials Science (Tsukuba, Japon)

Soutenue le **19 Octobre 2009**

Composition du Jury :

(Rapporteur) Jocelyn Achard

(Président) Philippe Bergonzo

(Rapporteur) Jean Camassel

(Examinateur) Philippe Godignon

(Directeur de thèse) Pierre Muret

(Co-Directeur de thèse) Franck Omnès

(Co-Directeur de thèse) Julien Pernot

Remerciements

Ces trois années de thèse se sont déroulées au sein du groupe Semiconducteurs à Grands Gaps « SC2G » de l'institut Néel de Grenoble. Mes remerciements vont donc tout d'abord à **Alain Fontaine**, directeur de l'Institut Néel, pour m'avoir accueilli au sein du département Nanoscience pendant ces trois années.

Je tiens à remercier **Etienne Bustarret**, précédent directeur du groupe SC2G, de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche lors de mon arrivée sur Grenoble, ainsi que pour les nombreux échanges que nous avons pu avoir, sur la croissance du diamant et sur les techniques d'analyses optiques de couches semi-conductrices. Je remercie aussi mes directeurs de thèse **Pierre Muret**, **Julien Pernot** et **Franck Omnès** qui m'ont encadré et fait partager leurs connaissances sur la synthèse et la caractérisation de couches de diamant homoépitaxiées, ainsi que sur la fabrication et la caractérisation de composants électroniques. Un grand merci à tous les trois, pour votre soutien, vos conseils et votre patience qui ont fait de ces trois années de thèse une expérience passionnante et inoubliable.

D'une manière plus large, j'adresse aussi tous mes remerciements aux autres membres permanents du groupe « SC2G », **Anne Marie Bonnot** qui m'a apprit les subtilités des analyses AFM, **Alain Deneuville** pour m'avoir fait partager sa connaissance du diamant, **David Eon** pour nos discussions sur les plasmas, **Etienne Gheeraert** , nouveau directeur de l'équipe SC2G, à qui je tiens à faire une dédicace spéciale pour m'avoir encouragé, conseillé et soutenu au quotidien et mais aussi dans mes activités de recherche au Japon.

J'adresse aussi mes remerciements à toutes les personnes avec qui j'ai eu l'occasion de travailler à l'Institut Néel pendant ma thèse : **Pierre Giroux** pour tout ton travail et ta patience concernant les réparations des bâtis MPCVD et ECR; **Bruno** « Speedy » **Fernandez** pour tout le travail que nous avons effectué en collaboration sur le développement de composants en diamant, **Philippe Chevalier**, **Philippe Plaindoux, Jacques Marcus, David Barral** , **Fabrice Donatini**.

Je tiens aussi à mentionner et remercier l'ensemble des personnes avec lesquelles j'ai eu l'opportunité de collaborer pendant ces trois années de thèse : I first would like to thank particularly **Teraji-San** and **Koïzumi-San** from NIMS-Japan, to have welcomed me in the

« Diamond Group », and to gave me the opportunity to work with them during four months. My sincere thanks as well as my greetings to **Teraji-San**, my main supervisor in NIMS who encouraged me along all my stay in Japan and always took time to discuss with me about diamond growth and electrical device development. To both of you I would like to say: “Arigatô gozaimashita”. Je remercie aussi **Daniel Araujo-Gay**, **Concha Fernandez**, **Maria de la Paz Alegre Salguero** de l’UCA de Cadix, **Alix Gicquel**, **Jocelyn Achard** et **François Silva** du LIMHP de Paris avec qui j’ai pu énormément échanger sur la croissance de diamant monocristallin , **Jürgen Härtwig** et **John Morse** de l’ESRF de Grenoble, pour nos diverses et fructueuses discussions sur les préparations de surface des substrats de diamant, **François Jomard** du GEMAC de Meudon pour l’ensemble des analyses SIMS que tu as réalisées.

Enfin, je souhaiterai aussi remercier les différents thésards, post-docs que j’ai eue l’occasion de côtoyer en France et au Japon : **Phillip**, **Charles**, **Sébastien**, **Salim**, collègues et membres de la « Dream Team SC2G », les amis théoriciens **Pierre** et **François, Steffano** le pro du contact ohmique sur nanofils, ainsi que l’ensemble de mes collègues de Tsukuba: **Yiuri, Jue, Chen and Julian.** Merci à tous pour la bonne ambiance que vous avez apportée.

J’adresse tous mes remerciements à chacun des membres du jury pour l’intérêt qu’ils ont porté à mes travaux de thèse et d’avoir bien voulu se déplacer depuis Paris, Montpellier, Barcelone et Grenoble: **J.Achard**, **P.Bergonzo**, **J.Camassel**, **P.Godignon**, **P.Muret**, **F.Omnès, J.Pernot**.

Je ne saurais jamais trouver les mots pour remercier **mes parents** et **ma famille** pour tout le soutien et la confiance qu’ils m’ont toujours apporté au cours ces trois années de thèse ainsi que pendant tout mon cursus universitaire.

Sommaire

Remerciements **5**

Introduction générale 15

CHAPITRE I : Le diamant : présentation et propriétés intrinsèques 21

I.1 Le diamant: une forme allotropique du carbone 22

I.2 Propriétés physico-chimiques et applications du diamant 23

I.3 Le diamant : Un semi-conducteur à grand gap pour des applications «Haute-Puissance et Haute-Fréquence» 26

Liste des références 30

Liste des figures et tableaux 33

CHAPITRE II : Synthèse du diamant et propriétés des substrats utilisés 35

II.1 Historique des activités de synthèse du diamant HPHT et classification des substrats. 36

II.1.1 Classification des substrats HPHT 37

II.1.2 Spécificité des substrats Ib (100) HPHT 38

II.1.2.1 Les secteurs de croissance 38

II.1.2.2 La désorientation cristalline des surfaces de coupe 40

II.1.2.3 Les défauts de surface induits par les procédés de polissage. 41

II.2 La technique de synthèse du diamant CVD 42

II.2.1 Rappels historiques de l'activité de synthèse de diamant monocristallin par MPCVD 43

II.2.2 Historique du dopage P 43

Liste des références 45

Liste des figures et des tableaux 50

CHAPITRE III : Techniques d'analyse employées 51

III.1 Techniques de caractérisations des substrats et des couches homo-épitaxiées 52

III.1.1 La cathodoluminescence 52

III.1.1.1 Emission intrinsèque et extrinsèque 53

III.1.1.2 Evaluation de la profondeur de pénétration des électrons primaires 57

III.1.1.3 Dispositif de cathodoluminescence utilisé 59

III.1.2 Le SIMS 60

III.1.3 La microscopie électronique à balayage 61

III.1.4 La microscopie à force atomique ou « AFM » 62

III.1.5 L'effet Hall 63

III.1.5.1 Principe et grandeurs caractérisées 63

III.1.6 Du motif « Van Der Pauw » au « Barreau de Hall » : Vers une amélioration certaine de la qualité des mesures de transport 68

III.1.7 Mesure Capacité-Tension C(V) sur diodes Schottky 69

III.1.7.1 Détermination du dopage effectif et de la largeur de la zone de charge d'espace 70

III.1.8 Influence des niveaux profonds 74

III.1.9 Modèles de caractéristiques Courant-Tension I(V) de diodes Schottky 75

II.1.9.1 Le contact Schottky 75

III.1.9.2 La caractéristique I(V) d'une diode Schottky 78

A) Mécanismes de transport de courant dans la diode 78

B) Le modèle phénoménologique de la caractéristique I(V) 82

i) Cas d'une jonction Schottky polarisée dans le sens passant 82

ii) Cas d'une jonction Schottky polarisée dans le sens bloqué 83

III.2 Technique de croissance CVD assistée par plasma micro-onde: principe de fonctionnement 84

III.2.1 Description du bâti NIRIM permettant la croissance de couches de type P 85

III.2.2 Rôle et influence des paramètres de croissance 87

III.2.2.1 Influence de l'hydrogène atomique 87

III.2.2.2 Influence de la concentration de méthane 88

III.2.2.3 Rôle de la température du substrat 90

III.2.2.4 Influence de l'oxygène 92

III.3 La gravure par plasma ECR 93

III.3.1 Principe de fonctionnement du bâti de gravure ECR 93

III.3.2 Description du Bâti ECR employé à l'institut Néel 94

III.3.3 Principe général de fonctionnement et influence des paramètres « plasma ».. 95

III.3.3.1 Influence de la tension d'accélération 95

III.3.3.2 Influence de la puissance micro-onde 97

III.3.3.3 influence de la pression 97

Liste des références 98

Liste des figures et des tableaux 102

CHAPITRE IV : Etude et élimination par gravure ECR des défauts cristallins dans des couches intrinsèques (100) et des substrats Ib HPHT (100) 105

Introduction 106

IV.1 Analyse séquentielle de couches CVD homoépitaxiées après sucessivement, un polissage de type Scaife et une gravure superficielle par plasma ECR d'oxygène. 107

IV.1.1 Description des échantillons utilisés 107

IV.1.1.2 Résultats de cathodoluminescence sur un échantillon poli (OBJ63) 108

IV.1.1.3 Résultats de cathodoluminescence obtenus sur l'échantillon (OBJ46) poli puis gravé par plasma ECR 110

IV.1.2 Influence des défauts de polissage du substrat sur la qualité cristalline des couches homoépitaxiées 111

IV.1.2.1 Présentation des échantillons analysés 112

IV.1.2.2 Etude en profondeur de la couche biseautée par cathodoluminescence 112

A) Mise en évidence de la diffusion des excitons hors du volume de décélération des électrons primaires : 113

I) Comparaison de la profondeur sondée par les électrons avec la loi de Davies [Davies77] et de Kanaya [Kanaya72] 113

II) Mise en évidence par cartographie de cathodoluminescence 114

B) Evolution des spectres de cathodoluminesncence en fonction de l'épaisseur de couche CVD restante sous le biseau 116

IV.1.2.3 Simulation de la longueur de diffusion des excitons dans les couches de diamant CVD 119

A) Détermination du calcul de l'intensité des pics excitoniques 119

C) Détermination de l'expression de l'intensité du pic H3 : $IH3t$ 121

D) Comparaison du modèle de simulation avec les données expérimentales de cathodoluminescence 122

I V.2 Conditions de gravure des substrats Ib (100) HPHT en vue de l'élimination de la zone surfacique endommagée 125

IV.2.1 Choix de la tension d'auto-polarisation 125

IV.2.2 Détermination des conditions d'attaque 127

IV.2.2.1 Evolution de la vitesse de gravure en fonction de la pression et de la puissance micro-onde 128

IV.2.2.2 Evolution de la topographie de surface des substrat Ib (100) HPHT en fonction de la puissance micro-onde et de la pression, pour une tension d'autopolarisation de 27,5 V. 130

A) Evolution de la densité d'aspérités à la surface des substrats 130

B) Evolution de la forme des aspérités et de la rugosité inter-pics 131

Conclusion 133

Liste des références 135

Liste des figures et tableaux 137

Chapitre V : Croissance de couches homoépitaxiées dopées au Bore sur des substrats de diamant (100) et mesures de transport associées. 139

Introduction 140

V.1 Réalisation des échantillons 141

V.1.1 Caractéristiques et préparation des substrats 141

V.1.2 Conditions de croissance adoptées 143

V.1.2.1 Croissance de couches homoépitaxiées fortement dopées au Bore 144

V.1.2.2 Croissance de couches homoépitaxiées faiblement dopées au Bore 145

A) Conditions de croissance employées 146

I) Conditions de croissance sans ajout d'oxygène dans la phase gazeuse 147

II) Evolution de la qualité cristalline des couches CVD faiblement dopées en fonction du type des substrat (100) utilisé 149

B) Conditions de croissance avec un ajout d'oxygène dans la phase gazeuse 152

II) Evolution de la qualité cristalline des couches CVD faiblement dopées en fonction du type substrat {100} utilisé 154

III) Localisation des atomes de bore en sites interstitiels 157

V.2 Etude de l'effet de l'oxygène sur la qualité cristalline et la compensation des couches homoépitaxiées 158

V.2.1 Evolution des propriétés cristallines de couches réalisées avec et sans oxygène 158

V.2.2 Croissance optimisée de couches faiblement dopées au bore sur substrats Ib (HPHT) (100) non-gravés et gravés sous conditions optimales par plasma ECR. 161

V.2.2.1 Analyses d'effet Hall effectuées sur les échantillons PNV28-PNV30-PNV32 162

V.2.2.2 Modélisation de l'évolution de la mobilité des trous dans des couches dopées bore sur une large gamme d'impuretés (10^{15} à 10^{21} cm^{-3}) et de température (300 à 500K) 167

Conclusion 170

Liste de références 172

Liste des figures et tableaux 174

CHAPITRE VI : Dispositifs électroniques réalisés sur couches de diamant CVD dopées au bore. 178

Introduction 179

VI .1 Architectures des diodes et choix du métal permettant la réalisation de contacts Schottky 180

VI.1.1 Méthodes de synthèse de diodes Schottky 180

VI.1.1.1 La technique de lithographie UV par projection 180

VI.1.1.2 La technique de traitement à l'ozone 183

VI.1.2 Avantages, limitations et utilisations des différents types de diode Schottky 184

VI.1.3 Choix du métal et de la méthode de dépôt des contacts Schottky 186

VI.2 Compréhension des mécanismes contrôlant les niveaux de courant 188

VI.2.1 Mécanismes contrôlant le niveau de courant inverse 188

VI.2.1.1 Propriétés intrinsèques des échantillons étudiés 188

A) Propriétés de l'échantillon PNV78 188

Comme le montre le Tableau 19, l'échantillon PNV78 est composé d'une couche faiblement dopée dont la croissance c'est effectuée sans apport d'oxygène et sous les conditions optimisées mentionnées dans le chapitre V. 188

B) Propriétés de l'échantillon PNV40 189

VI.1.2.2 Courants non-thermoélectroniques 191

VI.2.2 Mécanismes contrôlant le niveau de courant direct 198

VI.2.2.1 Propriétés intrinsèques des échantillons étudiés 198

A) Propriétés de l'échantillon PNV31 198

VI.2.2.2 Mécanismes de contrôle du courant dans le sens passant 200

Conclusion 205

Liste de publications 208

Liste des figures et tableaux 210

Conclusion Générale 214

Introduction générale

L'adaptation de l'énergie électrique à ses nombreuses utilisations et sa conversion dans les différentes formes qu'elle revêt, nécessite déjà aujourd'hui de recourir aux divers systèmes de l'électronique de puissance. Cette tendance va s'accentuer d'une part avec la diversification des sources d'énergies électriques, les demandes croissantes de couplage sur un réseau d'énergie, et d'autre part à cause des exigences de plus en plus variées que l'on trouve au niveau des récepteurs ou convertisseurs électromécaniques. Les composants électroniques à base de semi-conducteurs à grands gaps sont reconnus comme parfaitement adaptés pour ce type de besoins. Les potentialités du SiC en ont fait le matériau le plus employé à l'heure actuelle pour de telles applications. Cependant, il nécessite généralement des moyens lourds pour sa fabrication et des températures de croissance dépassant 2000 degrés. Le diamant, en tant que semi-conducteur à grande bande interdite, peut fournir une réelle alternative dans la mesure où il est relativement aisément synthétisé par des processus CVD à de faibles températures de croissance, mais surtout du fait de ses propriétés intrinsèques supérieures, comme son grand gap (5,45eV), sa grande conductivité thermique ($20W.cm^{-1}.K^{-1}$) et sa faible permittivité relative (5,87). Ses propriétés intrinsèques exceptionnelles font du diamant un matériau particulièrement attractif dans divers domaines d'applications aussi variés que les photo-diodes, l'électronique haute puissance et haute température, les composants à haute fréquence de commutation ou encore les technologies de type MEMS. Cependant, si les propriétés du diamant en termes de champ électrique de claquage, de mobilité des porteurs et de permittivité en font un excellent candidat pour les composants destinés à la commutation rapide de puissance sous des tensions de plusieurs kV, l'optimisation de ces dispositifs reste une étape cruciale et nécessaire. A ce jour, certains laboratoires ont produit des composants unipolaires en diamant dont la tension de claquage dépasse le kiloVolt en utilisant soit des architectures empilées de couches fortement et faiblement dopées au Bore soit des couches de diamant intrinsèques épaisses. La fabrication de tels composants passe par une optimisation de la qualité cristalline des couches homoépitaxiées par le biais de l'amélioration des processus de croissance, ainsi que par une amélioration de la qualité de surface des substrats de diamant utilisés, ce qui constitue actuellement un facteur limitant des propriétés structurales et électriques du diamant monocristallin homoépitaxié. Enfin, des progrès significatifs doivent être aussi réalisés dans les processus de dopage permettant la synthèse de couches homogènes intrinsèques épaisses ($[B] < 10^{16}$ $at.cm^{-3}$) ou de couches faiblement ($[B] \sim 5\times10^{16}$ $at.cm^{-3}$) et fortement dopées ($[B] > 3\times10^{20}$ $at.cm^{-3}$) au bore.

L'ensemble des travaux de cette thèse, réalisés en lien avec le contrat ANR-DIAMOOND 06-2-134411, ont eu pour objectif la réalisation de composants unipolaires en diamant pour l'électronique de puissance. L'expérience du CNRS de Grenoble dans la synthèse de couches semi-conductrices de diamant a permis à partir des années 2000, la synthèse de couches très faiblement dopées au Bore ([B] ‹10^{15} at.cm^{-3}) ainsi que la réalisation de diverses diodes planaires annulaires en diamant. Les caractéristiques électriques obtenues sur ces dernières se sont cependant révélées peu convaincantes pour des applications hautes puissances, mais ont permis de déterminer différentes voies à explorer pour permettre leurs améliorations, aussi bien en termes de qualité et pureté des couches homo-épitaxiées que d'architecture de composants.

Le premier chapitre de ce manuscrit de thèse présente les propriétés intrinsèques supérieures du diamant, vis-à-vis des autres semi-conducteurs à grands gaps, qui en font un matériau particulièrement adapté pour des applications dans le domaine de l'électronique de haute puissance, haute fréquence et haute température.

Les propriétés intrinsèques des substrats de diamant employés lors de nos études seront détaillées dans le chapitre II. L'accent sera mis sur les caractéristiques des substrats Ib (100) extraits de cristaux synthétisés sous Haute-Pression et Haute-Température qui en font des substrats de diamant particulièrement adaptés pour la croissance CVD même si des précautions doivent cependant être prises concernant l'état de surface et de sub-surface de ces derniers ainsi que la localisation des secteurs de croissance.

Le chapitre III présentera les diverses techniques expérimentales que nous avons employées lors de nos études des couches et substrats de diamant. Les détails de la réalisation des multiples composants et architectures électroniques employées seront aussi présentés.

La première phase de nos recherches a consisté à déterminer les diverses optimisations à apporter afin de réaliser une amélioration notable des propriétés cristallines des couches homoépitaxiées par MPCVD. Nos travaux initiaux ont permis de déterminer dans quelle mesure les défauts surfaciques des substrats de diamant peuvent se propager dans des couches CVD, ainsi que d'étudier par cathodoluminescence l'influence de ces derniers sur la qualité cristalline de couches de diamant intrinsèques. La problématique de l'évaluation de la longueur de pénétration des électrons primaires dans les couches ainsi que la localisation des

émissions lumineuses sera abordée. Il sera en particulier établi, dans le cas de couches intrinsèques où la longueur de diffusion excitonique peut atteindre plusieurs dizaines de microns, un modèle de simulation permettant de retranscrire l'évolution des propriétés cristallines de couches CVD en fonction de leurs épaisseurs. Il sera aussi montré que le prétraitement par plasma d'oxygène ECR des substrats ayant subi un polissage Scaife peut potentiellement s'avérer une étape nécessaire dans la réalisation de couches de haute qualité cristalline. La recherche des paramètres les plus adéquats de gravure sera réalisée grâce à de multiples observations réalisées par microscopie optique, microscopie à force atomique et microscopie à balayage. Les résultats de l'ensemble de ces travaux seront présentés dans le chapitre IV.

La réalisation de couches (100) faiblement dopées au Bore synthétisées par MPCVD et une recherche des conditions optimales de croissances a été effectuée. La synthèse de couches faiblement dopées au bore a été réalisée avec ou sans ajout d'oxygène dans la phase gazeuse pendant la croissance. L'étude de l'influence de l'ajout d'oxygène sur la cristallinité et la pureté de la phase solide obtenue sera effectuée. Il sera en particulier montré que lorsque l'oxygène est introduit, sous une certaine concentration, dans l'enceinte de réaction, il permet la synthèse de couches de grande qualité cristalline dont les propriétés de transport sont celles attendues pour des couches de grande pureté. L'ensemble de ces études a été réalisé par des mesures de cathodoluminescence à basse température, des caractérisations Capacité-Tension sur des diodes annulaires et des mesures d'effet Hall sur des barreaux de Hall MESA. Enfin, la mise au point d'un modèle numérique permettant la simulation de la mobilité des trous dans les couches de diamant (100) sur une large gamme de dopage (10^{15} à 10^{21} at.cm^{-3}) et de température (300 à 500K) a été effectuée. Les divers résultats obtenus ainsi que les simulations réalisées seront présentés et commentés dans le chapitre V.

Le chapitre VI abordera la problématique de la réalisation de diverses types de diodes Schottky en diamant. Diverses architectures planaires et MESA ont été réalisées sur des couches intrinsèques et faiblement dopées ou encore sur des empilements de couches faiblement et fortement dopées au Bore. Les caractéristiques électriques de chacun de ces types de diodes seront présentées et commentées. Il sera en particulier montré que la synthèse de diodes possédant des caractéristiques de jonction proche de l'état de l'art actuel ainsi que des facteurs de rectification importants passe par l'emploi de techniques de fabrication

permettant une passivation de surface optimale ainsi que la réalisation d'interfaces métal/diamant non dégradées. L'étude des mécanismes contrôlant les niveaux de courant dans le sens passant et bloqué sera réalisée sur des diodes réalisées à partir de couches faiblement dopées et des empilements de couches faiblement et fortement dopées respectivement. En particulier, il sera montré que la synthèse de diodes Schottky par traitement ozone sur un échantillon intrinsèque épais permet d'atteindre des tensions de claquage supérieures au kiloVolt.

Une conclusion générale sera enfin proposée sur l'ensemble de ces travaux ainsi que sur les diverses avancées que nous avons pu réaliser sur la synthèse de couches faiblement dopées au Bore particulièrement pures, ainsi que sur la fabrication et l'optimisation de composants unipolaires en diamant.

CHAPITRE I

Le diamant : présentation et propriétés intrinsèques

I.1 Le diamant: une forme allotropique du carbone

Le carbone se présente sous quatre structures allotropiques principales, présentées dans la Figure 1. Les formes naturelles sont le graphite et le diamant **[Heimann97, Scharff98]**. La forme allotrope « graphite » se présente dans une structure de type « feuillet » où les atomes de carbone sont agencés dans des mailles de type hexagonales avec une hybridation de type sp^2 engendrant une conductivité métallique anisotrope. Les feuillets sont liés entre eux par des forces de type Van der Walls particulièrement faibles, faisant du graphite un matériau relativement tendre. A contrario, dans l'allotrope diamant, les atomes sont agencés dans une structure cubique à face centré (cfc), formant des liaisons covalentes de longueur 0,154 nm. Ces dernières sont organisées sous forme tétraédriques avec une hybridation de type sp^3. Ces liaisons covalentes, couvrent tout le cristal, d'où son incroyable dureté et son important module d'Young. La structure ainsi obtenue est particulièrement compacte, avec une densité de 3,52 g.cm^{-3}. La maille élémentaire, de paramètre égal à 3,56 Å, est composée de deux sous ensembles « cfc » décalés (cf Figure 2).

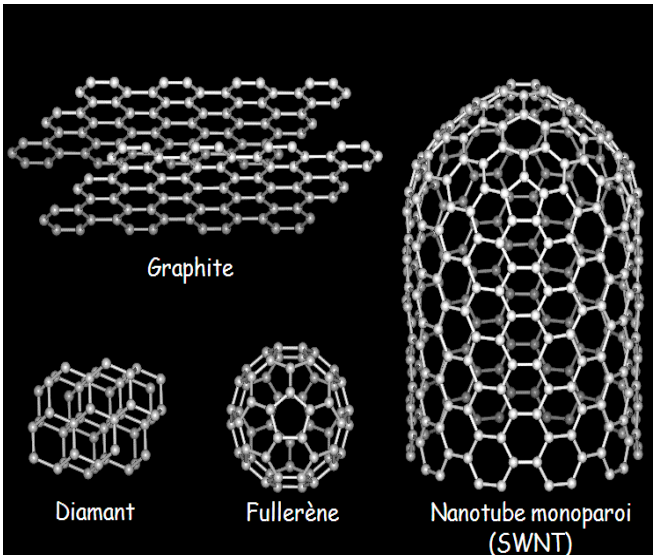


Figure 1: Principales formes allotropiques du Carbone

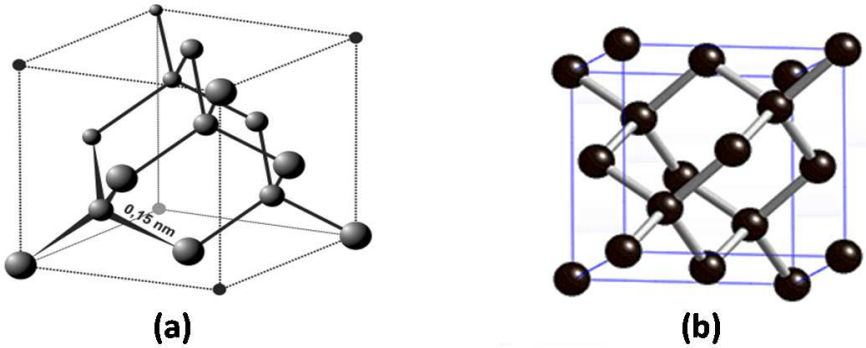


Figure 2: (a) Maille élémentaire du diamant, (b) Structure cristallographique du diamant

I.2 Propriétés physico-chimiques et applications du diamant

Le Tableau 1 résume les principales propriétés physiques du diamant. Sa grande énergie de liaison covalente carbone-carbone et sa grande dureté en font le matériau le plus dur actuellement connu. Son faible coefficient de friction, son module de compressibilité ainsi que sa grande conductivité thermique et température de fusion, de l'ordre de 3500°C, lui confère un grand potentiel d'application dans le domaine de la mécanique où les notions de robustesse et d'échauffement sont primordiales **[Gielisse96, Holoway91]**. Des applications telles que des machines de découpe sans lubrifiant sont actuellement envisagées, mais de sévères contraintes limitent encore le champ d'application du diamant dans le domaine de la mécanique :

- Il est particulièrement difficile de réaliser par hétéro-épitaxie des couches minces de diamant (principalement sur des surfaces métalliques) possédant une très bonne adhérence. Cela pose un problème certain, à partir du moment, où la différence de coefficient de dilation entre la couche de diamant et son support est très élevée. A haute température, ceci entraine le décollement des films hétéro-épitaxiés de leurs substrats **[Drory95]**.
- Bien que le diamant soit réputé comme chimiquement inerte, le frottement à haute température d'une surface de Ni, Fe ou Co, sur une surface de diamant, peut produire une attaque et une abrasion chimique de cette dernière. Cette technique est en fait très employée actuellement par les fournisseurs de monocristaux de diamant pour polir la surface de ces derniers. En fait, cette technique de polissage, communément appelée « Scaife polishing », consiste à frotter les surfaces de diamant au moyen d'un disque métallique en fer préalablement mis en rotation. L'effet combiné de l'échauffement en surface avec les réactions chimiques des atomes de fer avec le carbone, produit une attaque rapide de la surface de diamant. Comme il sera montré dans le chapitre IV, cette technique de polissage, bien que très répandue dans diverses sociétés de reventes de substrats ou de joaillerie, engendre la création de défauts surfaciques et sub-surfaciques des substrats monocristallins de diamant. De plus, il sera aussi montré que ces défauts peuvent se révélent particulièrement pénalisants si on envisage une homoépitaxie sur de tels substrats.

Propriétés et Unités de mesure	*Valeurs*
Gap (eV)	*5,47*
Mobilité des électrons à RT ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) (Hall)	*700* ***[Pernot08]***
Mobilité des trous à RT ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) ***(Hall)*** ***(Time Of Flight)***	*1900-2000* ***[Mortet08, Volpe09]*** *2000-2250****[Nesladek08]***
Vitesse de saturation des électrons ($cm.s^{-1}$)	*$2,5 \times 10^6$*
Vitesse de saturation des trous ($cm.s^{-1}$)	*$1,1 \times 10^7$* ***[Reggiani81]***
Champ de claquage ($MV.cm^{-1}$)	*10 -20* ***[Werner97, Rashid06]***
Résistivité ($\Omega.cm^{-1}$)	*10^{-3} à 10^{15}*
Energie d'activation (meV)	*570 (Phosphore)* *380 (Bore)*
Affinité électronique	*Dépend des terminaisons de surface* *(-1 eV à +1 eV)*
Module d'Young (GPa)	*$1,1 \times 10^3$*
Module de compressibilité (GPa)	*$4,4 \times 10^2$*
Module de cisaillement (GPa)	*$5,5 \times 10^3$*
Dureté (échelle de 1 à 10) (Mohs)	*10*
Température de Fusion (°C)	*$3,5 \times 10^3$*
Conductivité thermique ($W.cm^{-1}.K^{-1}$)	*21.9*
Coefficient de dilatation thermique (300K)	*8×10^{-7}*
Constante diélectrique statique	*5,7*
Indice de réfraction	*2,41 à 590 nm*
Transparence	*225 nm à l'IR lointain*
Réactivité chimique	*Inerte si T<600°C*

Tableau 1: Principales propriétés physico-chimiques du diamant

D'après le Tableau 1, on remarque cependant que le diamant résiste parfaitement à un grand nombre d'agressions chimiques (sauf s'il est immergé dans une solution de KOH portée à plus de 700°C). Il peut donc être soumis à de nombreuses attaques acides ainsi qu'à diverses sources de radiations sans être trop endommagé. C'est pour cette raison qu'un grand nombre d'applications en diamant sont envisagées concernant des dispositifs fonctionnant dans des environnements critiques tels que l'espace ou les réacteurs nucléaires comme détecteur de particules **[Bergonzo01]**. De plus, de par sa forte non-réactivité chimique, le diamant peut être sélectionné pour des applications dans le domaine de l'électrochimie **[Levy-Clement03, Nebel06, Agnes09]**.

Du point de vue de ses propriétés optiques, le diamant est transparent sur une large gamme spectrale allant de l'utra-violet jusqu'à l'infrarouge exception faite d'une large bande d'absorption entre 2.5 et 6µm. Ceci en fait donc un matériau particulièrement adapté pour des applications telles que des fenêtres optiques **[Sussman94, Koidl92]**. Le fait que le diamant soit transparent dans la gamme infra-rouge a été particulièrement mis à profit dans le cadre d'études in-situ de la croissance de diamant pour la fabrication de membranes dédiées à des applications optiques dans le visible **[Gicquel93, Faili99]** ainsi que, plus anciennement, de la classification des divers types de substrats en fonction du type de leurs contaminants . **[Davies77, Field92]**.

Tous les diamants contiennent plus ou moins de défauts étendus (dislocations, lacunes …) ou des impuretés (métaux, hydrogène, azote ...) qui détériorent les propriétés intrinsèques du matériau et créent des niveaux d'énergie dans la bande interdite. Ceci induit des conséquences importantes sur les propriétés thermiques, mécaniques et surtout électroniques du matériau. Le choix du "bon" matériau en regard d'une application visée ne fait donc pas tout, il aussi impératif de le fabriquer de la manière la plus pure possible et avec le minimum de défauts cristallins et d'impuretés, sous peine d'en détériorer les propriétés. Ces problèmes d'optimisation de la qualité cristalline des couches homoépitaxiées seront particulièrement abordés aux chapitres IV à V.

I.3 Le diamant : Un semi-conducteur à grand gap pour des applications «Haute-Puissance et Haute-Fréquence»

La très grosse majorité des composants électroniques actuels est fabriquée à base de Silicium. La plupart d'entre eux ne sont donc pas adaptés pour des fonctionnements à de hautes températures et/ou à de hautes puissances. La nécessité de fabriquer des dispositifs fonctionnant à des températures pouvant atteindre 600°C et à des hautes puissances est cependant réelle. On pourra mentionner des applications telles que les microprocesseurs embarqués dans le domaine de l'aviation ou de l'automobile, ainsi que les systèmes électroniques de traction ferroviaire dont le fonctionnement entraîne généralement un échauffement interne particulièrement élevée.

Diverses voies sont explorées pour rendre possible le fonctionnement de composants de Haute-Température (HT) et à Haute-Puissance (HP), comme le développement de nouvelles technologies pour optimiser les performances des semi-conducteurs classiques (Si ou GaAs ..), mais au fur et à mesure que les besoins évoluent vers des conditions de fonctionnement les plus extrêmes, les solutions technologiques butent de plus en plus sur la barrière des propriétés intrinsèques des matériaux. L'utilisation de matériaux plus performants, tels que les semi-conducteurs à grand gap ou « SC2G » est donc actuellement envisagée pour des applications dans le domaine de la Haute-Puissance et de la Haute-Fréquence (HF).

Les propriétés intrinsèques des SC2G qui en font des matériaux bien adaptés pour l'électronique HP, HF, HT.

- ***Une grande largeur de bande interdite***

Dans un semi-conducteur quelconque, l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction nécessite une énergie égale à sa largeur de bande interdite. Parmi les SC2G, le diamant présente une bande interdite de 5.47 eV à RT (environ 5 fois supérieure à celle du Si) et le plus grand champ de claquage. Leur grande largeur de bande interdite permet l'utilisation de SC2G pour des applications fonctionnant à HT. En effet, du fait de l'apport énergétique fourni aux porteurs par l'augmentation de température, des transitions bande à bande deviennent de plus en plus probables. Cette conduction qui a lieu dès 150°C pour le silicium intrinsèque doit être évitée pour le fonctionnement des composants.

Pour les SC2G, puisque la largeur de la bande interdite est plus importante, les électrons de la bande de valence ont besoin de plus d'énergie thermique pour être excités dans la bande de conduction.

- ***Un grand champ de claquage***

Le champ de claquage d'un composant étant directement relié à la valeur du gap du matériau utilisé pour le fabriquer, il est clair que les SC2G sont des matériaux particulièrement bien adaptés pour des applications HP.

- ***Une grande vitesse de saturation des porteurs et une faible permittivité relative***

La capacité de commutation à haute fréquence d'un dispositif à semi-conducteur est directement liée à ces deux caractéristiques intrinsèques. La vitesse de saturation (V_{sat}) du diamant étant approximativement deux fois plus importante que celle du silicium, et sa permittivité relative deux fois plus petite, ceci conduit à privilégier le diamant pour des applications HF au détriment d'un semi-conducteur plus conventionnel.

- ***Une grande conductivité thermique***

Alors que leur grande largeur de bande interdite permet dans les SC2G un meilleur contrôle de la concentration de porteurs à HT, certains d'entre eux, notamment le SiC et le diamant, présentent un avantage supplémentaire : une grande conductivité thermique. La chaleur produite par le fonctionnement des composants est ainsi beaucoup plus efficacement évacuée.

En conclusion, les semi-conducteurs à grands gaps sont des matériaux de choix pour la réalisation de composants HT, HP, HF.

Ces SC2G intéressent particulièrement le domaine de HP parce qu'ils possèdent une bonne conductivité thermique permettant la dissipation de la chaleur en régime passant, et une tension de claquage élevée qui assure une bonne tenue en tension inverse en régime bloqué. D'une manière générale, les densités de porteurs intrinsèques restent faibles même jusqu' à quelques centaines de degrés Celsius, et leur forte énergie de cohésion leur permet sans dommage de supporter des températures élevées. Enfin, leur grande vitesse de saturation rend possible leurs utilisations dans des dispositifs haute fréquence fonctionnant même à HT. Toutes ces raisons font que les SC2G, et plus particulièrement le diamant, sont des matériaux à privilégier lorsque des applications de type électronique HP/HT/HF sont envisagées.

Le domaine des hautes fréquences, de la haute puissance et/ou de la haute température est donc très utilisateur de SC2G car ces derniers autorisent une double réduction de la taille et du poids. Leur faculté de fonctionner sous de fortes densités de puissance permet une réduction d'autant de la taille des dispositifs de refroidissement. Ces deux paramètres que sont la taille et le poids sont des critères primordiaux dans la fabrication de divers systèmes embarqués dans tous types de véhicules mais surtout dans le domaine de l'aérospatiale. A titre d'exemple, les systèmes de communication actuels mis en œuvre notamment, dans les drones et les réseaux de satellites, sont extrêmement demandeurs d'émetteurs de forte puissance pouvant fonctionner à des températures de l'ordre de 500°C.

Les composants actuels à base de SiC commencent à apporter une réponse aux besoins actuels en termes de composants de puissance. Cependant, le carbure de silicium nécessite des moyens lourds et exige des températures qui dépassent 2000°C pour la croissance des monocristaux à partir desquels les composants peuvent être fabriqués. Cette technologie n'est maîtrisée que par quelques producteurs dans le monde (Cree aux USA ; SiCrystal en Allemagne) et il est apparu que le diamant pouvait offrir une alternative intéressante, au moins pour les composants unipolaires, dans la mesure où il peut être préparé dès l'origine sous forme de monocristaux de quelques centaines de micromètres d'épaisseur par un procédé de type CVD à plasma micro-ondes très énergétique et à des températures inférieures à 950°C, et où d'autre part il est susceptible de posséder des propriétés électroniques supérieures à celles du SiC. Au niveau international, seuls quelques laboratoires dans le monde ont déjà produit des diodes en diamant dont la tension de claquage dépasse le kV comme l'Université de Cambridge au Royaume Uni, l'AIST au Japon et le NRL aux USA **[Butler03, Umezawa09]**. Il faut enfin noter par ailleurs que grâce à sa conductivité thermique exceptionnelle, le diamant fait déjà l'objet de projets visant à l'incorporer sous sa forme polycristalline ou nanocristalline à des technologies silicium à titre de diffuseur thermique et d'isolant électrique. Le diamant, en tant que SC2G, et du fait d'une relative facilité dans la mise ne œuvre de ses procédés d'élaboration, est donc un matériau de prédilection pour diverses applications HP/HT/HF. De plus, l'avantage que confère ces propriétés intrinsèques vis-à-vis d'autres SC2G, justifient en elles-mêmes son emploi dans des dispositifs électroniques. A ce titre on pourra citer: sa grande résistivité qui permet, sous certaines conditions de traitement de surface, de minimiser les courants de fuite, son excellente conductivité thermique qui est un paramètre crucial pour le développement de composants

HP, la grande mobilité des porteurs **[Volpe09, Mortet08]** , sa faible constante diélectrique et sa grande bande interdite. Tous ces avantages en font un matériau parfaitement utilisable pour des dispositifs HF, HT, comme par exemple les FETS, diodes Schottky, interrupteurs haute tension et fort courant **[Aleksov02, Aleksov03, Aleksov03b, Aleksov04, Kohn07, Gicquel01, Denisenko05, Teraji04, Badzian07, Chakler99, Gurbuz05, Kasu07]**.

		Si	GaAs	SiC (6H)	SiC(4H)	GaN	Diamond
300K							
Bandgap (eV)		1.12	1.42	2.86	3.36	3.39	5.47
Thermal conductivity (W/cmK)		1.5	0.46	3.6	3.6	2	21.9
Carrier mobility (cm^2/Vs)	Electron (Hall)	1450	8500	370	981	1245	660
	Electron (TOF)						4500
	Hole (Hall)	370	400	100	120	24	1650
	Hole (TOF)						3800
Dieliectric contant		11.9	13.1	9.7	9.7	10.4	5.7
Saturation velocity (cm/s)	Electron (calc)	1×10^7	2×10^7	2×10^7	2.2×10^7	2.5×10^7	1.5×10^7
	Electron		1.9×10^7	2×10^7		2.5×10^7	2.5×10^7
	Hole	1×10^7					1.1×10^7
Breakdown field (MV/cm)		0.3	0.4	3	2.7	2.7	10 à 20
Activation Energy (meV)	n-Type	45 (P), 54(As)	5.8 (Si), 5.9 (Se)	97h, 141c (N)	42h, 84c (N)	64, 30 (Nvac)	570(P)
	p-Type	45 (B), 67 (Al)	31 (Zn), 35 (Cd)	270(Al), 390(B)	183(Al), 285(B)	250 (Mg)	370 (B)
500K							
Bandgap (eV)		1.05	1.33	2.79			5.42
Thermal conductivity (W/cmK)		0.8		1.7		1	11.2
Carrier mobility (cm^2/Vs)	Electron (Hall)	400	2500	70	200	350	270
	Hole (Hall)	150					500
600K							
Bandgap (eV)		0.86	1.26	2.74			5.38
Thermal conductivity (W/cmK)		0.55		1.15			9.6
Carrier mobility (cm^2/Vs)	Electron (Hall)	200		20	90		130
	Hole (Hall)	100					250

Tableau 2: Propriétés intrinsèques de divers semiconducteurs dont le diamant [Teraji08]

Liste des références

[Achard04] J. Achard, F.Silva, H. Schneider, R.S. Sussmann, A. Tallaire, A. Gicquel, M.C. Castex, *Diam. Rel. Mat* , **13**, 876–880, (2004).

[Agnes09] C.Agnes, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, (2009).

[Aleksov02] A. Aleksov , A. Denisenko, U. Spitzberg, T. Jenkins, W. Ebert, E. Kohn, *Diam. Rel. Mat, **11**, 382-386, (2002).*

[Aleksov03] A. Aleksov, M. Kubovic , N. Kaeb, U. Spitzberg, A. Bergmaier, G. Dollinger, Th. Bauer, M. Schreck, B. Stritzker, E. Kohn, *Diam. Rel. Mat, **12**, 391-398, (2003).*

[Aleksov03bis] A Aleksov, A Denisenko, M Kunze, A Vescan, A Bergmaier, G Dollingerà, W Ebert, E Kohn, Semicond. Sci. Technol. **18,** S59–S66, (2003).

[Aleksov04] A. Aleksov , M. Kubovic , M. Kasu , P. Schmid, D. Grobe, S. Ertl, M. Schreck, B. Stritzker, E. Kohn, *Diam. Rel. Mat, **13**,* 233–240, (2004).

[Badzian07] A.Badzian, *www.semi1source.com , posted January 23,(2007).*

[Bergonzo01] P. Bergonzo, A. Brambilla, D. Tropmson, C. Mer, B. Guizard, F. Foulon, .VAmosov, Diamond Relat. Mater., **10,** 631, (2001).

[Butler03] J E Butler, M W Geis, K E Krohn, J Lawless Jr, S Deneault, TM Lyszczarz, D Flechtner and R Wright, *Semicond. Sci. Technol.* **18**, S67-71, (2003).

[Chalker99] P.R.Chalker, Thin Solid Films, **3**, 616-622, (1999).

[Davies77] G. Davies, *Chem. Phys. Carbon* **13,** 1, (1977).

[Denisenko05] A. Denisenko , T. E. Kohn, *Diam. Rel. Mat,* **14**, 491–498, (2005).

[Gurbuz05] Y.Gurbuz , O.Esame, et al , Sol. Stat. Elec. **49**,1055–1070, (2005).

[Drory95] N.D. Drory, in: A. Feldman, Y. Tzeng, W.A. Yarbrough, M.Yoshikawa, M. Murakawa (Eds.), Applications of Diamond Films and Related Materials: Third international Conference, Gaithersburg, pp. 313–320, see also pp. 1505–1515, (1995).

[Faili99] F.N. Faili, J.A. Herb, D. Moily, J.L. Broga, in: Yoshikawa,Koga, Tzeng, Miyoshi (Eds.), Proceedings of ADC/FCT'99 5th International Conference on the Applications of Diamond Films and Related Materials/1st International Conference on Frontier of Carbon Technology, pp. 188–191, (1999).

[Field92] J. E. Field (Ed.), "The properties of Natural and synthetic Diamond",Academic Press, London (1992).

[Gicquel93] A. Gicquel, E. Anger, M.F. Ravet, D. Fabre, G. Scatena, Z.Z. Wang, Diamond Relat. Mater. **2**, 417–424, (1993).

[Gicquel01] A.Gicquel, K.Hassouni, F.Silva, J.Achard, *Curr. Appl. Phys.* , **1**, 479–496, (2001).

[Gielisee96] P.J. Gielisse, in: P.J. Gielisse, V.I. Ivanov-Omskii, G. Popovici, M.Prelas (Eds.), Third International Symposium on Diamond Films, St. Petersburg, pp. 281–296, (1996).

[Heimann97] R. B. Heimann, S. E. Evsyukov, Y. Koga, « Carbon allotropes : a suggested scheme based on valence orbital hybridation », Carbon, Letters to the Editor, 1654, (1997).

[Holoway91] H. Holloway, H.C. Hass, M.A. Tamor, T.R. Anthony, W.F. Banholzer, Phys. Rev. **B 44**, 7123–7126 (1991).

[Kasu07] M. Kasu , K. Ueda, Y. Yamauchi, A. Tallaire, T. Makimoto, *Diam. Rel. Mat,* **16**, 1010–1015, (2007).

[Koidl92] P. Koidl, C.P. Klages, Diamond Relat. Mater. **1**, 1065–1074, (1992).

[Kohn07] T. E. Kohn, A. Denisenko, Thin Solid Films, **515**, 4333-4339, (2007).

[Levy-Clement03] C. Levy-Clement, N. Ndao, A. Katty, M. Bernard, A. Deneuville,C. Comninellis, A. Fujishima, *Diam. Rel. Mat.* **12** 606, (2003).

[Mortet08] V. Mortet, M. Daenen, et al, *Diam. Rel. Mat.* **17**, 1330-1334, (2008).

[Nebel06] C. E. Nebel, H. Kato, B. Rezek, D. Shin, D. Takeuchi, H. Watanabe, T. Yamamoto, *Diam. Rel. Mat.* **15** 264, (2006).

[Rashid06] S.J. Rashid, A. Tajani, L. Coulbeck, M. Brezeanu, A. Garraway, T. Butler, N.L. Rupesinghe, D.J. Twitchen, G.A.J. Amaratunga, F. Udrea, P. Taylor, M. Dixon and J. Isberg Diam. Rel. Mat, **15**, 317-323 (2006).

[Reggiani81] L.Reggiani, S.Bosi, C.Canali, F.Nava, Phys. Rev. B. 23, 3052 (1981).

[Scharff98] P. Scharff, « New carbon materials for research and technology », Carbon **36** (5-6) 481, (1998).

[Sussmann94] R.S. Sussmann, G.A. Scarsbrook, C.J.H. Wort, R.M. Wood, Diamond Relat. Mater. **3**, 1173–1177, (1994).

[Teraji04] T.Teraji, S.Yoshizaki, H.Wada, M.Hamada, T.Ito, *Diam. Rel. Mat.* , **13** 858–862, (2004).

[Teraji08] Physics and Applications of CVD Diamond, *Wiley-VCH*, 2008, ISBN: 978-3-527-40801-6.

[Umezawa09] R.Kumaresan, H.Umezawa, N.Tatsumi; K.Ikeda; S.Shikata; Diam. Rel. Mat. **18**, 299, (2009).

[Volpe09] PN.Volpe, J.Pernot, P.Muret, F.Omnes, *Appl. Phys. Let*, **94**, 092102, (2009).

[Werner97] M. Werner, R. Locher, W. Kohly, D.S. Holmes, S. Klose, H.J. Fecht, Diam. Relat. Mater. **6** 308. (1997)

Liste des figures et tableaux

Figure 1: Principales formes allotropiques du Carbone 22

Figure 2: (a) Maille élémentaire du diamant, (b) Structure cristallographique du diamant 22

Tableau 1: Principales propriétés physico-chimiques du diamant 24

Tableau 2: Propriétés intrinsèques de divers semiconducteurs dont le diamant [Teraji08] 29

CHAPITRE II

Synthèse du diamant et propriétés des substrats utilisés

II.1 Historique des activités de synthèse du diamant HPHT et classification des substrats

Les principales techniques employées actuellement pour la fabrication du diamant sont les voies de synthèse par Haute Pression et Haute Température (HPHT), et la croissance CVD assistée par plasma micro-onde (MPCVD) ou filament chaud (HFCVD). Dans le cadre de ce manuscrit, il ne sera détaillé que les techniques de croissance de type HPHT et MPCVD. Cette dernière voie de synthèse ayant été employée pour fabriquer nos couches de diamant monocristallines, elle sera détaillée plus précisément dans les chapitres ultérieurs. La très grande majorité des substrats que nous avons employés pour réaliser les croissances sont de type HPHT. Leur formation repose sur la conversion du graphite en diamant dans des conditions similaires à celles existant lors de la production du diamant naturel. Ces conditions de synthèse (Pression et Température) ont été principalement établies, en 1955, date à laquelle le premier diagramme de phase du carbone a été établi par Bundy et al **[Bundy55]**. Divers compléments à ce diagramme ont été apportés ultérieurement qui ont permis de situer clairement les conditions de synthèse de cristaux de diamant **[Bundy73] [Bundy96].**

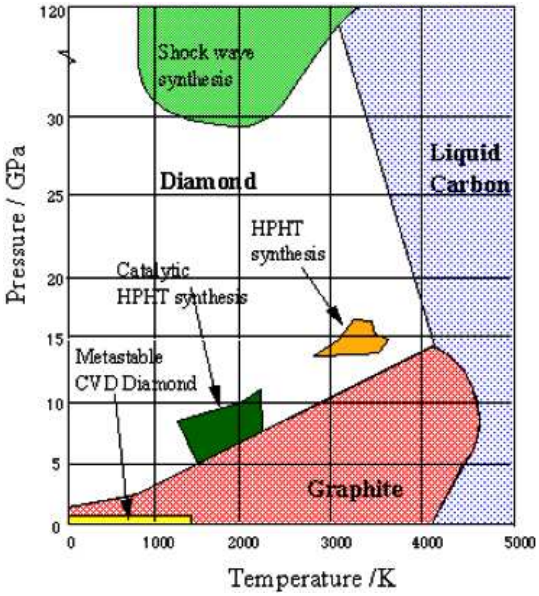


Figure 3: Diagramme (P,T) du Carbone [May96]

D'une manière assez générale, on peut distinguer 6 grandes zones dans le diagramme de phase présenté dans la Figure 3:

La première zone dite « Graphite » correspond à la gamme de pression et température où l'on observe une formation directe du carbone sous forme graphitique. La seconde zone ou *« Shock wave synthesis zone »* correspond à une gamme de température et de pression, où le graphite de type hexagonal est converti en diamant de type cubique. Dans la région *« Liquid Carbon »*, les valeurs de pression et température permettent d'obtenir du carbone en phase liquide. La troisième zone ou *« CVD diamond zone »* correspond aux conditions de pression

et température permettant la synthèse de diamant par dépôt chimique en phase vapeur. Divers renseignements complémentaires seront fournis dans la suite de ce manuscrit concernant cette dernière. La zone *« HPHT synthesis »* défini quant à elle le seuil de température et pression de synthèse « solide-solide » du graphite en diamant. Cette transition s'effectue sous une pression d'une dizaine de GPa à une température de 3200K obtenue par chauffage ou par excitation laser, et permet d'obtenir du diamant de type cubique **[Wentorf80]**. La zone *« catalytic HPHT synthesis»* définit une gamme de pression et température où la fabrication de diamant est initiée à partir du graphite « solide ». Cette transition n'est pas à proprement parler de type « solide-solide », car pour fabriquer du diamant il est nécessaire d'utiliser un « solvant » de type métallique (Fe, Ni, Co) dans lequel du graphite est immergé. Ce mélange est soumis à de hautes températures et, par croissance à partir d'un germe monocristallin, un cristal de diamant est formé **[Bundy89].** Cette technique de synthèse est actuellement employée par diverses sociétés pour fournir, à partir de graphite, diverses souches de diamant commercial monocristallin.

II.1.1 Classification des substrats HPHT

La technique de synthèse HPHT reste très particulière car elle entraine des contaminations du diamant par des impuretés diverses. En effet, l'emploi de solvants métalliques laisse toujours subsister des résidus à l'intérieur des cristaux, et, de plus, des contaminations non-intentionnelles peuvent se produire comme celle par un donneur profond tel que l'azote. La différence entre les taux de contamination à l'azote des substrats permet de réaliser une classification de ces derniers. En pratique, les diamants sont classés en 2 grandes catégories *« I »* et *« II »*, ces dernières étant elles même sous-divisées en deux classes : type *« a »* et type *« b »*. Les diamants de type I représentent environ 90% des diamants commerciaux actuels. Ils se distinguent par une très forte contamination à l'azote pouvant aller jusqu'à des taux de un pour mille. Les atomes d'azote pouvant s'agréger en diverses structures très caractéristiques **[Davies77]** et être présents au niveau de certains défauts étendus **[Berger82]** facilement caractérisables par topographie X et cathodoluminescence. D'une manière plus générale, on appelle diamant de type I, un diamant dont la concentration en azote est telle qu'elle crée une bande d'absorption optique pour des longueurs d'onde inférieures à 500 nm d'où la teinte jaunâtre des substrats que l'on observe pour de fortes concentrations à l'azote.

A contrario, on parlera de diamant de type II, lorsque que leur taux de contamination, est inférieur à quelques ppm. Comme mentionné précédemment, chacun des types de diamant se différencie en 2 sous groupes : *« a »* et *« b »*. Dans le cadre des diamants de type I, la classe *« Ia »* se distingue par le fait que l'azote est présent sous forme d'atomes ou de paires d'azote substitutionnels **[Davies76]**, de trois atomes d'azote reliés à un atome de carbone commun **[Loubster78]** ou à une lacune commune **[Sheherbakova72, Davies78]**, et enfin sous forme de quatre atomes d'azote en position tétraédrique autour d'une lacune **[Loubster78, Loubster81]**. Concernant les diamants appartenant à la classe *« Ib »*, l'azote est paramagnétique et sous forme dispersée en site substitutionnel **[Evans76, Davies77]**. On distingue de même les diamants de type *II* en deux sous-catégories : *« a » et « b »*. Ces deux types de diamant sont transparents jusque dans l'ultraviolet (environ 220 nm) seuil en dessous duquel les transitions bande de valence – bande de conduction commencent à absorber les radiations lumineuses. On distingue généralement le type *« a »* du type *« b »* par le fait que les diamants *IIb*, sont généralement de couleur bleue, et semi-conducteurs du fait de faibles contaminations au Bore. Dans le cadre de nos études, nous avons employé des substrats de Type Ib (100) (3×3×0,3) fabriqués par la société japonaise SUMITOMO ELECTRIC, ainsi que des substrats CVD (3×3×0,5) (100) « optical grade » fournis par la société ELEMENT SIX.

II.1.2 Spécificité des substrats Ib (100) HPHT

II.1.2.1 Les secteurs de croissance

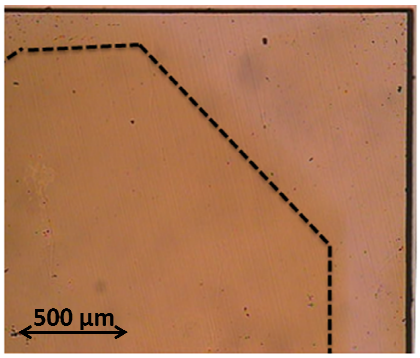


Figure 4: Image optique d'un secteur de croissance d'un substrat de diamant Ib (100) HPHT

Le Figure 4 représente une photographie réalisée par microscopie optique d'un coin d'un substrat de diamant de type HPHT Ib (100) (3 mm × 3 mm × 0,3 mm) fourni par la société japonaise Sumitomo. Sur ce cliché optique, on remarque clairement la présence d'un secteur de croissance sur le bord de l'échantillon légèrement moins teinté que le secteur de croissance central (100). Cela provient du fait que dans ce type de zone l'incorporation d'azote se fait moins facilement, d'où une teinte jaunâtre plus claire de ce dernier **[Lang91]**.

Dans le cas des substrats de type (100), les secteurs de croissance sont principalement cristallisés dans les directions (101), (0-11) et (311) **[Kowalsky96]**. Pour comprendre la présence de ces secteurs de croissance, il faut admettre que la croissance du cristal dont est extrait le substrat se fait dans les 3 directions de l'espace simultanément, et donc, à partir de surfaces de diverses orientations cristallines. Lors de la croissance, les diverses faces poussent avec des vitesses différentes ce qui permet de favoriser la présence de faces cristallines au détriment d'autres ayant poussé moins rapidement. Une fois la croissance réalisée, et donc le cristal massif obtenu, ce dernier est découpé et des substrats sont extraits de ce dernier. Comme le montre la Figure 5, un substrat obtenu par découpe d'un cristal massif, présente différentes zones dont la croissance s'est effectuée dans des directions cristallines différentes de la zone centrale. Ce sont les secteurs de croissance.

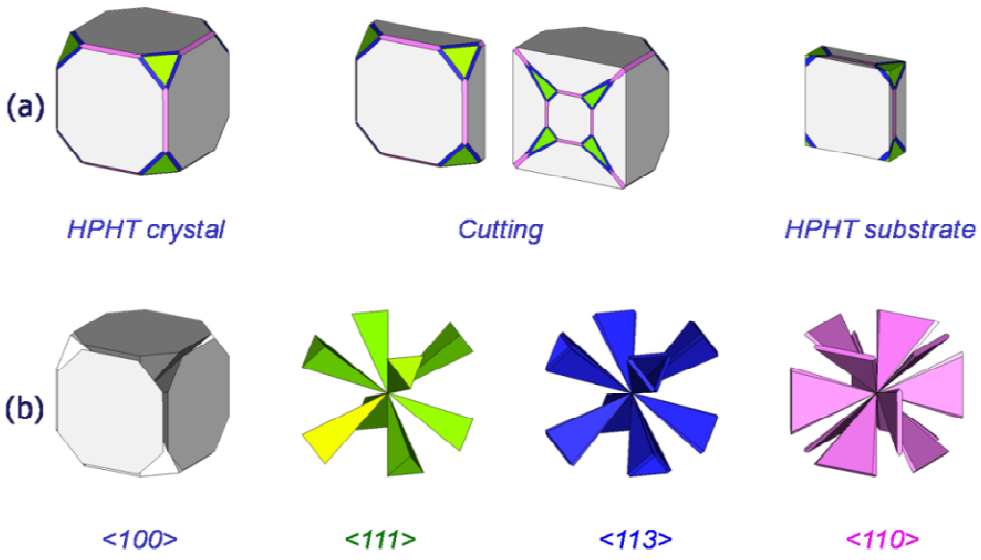


Figure 5: [Achard07]
(a) Exemple de découpe et extraction d'un substrat (100) à partir d'un cristal HPHT.
(b) Mise en évidence des divers secteurs de croissance d'un tel substrat.

La Figure 6 montre une image de birefringence et un cliché de topographie X pris sur le même substrat Ib (100) HPHT (3 mm × 3 mm × 0,5 mm). D'un point de vue général, la technique de biréfringence permet de faire de l'imagerie optique des zones de contraintes présentes à l'intérieur d'un matériau alors que la technique de topographie X permet de détecter les zones d'inhomogénéité présentes à l'intérieur d'un cristal. Les Figure 6-(a) et Figure 6-(b), permettent de mettre clairement en évidence la présence de zones d'inhomogénéité à l'intérieur des substrats HPHT de diamant, principalement localisées à ses divers coins, positions correspondantes à celles des secteurs de croissance. D'autres zones, où sont détectées des variations d'indice optique, sont aussi observables au centre de l'échantillon. Elles sont aussi inhérentes au processus de croissance de type HPHT.

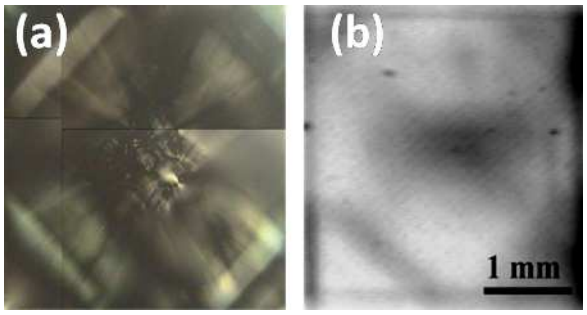


Figure 6: (a) Image optique de birefringence d'un substrat Ib (100) HPHT,
(b) Cliché de topographie X correspondant

II.1.2.2 La désorientation cristalline des surfaces de coupe

Diverses études menées dans les années 2000, ont clairement montré que la désorientation des substrats (100) ou miscut, liée à une erreur d'orientation lors de la découpe, joue un rôle important sur la qualité cristalline des couches de diamant homoépitaxiées **[Watanabe99, Takeushi00, Okushi01, Okushi02].** Il est donc nécessaire pour pouvoir parler d'une certaine reproductibilité dans les résultats de croissance de travailler sur des substrats possédant un angle de miscut constant. A titre indicatif, la désorientation des substrats HPHT (100) varie entre 0° et 5° ce qui peut impliquer une grande variabilité dans les valeurs de miscut dans une série de plusieurs substrats. En conclusion, il est donc nécessaire, dans le cadre d'études visant à définir le caractère reproductible d'un procédé de croissance, d'effectuer une sélection des substrats en lien avec la valeur de leur désorientation. Néanmoins, d'autres types de défauts doivent aussi être pris en compte dans le cadre de cette sélection des substrats, comme les défauts de type surfaciques et sub-surfaciques créés par le polissage de ces derniers.

II.1.2.3 Les défauts de surface induits par les procédés de polissage.

La présence de défauts surfaciques est principalement due à la technique de polissage utilisée lors de la préparation des substrats. En effet, à ce jour plusieurs techniques ont été développées telles que le « mechanical lapping » **[Pang97]**, le polissage mecano-chimique **[Kiyota95]**, le polissage thermo-chimique **[Buckley94]** et le polissage laser ou assisté par faisceau d'ions **[Kania93, Vivesang96]**.

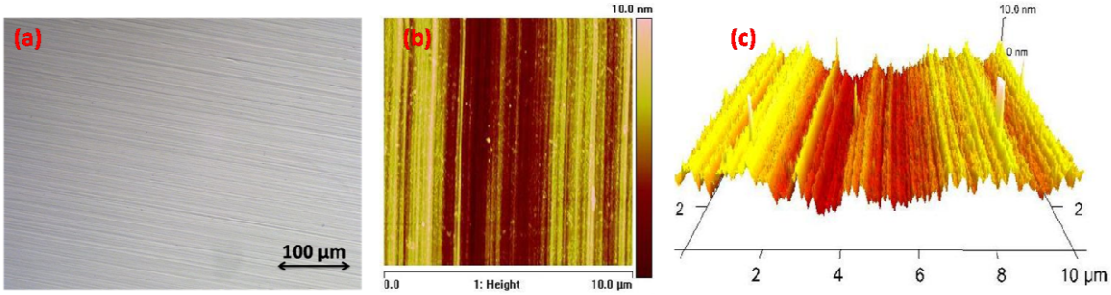


Figure 7: (a) Image optique Nomarski et AFM 10×10 µm2 ((b) et (c)) de la surface d'un substrat Ib (100) HPHT

La technique la plus répandue reste le polissage mecano-chimique, aussi connu sous le nom de « scaife polishing », qui engendre sur les surfaces de diamant un grand nombre de rainures de 10 à 15 nanomètres de profondeur, facilement détectables par analyse Nomarski et AFM, comme le montre la Figure 7.(c). Ces rainures de polissage peuvent être responsables de la présence de divers types de défauts à l'intérieur de couches homoépitaxiées donnant lieu à la présence de déformations plastiques et à un piégeage des porteurs dans des défauts profonds **[Watanabe99, Teraji05, Teraji06, Bogdan06, Wade05, Muret06, Volpe08]**.

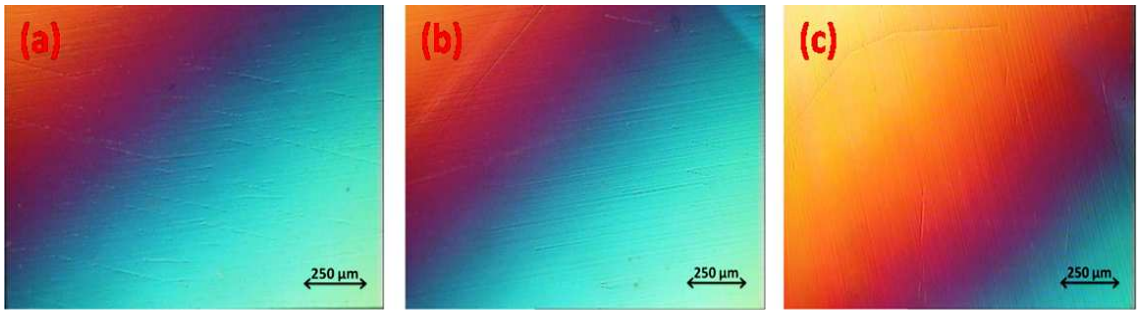


Figure 8: Images optiques Nomarski 1.5×1.5 mm^2 de 3 substrats Ib (100) HPHT issus d'un même lot: (a) Polissage grossier, (b) polissage moyen, (c) polissage fin

La Figure 8 montre trois images optiques en contraste interférentiel de la surface de trois substrats Ib (100) HPHT extraits de plusieurs lots de substrats envoyés par la société SUMITOMO. La différence de teinte sur les images est, en fait, due à l'optique du

microscope employé qui n'est pas complètement adaptée à ce type d'observation. La Figure 8 montre clairement que l'on peut observer une assez grande disparité entre l'état de surface des substrats et même si ces derniers ont subi les mêmes traitements : le polissage du substrat (a) est beaucoup plus grossier que celui réalisé sur le substrat (c). Il est donc clair que, bien que des substrats aient subi des traitements de surfaces équivalents, leur topographie de surface peut changer du tout au tout. Il est donc nécessaire de procéder, là encore, à une sélection de ces derniers en fonction de la finesse avec laquelle le polissage a été réalisé. Comme il sera montré par la suite, l'état de surface, et la qualité cristalline sub-surfacique des substrats est un critère déterminant quant à la réalisation de couches homoépitaxiées de bonne qualité cristalline. Comme nous l'avons déjà mentionné, les techniques de polissage en elles-mêmes, et plus particulièrement le procédé « scaife polishing », n'agissent pas seulement sur la surface des substrats, mais elles induisent aussi la création d'une zone endommagée de faible qualité cristalline en sub-surface des substrats. Il est donc important de procéder, par divers types de traitements, à l'élimination de cette zone endommagée avant d'envisager toute épitaxie sous peine d'observer une propagation des défauts sub-surfaciques du substrat dans la couche homépitaxiée. Comme il sera montré par la suite, les défauts sub-surfaciques induits par le polissage peuvent se répartir sur des épaisseurs pouvant aller jusqu'à plusieurs microns sous la surface du substrat [**Volpe08]**.

II.2 La technique de synthèse du diamant CVD

Les techniques de synthèse CVD du diamant utilisées actuellement sont multiples, mais les techniques de croissance par HFCVD et MPCVD sont actuellement les plus employées, du fait qu'elles permettent l'obtention de très faibles concentrations d'impuretés et de défauts étendus. Le problème majeur de la technique HFCVD est que l'on observe dans les couches de diamant une incorporation de particules de métal provenant du filament. C'est pourquoi la technique de croissance MPCVD reste la seule adaptée à la production de couches homoépitaxiées renfermant des taux d'impureté bien contrôlés, condition indispensable à la réalisation de composants électroniques ayant des caractéristiques reproductibles. Dans le cadre de nos études, nous avons donc adopté cette technique de croissance. Les homo-épitaxies réalisées à l'Institut Néel ont été effectuées dans un réacteur de type NIRIM à parois en quartz, dont la description et le principe de fonctionnement seront détaillés ultérieurement.

II.2.1 Rappels historiques de l'activité de synthèse de diamant monocristallin par MPCVD

Historiquement, les premières croissances de diamant par la technique MPCVD ont été réalisées à la fin des années 1960 en Russie **[Derjaguin68]** et aux Etats Unis **[Angus68]**. Par la suite, plusieurs films intrinsèques et faiblement dopés de bonne qualité ont pu être réalisés **[Poferl73, Vavilov75]** et, notamment, en ajoutant de l'hydrogène atomique à haute concentration dans la phase gazeuse **[Spitsyn81]** permettant une destruction par gravure des phases graphitiques. A partir des années 1970, divers programmes de recherches ont été initiés sur la croissance du diamant par diverses techniques CVD (MPCVD, HFCVD, plasma DC…) au Japon, et plus particulièrement au sein du NIRIM, nouvellement NIMS. Ces programmes ont débouchés sur la fabrication de couches de diamant intrinsèques ou légèrement dopées au bore de bonne qualité cristallines **[Matsumoto82, Kamo83]**. A la fin des années 1980, l'efficacité du dopage bore du diamant à partir de l'adjonction de précurseurs dans la phase gazeuse a été démontrée **[Fujimori86, Okano88, Okano89]**. A partir du début des années 1990, plusieurs équipes américaines et européennes ont commencé à s'intéresser de plus près au diamant dopé du fait de ses grandes potentialités notamment pour l'électronique de puissance et pour les dispositifs à émission de champ **[Geis87, Shiomi89, Fox95, Ingram91**].

II.2.2 Historique du dopage P

La première mise en évidence claire de la possibilité de réaliser le dopage au bore d'une couche de diamant a été effectué par Collins et al **[Collins71]** en 1971. Initialement, l'aluminium était pressenti comme accepteur principal dans le diamant de type P **[Dean65, Crowther67, Chrenko73]**, mais il a été montré, à la suite de caractérisations électriques de cristaux *« IIb »* que le bore est en réalité le seul dopant de type P pouvant être incorporé avec une grande reproductibilité et avec une énergie d'activation est de l'ordre de (368,5 ± 1,5) meV **[Collins71, Gherreart98]**. Les premières études connues sur le diamant dopé au Bore **[Fields79]** remontent aux années 1950, lorsque ces dernières s'effectuaient sur des substrats de type *IIb* naturels et synthétiques. Les principales difficultés rencontrées lors de ces études étaient liées au problème de manque de reproductibilité du dopage au bore dans

plusieurs lots de cristaux. Il a été cependant communément admis que les accepteurs « bore » sont des atomes parfaitement aptes à fournir une conduction de type P à l'intérieur de couches de diamant car leur rayon de covalence (0.088 nm) et celui du carbone (0.077 nm) sont assez voisins facilitant l'incorporation du bore en site substitutionnel. Les diverses techniques de croissance de diamant dopé au bore permettent, actuellement, d'atteindre des gammes de concentration d'accepteurs allant de 10^{14} à 10^{22} at.cm^{-3} **[Wade06, Cifre94, Gherreart98, Bustarret08, Umezawa05]**, rendant possible la fabrication de composants électroniques parmi lesquels on pourra citer des diodes Schottky **[Butler03, Teraji08]** possédant des tensions de claquage supérieures au kiloVolt, les structures « PiP » **[Watanabe07]** capables de supporter des champs de 10^6 V/cm, des structures mesa « P-/P+ » **[Brezeanu08, Umezawa06, Umezawa07]** possédant des tensions de claquage supérieures à 2kVolt, ainsi que des transistors de type FET **[Aleksov02, Kasu07]** faisant état de fréquences de commutations d'une centaine de GHz. Initialement, les premières tentatives de dopage bore à partir de la phase gazeuse ont été réalisées à partir du diborane (B_2H_6) qui, lors de sa décomposition, permet un apport d'atomes de bore au mélange gazeux et donc une possible réincorporation de ces derniers dans la phase solide **[Fujimori86, Mort89]**. Par la suite, d'autres tentatives de dopage « P » de diamant à partir de la phase gazeuse ont été initiées à partir de divers autres précurseurs sous forme gazeuse (Triméthylborate **[Chen94, Locher95]**, Tryméthylbore **[Cifre94, Yamanaka98]**, Tryethylbore **[Haubner99]**), ou solide (poudre de bore **[Borst95]**) mais aussi liquide (oxyde de bore dissous **[Okano88, Show00, Sugino94]**, acide borique **[Freitas94]**). Actuellement, le dopage P à partir de la phase gazeuse se fait uniquement en utilisant des précurseurs gazeux qui sont le diborane et le TMB. Ils permettent d'atteindre une gamme de dopage comprise entre quelques 10^{14} at.cm^{-3} **[Wade06]** jusqu'à des concentrations de 10^{22} at.cm^{-3} [**Bustarret08]**, et ceci aussi bien pour des couches monocristallines que polycristallines **[Umezawa05].** On notera que l'énergie d'ionisation du bore étant de 0,37 eV dans le diamant, l'excitation thermique des électrons de la bande de valence à 300 K n'introduit que 10^{-3} trous par atome de bore tant que la densité d'accepteur $[Na]<1,5 \times 10^{19}$ cm^{-3}. Au-delà de cette limite, on observe la formation d'une bande d'impuretés ($1,5\times10^{19} < [Na] < 3\times10^{20}$ cm^{-3}) dans le gap du semi-conducteur. A l'intérieur de cette bande, la conduction va se faire par sauts entre les accepteurs neutres et ionisés : c'est le phénomène de hopping. Pour $[Na] \geq 3 \times 10^{20}$ cm^{-3}, l'énergie d'activation chute rapidement vers zéro ce qui indique que la transition métal-isolant du diamant est franchie.

Liste des références

[Achard07] J.Achard, F.Silva, A.Taillaire, X.Bonnin, G.Lombardi, K.Hassouani, A.Gicquel, *J.Phys.D: Appl. Phys*, **40**, 6175-6188, (2007).

[Aleksov02] A. Aleksov, A. Denisenko, U. Spitzberg, T. Jenkins, W. Ebert, E. Kohn, *Diam. Rel. Mat*, **11**, 382–386, (2002).

[Angus68] J.C.Angus, H.A.Will, W.S.Stanko, *J.Appl. Phys*, **39**, 2915, (1968).

[Berger82] S.D.Berger, S.J.Pennycook, Nature, **198**, 635, (1982).

[Bogdan06] G. Bogdan, M. Nesládek, J. D'Haen, K. Haenen, M. D'Olieslaeger, *Diam. Rel. Mat*, **15** 508, (2006).

[Borst95] T.H.Borst, S.Strobel, O.Weis, *Appl. Phys. Lett*, 67, 2651, (1995).

[Brezeanu08] M. Brezeanu, T. Butler, G.A.J. Amaratunga, F. Udrea, N. Rupesinghe, S. Rashid, *Diam. Rel. Mat.*, **17**, 736–740, (2008).

[Buckley94] I. M. Buckley-Golder, P. R. Chalker, C. Johnston, S. Romani, M. Werner, in Advances in New Diamond Sci. and Technol., Ed. S. Saito, N. Fujimori, O. Fukunaga, M. Kamo, K. Kobashi and M. Yoshikawa (MYU, Tokyo 1994) pp 669 - 678, Proceedings of the Fourth Internat. Conf. on New Diamond Sci. and Technol., Kobe, Japan, July (1994).

[Bundy55] F. B. Bundy, H. M. Strong, R. H. Wentorf, *Nature* **176,** 51, (1995).

[Bundy73] F. P. Bundy, H. M. Strong, R. H. Wentorf, *Chemistry and Physics of Carbon* **10,** 213, (1973).

[Bundy89] F.P.Bundy Physica A, **156**, 169-178, (1989).

[Bundy96] F. P. Bundy, W. A. Basset, M. S. Weathers, R. J. Hemley, H. K. Mao, A. F. Goncharov, *Carbon* **34,** 141, (1996).

[Bustarret08] T. Wojewoda, P. Achatz, L. Ortéga, F. Omnès, C. Marcenat, E. Bourgeois, X. Blase, F. Jomard, E. Bustarret, *Diam. Rel. Mat*, **17**, 1302-1306, (2008).

[Butler03] J.E.Butler, M.W.Geis, K.E.Krohn, J.Lawless, S.Deneault, T.M.Lyszczarz, D. Flechtner, R.Wright, *Semicond. Sci. Technol.* **18** S67–S71, (2003).

[Chen94] C.F.Chen, S.H.Chen, T.M.Hong, T.C.Wang, *Diam. Rel. Mat*, **3**, 632, (1994).

[Chrenko73] R.M.Chrenko, Phys. Rev. B,**10**, 4560, (1973).

[Cifre94] J. Cifre, J. Puigdollers, M.C. Polo, J. Esteve, Diam. Relat. Mater, **3**, 628 (1994).

[Collins71] A.T.Collins, A.W.S.Williams, Jour. Phys. C: Sol. Stat. Phys, **4**, 1789, (1971).

[Crowther67] P.A.Crowther, P.J.Dean, W.F.Sherman, Phys Rev, **154**, 772, (1967).

[Davies77] G.Davies, Phys. Chem. Carbon, **13**, 1, (1977).

[Dean65] P.J.Dean, L.Lightlowers, D.R.Wight, Physical Review A, **40**, 352, (1965).

[Deneuville03] A.Deneuville, Thin-film diamond I, Semiconductors and semimetals, vol76, **8**, 183-238, (2003).

[Derjaguin68] B.V.Derjaguin, D.V.Fedosev, V.M.Lukyanovitch, B.V.Spitsyn, A.Ryabov, A.V.Lavrentyev *J.Appl. Phys*, **39**, 2915, (1968).

[Evans76] T.Evans, Contemp. Physics, **17**, 45, (1976).

[Freitas94] J.A.Freitas, Diam. Rel. Mat, **3**, 821, (1994).

[Fujimori86] N.Fujimori, T.Imai, A.Doi, *Vaccum*, **36**, 99, (1986).

[Fox95] B.A.Fox, M.L.Hartsell, D.M.Malta, H.A.Wynands, C.T.Kao, L.S.Plano, G.J.Tessmer, R.B.Hernard, J.S.Holmes, A.J.Tessmer, D.L.Dreyfus, *Diam. Rel. Mat*, **4**, 622, (1995).

[Geis87] M.W.Geis, D.D.Rathman, D.J.Ehrlich, R.A.Murphy, W.T.Lindley, *Dev. Lett*, **8**, 321, (1987).

[Gheeraert98] E.Gherreart, J.P.Lagrange, A.Deuneuville, *Diam. Rel. Mat*, **7**, 1390–1393,(1998).

[Haubner99] R.Haubner, S.Bohr, L.Lux, *Diam. Rel. Mat*. **8**, 171, (1999).

[Ingram91] D.C.Ingram, C.Wang, A.Garcia, M.Lake, M.E.Kodesch, Elc. Lett, **27**, 1459,(1991).

[Kania93] D.R. Kania, M.I. Landstrass, L.S. Pan, *Diam. Rel. Mat*, **2**, 1012, (1993).

[Kamo83] M.Kamo, Y.Sato, S.Matsumoto, N.Seketa, *J.Appl. Phys*, **62**, 642, (1983).

[Kasu07] M. Kasu, K.Ueda, Y.Yamauchi, A.Tallaire, T.Makimoto, *Diam. Rel. Mat*, 16, 1010–1015, (2007).

[Kiyota95] H. Kiyota, E. Matsushima, K. Sato, H. Okushi, T. Ando, M. Kamo, Y. Sato, M. Iida, *Appl. Phys. Lett*, **67**, 3596, (1995).

[Kowalsky96] G.Kowalski, M.Moore, G.Gledhill, Z.Maricic, *Diam. Rel. Mat*, **5**, 1254-1263, (1996).

[Lang91] A.R.Lang, M.Moore, A.P.W.Makepeace, C.M.Wierzchowski, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 337-497, (1991).

[Locher95] R.Locher, J.Wagner, F.Fuchs. M.Maier, P.Gonon, P.Koidl, *Diam. Rel. Mat*. **4**, 678, (1994).

[Matsumoto82] S.Matsumuto, Y.Sato, M.Kamo, N.Sekata, *Jpn. Jour. Appl. Phys*. **21**, 183, (1982).

[May96] P. W. May, Site Internet de l'université de Bristol : http://www.bris.ac.uk (1996)

[Mort89] J.Mort, D.Kuhman, M.Machonkin, M.Morgan, F.Jansen, K.Okumura, Y.M.Grice, R.J.Nemanich, Appl. Phys. Lett. 55, 1121, (1989).

[Muret06] P. Muret, M. Wade, Physica Status Solidi **203,** 3142, (2006).

[Okano88] K.Okano, Y.Yacobi, D.Smeltzer, *Solid. Stat. Com***, 60**, 839, (1986).

[Okano89] K.Okano, H.Nakuri, Y.Akiba, T.Kurosu, M.Lida, Y.Hirose, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 1066, (1989) .

[Okushi01] H. Okushi, *Diam. Rel. Mat.* **10**, 281, (2001).

[Okuski02] H. Okushi, H. Watanabe, S. Ri, S. Yamanaka, D. Takeushi, *J. Cryst. Growth.* **237-239**, 1269, (2002).

[Pang97] L.Y.S Pang, S.M.C Simon, C.Johnston, P.R Chalker, R.B Jackman, *Diam. Rel. Mat*, **6**, 333, (1997).

[Poferl73] D.F.Proferl, N.C.Gardner, J.C.Angus, *J.Appl. Phys*, **44**, 1428, (1973).

[Shiomi89] H.Shiomi, Y.Nihsibayashi, N.Fulimori, Jpn. J. Appl. Phys, **28**, 2153, (1989).

[Show00] Y.Show, T.Matsukawa, H.Ito, M.Iwase, T.Izumi, Diam. Rel. Mat, **9**, 337, (2000).

[Spitsyn81] B.V.Spitsyn, L.L.Bouilov, B.V.Derjaguin, *J.Appl. Phys*, **52**, 219, (1981).

[Sugino94] T.Sugino, K.Karasutani, F.Mano, H.Kataoka, J.Shirafuji, K.Kobashi, *Diam. Rel. Mat*, **3**, 618, (1994).

[Takeushi00] D. Takeushi, H. Watanabe, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, Diam. Rel. Mat. **9**, 231, (2000).

[Teraji05] T. Teraji, M. Yamamoto and T.Ito, J. Crystal Growth **285,** 130, (2005).

[Teraji06] T. Teraji, *Phys. Stat. Sol.* (a) **203**, 3324, (2006).

[Teraji08] T.Teraji, S.Koizumi, Y.Koide, T.Ito, *Appl. Surf. Sci*, **254**, 6273–6276, (2008).

[Thonke03] K.Thonke, *Semicond. Sci. Tech*., **18**, S20-S26, (2003).

[Umezawa05] H. Umezawa, T. Takenouchi, Y. Takano, K. Kobayashi, M. Nagao, I. Sakaguchi, A. Ishii, M. Tachiki, T. Hatano, G. Zhong, M. Tachikiri, and H. Kawarada. Condmat/0503303.

[Umezawa06] H.Umezawa, N.Tokuda, M.Ogura, S.G.Ri, S.Shikata, *Diam. Rel. Mat*, **15**, 1949–1953, (2006).

[Umezawa07] H.Umezawa,T.Saito, N.Tokuda, M.Ogura, S.G.Ri, H.Yoshikawa, S.Shikata, *Appl. Phys. Lett*. **90**, 073506, (2007).

[Vavilov75] V.S.Vavilov, Phys. Stat. Sol (a), **31**, 11, (1975).

[Vivesang96] C. Vivesang, L. Ferlazzo-Manin, M.F. Ravet, G. Turban, F. Rousseau, A. Gicquel, *Diam. Rel. Mat*, **5**, 840, (1996).

[Volpe08] PN.Volpe, P.Muret, F.Omnes, *Phys. Stat. Sol*, **205**, 2173-2178, (2008).

[Volpe09] PN.Volpe, P.Muret, F.Omnes, *Diam. Rel. Mat*, **18**, 1205-1210 (2009).

[**Wade05]** M. Wade, P. Muret, *Diam. Rel. Mat*, **15** , 614, (2005).

[Wade06] M.Wade, P.Muret, F.Omnes, A.Deneuville, Diam. Rel. Mat., **15**, 614–617, (2006).

[Watanabe99] H. Watanabe, D.Takeuchi, S.Yamanaka, H.Okushi, K.Kajimura, T.Sekiguchi, *Diam. Rel. Mat*, **8**, 1272, (1999).

[Watanabe07] T. Watanabe, T. Teraji, T. Ito, *Diam. Rel. Mat*, ***16***, *112-117*, (*2007).*

[Wentorf80] R.H.Wentorf, R.C.DeVries, F.P.Bundy, Science, **208**, 873-880, (1980).

[Yamanaka98] S.Yamanaka, H.Watanabe, S.Masai, S.Kawata, K.Hayashi, D.Takeushi, H.Okushi, K.Kajimura, *J. Appl. Phys.* **84**, 6095, (1998).

Liste des figures et des tableaux

Figure 3: Diagramme (P,T) du Carbone 36

Figure 4: Image optique d'un secteur de croissance d'un substrat de diamant Ib (100) HPHT 38

Figure 5: [Achard07] (a) Découpe et extraction d'un substrat (100) à partir d'un cristal HPHT (b) Mise en évidence des divers secteurs de croissance d'un tel substrat 39

Figure 6: (a) Image optique de birefringence d'un substrat Ib (100) HPHT, (b) Cliché de topographie X correspondant 40

Figure 7: (a) Image optique Nomarski et AFM 10×10 µm2 ((b) et (c)) de la surface d'un substrat Ib (100) HPHT 41

Figure 8: Images optiques Nomarski 1.5×1.5 mm^2 de 3 substrats Ib (100) HPHT issus d'un même lot: (a) Polissage grossier, (b) polissage moyen, (c) polissage fin 41

CHAPITRE III

Techniques d’analyse employées : principes et grandeurs caractérisées

III.1 Techniques de caractérisations des substrats et des couches homo-épitaxiées

III.1.1 La cathodoluminescence

Les phénomènes de luminescence apparaissent lorsque qu'un solide semi-conducteur ou isolant reçoit une certaine forme d'énergie qui se transforme en entrainant une réémission de photons et un échauffement suite à la création de paires électrons-trou dans les bandes de conduction et de valence.

Dans ces divers phénomènes de luminescence, on distingue : la photoluminescence lorsque l'excitation est produite par excitation lumineuse, la cathodoluminescence où l'excitation est produite par un faisceau d'électrons, la thermoluminescence … Dans le cas du diamant, la technique de cathodoluminescence est généralement préférée car une excitation par faisceau électronique du matériau peut être facilement réalisée dans un microscope à balayage MEB standard où l'énergie de faisceau peut varier entre 0.2 et 30 kV. Lorsque que le faisceau d'électrons vient frapper la surface de l'échantillon, les électrons primaires, après leur interaction avec le matériau, entrainent la production de diverses particules et rayonnements secondaires:

- Des électrons secondaires qui sont émis par les couches superficielles qui donnent des informations sur la topographie de l'échantillon.
- Des électrons rétro-diffusés, émis suite à l'interaction quasi-élastique des électrons primaires et des atomes de l'échantillon. Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon, et leur analyse fournit donc des informations sur l'homogénéité chimique du matériau analysé.
- Des électrons Auger, qui possèdent une très faible énergie, et sont caractéristiques de l'atome qui les a émis. Ils permettent d'obtenir des indications sur la composition chimique de la surface de l'échantillon ainsi que sur le type de liaison terminale de surface.
- Des rayons X de haute énergie dont l'analyse fournie des indications sur la nature chimique des atomes formant le matériau

- Des émissions lumineuses dans le domaine du visible, IR et UV. L'analyse de des spectres correspondants permet une identification de l'ensemble des composantes intervenant dans le spectre lumineux réémis. c'est le principe général de la technique dite de cathodoluminescence. Diverses informations comme la qualité cristalline ou la quantité d'impuretés d'une couche semi-conductrice, peuvent en être extraites.

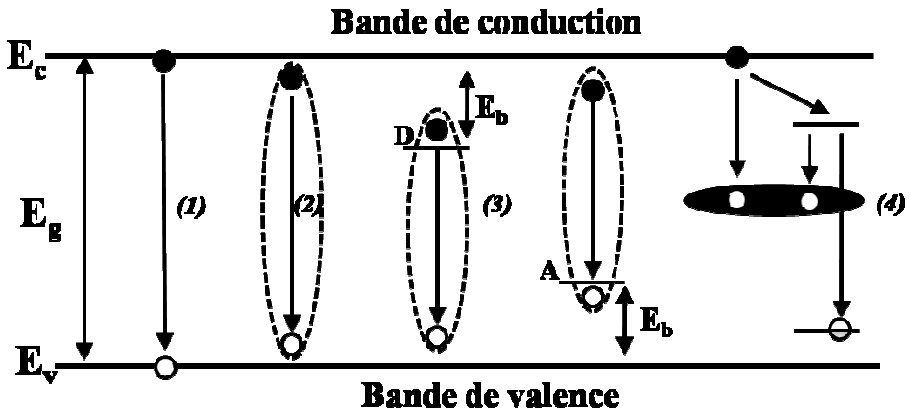


Figure 9: Principales transitions de désexcitation en cathodoluminescence dans le diamant : (1) Recombinaison « bande à bande », (2) Recombinaison d'un exciton libre, (3) Recombinaison d'un exciton lié à un donneur ou à un accepteur, (E_b est l'énergie de liaison de l'exciton au donneur ou à l'accepteur) (4) Recombinaison par l'intermédiaire de défauts dans le gap

III.1.1.1 Emission intrinsèque et extrinsèque

A) L'émission intrinsèque

Les émissions lumineuses intrinsèques peuvent être dues à des recombinaisons directes entre la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) (transition 1 de la Figure 9) ou à des recombinaisons de type excitons-libres (transition 2 de la Figure 9). Un exciton est une quasi-particule de charge nulle, associée à un état lié entre un électron de la BC et un trou de la BV. Un exciton dit « libre » ou « *Free Exciton* » est un exciton mobile dans le réseau cristallin formé d'un électron et d'un trou non recombinés, liés par une énergie d'intéraction coulombienne $E_{L.}$ L'énergie de formation d'un exciton libre est donc inférieure au gap énergétique entre la BV et la BC. Dans le cas des semiconducteurs à gap direct, où dans l'espace réciproque en k=0, le minimum de la BC correspond au maximum de la BV, les transitons radiatives autorisées de types « bande à bande » ou d'excitons libres engendrent l'émission de photons avec les énergies suivantes :

- Pour une recombinaison de type « bande à bande » : $\hbar\omega = E_G$
- Pour une recombinaison d'un exciton libre ou Free exciton : $\hbar\omega = E_G - E_L$

Ces diverses transitions radiatives respectent le principe de conservation du moment ($\Delta k = 0$), et elles ne nécessitent donc pas d'être assistées par un phonon. L'énergie de recombinaison excitonique libérée se s'observe sous la forme d'une raie à zéro phonon ou « ZPL ». Dans le cas des semiconducteurs à gaps indirects, où dans l'espace réciproque le minimum de la BC ne correspond pas au maximum de la BV, la condition de conservation du moment n'est donc plus vérifiée. Dans le diamant, le maximum de la bande de valence est à k = 0 alors que le minimum de la bande de conduction est à k =0.76 dans la direction (100) de la première zone de Brillouin. Pour que l'égalité $\Delta k = 0$ soit vérifiée, les transitions radiatives excitoniques ne sont donc possibles que si elles sont assistées par un phonon d'énergie E_{ph}. (Figure 10, Figure 11)

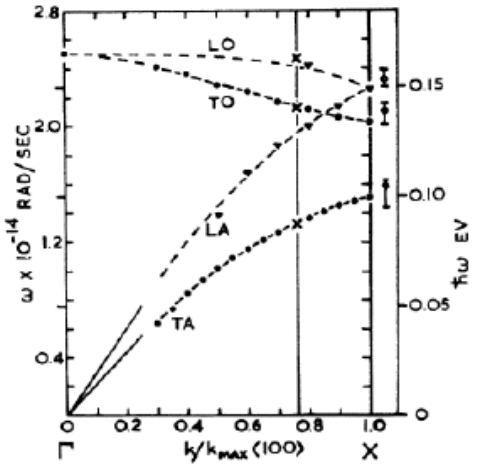


Figure 10: Courbe de dispersion du diamant dans la direction (100) [Warren65]

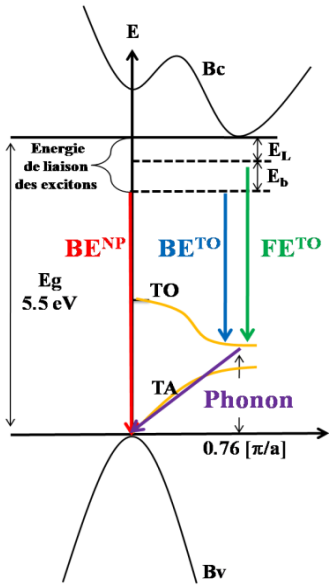


Figure 11: Structure de bande du diamant avec les principales transitions intrinsèques et extrinsèques

L'émission des photons correspondant aux transitions radiatives posséderont donc les énergies suivantes :

- Pour la recombinaison « bande à bande » : $\hbar\omega = E_G - E_{ph}$
- Pour la recombinaison d'un exciton libre : $\hbar\omega = E_G - E_L - E_{ph}$

Les phonons assistant les transitions optiques dans le diamant sont les phonons de type acoustiques et optiques transverses (TA et TO), ainsi que des phonons optiques longitudinaux

(LO) **[Dean65]**. Les transitions correspondant à des recombinaisons excitoniques assistées par un phonon (TO) « FE^{TO} » (Figure 11) sont dominantes tandis que celles assistées par un phonon TA et LO ont des probabilités d'apparitions beaucoup plus faibles, et avec des intensités relatives de 5% et 1% respectivement **[Dean65]**.

Transition excitonique considérée	Dénomination Recombinaison excitonique vers la bande de valence assistée par :	Energie des phonons E_{PH} (meV)	Energie associée (eV) @5K
FE^{TO}	*Un phonon transverse optique*	142	5,268
FE^{TA}	*Un phonon transverse acoustique*	88	5,322
FE^{LO}	*Un phonon longitudinal optique*	164	5,246
FE^{TO+O}	*Un phonon transverse optique et un phonon optique de centre de zone*	(142+168) = 310	5,1
FE^{TO+2O}	*Un phonon transverse optique et deux phonons optiques de centre de zone*	(142+338) = 478	4,93

Tableau 3: Recombinaisons excitoniques intrinsèques dans le diamant avec les énergies de phonons associées (L'énergie de liaison moyenne de l'exciton est de 85 meV)

B) L'émission extrinsèque

Lorsqu'un échantillon semiconducteur contient des défauts ponctuels, ou étendus, ainsi que des impuretés (dopants de type P et N), des niveaux électroniques supplémentaires apparaissent dans la bande interdite et sont caractéristiques du type de défaut mis en jeu. Dans le cas où la transition entre un niveau donneur et un niveau accepteur à lieu, on parle d'une recombinaison donneur-accepteur. Pour des échantillons de diamant dopés P ou N, de nouvelles raies excitoniques vont apparaitre du fait de la présence, en plus des excitons libres, d'excitons liés aux impuretés neutres présentes dans la couche. L'exciton peut alors se former en appariant soit le trou piégé sur un accepteur et un électron libre antérieurement, soit l'électron piégé sur un donneur et un trou libre antérieurement.

L'émission des photons correspondant aux transitions radiatives dans des couches dopées posséderont donc les énergies suivantes :

- Pour une recombinaison « bande à bande » : $\hbar\omega = E_G$
- Pour une recombinaison d'un exciton libre : $\hbar\omega = E_G - E_L - E_{ph}$
- Pour une recombinaison d'un exciton lié : $\hbar\omega = E_G - E_L - E_{ph} - E_b$ avec E_{ph} l'énergie du phonon permettant la transition radiative, E_L l'énergie de liaison de la paire excitonique et E_b l'énergie de liaison de l'exciton à l'impureté considérée.

Transition excitonique considérée	Dénomination Recombinaison excitonique vers la bande de valence assistée par :	Energie des phonons E_{PH} (meV)	Energie associée (eV) @5K
BE^{NP}	*Sans phonon*		5.356
BE^{TO}	*Un phonon transverse optique*	142	5.215
BE^{LO}	*Un phonon longitudinal optique*	164	5.193
BE^{TO+O}	*Un phonon transverse optique et un phonon optique de centre de zone*	(142+168) = 310	5.048
BE^{TO+2O}	*Un phonon transverse optique et deux phonons optiques de centre de zone*	(142+338) = 478	4.89

Tableau 4: Recombinaisons excitoniques extrinsèques dans le diamant dopé au Bore avec les énergies de phonons associées

D'autres transitions indépendantes d'une recombinaison excitonique ou d'une transition entre un niveau énergétique situé dans le gap et la BV ou BC, peuvent aussi avoir lieu. Elles sont généralement dues à la présence de défauts étendus ou ponctuels, tels que les dislocations (Bande A bleue entre 2.8 et 3eV, et Bande A verte entre 2.3 et 2.5 eV) ou les complexes « impuretés-défauts cristallins » parmi lesquels on pourra citer les centres Si-V et N-V (centre H3) dont les énergies de transitions se trouvent à 1.681 eV et 2.547 eV respectivement.

III.1.1.2 Evaluation de la profondeur de pénétration des électrons primaires

L'évaluation de la profondeur sondée par les électrons primaires en fonction de leur énergie, reste un problème récurent dans le cas du diamant. Les Figure 12-(a) et Figure 12-(b) donnent un exemple de simulation de Monte-Carlo de l'énergie déposée dans le diamant monocristallin en fonction de la profondeur pour un faisceau d'électron monochromatique ayant des énergies comprises entre 5 et 40 kV **[Jalabert]**.

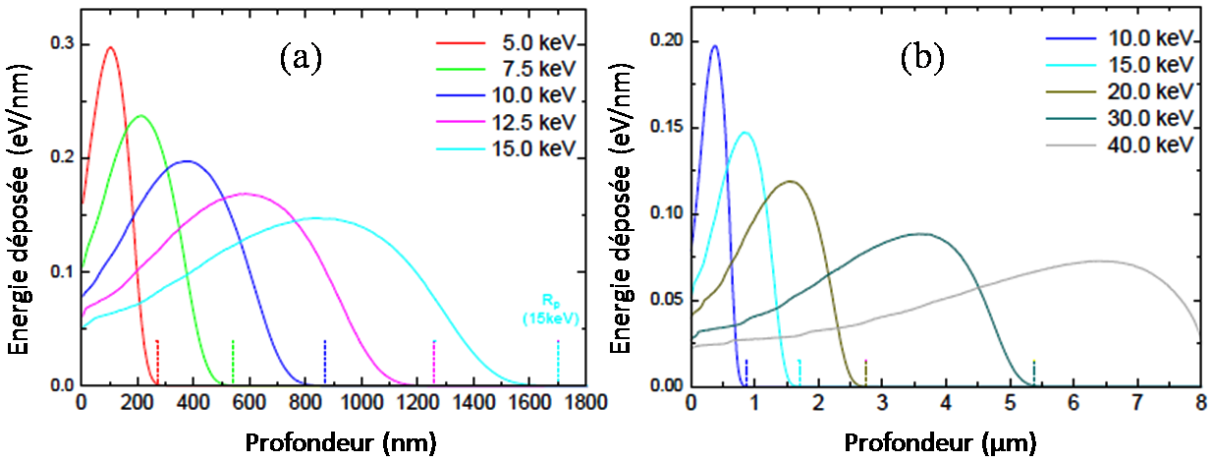


Figure 12: Énergie déposée dans le diamant calculée par simulation de Monte-Carlo [Jalabert], pour des énergies de 5 à 15 keV (a) et de 10 à 40 keV (b).

De ces simulations, il est clair que l'emploi d'une tension d'accélération faible (5kV à 10kV), permettra de sonder la partie superficielle des couches de diamant sur des épaisseurs allant jusqu'à 800 nanomètres. A contrario, l'utilisation d'une tension d'accélération plus importante permettra d'atteindre des profondeurs de pénétration de plusieurs microns et donc d'extraire des informations sur le volume de l'échantillon. On remarquera cependant que ces simulations montrent toute la difficulté de définir clairement la profondeur sondée par les électrons dans une couche de diamant donnée. Les courbes simulées de l'énergie déposée en fonction de la profondeur ne présentent pas de front abrupt: Pour une tension d'accélération déterminée, la position du maximum de l'énergie déposée et la profondeur maximale sondée par les électrons peuvent avoir un écart variant entre 25% et 40%. De ces simulations de Monte-Carlo, on notera donc que la profondeur sondée par le faisceau d'électron reste difficile à déterminer, ce qui rend donc toute étude en profondeur des couches de diamant particulièrement délicate à réaliser.

On notera aussi, qu'il existe actuellement divers modèles permettant de calculer la profondeur de pénétration L des électrons primaires en fonction de leur énergie E, parmi lesquels on pourra citer :

- Le modèle de Davies **[Davies77]** où : $L\ (\mu m) = 0.018 \times E(eV)^{1.67}$
- Le modèle de Kanaya **[Kanaya72]** où : $L\ (\mu m) = 0.02 \times E(eV)^{1.67}$
- Le modèle de Watanabe **[Watanabe93]** où : $L\ (\mu m) = 0.018 \times E(eV)^{1.825}$

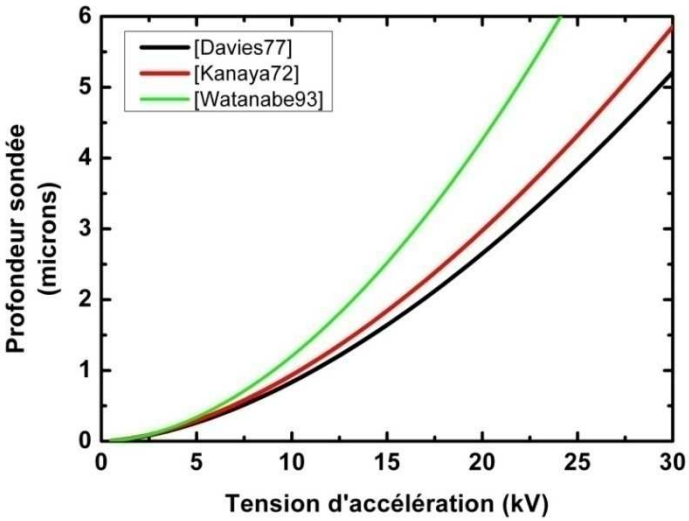


Figure 13: Evolution de la profondeur de pénétration des électrons primaires en fonction de leurs énergies [Kanaya72, Davies77, Watanabe93]

Ces modèles sont valides pour des énergies d'électrons primaires comprises entre 0 et 30 kV. D'autres modèles définissent la profondeur de pénétration pour des énergies supérieures **[Joshi93]**. D'une manière générale, le grand nombre et la disparité de résultats que donnent ces divers modèles ne permettent pas de tirer de conclusion claire quand à la détermination de la profondeur de pénétration des électrons primaires dans les couches de diamant. On notera cependant, que les modèles les plus communément employés sont ceux de Davies **[Davies77]** et Kanaya **[Kanaya72]** qui définissent la profondeur de pénétration des électrons comme la position où ces derniers déposent le maximum d'énergie. Comme il sera aussi montré et détaillé de manière approfondie dans le chapitre IV, dans le cas de couches intrinsèques, l'évaluation de la profondeur sondée par les électrons primaires, pour une tension accélératrice de 10kV, reste particulièrement délicate à réaliser. Ceci est dû au fait que, dans de telles couches, les excitons possèdent des longueurs de diffusions pouvant être supérieures à la dizaine de microns. Cette délocalisation importante des recombinaisons excitoniques hors de la « poire » de désexcitation des électrons primaires rend donc particulièrement difficile l'évaluation de la profondeur sondée par ces derniers, du fait que l'émission lumineuse n'est pas confinée dans la poire de désexcitation mais dans une zone dont la taille est de l'ordre de 10 fois plus grande.

III.1.1.3 Dispositif de cathodoluminescence utilisé

Les mesures de cathodoluminescence ont été effectuées à l'Institut Néel sur un appareillage associant un microscope électronique à balayage de marque FEI modèle Quanta 200 et un cryostat Gatan à flux d'hélium liquide qui permet de refroidir le porte échantillon jusqu'à 5 K. A ce dispositif est associé un miroir parabolique percé, qui laisse passer le faisceau d'électrons primaires, permettant de défléchir les électrons secondaires réémis suite à l'interaction du faisceau d'électron primaires avec l'échantillon. Le faisceau des électrons secondaires est ensuite focalisé, via une lentille, sur la fente d'un monochromateur et un détecteur CCD. La fermeture des fentes du monochromateur permet d'affiner la résolution des spectres acquis. L'ouverture des fentes a été maintenue, dans toutes nos analyses, à sa valeur minimale soit 0.05 µm.

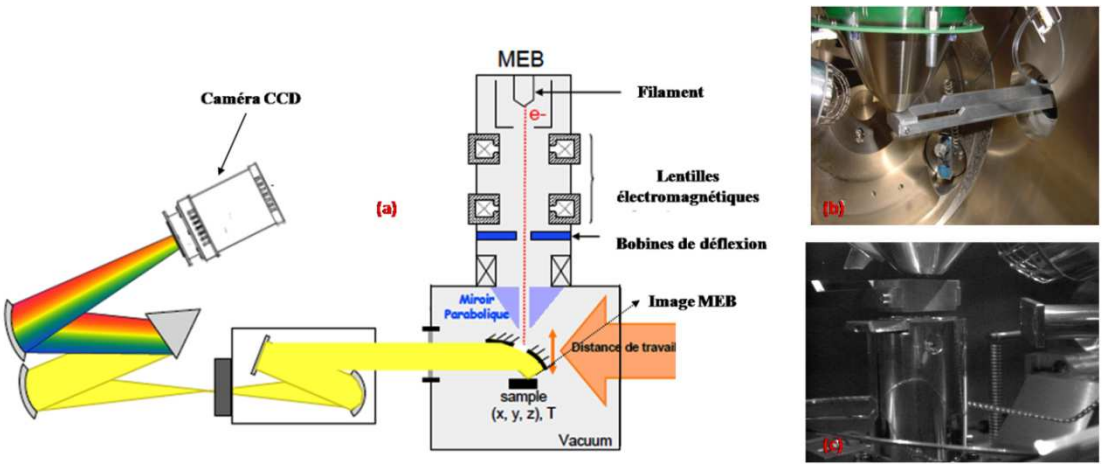


Figure 14 : (a) Schéma de principe d'un dispositif de cathodoluminescence; (b) Photo du canon à électrons et du miroir parabolique, (c) Photo du miroir ainsi que de la platine refroidie

Grâce à ce dispositif, diverses analyses de cathodoluminescence peuvent être réalisées :

- Une analyse « spectrale » où le faisceau d'électron primaire est maintenu fixe, ce qui permet de faire une analyse en profondeur de l'échantillon en modifiant l'énergie des électrons primaires.
- Une analyse « cartographique » où le faisceau d'électrons incident balaye une zone de la surface de l'échantillon. Le balayage du faisceau permet ainsi, pour une longueur d'onde déterminée, de produire une cartographie d'intensité à cette longueur d'onde que l'on supposera refléter la densité des centres émetteurs.

III.1.2 Le SIMS

Le procédé d'analyse de surfaces SIMS ou « Secondary Ion Mass Spectrometry », permet l'analyse chimique en profondeur d'un échantillon en le soumettant à un faisceau d'ions (principalement Oxygène, Argon, ou Césium) de haute énergie sous ultravide. Ces derniers creusent un cratère local au niveau de l'échantillon et une éjection, suivie d'une ionisation des atomes du matériau analysé. Ces derniers sont analysés par un spectroscope de masse permettant une détection en temps réel de la concentration des composants du matériau analysé en fonction du temps. La vitesse d'attaque du matériau, en fonction de la densité d'ions incidents ainsi que du numéro atomique des atomes de l'échantillon étant connue, il est possible de déterminer le profil de concentration d'un élément dans un échantillon. La détermination de la concentration de l'élément analysé par SIMS se fait généralement par le biais d'une calibration du dispositif grâce à des échantillons témoins dont la concentration en cet élément est connue. Pour effectuer les diverses mesures SIMS présentées par la suite, il a été utilisé un appareil de type CAMECA-IMS 4f, dont le seuil de détection pour les éléments tels que le bore ou le phosphore se situe autour de 10^{16} at.cm^{-3}, de 10^{17} at.cm^{-3} pour l'oxygène et l'azote, ou pour les atomes plus légers tels que l'hydrogène autour de 10^{19} at.cm^{-3}. Les analyses SIMS qui ont été effectuées ont eu pour but de suivre l'évolution de l'incorporation du Bore au sein des couches en fonction de leurs épaisseurs. Il a été aussi possible de déterminer de manière précise l'épaisseur de plusieurs séries de couches et de caractériser l'évolution de la concentration de Bore au niveau d'une interface entre une couche faiblement dopée et une fortement dopée. (Echantillons principalement destinés à la création de diodes Schottky du type P-/P+.)

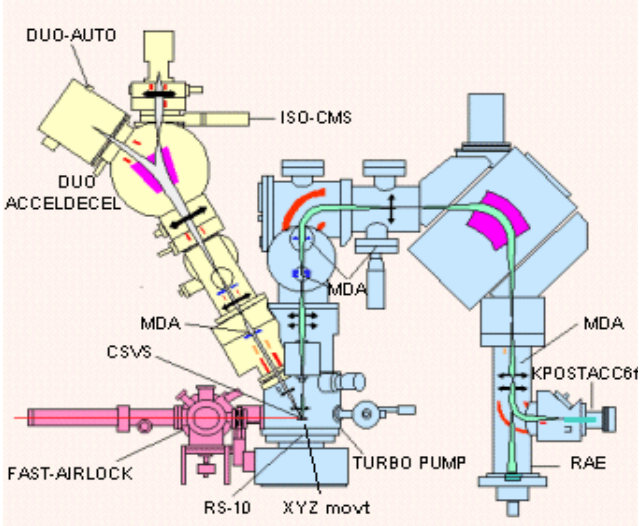


Figure 15: Schéma du SIMS utilisé au GEMAC ayant été utilisé pour nos analyses

NB : Toutes les analyses SIMS présentées dans ce manuscrit ont été réalisées par F.Jomard du Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GeMAC-CNRS) de Meudon.

III.1.3 La microscopie électronique à balayage

La technique de microscopie à balayage MEB est basée, comme souligné dans le paragraphe III.1.1, sur le principe d'une interaction « électron-matière », permettant d'obtenir des images haute résolution de la surface d'un échantillon. Pratiquement, cette technique consiste en un balayage sous vide de la surface conductrice d'un échantillon par un faisceau d'électron hautement focalisé dont l'énergie varie entre 0,5 et 30 kVolt. Ces derniers, lors de leur interaction avec la surface de l'échantillon, vont générer un faisceau d'électrons secondaires de plus faible énergie dont l'intensité est directement corrélée à la topographie de surface de l'échantillon. Une reconstruction de la surface de l'échantillon peut donc être réalisée moyennant un balayage de la surface par le faisceau d'électrons primaires.

Les divers clichés MEB présentés dans ce manuscrit ont été réalisés par deux dispositifs distincts présentés ci-dessous :

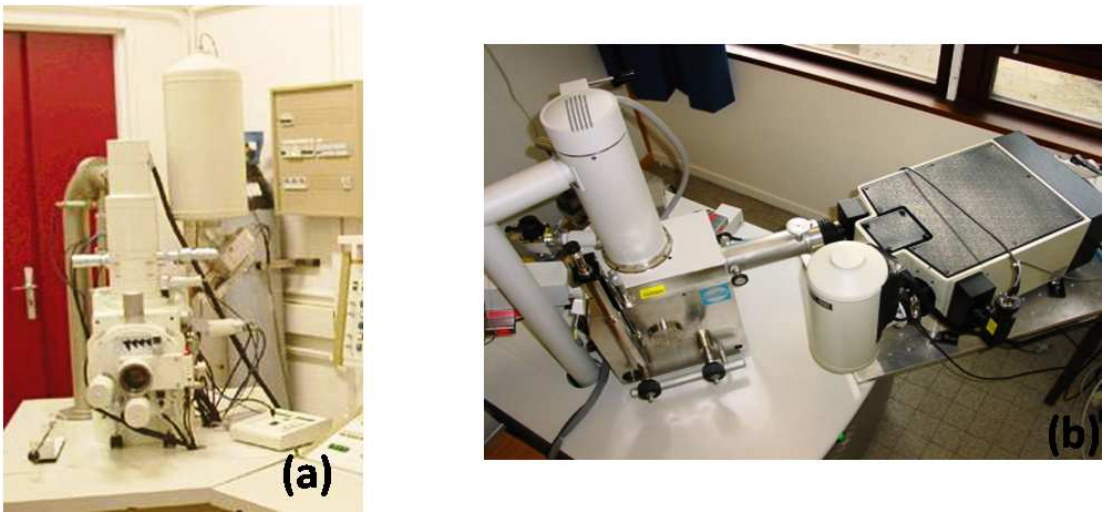


Figure 16: (a) MEB du type "JEOL" 840A à filament de tungstène, (b) MEB associé au dispositif de cathodoluminescence

III.1.4 La microscopie à force atomique ou « AFM »

L'AFM est une technique de microscopie permettant d'obtenir une image de la topographie de surface de divers types d'échantillons. Ce système est basé sur le principe de « répulsion-interaction » qu'exercent des atomes entre eux. Le technique AFM consiste à faire « balayer » la surface de l'échantillon par une pointe dont l'extrémité est de dimension atomique. La distance « pointe-surface » est maintenue suffisamment faible pour que la force entre la pointe et les atomes de l'échantillon, puisse servir de moyen de régulation. La pointe est montée sur un levier dont la mesure de la flexion donne une indication directe de la force d'interaction entre la surface balayée et la pointe ou tout du moins de son gradient.

Il existe principalement deux modes d'utilisation de l'AFM : le mode contact et le mode non-contact dit « mode Tapping ».

- Le mode contact consiste à utiliser les forces répulsives entre la pointe et la surface de l'échantillon. La pointe appuie sur cette dernière et chaque modification de la topographie va entrainer une flexion ou une extension de la pointe. Dans le cas d'échantillons de diamant, ce mode d'analyse est à proscrire du fait que la pointe AFM va être très rapidement abîmée, et donc fournir des images de qualité dégradée, à force de balayer la surface « dure » des échantillons.
- Le mode contact intermittent dit "tapping", est de loin le plus utilisé. Il consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence de résonance propre (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz) avec une certaine amplitude. Quand la pointe interagit avec la surface, l'amplitude de vibration va décroitre du fait de la modification de la fréquence de résonance. La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier qui est maintenue constante en ajustant la position verticale de la pointe grâce à la céramique piézo-électrique dédiée à ce mouvement. La tension électrique de commande de cette céramique donne alors directement une image de la hauteur de l'échantillon. C'est ce mode d'analyse qui à été sélectionné dans toutes nos mesures AFM.

III.1.5 L'effet Hall

III.1.5.1 Principe et grandeurs caractérisées

L'expérience d'effet Hall consiste à soumettre un semi-conducteur d'épaisseur *D* à un champ électrique E (E_x,0,0) et à un champ magnétique transverse B (0,0 B_z). Sous l'effet du champ E, les porteurs se déplacent longitudinalement avec une vitesse de dérive v(v_x,0,0) et transportent une densité de courant J (j_x,0,0). Le fait que le semi-conducteur soit soumis à un champ magnétique, implique que les porteurs subissent une force de Lorentz du type F_L(0,q $_xB_z$,0), entrainant une déviation de ces derniers de leur trajectoire initiale en leur communiquant une vitesse v_y non nulle. La distribution de charge entre les deux faces latérales de l'échantillon engendre une différence de potentiel V_y, aussi appelée tension de Hall V_H, permettant de contrer la force due au champ magnétique.

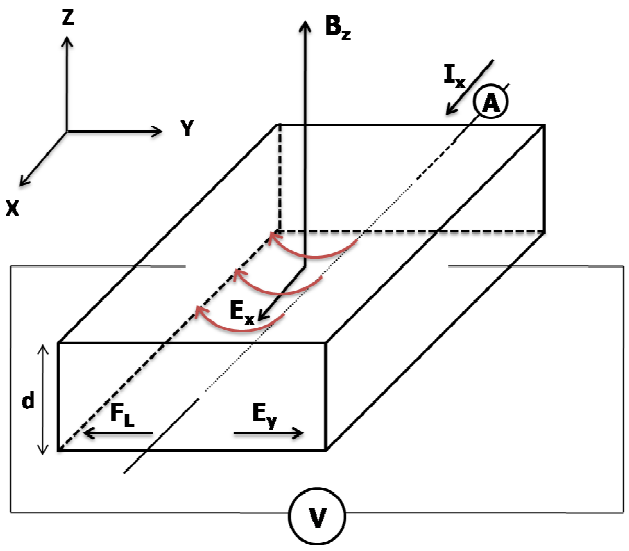


Figure 17: Schéma du principe de l'effet Hall dans un semi-conducteur

Dans le cas d'un semi-conducteur de type P, la densité de courant J dans la direction « x » du barreau s'écrit :

$$j_x = pev_x = p\ e\ \mu_p E_x \qquad (1)$$

Où v_x est la vitesse, selon la direction x, des trous dans le semiconducteur.

La tension de Hall, est donnée par la relation $V_H = V_Y = I\ B\ K_H$ où $K_H = R_H/D$ avec $R_H = 1/(q\ p)$ le coefficient de Hall déterminant le signe des porteurs ainsi que leur densité « p ».

La mesure de la résistivité ou de la conductivité, et de l'effet Hall (détermination de R_H), permettent d'évaluer la mobilité des porteurs au sein de la couche de diamant :

$$\mu_p = R_H \sigma_P \quad (2)$$

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

Une des principales limites des mesures 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, nous avons été amené à utiliser une technique de mesure sur un barreau de Hall (BH). La principale difficulté à laquelle nous nous sommes heurtés lors des étapes du développement du procédé technologique permettant la fabrication de ces derniers est la faible réflectivité UV de nos échantillons. Les étapes technologiques ayant été réalisées par lithographie UV par projection, il est nécessaire d'avoir une surface réfléchissante aux UV de manière à pouvoir obtenir des résolutions optimales. La grosse majorité de nos échantillons possédant des dopages compris entre quelques 10^{15} et quelques 10^{17} atomes par cm^{-3}, ils sont particulièrement peu réfléchissants aux UV car le diamant peu dopé est transparent à la longueur d'onde d'insolation utilisée (λ = 365 nm).

Il a donc fallu développer plusieurs astuces techniques afin de pouvoir réaliser des motifs BH propres et dont la taille des canaux de jonctions entre le barreau central et les contacts métalliques n'excédent pas quelques microns, gage d'une mesure de transport de bonne qualité.

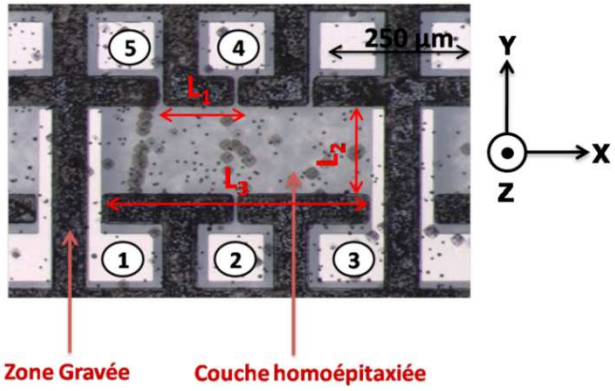


Figure 18: Barreau de Hall en structure MESA sur une couche de diamant (Les contacts 1 et 3 sont les contacts injecteurs de courants et les contacts 2 et 4 servent pour la mesure de tension de Hall. Les contacts 4 et 5 sont quant à eux utilisés pour les mesures de résistivité.

A) Principe de mesure

La distance L_1 entre les contacts 4 et 5 étant connue (Figure 18), tout comme l'épaisseur D de la couche CVD analysée, la mesure de la tension V_{45} entre les contacts 4 et 5 en fonction du courant I_{13} injecté entre les contacts 1 et 3 (Figure 18) permet donc d'obtenir facilement la résistivité ρ de la couche par l'équation suivante :

$$\boldsymbol{\rho = \frac{D \times L_2 \times V_{45}}{L_1 \times I_{13}}} \qquad \textbf{(3)}$$

La détermination du coefficient K_H et donc, implicitement du coefficient R_H se fait par injection de courant positif ou négatif I_{13} entre les contacts 1 et 3 et mesure de la tension de Hall V_{24} entre les contacts 2 et 4, lorsqu'un champ magnétique B positif ou négatif connu est appliqué perpendiculairement à l'échantillon :

$$\boldsymbol{V_{24}(+I_{13}, +B) = R_{offset} \times I_{13} + K_H \times I_{13} \times B}$$

$$\boldsymbol{V_{24}(-I_{13}, +B) = -R_{offset} \times I_{13} - K_H \times I_{13} \times B}$$

$$\boldsymbol{V_{24}(+I_{13}, -B) = R_{offset} \times I_{13} - K_H \times I_{13} \times B}$$

$$\boldsymbol{V_{24}(-I_{13}, -B) = -R_{offset} \times I_{13} + K_H \times I_{13} \times B}$$

De ces diverses équations, il découle donc que :

$$\boldsymbol{\frac{V_{24}(+I_{13},+B)+V_{24}(-I_{13},-B)-V_{24}(-I_{13},+B)-V_{24}(+I_{13},-B)}{4} = K_H \times I_{13} \times B} \qquad \textbf{(4)}$$

A partir de l'équation (4) et connaissant les valeurs de D, I_{13}, B et ρ, la détermination de la mobilité des porteurs ainsi que leur concentration se fait donc facilement à l'aide des équations (2) et (3).

B) Préparation des échantillons

La globalité du procédé technologique permettant la fabrication de BH se déroule en 5 grandes étapes successives au cours desquelles il est nécessaire de faire divers traitements acides de nettoyage afin de conserver un échantillon non contaminé par des particules organiques ou métalliques.

Un premier nettoyage aux acides est tout d'abord réalisé sur l'échantillon après croissance afin d'en débarrasser sa surface de toute contamination parasite. Un dépôt « pleine plaque » d'un masque métallique de Nickel de 150 nm d'épaisseur est réalisé sur la surface de l'échantillon. Ce masque possède 2 fonctions principales :

- fournir une surface réfléchissante aux UV permettant une lithographie de haute résolution
- Servir de masque de gravure ECR pour la fabrication de BH ou d'une autre structure mesa.

Sur la totalité du masque de Ni, un étalement de résine positive de type S1818 fabriqué par la société Shipley est effectué. Une lithographie par projection des motifs BH est ensuite réalisée pendant une durée d'une minute. La résine insolée est ensuite révélée dans un bain composé de « micoposit develloper » et d'eau désionisée pendant plusieurs minutes. (Étapes 1 à 3 sur la Figure 19). Suite à cela, une attaque chimique des parties découvertes de Nickel, autour des barreaux de Hall, par une solution commerciale de $FeCl_3$, est effectuée. Cette étape permet de réaliser, directement sur la surface de diamant, des BH en Nickel isolés les uns des autres, tout en gardant une grande partie du reste de la surface de l'échantillon protégé par du Nickel. L'échantillon est ensuite placé dans notre bâti de gravure ECR, où une attaque par plasma O_2 est réalisée sur toute l'épaisseur de la couche homoépitaxiée. Cette étape permet de créer des motifs BH électriquement isolés les un des autres (étape 4 de la Figure 19). L'échantillon gravé est ensuite trempé dans un bain d'eau régale (HCl : HNO_3, 1 :1) pendant 1 heure à 100°C, de manière à éliminer les restes de Ni et à retrouver une surface vierge de toute contamination métallique. L'échantillon est ensuite rincé dans un bain d'eau désionisée pendant plusieurs minutes. La dernière étape technologique consiste à faire un étalement « pleine plaque » de résine S1818 et de réaliser la lithographie des emplacements accueillant les contacts de mesure sur les BH.

Une évaporation des contacts métalliques suivie d'un lift-off de la résine résiduelle dans un bain d'acétone est réalisée. Une structure empilée de « Ti (30 nm) \ Pt (40 nm) \ Au (50 nm) » a été adoptée pour réaliser les contacts ohmiques des BH et des diodes Schottky dont les caractéristiques électriques seront présentées dans les chapitres suivants. A noter, qu'un recuit des contacts dans un four ultravide à 750 °C pendant une heure a été systématiquement réalisé afin de former le carbure de titane nécessaire à l'obtention d'un bon contact ohmique **[Wade06]**. La surface de l'échantillon est par la suite passivée par un plasma d'oxygène pur dans le bâti ECR de manière à la rendre non conductrice et donc à forcer le passage du courant, lors des mesures électriques, dans la couche homoépitaxiée. L'ensemble de ces étapes technologiques permet donc d'obtenir des BH électriquement isolés sur lesquels sont fabriqués six contacts électriques rendant possibles des mesures de résistivité et tension de Hall.

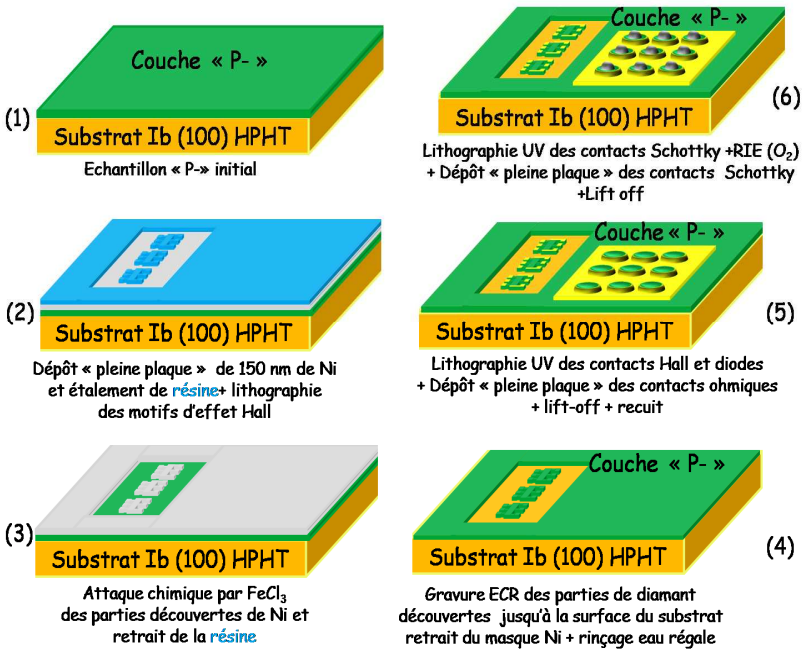


Figure 19: Process technologique développé pour la création simultanée par lithographie UVde barreau de Hall MESA et de diodes Schottky « ring-shape » planaires

III.1.6 Du motif « Van Der Pauw » au « Barreau de Hall » : Vers une amélioration certaine de la qualité des mesures de transport

La structure généralement la plus usitée, du fait de sa facilité de mise en place, est une géométrie de type Van Der Pauw associant quatre contacts métalliques de taille finie disposés à la circonférence de l'échantillon **[VanDerPauw57]**. Cette géométrie de contact a fait ses preuves pour déterminer les propriétés de transport dans diverses couches de diamant de type N et P **[Okushi01, Mortet08, Pernot06]**, cependant, elle peut être aussi à la source de multiples causes d'incertitudes et d'erreurs **[Bierwagen08]**. Comme l'a montré Van Der Pauw **[VanDerPauw57]**, il est possible de déterminer de manière précise la résistivité spécifique ainsi que la densité de porteurs de Hall d'un échantillon, si :

- Les contacts métalliques sont disposés sur la circonférence de l'échantillon
- Les contacts sont de faible taille
- L'échantillon est homogène en épaisseur

Cependant, si l'ensemble de ces conditions n'est pas rempli, (échantillon de diamant possèdant des inhomogénéités de conductivité ou cristallines, contacts métalliques de taille relativement importantes (plusieurs centaines de microns de coté) non disposées sur les bords de l'échantillon) ceci peut être à l'origine de nombreuses incertitudes et erreurs de mesures **[VanDerPauw57]**. En effet, la taille importante des contacts de mesure engendre des incertitudes sur la tension de Hall par le fait qu'il est difficile de suivre de manière précise la rotation des équipotentielles lors de l'application du champ magnétique. Une seconde source d'erreur ou d'incertitude engendrée par l'utilisation de géométries de type VDP, est que l'on ne tient pas compte des inhomogénéités de conductivité des couches homoépitaxiées. Dans ce type de géométrie, les contacts métalliques sont distants les un des autres de plusieurs centaines de microns. Si l'échantillon possède une zone d'inhomogénéité cristalline au milieu des contacts métalliques, cette dernière va induire une distorsion locale des lignes de champs et donc fausser significativement la mesure de V_H et de K_H **[Bierwagen08]**.

La technique VDP, présente certes l'avantage d'être rapide et aisée à mettre en œuvre, mais est uniquement adaptée pour des échantillons dont la qualité cristalline est particulièrement uniforme et pour des mesures dont une grande précision n'est pas le facteur principal recherché. A contrario, les mesures de transport effectuées sur des barreaux de Hall permettent de s'affranchir de ce manque de précision, mais la création d'une telle géométrie de contact nécessite la réalisation de nombreuses étapes technologiques. Le choix de ce type de géométrie impose la création, par gravure plasma, d'une structure mesa isolée du reste de la couche, présentant entre les contacts de mesure reliés au barreau central des canaux de jonctions de quelques microns de large. Ces derniers jouent le rôle de « canaux de conduction forcés », permettent une précision de mesure optimale. De plus, la longueur des BH étant de 500 microns, elle permet une mesure de transport locale et de surtout s'affranchir des perturbations qu'engendreraient des inhomogénéités de l'échantillon.

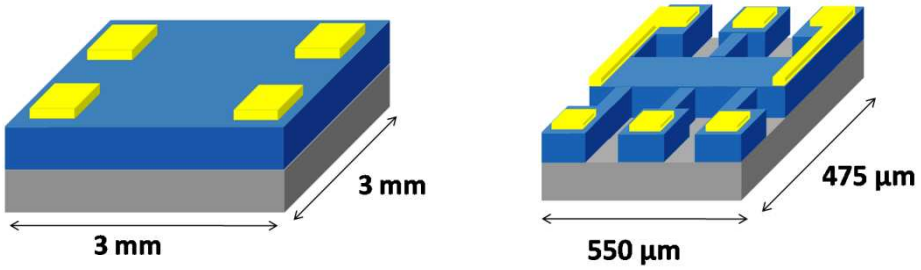


Figure 20: Schéma d'une géométrie de contacts de type Van Der Pauw et d'une barre de Hall

III.1.7 Mesure Capacité-Tension C(V) sur diodes Schottky

Cette technique d'analyse est basée sur le fait qu'au niveau d'un contact métal/semiconducteur (SC) de type Schottky se crée une zone vide de porteurs dite zone de charge d'espace *ZCE*. Cette dernière forme donc une capacité d'isolation *C* dont l'épaisseur *w* va fluctuer avec la tension de polarisation appliquée à la jonction. Si l'évolution de *C(w)* ou *C(V)* est connue, alors, le tracé de la $C^{-2}(V)$ permet une détermination directe de la densité d'accepteurs non compensés [Na-Nd].

III.1.7.1 Détermination du dopage effectif et de la largeur de la zone de charge d'espace

Considérons une jonction Schottky métal / SC(p) dont la concentration effective de dopants à l'abscisse *w* est $(\boldsymbol{N_a - N_d})_{\boldsymbol{w}}$ **(5)** .

La largeur *w* de la *ZCE* peut être déterminée facilement à partir de l'intégration de l'équation de Poisson appliquée dans la zone de charge d'espace ($0 < x < w$) et hors de cette dernière ($x > w$):

$$\text{Si } 0 < x < w : \quad \frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} = \frac{e(N_a - N_d)_w}{\varepsilon} \qquad \textbf{(6)}$$

$$\text{Si } x > w : \quad \frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} = 0 \qquad \textbf{(7)}$$

Par intégration de l'équation (6), on obtient directement l'expression de la variation du champ électrique (avec $F = 0$ pour $x > w$) pour une extension $\boldsymbol{\partial w}$ de la ZCE :

$$\partial F(w) = -\frac{e(N_a - N_d)_w}{\varepsilon} \partial w \qquad \textbf{(8)}$$

Due à la variation de charge par unité de surface :

$$\partial Q_{surf} = e(N_a - N_d)_w \partial w \qquad \textbf{(9)}$$

Si la fréquence de mesure est suffisamment élevée pour que les niveaux profonds ne répondent pas, alors la seule contribution à ∂F est celle de l'équation (8) pour $0 < x < w$ (Cf Figure 21), d'où la variation de potentiel :

$$\partial V = -\int_0^w \partial F(w)\, \partial x = \left(\frac{e(N_a - N_d)_w}{\varepsilon} \partial w\right) w \qquad \textbf{(10)}$$

La capacité par unité de surface se calcule par le rapport entre la variation de charge par unité de surface sur la variation de potentiel :

$$C = \frac{\partial Q_{surf}}{\partial V} = \frac{\epsilon}{w} \qquad \textbf{(11)}$$

L'équation (11) montre donc clairement que la diode, en régime statique à haute fréquence, réagit comme un condensateur plan, même si le dopage est inhomogène.

On notera aussi que la détermination du profil de dopage (N_a-N_d) passe par la détermination de $C^{-2}(V)$ comme cela est montré par les équations suivantes :

$$\frac{\partial C}{\partial V} = \frac{\partial(\epsilon/w)}{\partial V}\frac{\partial w}{\partial w} = \frac{\partial(\epsilon/w)}{\partial w}\left(\frac{1}{\frac{\partial V}{\partial w}}\right) = \frac{\epsilon^2}{w^3 e(N_a - N_d)_w} = \frac{C^3}{\epsilon e(N_a - N_d)_w} \qquad \textbf{(12)}$$

D'où on peut tirer que :

$$\frac{\partial C^{-2}}{\partial V} = -2C^{-3}\frac{\partial C}{\partial V} = \frac{-2}{\epsilon e(N_a - N_d)_w} \qquad \textbf{(13)}$$

L'équation (13) montre clairement que dans le cas d'un dopage et d'une compensation homogènes, alors la pente de $C^{-2}(V)$ est constante. Alors C^{-2} est donné par une relation affine telle que la capacité C devient infinie lorsque *w* tend vers 0 c'est-à-dire pour une tension appliquée à la jonction $V = V_d$ où V_d est la tension de bande plates ou potentiel de diffusion.

$$\frac{\partial C^{-2}}{\partial V} = \frac{-2}{\epsilon e(N_a - N_d)_w} < 0 \text{ d'où}$$

$$C^{-2}(V) = \frac{-2}{\epsilon e(N_a - N_d)_w}(V - V_d) \qquad \textbf{(14)}$$

Comme $\rho(x) = -e(N_a - N_d) = C^{ste}$, on peut intégrer deux fois l'équation de Poisson (6) pour trouver :

$$V(x) - V(w) = \frac{e(N_a - N_d)}{\epsilon}\ \frac{(x-w)^2}{2} \qquad \textbf{(15)}$$

correspondant à une courbure de bande parabolique et $V(0) - V(w) = V_d$ ce qui donnerait donc $V_d < 0$ ainsi que $V_{métal} - V_{semicond} < 0$ en polarisation directe (le semiconducteur étant de type P). Pour éviter ces grandeurs négatives, la référence de potentiel peut être prise sur le métal et on pose que $V_d{}' = -V_d$ et $V_{SC/métal} = V_{jonction}$ qui sera positif en polarisation directe et négatif en polarisation inverse.

On obtient alors :

$$\boldsymbol{C^{-2}(V) = \frac{-2}{\epsilon e(N_a - N_d)}\left(V_d{}' - V_{jonction}\right)} \quad \textbf{(16)}$$

Pour $\boldsymbol{V_{SC/métal} = 0}$**,** on a alors que :

$$\boldsymbol{C^{-2}(V) = \frac{w_0^2}{\epsilon^2} = \frac{2}{\epsilon e(N_a - N_d)} V_d{}'} \quad \textbf{(17)}$$

Et l'épaisseur de zone de charge d'espace est donnée par : $\boldsymbol{w = \sqrt{\frac{2\epsilon\left(V_d{}' - V_{jonction}\right)}{e(N_a - N_d)}}}$ **(18)**, et on rappelle que la tension $\boldsymbol{V_{SC/métal}}$ est négative en polarisation inverse et le champ maximum à $\boldsymbol{x = 0}$ est donné par dérivation de l'équation (15) :

$$\boldsymbol{F(0) = \sqrt{\frac{2e(N_a - N_d)\left(V_d{}' - V_{jonction}\right)}{\varepsilon}}} \quad \textbf{(19)}$$

Deux cas s'écartent de la théorie précédente :

- Comme le niveau de Fermi E_F est situé dans la bande interdite E_G , on devrait toujours avoir $V'_d < E_G$. Si tel n'est pas le cas expérimentalement, on peut conclure qu'il existe une zone perturbée proche de l'interface métal/diamant dont le dopage est différent, et que la valeur de V'_d obtenue par extrapolation de l'équation (17) en $\boldsymbol{V_{jonction}}$= 0 est fictive.
- La cas du semiconducteur totalement compensé $\boldsymbol{(N_a - N_d) = 0}$ devrait donc se traduire, d'après (13), par $\boldsymbol{\frac{\partial C^{-2}}{\partial V}} \rightarrow \infty$. Cette conclusion ne traduit pas de réalité physique et on observe plutôt expérimentalement que $\boldsymbol{\frac{\partial C^{-2}}{\partial V} = 0}$ car la ZCE est ancrée à une certaine valeur constante de *w* par un écart local à la neutralité.

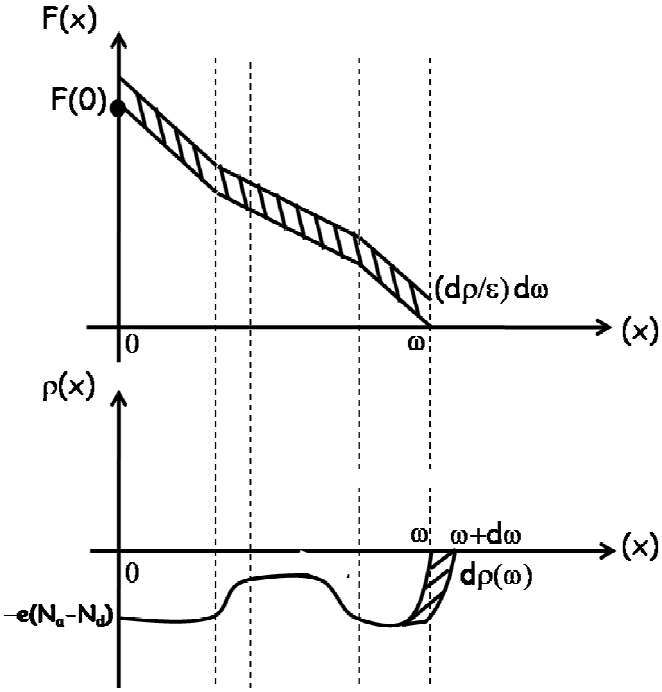


Figure 21 : Evolution du champ électrique F et de la densité de charge ρ dans la zone de charge d'espace

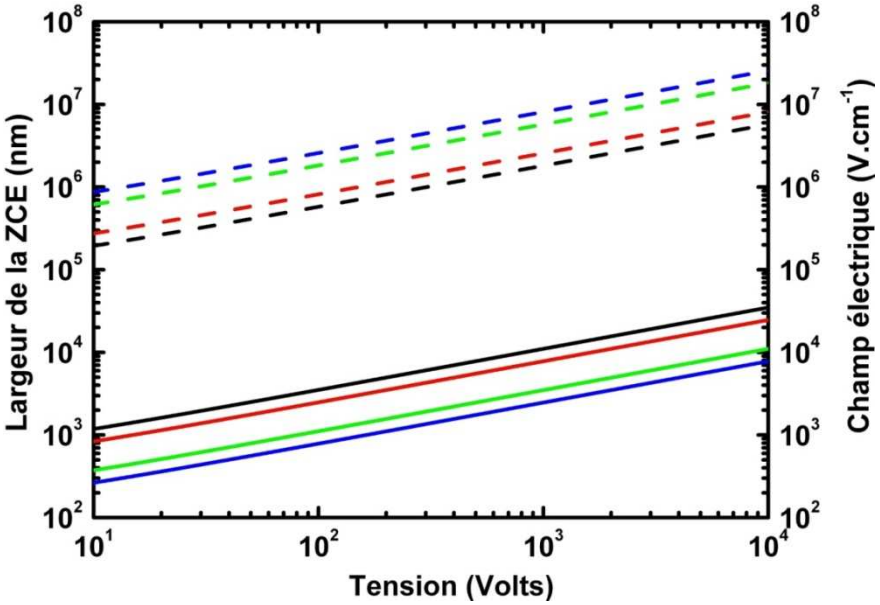


Figure 22: Evolution de la largeur de la zone de charge d'espace (ZCE) (traits pleins) et du champ électrique (traits discontinus) en fonction de la tension appliquée et pour des dopages de 5×10^{15} at.cm^{-3}(noir), 10^{16} at.cm^{-3} (rouge), 5×10^{16} at.cm^{-3} (vert) et 10^{17} at.cm^{-3} (bleu). La tension de bande plate a été imposée à 1.5 Volt.

III.1.8 Influence des niveaux profonds

Les impuretés ainsi que les modifications de l'arrangement périodique des atomes dans les semi-conducteurs induisent la formation de défauts dont les niveaux énergétiques profonds ou surfaciques sont situés dans la bande interdite. Ces derniers ont en particulier des effets sur les propriétés de transport ainsi que sur les propriétés électriques de diodes de type Schottky **[Muret08, Muret09]**. La PICTS (Photo Induced Current Transient Spectroscopy) et la DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) sont des techniques basées respectivement sur la mesure des courants et capacités transitoires dans la zone de déplétion d'une jonction Schottky après une augmentation de la concentration de porteurs due à l'envoi d'une impulsion optique ou électrique qui remplit les niveaux profonds. La mesure des capacités ou courants transitoires lors du retour à l'équilibre, en fonction de la température, permet d'avoir une analyse de la nature des différents défauts par la détermination de leur section efficace σ et leur énergie d'activation E_a. La cinétique de transfert de charge décrite par le modèle de Shockley-Read-Hall montre qu'un niveau situé au milieu du gap se comporte comme un centre de génération et de recombinaison (c,d), alors qu'un niveau se trouvant proche de la bande de valence (conduction) va agir comme un piège à trous (b) (électrons(a)).

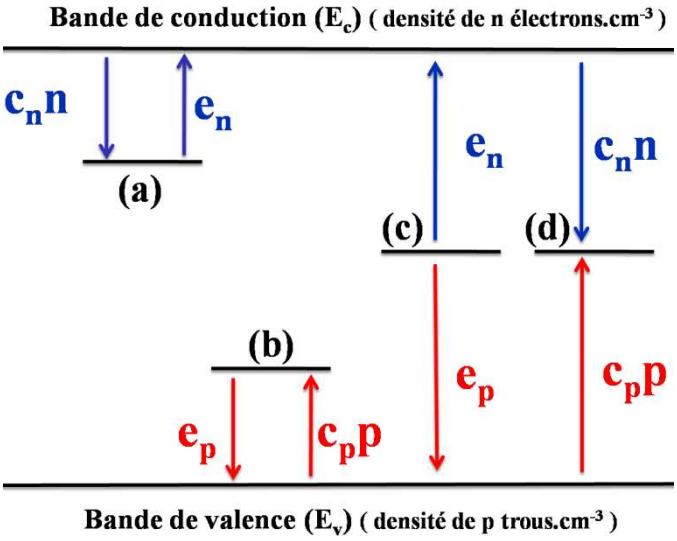


Figure 23: Diagramme de bande illustrant: (a) la capture et l'émission électronique, (b) la capture et l'émission d'un trou, (c) la génération de porteurs, (d) la recombinaison de porteurs. ($c_p p$: taux de capture des trous (s^{-1}), $c_n n$: taux de capture des électrons (s^{-1}), e_p: taux d'émission thermique des trous (s^{-1}), e_n: taux d'émission thermique des électrons (s^{-1}))

Dans le cas où les porteurs majoritaires sont des trous, on peut déterminer la probabilité de capture d'un trou par unité de temps par le produit du coefficient de capture C_p par la densité P de trous dans la bande de valence.

Le bilan détaillé des transitions de probabilité de capture et d'émission par unité de temps respectives $C_p p$ et e_p, pour un piège à trous prend la forme suivante :

$$\mathbf{e_p = \gamma_p \sigma_p T^2 e^{-\frac{E_a}{kT}}} \quad \textbf{(19.a)} \quad \textbf{et} \quad \mathbf{C_p = p\, \sigma_p V_{th}} \quad \textbf{(19.b)}$$

Où E_a est l'énergie d'activation des pièges à majoritaires, σ_p la section efficace de capture du défaut analysé, γ_p est une constante intrinsèque au semi-conducteur, V_{th} la vitesse thermique des porteurs, k la constante de Boltzman et T la température. Le tracé sur un diagramme d'Arrhénius du logarithme népérien de la fonction de $\frac{e_p}{T^2}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ permet, dans le cas d'un processus de transition à un seul taux d'émission, d'obtenir une droite dont la pente est le coefficient $\frac{E_a}{k}$ dont l'ordonnée à l'origine est $-\ln(\gamma_p \sigma_p)$. L'analyse des propriétés intrinsèques des niveaux profonds se fait par le tracé des coefficients de Fourier du régime transitoire de courant ou de capacité **[Muret09].** Ces niveaux profonds ont aussi une influence sur les caractéristiques statiques des diodes comme cela sera discuté plus loin.

III.1.9 Modèles de caractéristiques Courant-Tension I(V) de diodes Schottky

Ce paragraphe a pour but la présentation des propriétés générales ainsi que les diagrammes de bande d'hétérostructures de type métal/semi-conducteur(SC). Dans les discussions qui suivent, la convention suivante a été adoptée : Soit $\boldsymbol{NV}$ le niveau du vide, $\boldsymbol{e\phi}$ l'énergie à fournir à un électron pour atteindre le vide au voisinage du matériau, $\boldsymbol{E_f}$ le niveau de Fermi, $\boldsymbol{Ec}$ et $\boldsymbol{Ev}$ les positions des bandes de conduction et de valence respectivement.

II.1.9.1 Le contact Schottky

Dans le semi-conducteur de type P, les électrons qui viennent du métal se recombinent avec les trous créant une zone de déplétion due à la présence d'ions accepteurs ionisés non compensés. Il apparait donc une zone de charge d'espace étalée sur une certaine épaisseur dans le semiconducteur. A cette charge d'espace sont associées une tension de diffusion V_d, une courbure de bande, et un champ électrique qui va équilibrer les forces de diffusion et déterminer l'équilibre thermodynamique.

Si la densité d'états d'interface est négligeable, alors la barrière Schottky formée au niveau de l'interface métal/SC est donnée par l'expression suivante (modèle de Schottky):

$$\boldsymbol{\varphi_{bp} = e(V_d + \varphi_m)E_g + eX - e\varphi_m} \quad \textbf{(20)}$$

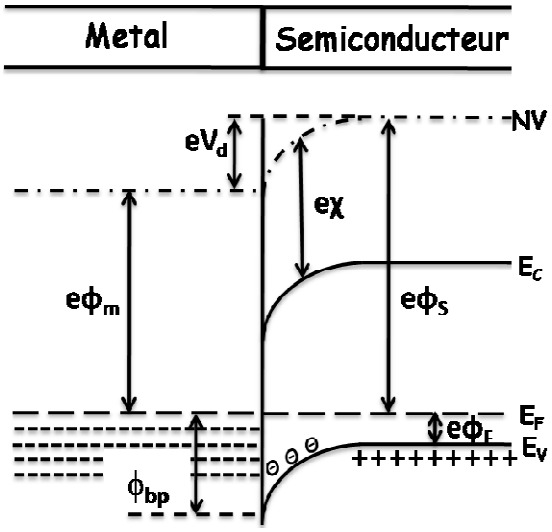
Dans le cas d'un contact Schottky Aluminium sur une surface oxydée de diamant, comme il sera principalement utilisé par la suite, la hauteur de barrière Schottky est évaluée à (5,45 + (1,6-4,1))= 2,95 eV **[Muret04]** et cependant pour l'or cette barrière est de (5,45 + (1,6-4,83))= 2,22 eV. Un modèle plus réaliste de jonction métal/SC consiste à prendre en compte la présence d'états d'interfaces (MIGS), ces derniers pouvant jouant un rôle très important, à fortiori si les niveaux d'énergie qui leurs sont associés se situent dans le gap du semi-conducteur **[Bardeen47].** Si le rôle des états d'interface est pris en compte dans le calcul de la barrière Schottky dans le cas d'une jonction métal/SC(p), l'expression (20) se trouve considérablement modifiée et prend la forme suivante **[Cowley65]**:

$$\boldsymbol{\varphi_{bp} = \gamma\left(E_g + eX - e\varphi_m\right) + (1-\gamma)e\varphi_0} \quad \textbf{(21)}$$

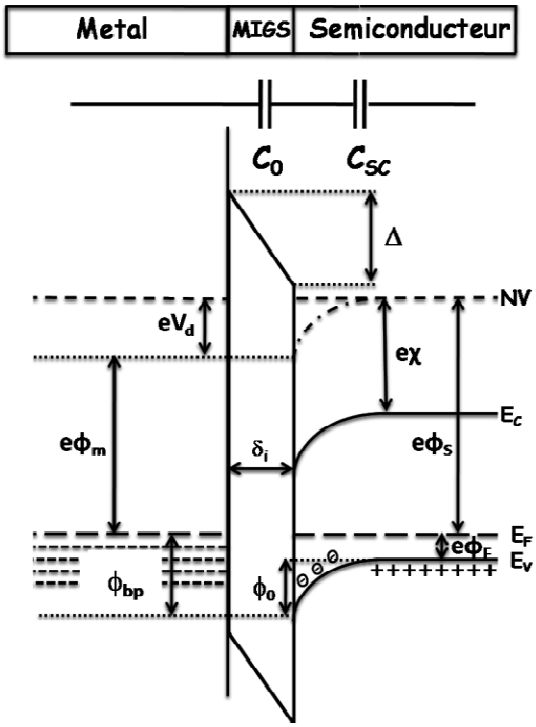
avec $e\varphi_0$ l'énergie du niveau neutre qui sépare les états d'interface donneurs et accepteurs, et γ le coefficient pondérant les effets des états d'interface et de l'électronégativité du métal donné par :

$$\boldsymbol{\gamma = \frac{1}{1+\frac{e\delta Q_{is}}{\varepsilon}}} \qquad \textbf{(22)}$$

Où Q_{is} est la charge par unité de surface dans les états d'interface répartis uniformément sur une couche d'épaisseur δ et de constante diélectrique ε . Typiquement $\boldsymbol{\frac{\varepsilon}{e\delta}}$ est de l'ordre de 10^{13} cm^{-2} ce qui fixe une limite pour le passage du modèle de Schottky à celui de Bardeen correspondant à l'ancrage du niveau de Fermi si $\boldsymbol{Q_{is}}$ est au minimum dix fois plus grand que $\boldsymbol{\frac{\varepsilon}{e\delta}}$.



25: Diagramme de bande au niveau d'un contact Schottky métal/SC de type P



igure 24: Diagramme de bande au niveau un contact Schottky métal/SC de type P en tenant compte de la présence d'états d'interface

III.1.9.2 La caractéristique I(V) d'une diode Schottky

L'application d'une tension de polarisation $V_{jonction}$ fournie par une source de tension externe à la jonction va principalement se localiser au niveau de la zone de charge et entrainer des écarts des potentiels et des concentrations de porteurs par rapport à l'équilibre thermodynamique ($V_{jonction}$ =0). Si la tension aux bornes d'une jonction « SC de type P / métal » est négative, les bandes de conduction et de valence vont se relever, augmentant leurs courbures respectives et donc la barrière de potentiel à franchir pour que les trous passent du SC vers le métal. La jonction est donc polarisée en inverse. Dans le cas où la tension de polarisation est positive, la barrière de potentiel à franchir par les trous diminue : la jonction est polarisée dans le sens passant.

A) Mécanismes de transport de courant dans la diode

Le mécanisme de transport au niveau d'une interface métal semi-conducteur de type Schottky est principalement contrôlé par les porteurs majoritaires. La Figure 26 montre les principaux mécanismes de conduction intervenant au niveau d'une jonction métal / semi-conducteur de type P polarisée en inverse sous une tension $V_{jonction} < 0$.

- Le processus thermoélectronique :

Les processus (a) de la Figure 26 représentent les phénomènes d'émission thermoélectronique mettant en jeu deux types de courant : (a2) un courant de porteurs majoritaires (trous) du semiconducteur vers le métal, correspondant au franchissement d'une barrière de potentiel $\boldsymbol{\varphi_{bp} - eV_{jonction}}$, ainsi qu'un courant (a1) du métal vers le semiconducteur, de trous (que l'on peut considérer comme occupant la BC vide du métal) franchissant une barrière de potentiel $\boldsymbol{\varphi_{bp}}$.

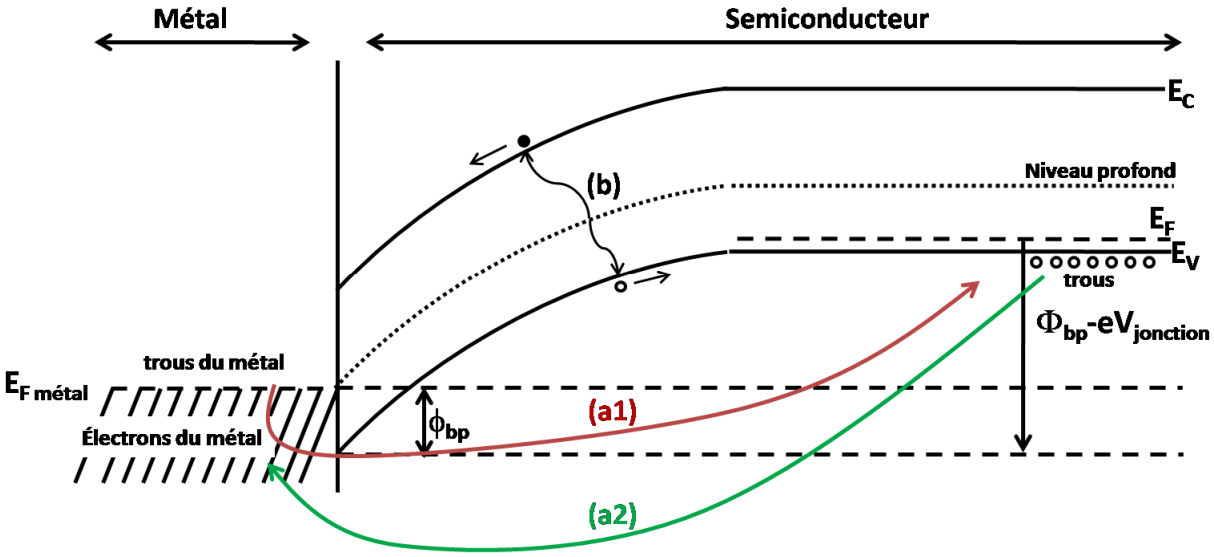


Figure 26: Diagramme de bande d'une jonction Schottky métal / semi-conducteur de type P polarisée en inverse sous une tension $V_{jonction} < 0$.
Les courants a et b représentent respectivement des processus de conduction thermoélectronique et de génération.

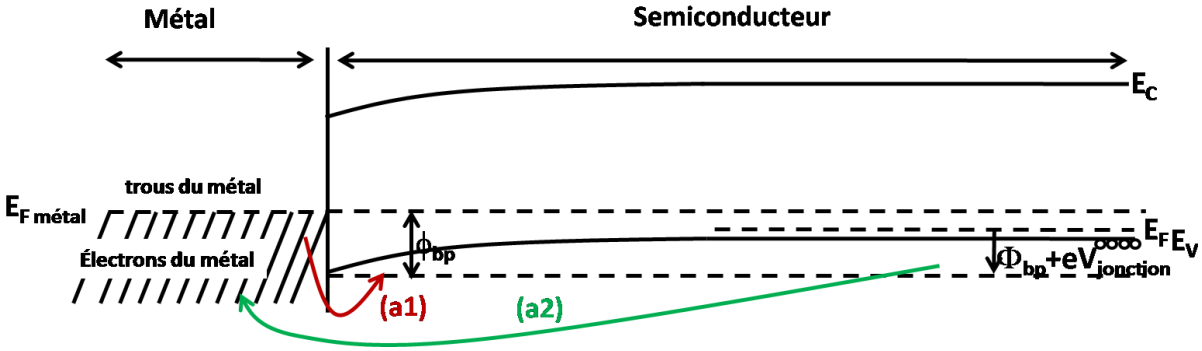


Figure 27: Diagramme de bande d'une jonction Schottky métal / semi-conducteur de type P polarisée en direct sous une tension $V_{jonction} > 0$.

La densité de courant thermoélectronique tenant compte des flux de porteurs majoritaires du semiconducteur vers le métal et inversement peut s'écrire de la manière suivante :

$$J_{thermo} = J_{th}(e^{eV_{jonction}/kT} - 1) \quad \textbf{(23)}$$

Avec $J_{th} = A^{*}T^{2}e^{-(\varphi_{bp})/kT}$ et $A^{*} = \frac{4\pi e m^{*} k^{2}}{h^{3}}$ la constante effective d'émission thermoélectronique de Richardson et m* la masse effective des trous dans le semi-conducteur. Les mécanismes de courant (a1) et (a2) évoqués précédemment correspondent respectivement aux deux termes présents dans l'équation **(23)** $J_{th}e^{(eV_{jonction}/kT)}$ et $-J_{th}$, ces derniers tenant compte des barrières respectives que les trous doivent franchir lors de leurs passages du semi-conducteur au métal et inversement.

Comme le montre la Figure 26, en polarisation inverse le courant (a1) reste négligeable par rapport au courant (a2). On notera qu'en polarisation directe $V_{jonction} > 0$ (cf Figure 27) le courant thermoélectronique (a1) devient nettement prépondérant vis-à-vis de (a2). On remarquera que ces deux courants thermoélectroniques se compensent parfaitement à l'équilibre thermodynamique ($V_{ext} = 0$).

- Les courants de diffusion et de conduction :

Ils rendent compte de la diffusion des porteurs au sein de la zone de charge d'espace et sont des mécanismes agissant en série avec les processus thermoélectroniques **[Sze81, Rhoderick88]**. Généralement, le mécanisme thermoélectrique de vitesse effective $\mathbf{v_r} = A^{*}T^{2}/\mathbf{qNc}$ est le mécanisme de conduction limitant car $\mathbf{v_r} < \mathbf{v_d} = \mu\, \mathbf{F_{max}}$ avec $\mathbf{v_d}$ la vitesse effective du mécanisme de diffusion. On vérifie que dans le cas d'un échantillon de diamant dopé à 10^{16} at.cm^{-3} cette hypothèse est validée, car à une température de 300K, l'application numérique donne pour $\mathbf{v_r}$ et $\mathbf{v_d}$ ont pour valeurs 0,506 cm.s^{-1} et $2{,}5\times10^{8}$ cm.s^{-1}.

Finalement, seuls les mécanismes thermoélectroniques et de conduction des majoritaires seront envisagés car les mêmes mécanismes dus aux minoritaires donnent lieu à des courants négligeables pour deux raisons : la barrière de potentiel φ_{bp} est plus faible que la barrière $\varphi_{bn} = E_g - \varphi_{bp}$ et la concentration d'électrons est inférieure à la concentration de trous dans toute la jonction.

- Le courant de génération :

Ce courant est représenté par le processus (b) de la Figure 26. On notera que comme les concentrations de porteurs sont négligeables dans la ZCE, les seuls évènements possibles sur un niveau profond sont les émissions successives d'un électron vers la bande de conduction et d'un trou vers la bande de valence. L'entrainement de ces deux porteurs par le champ électrique induit que ces derniers participent directement au courant inverse. Les courants de génération intervenant dans le volume, en surface ou à l'interface, sont causés par la présence de niveaux profonds recombinants dont l'énergie d'ionisation est proche de la moitié de la bande interdite. Dans un modèle élémentaire (avec une concentration de niveau profonds homogène dans la ZCE) ce type de courant augmente proportionnellement avec l'épaisseur de la ZCE **[Sze81, Rhoderick88]** soit comme la racine carrée de la tension inverse appliquée à la jonction (cf paragraphe III.1.7.1) si le semiconducteur n'est pas compensé complètement. En pratique ce type de courant ne survient systématiquement que si l'interface métal/SC présente des défauts profonds induits par dégradation du SC. Dans la ZCE et à la surface, ce type de courant est également contrôlé par l'effet Poole-Frenkel qui accroit e_p et e_n (cf Figure 23) lorsque le champ électrique augmente.

- Les courants d'avalanche :

Si le champ électrique atteint localement une valeur telle que les porteurs acquièrent une énergie cinétique suffisante pour ioniser des atomes par impact entre chaque choc, alors le nombre de porteurs (électrons et trous) libres augmente très rapidement et conduit au phénomène d'avalanche. Celui-ci peut être généralisé à toute la jonction mais le plus souvent il est d'abord localisé, à cause de la présence de niveaux profonds ionisés ou de radicaux chargés physisorbés sur la surface, qui accroissent localement le champ électrique à cause de leur charge ponctuelle. La caractéristique I(V) présente alors des marches successives pour lesquelles le courant inverse augmente brutalement. Le champ électrique pour lequel se produit l'avalanche, dit champ de claquage, a été estimé entre 10 et 20 $MV.cm^{-1}$ par certains auteurs **[Werner97, Rashid06]** pour le diamant.

B) Le modèle phénoménologique de la caractéristique I(V)

Ce modèle permet à partir de l'ensemble des courants mentionnés précédemment (notamment des courants thermoélectroniques et de conduction) d'établir une loi phénoménologique permettant d'obtenir des informations qualitatives, à partir de sa caractéristique I(V), sur une jonction Schottky en considérant que le comportement de cette dernière est équivalent, dans le sens passant, à la mise en série d'une diode pure et d'une résistance série R.

i) Cas d'une jonction Schottky polarisée dans le sens passant

Sous une tension totale V >0 appliquée à la diode, ce modèle représente la caractéristique I(V) par l'expression suivante :

$$\boldsymbol{I_{sc} = I_{\mathrm{th}}\left(e^{e(V-RI)/nkT} - 1\right)} \quad \textbf{(24)}$$

avec $I_{th} = SA^{*}T^{2}e^{-e\varphi_{bp}/kT}$ le courant de saturation thermoélectrique, où $\boldsymbol{V_{jonction} = V - RI}$, $A^{*} = \frac{4\pi e m_{2} k^{2}}{h^{3}}$ la constante de Richardson égale à 90 A.cm^{-2}.K^{-2} **[Umezawa07]** dans le cas où les porteurs majoritaires sont des trous dans le diamant, et S la surface de la diode.

On notera cependant que ce modèle est purement phénoménologique et permet donc uniquement de détecter si l'on s'écarte du modèle de Richardson. La détermination de la hauteur de barrière et du facteur d'idéalité se fait donc en réalisant une simulation de la caractéristique I(V) de la diode. Le facteur d'idéalité « n » et la hauteur de barrière Schottky $\boldsymbol{\varphi_{bp}}$ sont alors déterminés par la relation suivante :

$$\boldsymbol{\frac{kT}{e} ln\left(\frac{I}{SA^{*}T^{2}}\right) = \frac{V}{n} - \varphi_{bp}} \quad \textbf{(25)}$$

ii) Cas d'une jonction Schottky polarisée dans le sens bloqué

Sous une tension V< 0, l'équation (24) montre que la caractéristique I(V) pourrait être représentée par l'équation suivante :

$$\boldsymbol{I_{sc} = -I_{\mathrm{th}} = SA^{*}T^{2}e^{-e\varphi_{bp}/kT}} \quad \textbf{(26)}$$

On remarque donc nettement que la synthèse de diodes hautes tensions ($V_{inverse}$ > 100 Volt) passe par l'obtention de jonctions possédant des hauteurs de barrière importantes, car la valeur $\boldsymbol{\varphi_{bp}}$, comme le montre l'équation (26) , conditionne directement le niveau de courant dans le sens bloqué. De manière à minimiser le niveau de courant dans le sens bloqué, une optimisation de l'interface métal/diamant est nécessaire (terminaisons de surface **[Muret01, Teraji08]**, choix du métal **[Wade05]**) ainsi que l'utilisation de couches épaisses faiblement dopées **[Umezawa06, Umezawa07]** permettant une diminution du nombre de porteurs, donc du niveau de courant, ainsi qu'une limitation du champ électrique. On notera aussi que cette loi de Richardson ne reflète pas la réalité physique car le courant n'est que très rarement constant avec la tension appliquée. En effet, il n'est pas pris en compte, la présence ni de courants de génération, ni de chemins de conduction pouvant se traduire par un courant supplémentaire dominant complètement les phénomènes de transport dans le cas d'une dégradation partielle de la barrière Schottky [**Schimtsdorf97, Tung91, Tung92, Werner91]**.

III.2 Technique de croissance CVD assistée par plasma micro-onde: principe de fonctionnement

Divers types de bâti MPCVD sont employés actuellement, ces derniers pouvant posséder, soit une chambre de réaction à parois métalliques *« metallic wall reactor »*, soit une enceinte formée de deux tubes concentriques en quartz *« NIRIM »*. L'avantage que possède le réacteur de type *NIRIM* par rapport au réacteur à paroi métallique, est que son enceinte est constituée de tube en quartz transparents et interchangeables, ce qui en fait donc un réacteur adapté pour réaliser des croissances à haut et faibles rapport [B]/[C]. En effet, lors de croissances de couches fortement dopées, de forts ratios [B]/[C] sont employés, ce qui implique une contamination au Bore des tubes de l'enceinte. Une décontamination des tubes par un plasma d'oxygène très prolongé à faible pression est possible mais généralement, un changement des tubes est réalisé de manière à travailler avec une enceinte vierge de toute contamination pour réaliser des couches faiblement dopées. Cette étape s'avère relativement rapide et ne nécessite qu'un nettoyage des tubes par plasma d'oxygène à basse pression pendant quelques heures. On notera cependant que le problème majeur que pose l'utilisation de tubes en quartz est que ces derniers peuvent être attaqués par le plasma, pendant la croissance, et donc entrainer une contamination des couches CVD par les atomes de Silicium. Pour remédier à ce problème, une nouvelle génération de réacteurs à enceinte métallique de grand diamètre, a été développée, permettant d'obtenir des couches de diamant d'une grande pureté. Cependant, un inconvénient, et non des moindres subsiste : ce type de réacteur n'autorise pas la fabrication de couches de diamant pour différentes gammes de dopages, car le démontage et la décontamination (par sablage ou microbillage principalement) de l'enceinte métallique s'avère une opération couteuse et particulièrement délicate à réaliser.

Dans le cadre de nos études, nous avons employé un réacteur vertical de type *NIRIM* pour réaliser l'ensemble de nos croissances, dont la description est donnée ci après.

III.2.1 Description du bâti NIRIM permettant la croissance de couches de type P

Un système MPCVD (cf Figure 29) conventionnel de type « *NIRIM* », se compose principalement de deux tubes en quartz concentriques formant une enceinte de réaction, ces derniers étant disposés sur le trajet d'un guide micro-ondes **[Weimer95, Takeushi03]**. Les micro-ondes sont émises, par un générateur de puissance maximale de 2 kW à une fréquence de 2,45 GHz, dans le mode transverse électrique TE_{01}, dans la chambre de réaction (cf Figure 28) à travers un isolateur, empêchant l'onde réfléchie de retourner dans le générateur de puissance, un tuner servant à minimiser la puissance réfléchie et à sélectionner le mode guidé, et un applicateur permettant la localisation du ventre d'onde dans la chambre de réaction **[Teraji08]**. Grâce à l'énergie fournie par les micro-ondes, il se produit une fragmentation des molécules formant le mélange gazeux et un plasma micro-onde est amorcé. L'adaptation d'impédance pour l'ajustement de la puissance réfléchie se fait à l'aide de deux adaptateurs situés sur l'axe principal du guide. L'utilisation d'une pompe turbo moléculaire permet l'obtention d'un vide secondaire de l'ordre de quelques 10^{-6} Torr après 24 heures de pompage. L'échantillon de diamant est placé dans un porte échantillon en silicium recouvert de diamant poly-cristallin, et l'ensemble est disposé sur la surface supérieure du tube interne en quartz en forme de plateau. Comme il sera mentionné par la suite, une modification de la position relative de l'échantillon par rapport à la boule plasma a été effectuée dans le cas de croissances à faibles concentrations de Bore. Cette modification de position s'opère en effectuant un déplacement vertical relatif du tube interne par rapport au guide d'onde. Dans le cas de la croissance de couches faiblement dopées au Bore, un contact aval entre l'échantillon et la boule de plasma a été privilégié de manière à limiter l'interaction entre la boule plasma et les parois du tube interne en quartz.

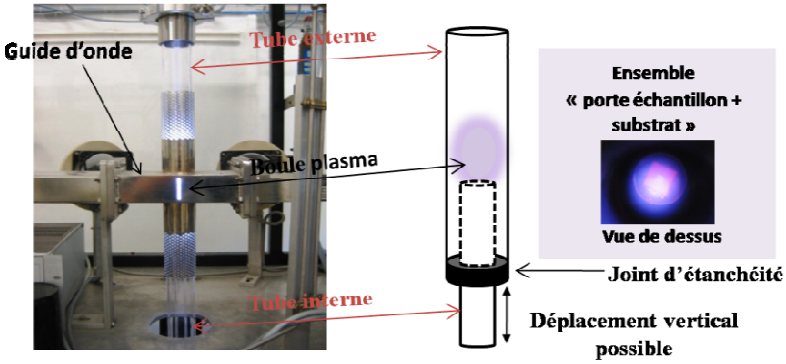


Figure 28: Photo et schéma de la chambre de réaction à parois verticales en silice.

Les espèces gazeuses sont acheminées depuis le haut du tube externe et leurs débits sont contrôlés à l'aide de régulateurs de débit massiques de marque *Brooks*. L'ensemble du mélange gazeux est pompé dans l'enceinte via une vanne d'étranglement connectée à une pompe primaire. Le réglage de la pression à l'intérieur de l'enceinte se fait donc à l'aide de cette vanne. Une jauge *Baratron*, et une jauge *Pirani*, permettent de lire les pressions de 10^{-6} à 10^{3} mbar (Figure 30). D'une manière générale, tous les procédés de croissance sont initiés par un plasma d'hydrogène servant à préparer la surface des substrats de diamant avant la croissance (décontamination du substrat, élimination des phases sp^2, désoxygénation de la surface) mais aussi à atteindre les conditions de pression et température voulues. La température est mesurée à l'aide d'un pyromètre infrarouge et d'un dispositif optique de visée de la surface de l'échantillon à travers le hublot supérieur de la chambre de réaction. Généralement, l'émissivité du substrat de diamant étant négligeable par rapport à celle du porte échantillon en silicium, la température mesurée lors de nos process de croissance est en fait principalement celle du porte échantillon en silicium. Ceci permet donc de s'affranchir d'une difficulté supplémentaire liée à l'emploi de divers types de substrats pour la réalisation d'homoépitaxies. Comme la température mesurée par le pyromètre dépend principalement de l'émissivité du porte échantillon en silicium, il est donc clair que les conditions de croissances optimisées pour un type de substrats sont directement transférables à d'autres catégories de substrats de même orientation cristalline. Le réglage de température s'effectue quant à lui grâce au générateur de puissance micro-onde, en modifiant la puissance incidente.

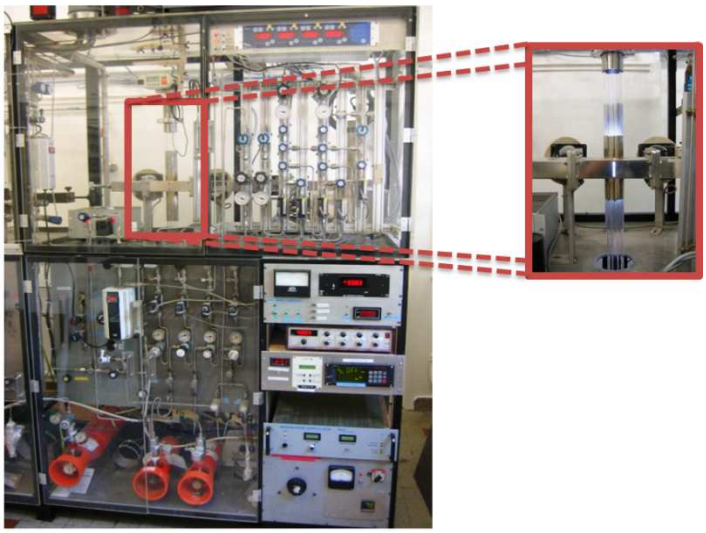


Figure 29: Photos du réacteur de croissance dédié au dopage de type p au bore ainsi que de la chambre de réaction

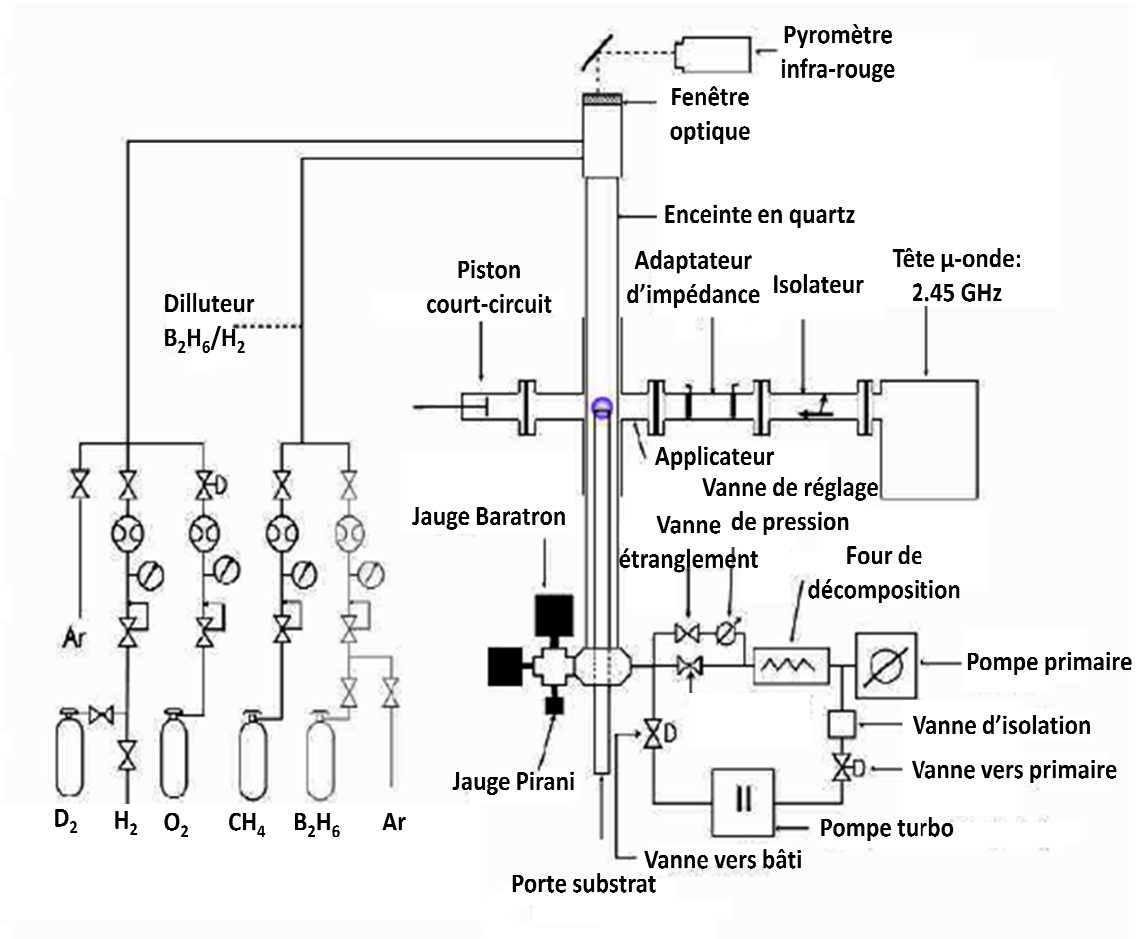


Figure 30: Schéma du réacteur de croissance dédié au dopage de type P au bore

.

III.2.2 Rôle et influence des paramètres de croissance

III.2.2.1 Influence de l'hydrogène atomique

Lors de dépôts de couches de diamant par CVD, la croissance simultanée des phases carbonées a lieu. Le mélange gazeux est maintenu dans des conditions telles que les espèces non-diamant sont préférentiellement attaquées pendant le processus de croissance grâce à de très fortes concentrations d'hydrogène atomique dans le plasma. **[Angus68]**. L'hydrogène atomique va permettre une saturation des liaisons pendantes du carbone en phase diamant **[Gicquel02]** ainsi qu'une attaque des phases carbonées graphitiques ou amorphes formant des espèces volatiles de type C_xH_y. Il est aussi à noter que les espèces de type CH_3 peuvent diffuser jusqu'à la surface du substrat, réagir avec les liaisons sp^3 hydrogénées pour former des liaisons de type C-C nécessaires à la fabrication de diamant avec élimination de

l'hydrogène adsorbé. L'effet de l'hydrogène, lorsque ce dernier est incorporé dans la phase solide des échantillons, reste à ce jour assez controversé dans la mesure où certains auteurs mentionnent une passivation des atomes de bore par création de paires B-H et la présence dans les couches dopées P de défauts profonds donneurs associant une dislocation et un atome d'hydrogène [**Muret09]** alors que d'autres études montrent une passivation des défauts de volume constituant des sites de piégeage/recombinaison pour les porteurs par l'hydrogène **[Chevalier98]**.

III.2.2.2 Influence de la concentration de méthane

D'une manière générale, on définit la concentration de méthane comme la proportion relative entre le débit massique de CH_4 envoyé dans la chambre de réaction et la somme des débits massiques de tous les gaz utilisés lors de la phase de croissance. Comme la concentration d'hydrogène reste largement prépondérante par rapport à la concentration des autres gaz, pour définir la concentration de méthane introduite dans l'enceinte de réaction, on parle du rapport $[CH_4]/[H_2]$.

La vitesse de croissance varie de manière monotone avec la concentration de méthane, et il a été montré que pour des couches monocristallines (100) sous certaines conditions de croissances et une concentration de méthane comprise entre 0,1 et 1%, la vitesse de croissance varie linéairement avec le rapport $[CH_4]/[H_2]$ **[Hayashi96, Chu93, Tsuno96, Takeushi99]** selon la relation suivante :

$$\mathbf{R_g = g(T,P)_{(100)} \times C_{meth}}$$

où R_g est la vitesse de croissance, $g(T,P)_{(100)}$ est une « constante de croissance » typiquement comprise entre 0 et 300 $\mu m.h^{-1}$ dont la valeur est dépendante de la pression et température de croissance, et C_{meth} correspondant à la concentration de méthane dans la phase gazeuse. Pour des concentrations de méthane inférieures à 0,1%, la relation entre vitesse de croissance et concentration de méthane devient sous-linéaire, ce qui suggère que l'action de l'hydrogène sur la surface de diamant (gravure) devient prépondérante par rapport à celle du méthane (croissance). A contrario, pour des concentrations de méthane supérieures à 10%, la vitesse de croissance tend à saturer à une valeur limite **[Teraji04bis]**, qui dans le cas de nos procédés à été évaluée à 1,7 $\mu m.h^{-1}$.

Une des hypothèses pour expliquer ce comportement est que pour des concentrations de méthane trop importantes, des phases graphitiques commencent à se former dans les couches de diamant **[Sato92]**, et la surface de ces dernières se couvrent de radicaux méthyls ce qui a tendance à limiter leurs réactivités avec les espèces du plasma **[Teraji08]**. En effet, il a été montré que lors de la croissance, les radicaux méthyles ainsi que l'acétylène sont les principaux composés qui se trouvent proches de la surface de l'échantillon **[Achard07]** et que ces derniers influent de manière drastique sur la vitesse de croissance mais aussi sur la topographie de surface des couches **[Evelyn01]**. Globalement l'augmentation du rapport $[CH_4]/[H_2]$ pour des valeurs supérieures à 4-5% à tendance à entrainer la formation d'hillocks, de cristallites non-epitaxiées sur la surfaces des couches homoépitaxiées (Figure 31).

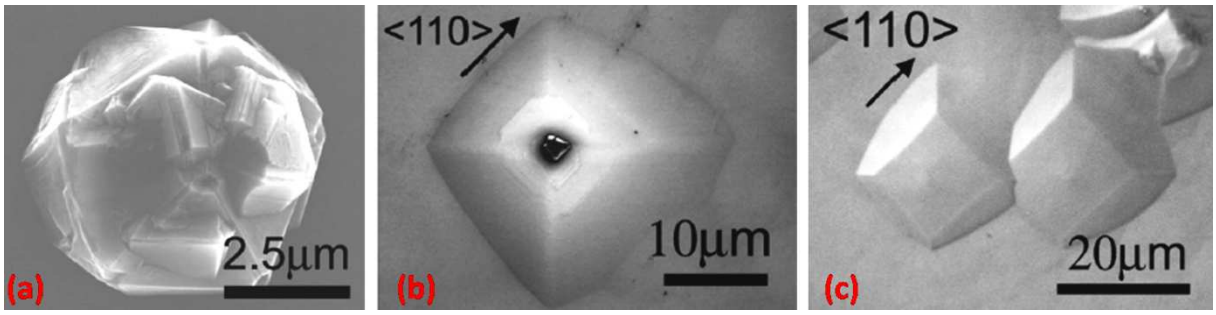


Figure 31: Image MEB d'une crystallite non-épitaxiée (a), et images de microscopie optique d'hillocks pyramidales (b) et planes (c) [Tallaire08].

Il est reconnu que ces défauts de surface sont directement corrélés à des défauts situés dans le volume du matériau **[Yamanaka00, Takeushi99, Teraji04, Teraji03, Volpe08, Tallaire08]**, et sont donc particulièrement pénalisants pour des diodes Schottky car ils induisent notamment une augmentation du courant de fuite et une diminution du champ de claquage **[Yamanaka98, Umezawa07]**. Pour des rapport $[CH_4]/[H_2]$ compris entre 6 et 10 %, il est possible d'obtenir des surfaces macroscopiquement plates **[Tsuno96, Lee95, Shiomi90]** mais dont les propriétés électriques restent assez mauvaises, ce qui suggère donc que la planéité macroscopique d'une couche homoépitaxiée n'est pas forcement le garant d'une qualité cristalline optimale. Il est donc nécessaire d'adopter lors de procédés de croissance un rapport $[CH_4]/[H_2]$ suffisamment grand pour avoir une vitesse de croissance significative (de plusieurs centaines de nm/h) et suffisamment petit pour ne pas créer de défauts supplémentaires en surface et dans le volume des couches homoépitaxiées **[Yamanaka00]**.

III.2.2.3 Rôle de la température du substrat

Tout comme la concentration de méthane dans le mélange gazeux, la température du substrat pendant la phase de dépôt est un paramètre clé contrôlant la vitesse de croissance ainsi que la qualité cristalline des couches homoépitaxiées (cf chapitre V). D'une manière générale, la croissance de diamant s'effectue dans une gamme de température comprise entre 600 et 1200°C, la vitesse de croissance atteignant un maximum pour des températures avoisinant les 1000 °C. Dans cette gamme de température, la vitesse de croissance du diamant dépend directement de la température de croissance selon une loi d'Arrhenius. Pour des températures de croissance comprises entre 750 et 1000°C, Chu et al **[Chu92]** ont établi que l'énergie d'activation, dans le cas de cristaux (100), est sensiblement de 8 ± 3 kcal.mol^{-1}, tandis que Maeda et al **[Maeda95]** ont trouvé une valeur oscillant entre 7 et 15 kcal.mol^{-1}. Les prédictions théoriques faites par Spear et al, et Buttler et al **[Spear94, Buttler01]** ont permis de décrire en détail les diverses réactions chimiques se produisant lors de la croissance du diamant.

Sous conditions normales de pression et température (de 30 à 200 mTorr et 800 à 1200 °C respectivement) chacune de ces réactions peut être décrite comme suit

:

		Taux de réaction
Abstraction de l'hydrogène **:**	$\mathbf{C_D + H \rightarrow C_D^* + H_2}$	(k_1)
Adsorption de l'hydrogène :	$\mathbf{C_D^* + H \rightarrow C_D H}$	(k_2)
Croissance du diamant :	$\mathbf{C_D^* + C_x H_y \rightarrow C_D - C_x H_y}$	(k_3)
Formation du graphite :	$\mathbf{HC_D - C_D^* \rightarrow C_{GR} = C_{GR} + H}$	(k_4)

On obtient donc pour la densité surfacique de sites

$$\Delta_{C_D^*} = \frac{k_1[H]\times\Delta C_{DH}}{k_{-1}[H_2]+k_2[H]+k_3[C_xH_y]+k_4} \quad \textbf{[Teraji08]}$$

Avec C_xH_y, le précurseur considéré, C_D la concentration de carbone en phase diamant, C_D^* les états excités de C_D, ΔC_{DH} la densité surfacique de site $C_D - H$, et $\Delta_{C_D^*}$ est la densité

surfacique de sites C_D^*. Il est à noter que la vitesse de croissance est directement reliée à la valeur de $\Delta_{C_D^*}$ et sous conditions des conditions standard de croissance (faible concentration de méthane, basse pression) pour une température avoisinant les 900°C, $\Delta_{C_D^*}$ peut être approximé par l'équation suivante :

$$\Delta \mathbf{C_D^*} \approx (\frac{\mathbf{k_1}}{\mathbf{k_2}}) \times \Delta \mathbf{C_{DH}}$$

D'une manière générale, les principales réactions pouvant s'effectuer à la surface de l'échantillon (désorption d'hydrogène, croissance de diamant, graphitisation) durant la croissance sont activées thermiquement, ce qui induit donc qu'en fonction de la température de croissance déterminée, une de ces dernières va prendre le pas sur les autres **[Spear94, Buttler01]**. La température permet aussi de faire fluctuer le nombre de sites actifs en surface de l'échantillon afin de favoriser ou non la nucléation. Afin de pouvoir déterminer des conditions de croissances optimales, il est donc nécessaire de procéder à une optimisation de la température de croissance de manière à déterminer les diverses températures de transitions entre un mode de croissance et un autre. Comme il sera montré dans le chapitre V, l'étude des conditions de croissance en fonction de la température a été effectuée, et l'étude par cathodoluminescence des propriétés optiques des couches homoépitaxiées obtenues a permis de déterminer une température de croissance idéale pour des procédés réalisés avec ou sans oxygène.

III.2.2.4 Influence de l'oxygène

L'influence exacte de l'ajout de l'oxygène dans la phase gazeuse lors de la croissance, reste à ce jour, encore assez mal connue. Les analyses de cathodoluminescence réalisées par Deneuville et al **[Deneuville05]** sur des couches faites avec et sans 0_2, ont respectivement montrés :

- Une diminution du rapport I_{BeTo}/I_{FeTo} au fur et à mesure que le rapport [O]/[C] augmente. En particulier il a été synthétisé des couches dont la concentration en Bore a été évaluée à quelques 10^{14} at.cm^{-3} pour un rapport [O]/[C] = 0,375 et un rapport $[CH_4]/[H_2]$ = 1%.
- Une disparition des bandes associées au Bore (2,6eV, 3,55eV, 4,5eV) dans des couches réalisées avec oxygène.
- Une augmentation de la qualité cristalline des couches homoépitaxiées réalisées avec oxygène par rapport à celles réalisées sans oxygène, entre autres du fait de la disparition des bandes de défauts associées aux dislocations et aux défauts planaires (2,3eV, 2,8 eV, 3eV) ainsi qu'une diminution de la FWHM des pics excitoniques.

L'ensemble de ces constatations faites par Deneuville et al **[Deneuville05]**, a montré que l'ajout d'oxygène, dans une proportion [O]/[C] = 0,25%, permet tout d'abord une augmentation de la qualité cristalline des couches homoépitaxiées (100) mais aussi une diminution de l'incorporation du bore dans ces dernières. Cependant, Remes et al **[Remes07]**, ont aussi soulevé que l'ajout d'oxygène dans la phase gazeuse, lors de la croissance de couches (111) dopées P ne change pas fondamentalement la quantité de Bore incorporée dans les couches mais engendre une compensation des atomes de Bore par les atomes d'oxygène et donc une augmentation de la résistivité de ces dernières. Les travaux effectués pendant cette thèse sur l'étude du rôle de l'oxygène lors de la synthèse de couches faiblement dopées (cf chapitre V) confirment clairement les travaux de Deneuville et al **[Deneuville05]** et Sakagushi et al **[Sakagushi98]** et contredisent les observations faites par Remes et al **[Remes07]**. Les centres compensateurs mentionnés par ces derniers ne semblent pas être dus à la présence d'oxygène durant la croissance, ce qui indique que l'emploi d'oxygène ne semble pas être une barrière pour atteindre de très hautes mobilités dans des couches faiblement dopées au bore.

III.3 La gravure par plasma ECR

La réalisation de diverses structures électroniques diodes, MESFET, ou plus simplement des technologies permettant des mesures de transport (cf chapitres V et VI) nécessite une mise en forme des couches à analyser, grâce à des techniques permettant l'attaque de surfaces de diamant sur des profondeurs allant de quelques centaines de nanomètres à plusieurs dizaines de microns. A ce jour, divers procédés d'attaque de surface de diamant ont été développées **[Ramesham92, Sireneni96, Bernard02, Ralchenko95]**, mais dans le cadre de nos études nous avons privilégié une technique d'attaque assistée par plasma ECR d'oxygène. Cette dernière présente un avantage certain sur la technique RIE plus communément employée, du fait de l'utilisation de « plasma froid » et du réglage indépendant du bombardement ionique. La technique de gravure ECR, rend aussi possible l'obtention de plasmas denses particulièrement uniformes, ceci grâce à l'emploi d'antennes « micro-ondes » équipées d'aimants, ainsi que la génération de tensions d'autopolarisation beaucoup plus faibles, d'où la minimisation du bombardement des espèces ionisées sur la surface des substrats.

III.3.1 Principe de fonctionnement du bâti de gravure ECR

Dans une source plasma ECR dédiée à la gravure de matériaux, un gaz réactif est introduit dans la chambre de réaction, où règne un champ magnétique stable. Il est donc exposé aux rayonnements électromagnétiques. La fréquence de ces radiations magnétiques est sélectionnée de manière à être résonante avec la fréquence de précession des électrons, le tout dans une région où le champ magnétique est stable, aussi appelée région « d'interaction résonante » ou région « IR ». Les électrons situés dans cette région vont donc gagner de l'énergie cinétique de manière continue grâce au champ magnétique, et si la puissance micro-onde et la pression de gaz dans l'enceinte sont convenablement ajustées, les électrons « chauds » sont susceptibles d'ioniser les molécules de gaz présentes dans l'enceinte et donc de créer un plasma. Les ions et électrons du plasma vont s'échapper de la zone IR et vont venir interagir avec le matériau présent sur la platine de l'enceinte. D'une manière générale, si la densité plasma est suffisamment importante, les vitesses de gravure peuvent se révéler significatives (plusieurs microns par heure), et, si l'énergie des ions ou des électrons est maintenue assez faible, les dommages occasionnés sur l'échantillon à graver vont être assez

limités (cf chapitre IV). Une fois le plasma créé, ce dernier va jouer le rôle de réservoir d'ions, et être entretenu grâce à l'utilisation d'un générateur micro-onde. Pour des gravures sub-microniques et microniques, comme nous le verrons par la suite, il est nécessaire que la trajectoire des ions soit maintenue assez directionnelle, ce qu'il est possible de réaliser en travaillant à basse pression afin que le libre parcours moyen des ions soit suffisamment supérieur à la distance entre ces derniers et l'échantillon à graver. La configuration de notre bâti a été adaptée pour de telles utilisations, mais comme la taille de nos échantillons n'excède pas 3×3 mm^2, cela nous laisse donc une certaine marge de liberté quant au choix de la place de ce dernier sur la platine porte-échantillon.

III.3.2 Description du Bâti ECR employé à l'institut Néel

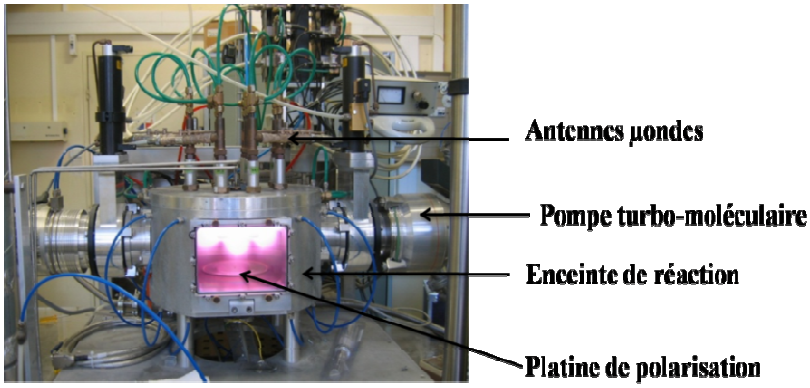


Figure 32: Photo du bâti ECR employé à l'Institut Néel

Le bâti de l'institut Néel est composé comme le montre la Figure 32 :

- D'un générateur micro-onde de puissance 1000 Watts fonctionnant à la fréquence de 2,45 GHz.
- De douze têtes micro-ondes équipées d'aimants régulièrement réparties sur le couvercle, assurant une bonne uniformité du plasma sur toute la surface de la chambre de réaction
- D'une pompe turbo-moléculaire dont la vitesse de pompage est de 250 litres par seconde
- D'un générateur de puissance RF fonctionnant à 13,56 MHz permettant d'appliquer des tensions d'autopolarisation variant entre 0 et 150 Volt.

Les gaz disponibles pour effectuer nos gravures sont au nombre de trois mais uniquement deux d'entre eux ont été employés : l'oxygène et l'hydrogène (le CF_4 quant à lui n'a pas été utilisé bien qu'il permette d'augmenter la densité d'oxygène atomique **[Egitto85]** et la vitesse de gravure **[Ando02])**. Dans le cadre de nos études, nous avons employé un plasma ECR d'hydrogène pur pour préparer la surface des échantillons en vue d'analyses MEB ainsi que de dépôt de contacts métalliques. Tous les résultats présentés par la suite, concernant l'étude des propriétés plasma et l'évolution de la topographie de surface de substrats gravés en fonction de divers paramètres du plasma ont été obtenus grâce à l'utilisation de plasma d'oxygène pur.

III.3.3 Principe général de fonctionnement et influence des paramètres « plasma »

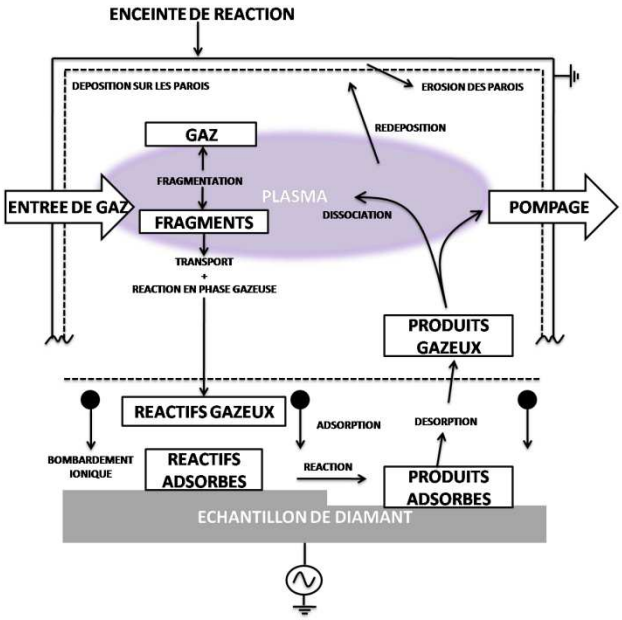


Figure 33: Phénomènes plasma intervenants lors de la gravure ECR d'un matériau (ici le diamant)

Comme le montre la Figure 33, les phénomènes d'interactions « plasma-surface » peuvent se révéler complexes et font intervenir une multitude de phénomènes physiques simultanément (bombardement, adsorption, désorption …) ce qui, globalement, rend particulièrement difficile leur interprétation. L'objectif est ici de fournir des éléments de réflexion concernant les conséquences qu'engendre une modification des divers paramètres ajustables lors d'une gravure ECR (Pression, Puissance micro-onde, Tension d'accélération).

III.3.3.1 Influence de la tension d'accélération

L'avantage majeur que possèdent les bâtis ECR par rapport aux bâtis plus conventionnels de type RIE, est qu'ils possèdent un réglage indépendant de la tension d'accélération appliquée à l'échantillon, ce qui permet de générer des attaques plasma moins destructrices pour la surface et sub-surface des matériaux à graver (cf chapitre IV). Les échantillons de diamant,

déposés sur la platine inférieure de l'enceinte de réaction, sont polarisés par couplage capacitif, à l'aide d'un générateur de puissance RF fonctionnant 13,56 MHz connecté électriquement à la platine porte-échantillon. Les ions positifs (O^+ et O^{2+}) sont donc accélérés vers la surface de l'échantillon avec une énergie cinétique proportionnelle à $|V_{plasma}-V_{polarisation}|$. En modifiant, la valeur de la tension de polarisation de l'échantillon, il est possible de changer fortement les conditions d'attaque, en passant d'un régime anisotrope (A), à un régime de pulvérisation (C) particulièrement destructeur pour la surface et sub-surface de l'échantillon (cf chapitre IV).

D'une manière générale, on pourra distinguer 4 régimes d'attaque en fonction de la tension d'autopolarisation $V_{polarisation}$ appliquée à l'échantillon :

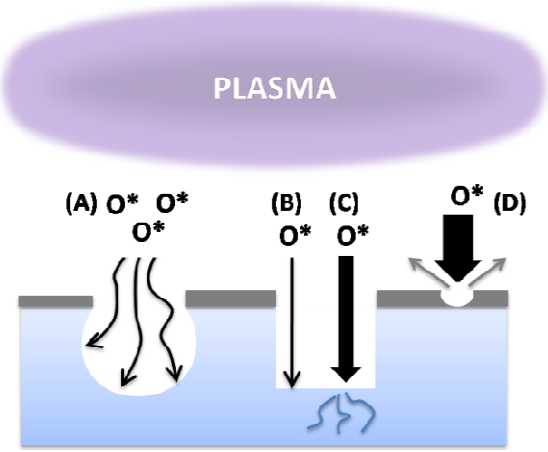


Figure 34: Schéma des divers régimes d'attaque plasma pour divers potentiels d'échantillon

(A): Régime pour lequel $V_{polarisation}$ reste inférieure à une tension seuil V_{seuil} pour laquelle les ions positifs du plasma commencent à ressentir l'influence du potentiel de l'échantillon. On observe ici un régime d'attaque peu directionnel.

(B): Régime d'attaque pour lequel $V_{polarisation} > V_{seuil}$. L'énergie cinétique communiquée aux ions du plasma permet une attaque principalement anisotrope de la surface des échantillons. Dans ce type de gravure, l'énergie cinétique communiquée aux ions E_{ions} reste inférieure à une énergie critique $E_{critique}$ pour laquelle on observe une pulvérisation de la surface de l'échantillon et simultanément un endommagement superficiel de la sub-surface de ce dernier.

(C): Régime de pulvérisation de la surface de diamant par les ions du plasma où l'énergie cinétique des ions est supérieure à l'énergie $E_{critique}$. On observe alors une gravure anisotrope des échantillons accompagnée d'une modification de l'état cristallin de la sub-surface de ces derniers.

(D): Régime de pulvérisation des masques de gravure. L'énergie cinétique communiquée aux ions est suffisamment importante pour générer une pulvérisation des masques métalliques de gravure.

On notera que l'énergie de espèces ionisées du plasma permettant une pulvérisation du masque protecteur métallique n'est pas forcément supérieure à celle permettant une gravure anisotrope des échantillons: Dans le cas du nickel l'inégalité $V_{pulvé}$ (30Volt) > V_{seuil} (27,5 Volt) est vérifiée mais ce n'est pas le cas pour l'Or où $V_{pulvé}$ est de l'ordre de 15 Volt **[Wade05]**. La tension maximale applicable à l'échantillon, sans obtenir la pulvérisation du masque métallique de protection, est donc dépendante des qualités d'adhérence du métal sur la surface de diamant, ainsi que de la masse atomique et de la densité des atomes métalliques formant le masque de gravure. Dans le cadre de nos études, les masques de protections ont été réalisés en nickel (150 nm), et les gravures réalisées pour une polarisation de l'échantillon égale à $V_{polarisation}$ = 27,5 Volt.

III.3.3.2 Influence de la puissance micro-onde

D'une manière globale une modification de la puissance micro-onde va influer sur la densité chimique du plasma. Une augmentation de la puissance micro-onde va permettre une augmentation de la densité d'ions dans le plasma **[Shimada89]** et donc de la réactivité de ce dernier. A une polarisation et une pression donnée, cela va avoir pour conséquence directe une augmentation de la vitesse d'attaque des échantillons de diamant. Cette constatation faite, il n'en reste pas moins que, comme nous le verrons dans le chapitre IV, l'interprétation de l'évolution de la vitesse d'attaque du plasma en fonction de la puissance micro-onde, reste encore particulièrement difficile à réaliser.

III.3.3.3 influence de la pression

La densité du gaz influence considérablement les caractéristiques du plasma. Tout d'abord, quand elle augmente, la température électronique diminue, ce qui modifie la composition chimique du plasma et le flux ionique bombardant les surfaces. Par ailleurs, pour les pressions importantes, le flux ionique et l'énergie des ions diminuent. L'influence du bombardement ionique des surfaces se fait donc moins ressentir. Les hautes pressions favorisent donc la gravure chimique isotrope et sont utilisées pour des applications où seule la sélectivité compte (par exemple l'étape de sur-gravure dans la réalisation des grilles, ou l'élimination de la résine photo-lithographique après gravure).

Liste des références

[Achard07] J Achard, F Silva, A Tallaire, X Bonnin, G Lombardi, K Hassouni, A.Gicquel. J.Phys. D: Appl. Phys. **40**, 6175–6188, (2007).

[Angus68] J.C. Angus, H.C. Will, and W.S. Stanko, J. Appl. Phys. **39**, 2915 (1968).

[Bardeen47] J. Bardeen, Phys. Rev.**71**, 717 (1947).

[Bernard02] M.Bernard,A.Deneuville et al, Diamond and Related Materials, 11, 828, (2002).

[Bierwagen08] O.Bierwagen,T.Ive, C.G. Van de Walle, and J.S. Speck, Appl. Phys. Lett. **93**, 242108 (2008).

[Buttler01] J.E.Buttler, D.G.Goodwin, in: "Properties, Growth and applications of Diamond" edited by M.H.Nazare and A.J.Neves (Inspec/IEE, London, 2001).

[Chu92] C.J.Chu, R.H.Hauge, J.L.Magrave, M.P.D'Evelyn, Appl. Phys. Lett. 61, 1393, (1992).

[Clark64] C. D. Clark, P. J. Dean, P. V. Harris, *Proc. Roy. Soc. London* **A277**, 312 (1964).

[Cowley65] A.M.Cowley, M.Sze, Jour. Appl. Phys. Vol 36, 3212 (1965).

[Davies77] G.Davies, *Chem. Phys. Carbon* **13,** 1 (1977).

[Dean65] P. J. Dean, E. C. Lightowlers and D. R. Wight ; Phys. Rev. **A 140**, 352 (1965).

[Deneuville05] A.Deneuville, M.Kadri, D.Araujo, M.Wade, E.Bustarret, Diam. Rel. Mat, 4, 566-569, (2005).

[Evelyn01] M.P.D'Evelyn, J.D.Graham, L.R.Martin, Diam. Rel. Mat. **10**, 1627, (2001).

[Gicquel02] A. Gicquel, F. Silva, Science, 188, (2002).

[Chevalier98] J.Chevalier, J.B.Theys, A.Lusson, C.Grattepain Phys. Rev. B **58**, 7966 (1998).

[Hayashi96] K.Hayashi, S.Yamanaka, H.Okushi, K.Kajimura, Appl. Phys. Lett. 68, 1220, (1996).

[Jalabert] D.Jalabert, CEA Grenoble

[Kanaya72] K. Kanaya, S. Okayama, J.Phys.D:Appl.Phys.5, 43 (1972).

[Kiyota97] H.Kiyota, E.Matsushima, K.Sato, H.Okushi, T.Ando, J.Tanaka, M.Kamo, Y.Sato, Appl. Phys. Lett., **67**, 3596 (1995).

[Lee95] N.Lee, S.Badzian, Appl. Phys. Lett. **66**, 2203 (1995).

[Mortet08] V.Mortet, M.Daenen, T.Teraji, A.Lazea, V.Vorlicek, J.D'Haen, K.Haenen, M. D'Olieslaeger**,** *Diam. Rel. Mat.* **17**, 1330-1334, (2008).

[Muret04] P.Muret, C.Saby, Semi. Sci. Technol. **19**, 1, (2004)

[Muret08] P.Muret, J.Pernot, T.Teraji, and T.Ito, Appl. Phys. Express, 1, 035003, (2008).

[Muret09] P.Muret, A.Kumar, P-N.Volpe, M.Wade, J.Pernot, L.Magaud, C.Mer, P.Bergonzo, *Phys. Stat. Sol.* **206**, 2016-2021 (2009).

[Okushi01] H. Okushi, *Diam. Rel. Mat.* **10**, 281, (2001).

[Pernot06] J. Pernot, C. Tavares, E. Ghereeart, E. Bustarret, M.Katagiri and S. Koizumi, Appl. Phys. Lett. 89, 122111, (2006).

[Ralchenko95] V.G. Ralchenko, K.G. Korotushenko et al, Diam. Rel. Mat, 4, 893, (1995).

[Ramesham92] R. Ramesham, B. H. Lao, Journal of Electrochemistry Society, 139, 7, (1992).

[Rashid06] S.J. Rashid, A. Tajani, L. Coulbeck, M. Brezeanu, A. Garraway, T. Butler, N.L. Rupesinghe, D.J. Twitchen, G.A.J. Amaratunga, F. Udrea, P. Taylor, M. Dixon and J. Isberg Diam. Rel. Mat, **15**, 317-323 (2006).

[Remes07] Z.Remes, N.Nesladek, P.Bergonzo, J.Barjon, F.Jomard, Phys. Stat. Sol. (a). **204**, 2950-2956, (2007).

[Rhoderick88] E.H.Rhoderick, R.H.Williams, Metal-semiconductor contacts, Second Edition Clarendon Press, (1988)

[Sakagushi98] I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, K.P. Loh, K. Yamamoto, H. Haneda, T. Ando, Diam. Rel. Mat. **7**, 1144–1147 (1998).

[Sato92] Y.Sato, M.Kamo, The properties of natural and synthetic diamond Academic Press London (1992).

[Schmitsdorf97] R.F.Schmitsdorf, W.Mönch, Journ. Vac. Sci. **B 15**, 1221 (1997).

[Shiomi90] H.Shiomi, K.Tanabe, Y.Nishibayashi, N.Fujimori, Jpn. Appl. Phys. **29**, 34, (1990).

[Shimida89] M.Shimada, I.Watanabe, Y.Torii, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B, **39**, 242-245 (1989).

[Sireneni96] M.R. Sirineni, H.A. Naseem et al, *Diam. Rel. Mat*, 6, 952, (1996).

[Spear94] K.E.Spear, M.Frenklash, in : "Synthetic Diamond Emerging Science and Technology", by K.E.Spear and J.P.Dismukes (Wiley & Sons, new York 1994).

[Sze81] S.M.Sze Physics of semiconductor devices, Second Edition, Wiley, ISBN 0-471-05661-8 (1981)

[Tallaire08] A.Tallaire, M.Kasu, K.Ueda, T.Makimoto, Diam. Rel. Mat. **17**, 60-65 (2008).

[Takeushi99] D.Takeushi, H.Watanabe, S.Yamanaka, H.Okushi, K.Kajumira, Phys. Stat. Sol. (a) 174, 101, (1999).

[Takeuchi03] S. Takeuchi, M. Murakawa, and K. Komaki, Surf. Coat. Technol. 169/170, 277 (2003).

[Teraji03] T.Teraji, S.Mitani, T.Ito, Phys.Stat.Sol.(a) 198, 395, (2003).

[Teraji04] T.Teraji, S.Yoshizaki, S.Mitani, T.Watanabe, T.Ito, J.Appl.Phys.96, 7300, (2004).

[Teraji04bis] T.Teraji, T.Ito, Jour. Cryst. Growth **271**, 409–419 (2004).

[Teraji08] Physics and applications of CVD diamond, Wiley-VCH, pp32-33 (2008).

[Tsuno96] T.Tsuno, H.Shiomi, Y.Kumazawa, S.Shikata, S.Akai, Jpn. Jap. Jour. Appl. Phys.35, 4724, (1996).

[Tung91] R.T.Tung, Apl. Phys. Lett. **58** (24) 2821 (1991).

[Tung92] R.T.Tung, Phys. Rev. B. **45** (23) 13509 (1992).

[Umezawa07] H.Umezawa, T.Saito, N. Tokuda, M.Ogura, SG.Ri, H.Yoshikawa, S.Shikata Appl. Phys. Lett. **90**, 073506 (2007).

[VanDerPauw57] L.J.Van Der Pauw, Philips Res. Repts, **13**, 1-9, (1958).

[Volpe08] PN.Volpe, P.Muret, F.Omnes, Phsy.Stat.Sol. (a), 205, 2173-2178, (2008).

Diam. Rel. Mat. **6**, 1753, (1997).

[Volpe09] PN.Volpe, P.Muret, F.Omnes, *Diam. Rel. Mat*. **18**, 1205-1210 (2009).

[Volpe09bis] PN.Volpe, J.Pernot, P.Muret, F.Omnes, Appl. Phys. Lett. **94**, 092102 (2009).

[Wade05] Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourrier-CNRS, (2005).

[Wade06] M. Wade, P. Muret, F. Omnès, A. Deneuville, *Diam. Rel. Mat.* **15** 614–617, (2006).

[Warren65] J.L. Warren, R.G. Wenzel, J.L. Yarnell, " Inelastic scattering of neutrons", International Atomic energy agency, Vienna, **vol I** p. 361 (1965).

[Watanabe93] H.Watanabe, Thèse de doctorat, Université de Tsukuba, (1993).

[Weimer95] R. A. Weimer, T. P. Thorpe, K. A. Snail, C. E. Merzbacher, Appl. Phys. Lett. 67, 1839 (1995).

[Werner91] J.HWerner, H.H.Güttler, Journ. Apl. Phys, **69**, (3) 1522 (1991).

[Werner97] M. Werner, R. Locher, W. Kohly, D.S. Holmes, S. Klose, H.J. Fecht, Diam. Relat. Mater. **6,** 308. (1997)

[Yamanaka98] S.Yamanaka, H.Watanabe, S.Masai, S.Kawata, K.Hayashi, D.Takeushi, H.Okushi, K.Kajimura, J.Appl.Phys, **84**, 6095, (1998).

[Yamanaka00] S.Yamanaka, D.Takeushi, H.Watanabe, H.Okushi, K.Kajimura, Diam. Rel. Mat.**9**, 956 (2000).

Liste des figures et des tableaux

Figure 9: Principales transitions de désexcitation en cathodoluminescence dans le diamant : (1) Recombinaison « bande à bande », (2) Recombinaison d'un exciton libre, (3) Recombinaison d'un exciton lié à un donneur ou à un accepteur, (4) Recombinaison par l'intermédiaire de défauts dans le gap 53

Figure 10: Courbe de dispersion du diamant dans la direction (100) [Warren65] 54

Figure 11: Structure de bande du diamant avec les principales transitions intrinsèques et extrinsèques 54

Tableau 3: Recombinaisons excitoniques intrinsèques dans le diamant avec les énergies de phonons associées 55

Tableau 4: Recombinaisons excitoniques extrinsèques dans le diamant dopé au Bore avec les énergies de phonons associées 56

Figure 12: Énergie déposée dans le diamant calculée par simulation de Monte-Carlo [Jalabert], pour des énergies de 5 à 15 keV (a) et de 10 à 40 keV (b). 57

Figure 13: Evolution de la profondeur de pénétration des électrons primaires en fonction de leurs énergies [Kanaya72, Davies77, Watanabe93] 58

Figure 14 : (a) Schéma de principe d'un dispositif de cathodoluminescence; (b) Photo du canon à électrons et du miroir parabolique, (c) Photo du miroir ainsi que de la platine 59

Figure 15: Schéma du SIMS utilisé au GEMAC ayant été utilisé pour nos analyses 60

Figure 16: (a) MEB du type "JEOL" 840A à filament de tungstène, (b) MEB associé au dispositif de cathodoluminescence 61

Figure 17: Schéma du principe de l'effet Hall dans un semi-conducteur 63

Figure 18: Barreau de Hall en structure MESA sur une couche de diamant 64

Figure 19: Process technologique développé pour la création simultanée par lithographie UVde barreau de Hall MESA et de diodes Schottky « ring-shape » planaires 67

Figure 20: Schéma d'une géométrie de contacts de type Van Der Pauw et d'une barre de Hall 69

Figure 21 : Evolution du champ électrique F et de la densité de charge ρ dans la zone de charge d'espace 73

Figure 22: Evolution de la largeur de la zone de charge d'espace (ZCE) (traits pleins) et du champ électrique (traits discontinus) en fonction de la tension appliquée et pour des dopages de 5×10^{15} at.cm^{-3}(noir), 10^{16} at.cm^{-3} (rouge), 5×10^{16} at.cm^{-3} (vert) et 10^{17} at.cm^{-3} (bleu). 73

Figure 23: Diagramme de bande illustrant: (a) la capture et l'émission électronique, (b) la capture et l'émission d'un trou, (c) la génération de porteurs, (d) la recombinaison de porteurs. 74

Figure 25: Diagramme de bande au niveau d'un contact Schottky métal/SC de type P en tenant compte de la présence d'états d'interface 77

Figure 24: Diagramme de bande au niveau d'un contact Schottky métal/SC de type P 77

Figure 26: Diagramme de bande d'une jonction Schottky métal / semi-conducteur de type P polarisée en inverse sous une tension $V_{jonction} < 0$. Les courants a et b représentent respectivement des processus de conduction thermoélectronique et de génération..... 79

Figure 27: Diagramme de bande d'une jonction Schottky métal / semi-conducteur de type P polarisée en direct sous une tension $V_{jonction} > 0$. 79

Figure 28: Photo et schéma de la chambre de réaction à parois verticales en silice. 85

Figure 29: Photos du réacteur de croissance dédié au dopage de type p au bore ainsi que de la chambre de réaction 86

Figure 30: Schéma du réacteur de croissance dédié au dopage de type P au bore..... 87

Figure 31: Image MEB d'une crystallite non-épitaxiée (a), et images de microscopie optique d'hillocks pyramidales (b) et planes (c) [Tallaire08]. 89

Figure 32: Photo du bâti ECR employé à l'Institut Néel 94

Figure 33: Phénomènes plasma intervenants lors de la gravure ECR d'un matériau nt) 95

Figure 34: Schéma des divers régimes d'attaque plasma pour divers potentiels d'échantillon96

CHAPITRE IV

Etude et élimination par gravure ECR des défauts cristallins dans des couches intrinsèques (100) et des substrats Ib HPHT (100)

Introduction

Comme cela a été souligné au chapitre III, la surface des substrats de diamant est généralement « préparée » par des procédés de polissage de type mécano-chimique « Scaife » **[Kiyota95]**. Ils induisent, dans le cas de substrats Ib (100) HPHT, la présence de rainures de polissage de 10 à 15 nm de profondeurs aisément détectables par AFM associées à une zone sub-surfacique de qualité cristalline particulièrement médiocre. Il a été montré dans diverses études antérieures que l'ensemble de ces défauts peuvent se propager dans les couches homoépitaxiées, et engendrer des déformations plastiques ainsi qu'un piégeage des porteurs **[Watanabe99, Wade05, Teraji05, Teraji06, Bogdan06, Muret06]**. Il est donc nécessaire, afin de réaliser des reprises d'épitaxie de bonne qualité cristalline, de procéder à leur élimination. Des analyses de cathodoluminescence successives réalisées sur un échantillon de diamant intrinsèque, nous ont permis, à la suite de divers traitements séquentiels de polissage et gravure ECR, de procéder à une identification claire des défauts amplifiés ou induits par le traitement de polissage. Nous avons aussi montré que leur élimination par des traitements de gravure plasma ECR est réalisable, à condition que ces derniers soient effectués sur des épaisseurs de plusieurs microns.

Dans ce chapitre, l'influence de cette zone cristalline endommagée en surface de substrats de type Ib (100) HPHT, sur la qualité des couches CVD sera étudiée et commentée. Il a été en particulier montré que les défauts cristallins de cette zone surfacique ont une grande influence sur la cristallinité des couches homoépitaxiées et que le prétraitement des substrats avant croissance s'avère être une étape nécessaire à la synthèse épitaxiale de couches de diamant de bonne qualité cristalline. Suite à cela, des procédés d'attaque par plasma ECR d'oxygène pur ont été mis au point et ont permis de réaliser une attaque directionnelle des surfaces de diamant. L'étude de la topographie des surfaces gravées en fonction des paramètres de gravure choisis a été réalisée et commentée.

IV.1 Analyse séquentielle de couches homoépitaxiées après sucessivement, un polissage Scaife et une gravure superficielle par plasma ECR d'oxygène.

L'objectif de cette étude a été de mettre clairement en évidence la présence d'une zone sub-surfacique endommagée en surface des couches CVD ayant subi un polissage de type « Scaife », et procéder à une identification claire des défauts induits par ce dernier. Dans un second temps, le problème de l'élimination de cette zone sera abordé, et il sera montré qu'un traitement par gravure ECR d'une couche CVD polie permet l'élimination de la couche endommagée surfacique, et de retrouver la qualité cristalline de la couche telle qu'elle était dans son état brut de croissance.

IV.1.1 Description des échantillons utilisés

Les échantillons que nous avons employés pour cette étude ont été synthétisés au LIMHP dans un réacteur à paroi métallique à partir d'un substrat (3 mm ×3 mm ×1,5 mm) Ib (100) HPHT. Ces substrats ont tout d'abord subi un traitement plasma d'oxygène et d'hydrogène dans le but d'en « préparer » la surface pour les étapes de croissance [**Silva06, Tallaire06].** L'homoépitaxie a été réalisée dans un régime de croissance rapide (6 µm/h) correspondant à une puissance micro-onde de 3 kW une pression de 200 mbars, une température de 850°C et un ratio $[CH_4]/[H_2]$ de 4% **[Achard05]**. L'épaisseur de la couche homoépitaxiée a été évaluée à 65 µm.

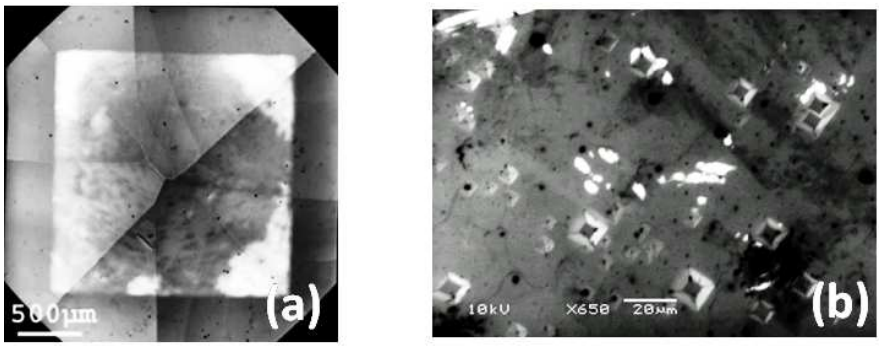


Figure 35: (a) Image de microscopie interférentielle de la surface d'un échantillon brut de croissance [Achard05], (b) Image MEB (×650, 10kV) de la surface du même échantillon brut de croissance

Comme le montre la Figure 35, les échantillons employés présentent diverses pyramides inversées en surface ce qui témoigne du fait que, malgré le pré-traitement plasma du substrat, ce dernier a encore une grande influence sur la cristallinité de la couche **[Tallaire04]**.

IV.1.1.2 Résultats de cathodoluminescence sur un échantillon poli (OBJ63)

La Figure 36 représente les spectres de cathodoluminescence obtenus séquentiellement, avant et après polissage mécano-chimique, sur l'échantillon OBJ63.

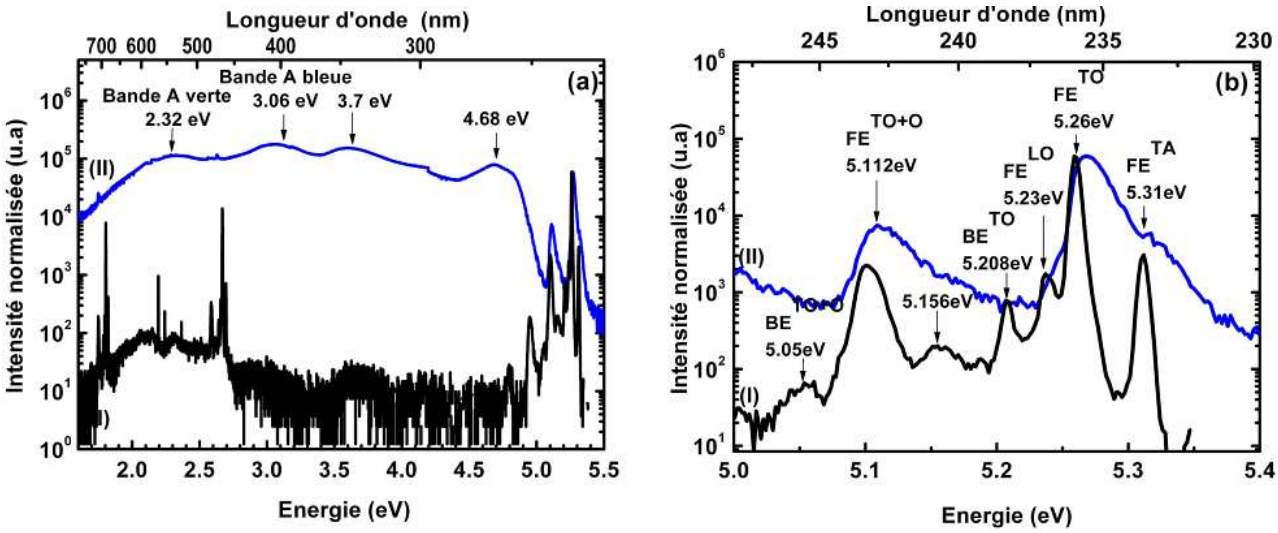


Figure 36: Spectres de cathodolominescence obtenus à 10kV et à une température de 5 K sur le même échantillon OBJ63, (I) avant et (II) après polissage, sur toute la gamme spectrale (a) et dans la région excitonique (b). Tous les spectres ont été normalisés par l'intensité du FE^{TO}.

Le spectre I de la Figure 36-(a) pris sur l'échantillon brut de croissance présente plusieurs bandes de défauts caractéristiques principalement localisées 3,7 eV, 3 eV (Bande A bleue) **[Robbins89, Takeuchi01]** et 2,32 eV (Bande A verte) **[Prins96]**. La Figure 36-(b)-II montre clairement qu'il est possible de mettre en évidence, dans la zone excitonique des spectres: le FE^{TA} (5,31 eV) , le FE^{TO} (5,26 eV) ainsi que le FE^{LO} (5,23 eV) et le BE^{TO} (5,21 eV). Ce dernier pic met en évidence la présence d'une recombinaison d'un exciton lié au bore associée à un phonon transverse optique d'une énergie de 164 meV. La détection de ce pic met donc en évidence la présence de bore en position substitutionnelle dans la couche avec une concentration de l'ordre de $2{,}5\times10^{15}$ at.cm^{-3} **[Kasu04]**. La croissance s'étant déroulée sans adjonction de dopant dans la phase gazeuse, la présence de bore substitutionnel dans la couche est donc dûe à une incorporation non-intentionnelle, potentiellement provoquée par

une légère contamination au bore des parois du réacteur. Les recombinaisons excitoniques associées aux phonons transverses optiques et des phonons de centre de zone sont situées à 5,05 et 5,112 eV. Dans cette zone excitonique comprise entre 5 et 5,5 eV, on constate que le polissage de la couche CVD, a engendré un élargissement, d'un facteur 3 à 4, de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics excitoniques,ce qui implique que les pics FE_{TA} et FE_{LO} deviennent difficilement détectables. On note aussi une disparition complète du BE_{TO} sur le spectre II. Dans la gamme d'énergie comprise entre 1,5 et 5 eV, on remarque, après polissage, une forte augmentation de l'ordre de 3 à 4 décades de l'intensité des deux « bandes A » dont l'origine est liée à la présence de fortes concentrations défauts étendus dans les couches **[Prins96, Robbins89, Takeuchi01, Okushi01],** ainsi que de la bande se trouvant à 3.7 eV. L'origine de cette dernière bande est cependant beaucoup moins évidente. Certains travaux **[Lawson95]** l'ont associée à la présence de défauts liés au bore, cependant comme les croissances ont été réalisées sans adjonction de gaz dopant, l'origine de cette bande semble donc plus particulièrement reliée à la présence de défauts cristallins dans la couche **[Tallaire08].** La Figure 36-(a) permet enfin de mettre en évidence que le polissage induit l'apparition d'une nouvelle bande de défauts située à 4,68eV. Cette dernière n'étant pas détectée sur le spectre I, elle semble donc liée aux défauts cristallins induits par le polissage. Ces diverses constatations nous amènent donc à conclure que le procédé de polissage mécanique, permet certes d'obtenir des surfaces de diamant quasi-planes, mais aussi qu'il induit la présence d'une zone de cristallinité particulièrement médiocre sous la surface des échantillons. L'épaisseur de cette zone cristalline endommagée sera précisée par l'étude des échantillons réalisée après gravure.

IV.1.1.3 Résultats de cathodoluminescence obtenus sur l'échantillon (OBJ46) poli puis gravé par plasma ECR

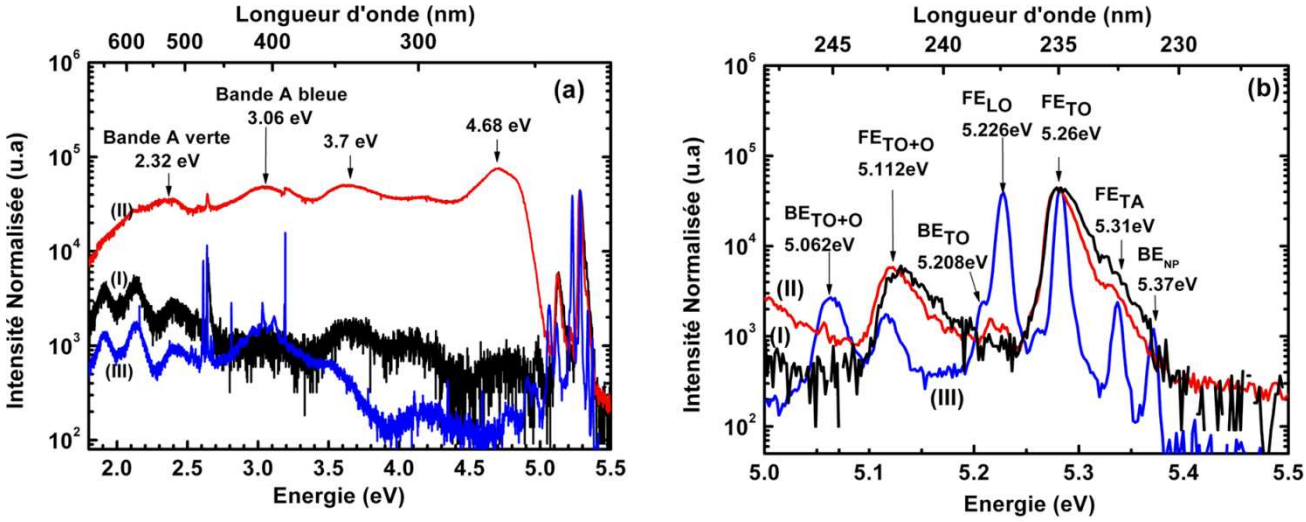


Figure 37: Spectres de cathodoluminescence pris à 5K pour une tension de 10 kV sur l'échantillon (OBJ46), (I) avant ou (II) après polissage, et (III) après un traitement séquentiel de polissage et gravure, sur toute la gamme spectrale (a) et dans la région excitonique (b). Tous les spectres sont normalisés sur l'intensité du FE_{TO}.

Après polissage, la gravure de couche homoépitaxiée, a été réalisée par un plasma ECR d'oxygène avec une puissance micro-onde de 1800 W, une pression de 2,35 mTorr, et une tension d'autopolarisation de 27,5 Volt pendant une durée d'une heure. Cette étape permet de retirer une épaisseur de 4.25 µm de la surface des échantillons **[Volpe08]**. Dans la région comprise entre 5 et 5,5 eV, on remarque tout d'abord que la qualité cristalline de la couche « initiale » (OBJ63) est supérieure à celle de la couche brute de croissance (OBJ46) : la FWHM des pics excitoniques de cette dernière atteint 12 meV par rapport aux 8 meV obtenus précédemment. Dans la région des pics excitoniques, on ne remarque pas de grosse évolution de la FHWM entre l'état brut de croissance et l'état poli, et une détection du FE_{TO} et le FE_{TO+O} à 5,26 et 5,112 eV respectivement est toujours possible après polissage. Un traitement séquentiel de polissage et de gravure permet à contrario d'éliminer les bandes de défauts amplifiées ou créées par le polissage, et de restaurer l'état cristallin des couches initiales. Tout particulièrement, on remarque que la bande à 4,68 eV, caractéristique des défauts induits par le polissage, disparait après une gravure de la surface de l'échantillon.

On constate aussi, après un traitement séquentiel de polissage et gravure (spectre III de la Figure 37-(b)) que la FWHM des pics excitoniques est aussi divisée d'un facteur 3 pour atteindre une valeur de 8 meV, valeur inférieure à celle obtenue pour la couche initiale. On notera qu'il est possible de détecter les signaux provenant du BE^{TO}, du FE^{TA} respectivement situés à 5,21 eV, 5,31 eV, signaux témoins d'une bonne qualité cristalline de la surface de la couche. On remarque aussi que l'intensité du FE^{TO} situé 5,26 eV et du FE^{LO} se trouvant à 5,22 eV deviennent comparables. Ce phénomène, ainsi que la détection du BE^{NP} à 5,37 eV, suggère que des imperfections ont été crées par la gravure plasma, car dans un cristal idéal, l'intensité du FE^{LO} est de l'ordre de 90 % plus faible que celle du FE^{TO}. Cette augmentation de l'intensité relative du FE^{LO} pourrait s'expliquer par une modification locale du potentiel d'interaction « exciton-réseau » du fait du bombardement ionique pendant la gravure plasma. En résumé, la comparaison des spectres de cathodoluminescence de couches de diamant CVD brutes de croissance puis polies permet de mettre clairement en évidence la présence de défauts induits par un polissage de type Scaife. L'élimination de tels défauts par une gravure surfacique est possible, dans la mesure où l'attaque de la surface des couches se fait sur une épaisseur supérieure à celle de la couche endommagée produite par le polissage.

IV.1.2 Influence des défauts de polissage du substrat sur la qualité cristalline des couches homoépitaxiées

Des travaux antérieurs réalisés sur ce même type d'échantillons **[Tallaire08]** ont montré que la qualité cristalline des couches CVD intrinsèques à tendance à s'améliorer au fur et à mesure que l'épaisseur des couches augmente. Nous avons montré dans les paragraphes précédents qu'un traitement de polissage Scaife engendre l'apparition de défauts cristallins en sub-surface de couches homoepitaxiées intrinsèques. Nous pouvons supposer qu'une extension de ce phénomène aux substrats Ib HPHT est possible et que le polissage de ces derniers génère une zone de cristallinité médiocre sous leur surface. Nous donc avons donc cherché à déterminer l'influence de la présence d'une telle zone sur la qualité cristalline des couches fabriquées. Dans un second temps, l'élimination de cette zone cristalline par des prétraitements avant croissance a été réalisée afin de déterminer si cette étape est nécessaire dans le développement de couches de haute qualité cristalline **[Teraji05, Tallaire04]**.

IV.1.2.1 Présentation des échantillons analysés

Un échantillon similaire aux précédents (OBJ46 et OBL63) a été découpé par laser et poli partiellement, de manière à créer un biseau sur toute l'épaisseur de la couche CVD intrinsèque. Ce polissage, réalisé par J.Butler à l'Université de Warwick, permet comme le montre la Figure 38, de conserver une zone brute de croissance sur une partie de la surface de l'échantillon, ainsi que d'obtenir un biseau sur toute l'épaisseur de la couche CVD. Ce dernier permet donc d'étudier, en profondeur, la propagation des défauts induits par le substrat dans la couche CVD.

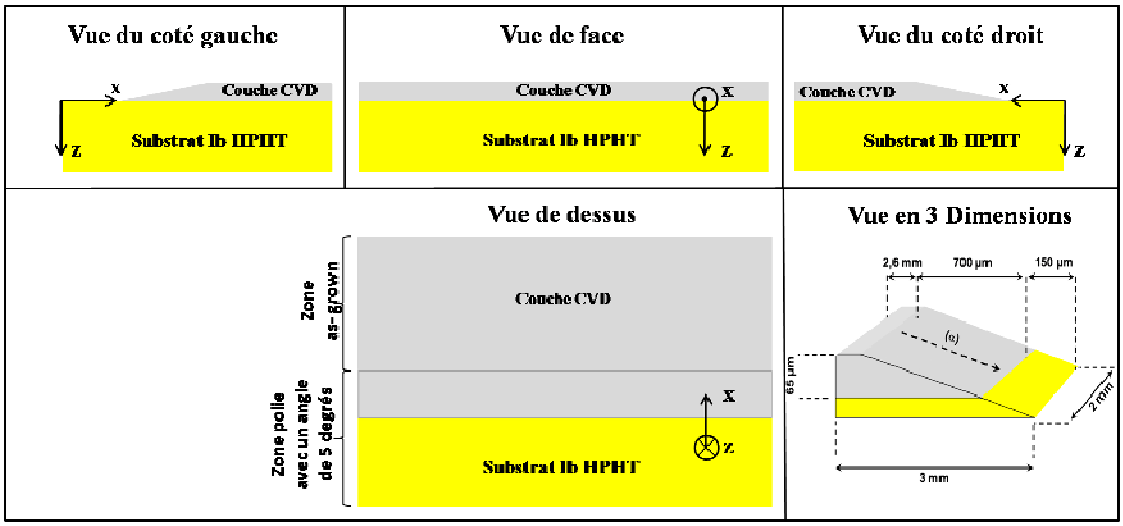


Figure 38: schéma de l'échantillon préparé par découpe laser et polissage. Les dimensions latérales sont les suivantes : 3x2 mm². L'épaisseur de la couche CVD est d'environ 65 µm, l'angle du biseau de 5°, et l'épaisseur du substrat est d'environ 1.5 mm.

IV.1.2.2 Etude en profondeur de la couche CVD biseautée par cathodoluminescence

Nous avons vu au chapitre III, qu'un des problèmes liés à l'utilisation de la cathodoluminescence, est l'incertitude quant à la détermination précise de la profondeur de pénétration des électrons primaires. Pour pouvoir étudier la propagation dans la couche CVD des défauts induits par le polissage du substrat, il est donc nécessaire d'avoir une calibration correcte de la profondeur sondée par les électrons primaires ainsi qu'une détermination précise de la localisation des recombinaisons radiatives.

A) Mise en évidence de la diffusion des excitons hors du volume de décélération des électrons primaires :

I) Comparaison de la profondeur sondée par les électrons avec la loi de Davies [Davies77] et de Kanaya [Kanaya72]

Pour cela, nous avons effectué en un même point du biseau, dont la position correspond à une épaisseur de couche CVD restante de 30 µm, une série d'analyse de cathodoluminescence en conservant une taille de spot (spotsize 6) et un temps d'intégration (2 secondes) constants. Seule l'énergie des électrons incidents a été modifiée entre 5 et 30 kV par paliers de 5 kV.

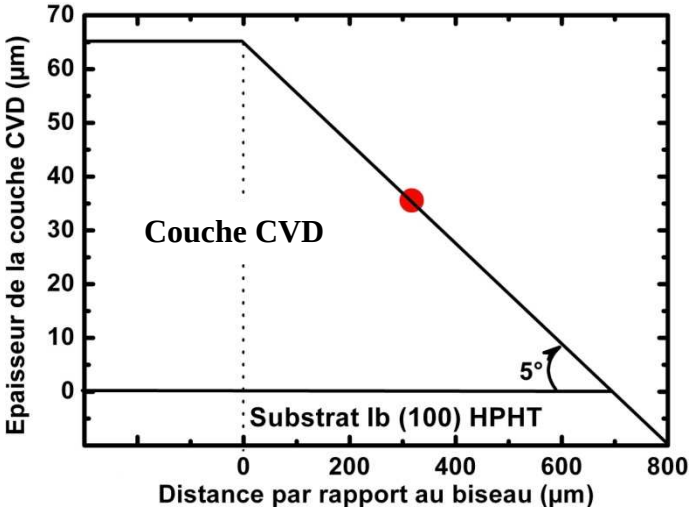


Figure 39: Position du point d'analyse sur le biseau de la couche CVD

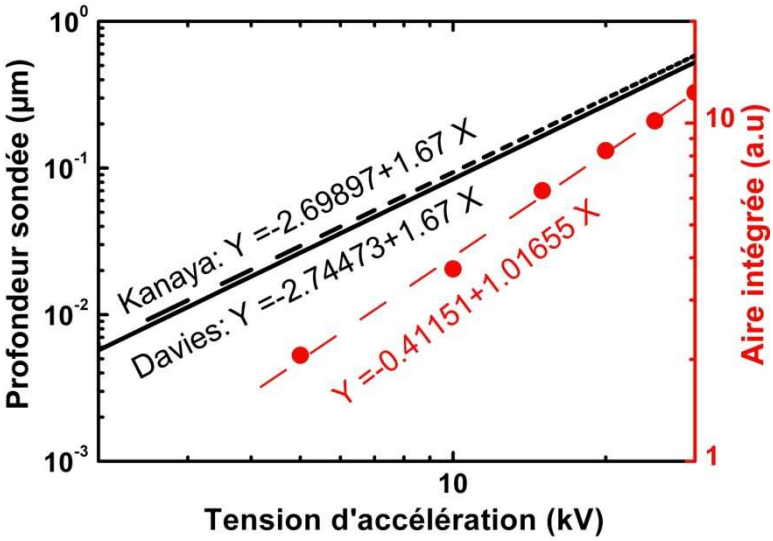


Figure 40: Evolution de la profondeur sondée en fonction de l'énergie des électrons primaires : loi de Davies (ligne noire), loi de Kanaya [Kanaya72] (ligne discontinue noire), Intensité intégrée sous les pics FE^{TO} de nos spectres expérimentaux (points rouges) en supposant un volume de décélération sphérique

Dans le modèle de diffusion des électrons dans une structure carbonée développé par Kanaya **[Kanaya72]**, le volume de décélération des électrons est considéré comme sphérique bien que, en réalité, il possède une forme plus « étirée ». C'est pour cette raison que l'on parle généralement de poire de décélération. Dans ce modèle, le volume de décélération correspond au volume où va se produire la quasi-totalité des recombinaisons radiatives. L'intensité intégrée des pics excitoniques étant directement proportionnelle au volume sondé

par les électrons, dans le cadre d'une approximation sphérique, la profondeur sondée par les électrons primaires sera qualitativement proportionnelle au rayon de cette sphère. Si toutes les recombinaisons excitoniques se produisent dans le volume sondé par les électrons primaires, ceci implique que la pente de la courbe représentant l'évolution de l'aire sous le FE_{TO} en fonction de la tension d'accélération doit être identique à celle donnée par la loi de Kanaya **[Kanaya72]** ou de Davies **[Davies77]**. Comme le montre la Figure 39, la pente donnée par cette courbe est de 1,01 alors que celle donnée par les lois de Davies et Kanaya est de 1,67. Ceci implique que, toutes les recombinaisons radiatives ne se produisent pas uniquement dans le volume de décélération des électrons primaires, mais qu'une certaine partie des excitons peut diffuser et se recombiner à l'extérieur de ce dernier. L'utilisation du modèle de Kanaya ou de Davies, où seules les recombinaisons radiatives se produisant dans la poire de décélération sont prises en compte, ne permet donc pas d'évaluer la profondeur de pénétration des électrons dans des couches CVD intrinsèques épaisses de plusieurs dizaines de microns.

II) Mise en évidence par cartographie de cathodoluminescence

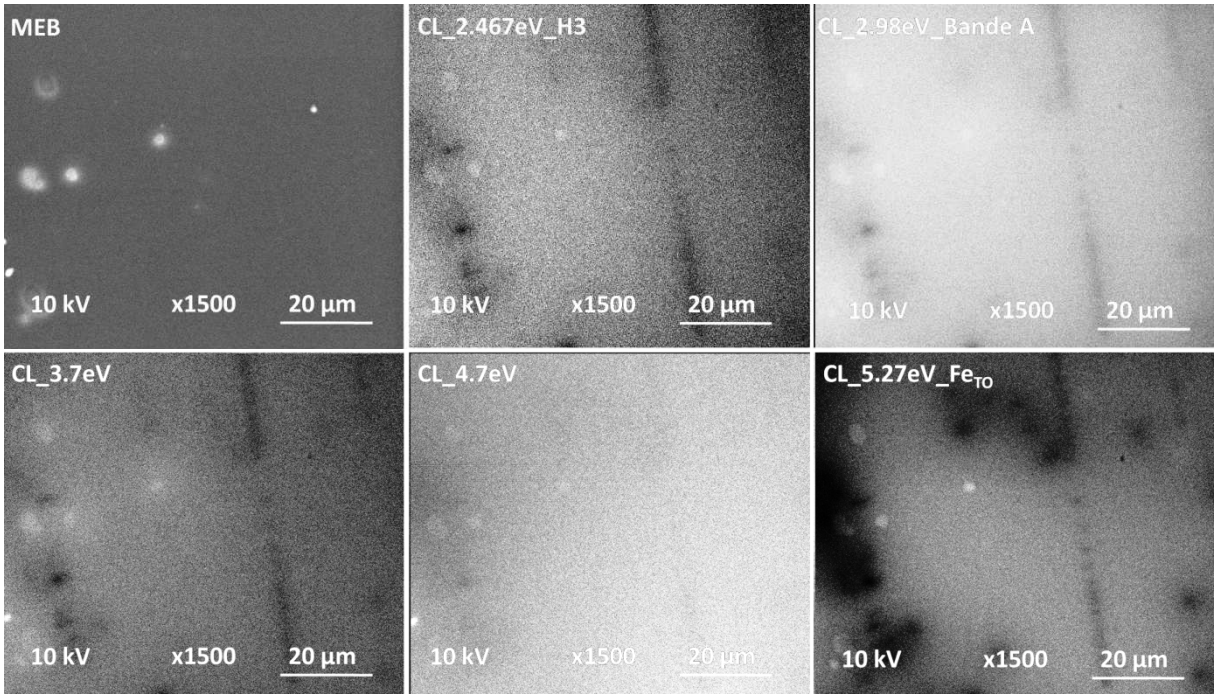


Figure 41: Images MEB et CL prises à 10 kV sur une surface de 75×90 µm^2 d'un échantillon poli dont les spectres CL sont représentés sur le figure 36.

Les images de cathodoluminescence présentées sur la Figure 41 ont été prises en un même point de l'échantillon poli OBJ 63 dont les spectres de luminescence sont présentés sur la Figure 36. Des cartographies ont été effectuées aux énergies correspondantes aux bandes de défauts induites et amplifiées par le polissage situées à 2,98 eV, 3,7 eV et 4,7 eV déjà mises en évidence précédemment, mais aussi à une énergie correspondante aux signaux du H3 provenant du substrat **[Zaitsev01]** à 2,467 eV et au FE^{TO} à 5,27 eV respectivement. La mise en corrélation de l'ensemble de ces cartographies avec l'image topographique MEB de la surface permet de détecter l'homogénéité des diverses lignes et bandes de défauts. La présence de défauts cristallins ponctuels et linéaires est clairement détectable sur l'image prise à 5,27 eV, où une série de lignes et points noirs apparaissent. On retrouve ces divers types de défauts sur l'ensemble des autres images sauf celle prise à 4,7 eV correspondant à l'émission lumineuse des défauts cristallins créés par le polissage. A contrario des précédentes, cette dernière est complètement uniforme ce qui suggère que les défauts induits par le polissage sont répartis de manière homogène dans les premiers microns sous la surface de couche. Le fait que l'image prise à 2,467 eV, correspondant au signal H3 provenant du substrat **[Zaitsev01]** mette en évidence les mêmes irrégularités linéaires et ponctuelles que l'on retrouve sur les images prises à 2,98 eV, 3,7 eV et 5,27 eV prouve que ces irrégularités sont liées aux défauts induits par le substrat et donc sont découplés de ceux induits par le procédé de polissage final.

Les images montrent aussi que les défauts induits par le substrat peuvent se propager sur des épaisseurs de couches CVD importantes pouvant atteindre plusieurs dizaines de microns. Le fait que l'image prise à 4,7 eV soit complètement uniforme, à contrario des autres cartographies réalisées à 2,467 eV, 2,98 eV, 3,7 eV et 5,27 eV, montre enfin que la luminescence due aux recombinaisons radiatives ne provient pas exclusivement de la poire de décélération des électrons primaires. En effet, si la luminescence ne provenait que du volume sondé par les électrons primaires, l'équilibre entre les divers phénomènes de recombinaisons devrait, pour une longueur d'onde définie, favoriser un type d'émission au détriment d'un autre et, donc, engendrer une inversion de contraste comme cela est généralement observé dans le cas de couches CVD dopées au bore **[Teraji05, Volpe08]**. L'absence d'inversion de contraste, tout particulièrement entre les images prises à 5,27eV et 2,98 eV, prouve clairement que la luminescence provient de recombinaisons radiatives ayant lieu hors de la poire de

désexcitation. La détermination de la profondeur sondée par les électrons ne pourra donc être potentiellement envisagée que si la longueur de diffusion des excitons dans une couche de diamant CVD intrinsèque est déterminée avec précision. Plusieurs études antérieures font état de longueurs de diffusion excitoniques allant de la dizaine à plusieurs centaines de microns **[Ristein97, Cui00]**, mais la grande dispersion des résultats ne permet pas de sélectionner une longueur de diffusion au détriment d'une autre.

B) Evolution des spectres de cathodoluminesncence en fonction de l'épaisseur de couche CVD restante sous le biseau

Nous venons de montrer que la détermination de la profondeur sondée par les électrons primaires, ainsi que la localisation des recombinaisons radiatives, s'avère délicate dans le cas de couches intrinsèques. Une étude en profondeur des couches homoépitaxiées en faisant fluctuer la tension d'accélération des électrons primaires n'est donc pas envisageable dans un tel cas de figure. De manière à déterminer l'influence de la zone cristalline endommagée du substrat sur la qualité des couches CVD, des analyses de cathodoluminescence à faible tension d'accélération (10kV) avec une taille de spot maintenue à 6 ont été effectuées. Ces dernières ont été réalisées tout le long de la direction α de l'échantillon biseauté (Figure 38), en partant de la zone brute de croissance, jusqu'à la surface du substrat Ib.

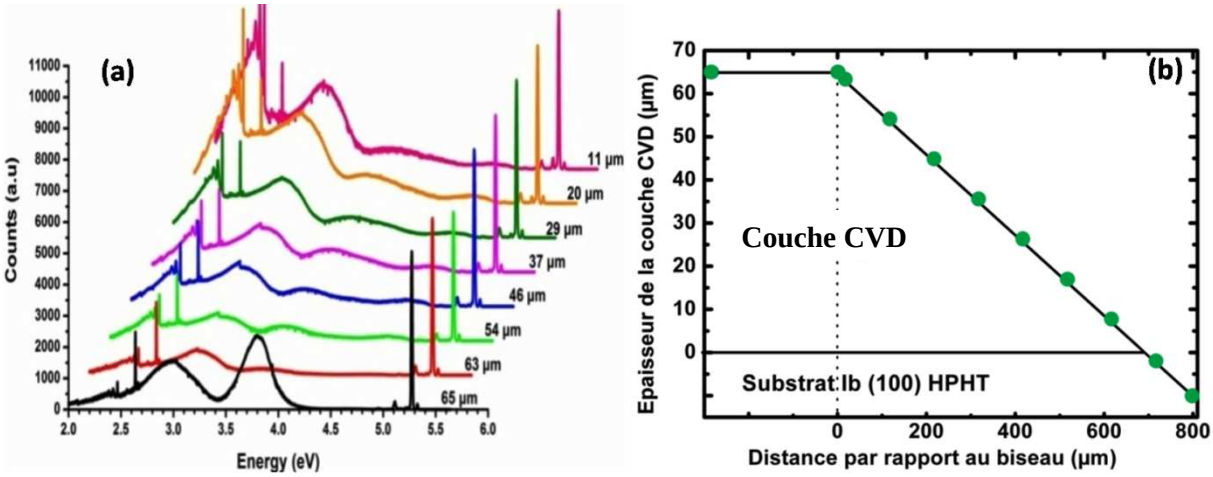


Figure 42: (a) Spectres de cathodoluminescence obtenues pour différentes épaisseurs de couche CVD. Les spectres ne sont pas normalisés sur l'intensité du FE^{TO}, (b) Position des points d'analyse sur la partie brut de croissance, le biseau et la surface du substrat

D'après la Figure 42, on remarque d'abord que la technique manuelle de polissage qui a été employée pour créer le biseau est beaucoup moins destructrice que la technique Scaife qui a été utilisée pour le polissage des échantillons précédents (Figure 36 et Figure 37). En effet, contrairement au spectre de cathodoluminescence d'un échantillon poli par Scaife, les spectres de l'échantillon biseauté ne mettent en évidence qu'une augmentation de l'intensité des bandes situées à 3eV et 3,7 eV, mais pas d'apparition de la bande caractéristique à 4,68 eV. La détection du signal du H_3, ayant pour origine l'azote incorporé dans le substrat (Figure 43) **[Zaitsev01, Volpe08],** pour des épaisseurs de couche pouvant atteindre 65 microns, laisse aussi supposer que la diffusion et la recombinaison radiative des excitons ne sont pas les seuls phénomènes intervenant dans les spectres de luminescence. Des phénomènes de recombinaison des excitons après diffusion jusqu'au substrat ainsi que de la photoluminescence induite doivent aussi avoir lieu.

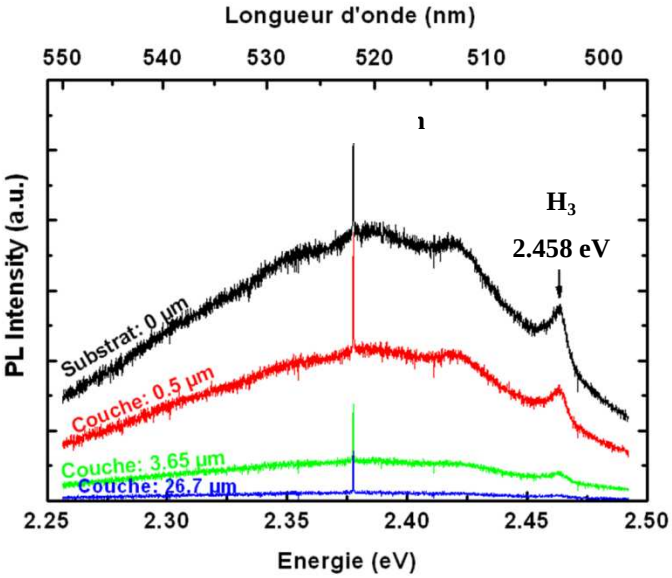


Figure 43: Spectre de photoluminescences effectuées le long du biseau comme le montre la figure 5pour différentes épaisseurs de couche CVD sous un faisceau lumineux émettant à 488 nm (2,54 eV).
Le pic central est dû à la raie Raman Stokes située à 1332 cm^{-1} (165 meV) donnant un pic situé à (2,54 – 0,165) eV=2,375 eV (522 nm) sur le spectre de Photoluminescence.

En conséquence, différents mécanismes de recombinaison interviennent dans les spectres de cathodoluminescence de la Figure 42 :

(i) Les recombinaisons excitoniques intervenant dans la zone de décélération des électrons primaires ou ZDEP, d'environ une profondeur d'un micron pour une énergie de 10 kV.

(ii) Les recombinaisons excitoniques intervenant en dehors de la ZDEP, du fait de la diffusion des paires excitoniques non recombinées

(iii) La photoluminescence induite suite à une excitation des électrons de la bande de valence vers un état profond dans le gap, par la lumière UV générée suite à une recombinaison radiative d'énergie supérieure.

Les mécanismes de recombinaison (i) et (ii) peuvent donner tous les types de transitions radiatives, cependant, le mécanisme (iii) ne peut impliquer que des photons dont l'énergie est inférieure aux raies excitoniques.

La Figure 42-(a) montre clairement que pour la zone non polie de l'échantillon, l'intensité des bandes de défauts situées à 3 et 3,7 eV est assez importante. Elle subit cependant une diminution et une augmentation progressive au fur et à mesure que l'on se déplace vers les faibles épaisseurs de la couche CVD. Il semble donc qu'une inhomogénéité de la concentration de défauts soit présente dans la couche CVD et donc qu'il existe une zone de moins bonne qualité cristalline proche de la surface du substrat. On remarque aussi que le signal du H3 provenant des complexes N-V présents à l'intérieur du substrat Ib HPHT **[Zaïtsev01]** subit une forte augmentation pour des épaisseurs restantes de la couche CVD de l'ordre de 20 à 30 microns, ce qui sous-entend que la longueur de diffusion des excitons doit être du même ordre de grandeur.

L'évaluation de la longueur de diffusion des excitons dans des couches de diamant intrinsèques devrait donc permettre :

- De déterminer, pour une tension d'accélération précise, la profondeur réelle sondée par les électrons en tenant compte de la délocalisation des recombinaisons radiatives hors de la poire de désexcitation.
- D'obtenir des indications sur l'homogénéité de la couche CVD dans la mesure où une évolution locale de la qualité cristalline va entrainer une modification franche de la longueur de diffusion excitonique.

IV.1.2.3 Simulation de la longueur de diffusion des excitons dans les couches de diamant CVD

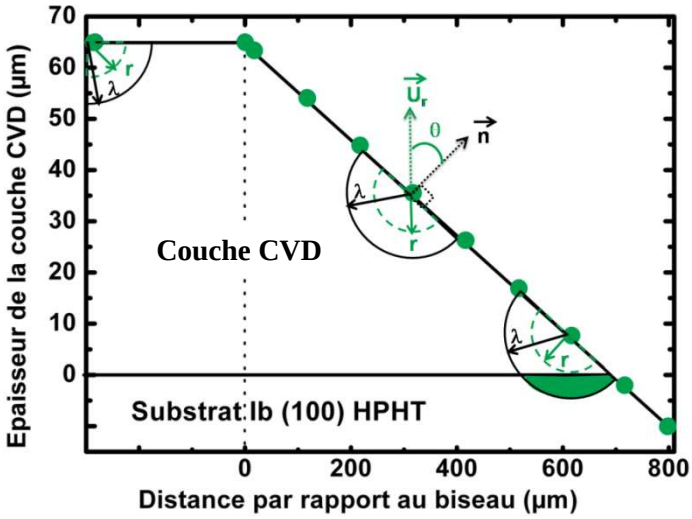


Figure 44 : Position des points des analyses de cathodoluminescence et schéma du modèle de calcul de la longueur de diffusion des excitons. (« λ » représente la longueur de diffusion des excitons et « r » la distance radiale, en coordonnées sphériques, parcourue par ces derniers, « θ » est l'angle formé entre la normale à la surface n et le vecteur U_r) (On notera que l'angle réel du biseau étant de 5°, ce dernier est donc fortement exagéré sur la figure à cause des différences d'échelles)

Pour déterminer un modèle permettant un calcul de la longueur de diffusion excitonique dans des couches de diamant CVD, les hypothèses suivantes ont été effectuées :

- La diffusion excitonique se fait de manière uniforme sur un angle solide de *2π stéradiant* à partir du point d'impact des électrons primaires.
- La concentration des paires excitoniques non-recombinées décroit de manière exponentielle en fonction de leur distance parcourue *r* selon une loi en $e^{-r/\lambda}$ où λ est la longueur de diffusion des excitons.

A) Détermination du calcul de l'intensité des pics excitoniques

Il convient donc d'écrire l'intensité des pics excitoniques $I_{FETO}(t)$ comme la somme de deux contributions :

- Un terme constant I_{ZDEP} représentant la lumière émise par les recombinaisons intervenant dans la ZDEP. Ce terme est indépendant de l'épaisseur restante *t* de la couche CVD.
- Un second terme tenant compte des recombinaisons ayant lieu hors de la ZDEP et donc dépendant de l'épaisseur restante sous le biseau de la couche CVD. Cette contribution au spectre de luminescence doit être calculée par intégration de la

concentration des excitons non recombinés dans toutes les directions faisant un angle θ avec la normale à la surface du biseau, et sur une longueur allant de $r = 0$ à $r = \frac{t}{\cos\theta}$, et ce jusqu'à ce que l'interface entre la couche et le substrat soit atteinte.

La valeur du volume de la ZDEP a été négligée par rapport à celle du volume ou l'ensemble des recombinaisons excitoniques va se produire.

$$\boldsymbol{I_{FE_{TO}}(t) = I_{ZDEP} + 2\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{t}{cos\theta}} e^{-\frac{r}{\lambda}} r^2 \partial r \partial \theta} \qquad \textbf{(1)}$$

B) Détermination de l'expression de l'intensité de la bande A : $\boldsymbol{I_{3eV}(t)}$

L'intensité de la bande A est quant à elle due à la somme de trois contributions principales :

- L'intensité de la bande A I_{A0} émise à l'intérieur de la ZDEP et supposée constante à la surface du biseau
- Un second terme I_{Alow} proportionnel au nombre de paires excitoniques qui ne se sont pas recombinées à 5.26 eV et sont donc susceptibles d'engendrer des recombinaisons radiatives à une énergie inférieure. Le terme α est considéré comme un facteur constant qui va déterminer la contribution de ce phénomène de recombinaison à l'intensité totale I_{3eV}.

$$\boldsymbol{I_{Alow}(t) = \alpha\,(I_{FE_{TO}}(\infty) - I_{FE_{TO}}(t))} \qquad \textbf{(2)}$$

- Un troisième terme I_{Aphoto} rendant compte de la photoluminescence induite par de la lumière UV provenant des recombinaisons excitoniques FE_{TO}. Le facteur constant β rend compte de la contribution de la photoluminescence induite à l'intensité totale $I_{3eV}(t)$.

$$\boldsymbol{I_{Aphoto}(t) = \beta\, I_{FE_{TO}}(t)} \qquad \textbf{(3)}$$

L'intensité totale I_{3eV} de la bande A, s'écrit donc comme la somme des trois contributions précédentes :

$$\boldsymbol{I_{3eV}(t) = I_{A0} + \alpha(I_{FE_{TO}}(\infty) - I_{FE_{TO}}(t)) + \beta\, I_{FE_{TO}}(t)} \qquad \textbf{(4)}$$

C) Détermination de l'expression de l'intensité du pic H3 : $\boldsymbol{I_{H3}(t)}$

Le signal du H3 provenant de l'azote du substrat Ib, l'intensité $I_{H3}(t)$ est donc la somme de :

- Un terme I_{H3low} proportionnel au nombre de paires excitoniques susceptibles d'engendrer des recombinaisons radiatives à une énergie inférieure à 5.26 eV en atteignant le substrat.

  Le terme γ détermine la contribution de ces recombinaisons à l'intensité $I_{H3}(t)$.

$$\boldsymbol{I_{H3low}(t) = \gamma\,(I_{FE_{TO}}(\infty) - I_{FE_{TO}}(t))} \quad \textbf{(5)}$$

- Un second et un troisième terme dus à la photoluminescence induit par la lumière UV dans la couche CVD provenant respectivement des raies excitoniques (6) et de la bande A (7).

$$\boldsymbol{I_{H3photoEx}(t) = \delta\, I_{FE_{TO}}(t)} \quad \textbf{(6)}$$

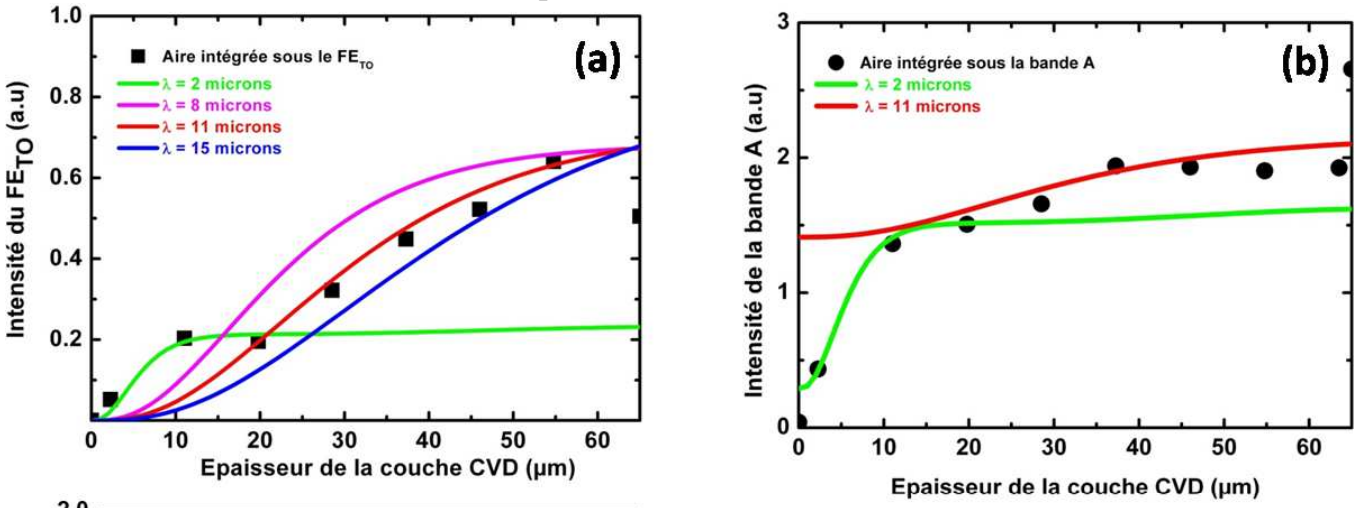
$$\boldsymbol{I_{H3photoEx}(t) = \varepsilon\, I_{3eV}(t)} \quad \textbf{(7)}$$

Les termes constants δ et ε représentent la contribution partielle de chacun de ces phénomènes à l'intensité totale $I_{H3}(t)$.

Il découle donc que la variation de l'intensité du H3 en fonction de l'épaisseur de la couche CVD peut être exprimée par l'expression suivante :

$$\boldsymbol{I_{H3}(t) = \gamma\,(I_{FE_{TO}}(\infty) - I_{FE_{TO}}(t)) + \delta\, I_{FE_{TO}}(t) + \varepsilon\, I_{3eV}(t)} \quad \textbf{(8)}$$

D) Comparaison du modèle de simulation avec les données expérimentales de cathodoluminescence



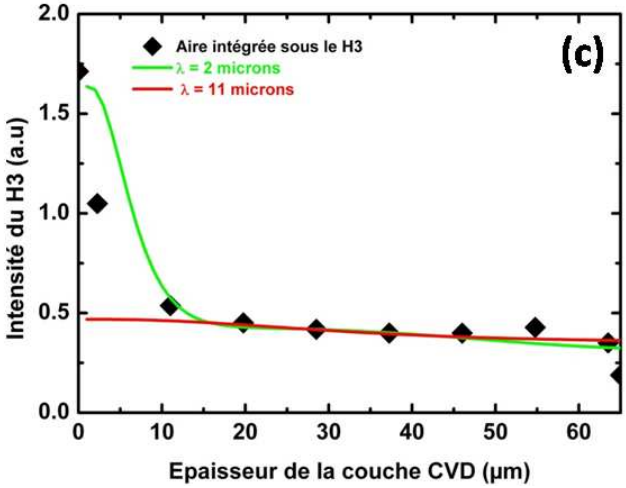


Figure 45: Intensité du FETO (a, carrés), de la bande A (b, ronds) et du H3 (c, losanges), en fonction de l'épaisseur de la couche CVD biseauté, et comparaison avec les simulations réalisées à partir du modèle de diffusion excitonique (lignes). Les analyses ont été effectuées à une tension de 10kV, un spotsize de 6 et une température de 5K.

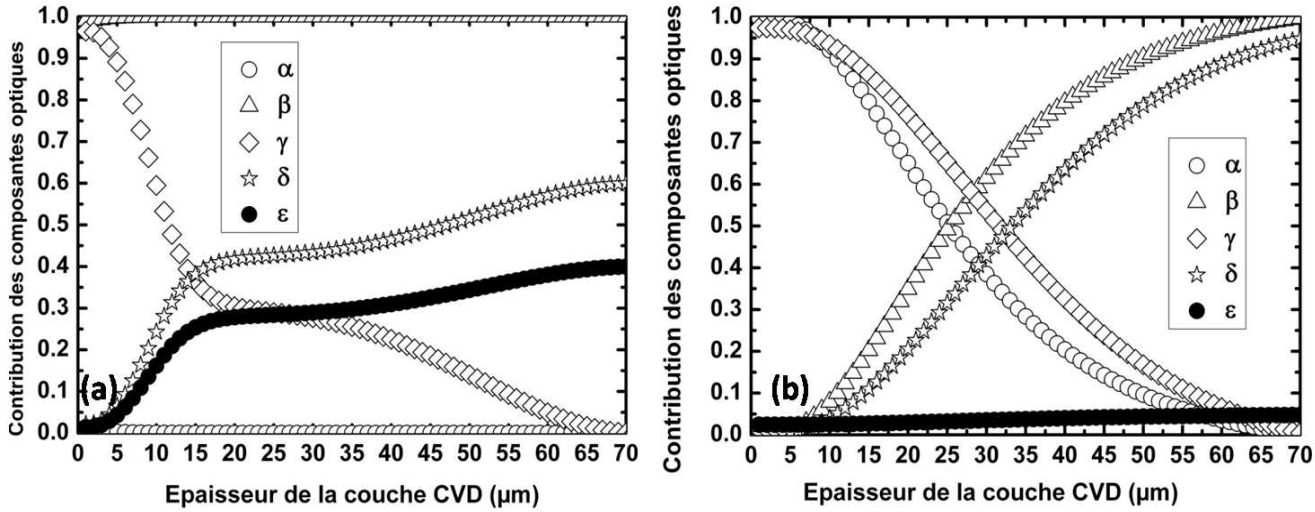


Figure 46: Evolution des contributions des diverses composantes optiques en fonction de l'épaisseur de la couche CVD sous le biseau, pour une longueur de diffusion de 2 microns (a) et de 11 microns (b) Evolution des contributions des diverses composantes optiques

La Figure 45-(a) met clairement en évidence que les données expérimentales de cathodoluminescence ne peuvent pas être simulées avec une seule et une unique longueur de diffusion. Pour des épaisseurs de couche CVD supérieures à 20 microns, les données expérimentales sont ajustées avec une longueur de diffusion de 11 microns, tandis que pour des épaisseurs inférieures à 20 microns, seule une simulation avec une longueur de diffusion de 2 microns peut convenir et générer un accord de bonne qualité sur les quatre premiers points expérimentaux. Ce même phénomène est aussi observé sur les Figure 45-(b) et Figure 45-(c). Les Figure 46-(a) et Figure 46-(b) montrent l'évolution de la contribution de chacune des composantes optiques pour des longueurs de diffusion excitonique de 2 microns et 11 microns respectivement. Pour une longueur de diffusion de 2 microns permettant la simulation des données expérimentales pour des épaisseurs inférieures à 20 microns, les deux premiers termes de l'équation (4) sont négligeables par rapport au troisième indiquant que la photoluminescence secondaire est la contribution principale aux spectres de luminescence de la Figure 45.(b). Pour des épaisseurs légèrement supérieures à 20 microns, les phénomènes de recombinaisons excitoniques hors de la poire de désexcitation, et la photoluminescence induite contribuent de manière assez similaire aux spectres lumineux. Cependant, pour des épaisseurs de couche CVD supérieures à 20 microns, la photoluminescence induite passe rapidement d'une contribution de 50 % à 100 % au détriment de la luminescence induite par les recombinaisons excitoniques hors de la poire de désexcitation. La même tendance est aussi observable au niveau des trois termes de l'équation (8). En effet, pour des épaisseurs de couche particulièrement faibles, la principale contribution aux spectres de luminescence est donnée par la recombinaison des excitons dans le substrat, au détriment de la photoluminescence induite par UV. En particulier, on constatera que pour des épaisseurs inférieures à 2 microns, la contribution des recombinaisons excitoniques s'élève à 98 % de l'intensité totale. On notera aussi qu'au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche CVD augmente, la somme des contributions de photoluminescence devient de plus en plus importante et, que pour des épaisseurs supérieures à 30 microns, les signaux de photoluminescence induite deviennent prépondérants par rapport à ceux de cathodoluminescence. L'ensemble des simulations montre donc que la photoluminescence induite par de la lumière UV est la contribution majeure des spectres luminescence à partir du moment où l'épaisseur de couche homoépitaxiée t sondée par les électrons primaires devient

supérieure au libre parcours moyen des excitons λ. Pour des épaisseurs de couche telles $t > \lambda$, ceci a pour conséquence qu'un affaiblissement du signal provenant des recombinaisons excitoniques va entrainer une diminution de l'intensité du signal de photoluminescence induit par UV. Ceci explique donc le fait que l'on n'observe pas d'inversion de contraste entre les images de la figure 40 prises sur un échantillon avec une épaisseur de couche de 65 microns. Cette constatation n'est cependant valide que pour des couches CVD intrinsèques et épaisses, car dans les couches dopées « P » [**Teraji05, Volpe08**] une inversion de contraste est généralement obtenue entre les signaux du FE^{TO} et de la bande A. Cet effet d'équilibre entre les divers phénomènes de recombinaisons favorisant, dans le cas de couches dopées P, un type d'émission au détriment d'un autre, ne se retrouve pas dans le cas de couches intrinsèques où les signaux de photoluminescence sont induits par la lumière UV engendrée par les recombinaisons excitoniques. Les simulations montrent d'autre part que les données expérimentales ne peuvent être ajustées qu'avec deux longueurs de diffusion excitoniques: $\lambda = 2$ µm pour des épaisseurs de couches inférieures à 20 microns et $\lambda = 11$ µm pour des épaisseurs supérieures. Ce résultat est donc particulièrement important car il montre clairement, comme cela a été suggéré par Tallaire et al **[Tallaire08]** que les premières dizaines de microns de couches CVD possèdent une qualité cristalline inférieure par rapport au reste de la couche. Nous pouvons donc en conclure que les défauts du substrat peuvent se propager dans les couches homoépitaxiées et engendrer une dégradation de leur qualité cristalline sur des épaisseurs pouvant atteindre plusieurs dizaines de microns. Pour réaliser des couches CVD de bonne qualité cristalline sur des substrat Ib HPHT (100) polis, il est donc nécessaire de réaliser des homoépitaxies dont l'épaisseur sera au minimum de plusieurs dizaines de microns. La réalisation de ces couches CVD nécessite l'utilisation d'un bâti à parois métalliques (cf chapitres II et III) permettant la génération de plasmas hautes densités ainsi que d'atteindre des vitesses de croissance de plusieurs µm/h, ce qui n'est pas réalisable à l'Institut Néel. Ce type d'homoépitaxie est particulièrement délicat à réaliser du fait des contraintes techniques qu'il impose. Comme nous l'avons constaté au chapitre IV, il est cependant possible d'éliminer les défauts induits par le polissage des substrats par un prétraitement par gravure ECR. Le choix de conditions optimales de gravure est donc essentiel, en particulier pour ne pas créer de défauts supplémentaires dans le substrat du fait du bombardement ionique, et fait l'objet du paragraphe suivant.

I V.2 Conditions de gravure des substrats Ib (100) HPHT en vue de l'élimination de la zone surfacique endommagée

Nous avons vu précédemment que la propagation, dans les couches CVD, des défauts cristallins surfaciques et sub-surfaciques des substrats, engendre la création d'une zone de qualité cristalline dégradée pouvant atteindre une épaisseur de plusieurs dizaines de microns. Nous verrons que la préparation pré-croissance de la surface des substrats représente une alternative à la synthèse de couches épaisses, et rend possible la fabrication de couches de qualité cristalline supérieure. Le traitement par gravure plasma ECR de substrats Ib (100) HPHT a d'ores et déjà fait ses preuves **[Teraji05, Volpe08]** en tant que procédé permettant l'élimination de la couche superficielle endommagée des substrats. Les paragraphes suivants détaillent l'étude réalisée sur les choix des paramètres de gravure pour réaliser un prétraitement optimal des substrats avant croissance.

IV.2.1 Choix de la tension d'auto-polarisation

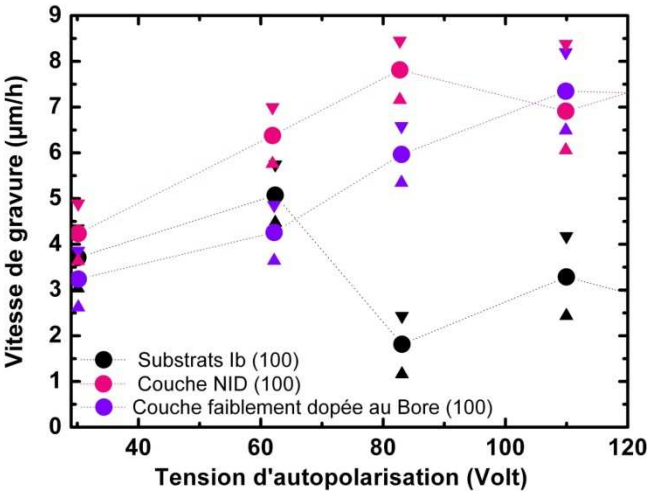


Figure 47: Evolution de la vitesse de gravure en fonction de la tension d'autopolarisation, pour un plasma d'oxygène pur avec une pression de 2.35 mtorrs, une puissance de 1000W pendant 1 heure. [Deneuville02]

Deneuville et al **[Deneuville02]** ont montré que le choix de la tension d'autopolarisation conditionne la vitesse de gravure des surfaces de diamant. En effet, on remarque sur la Figure 47 qu'une augmentation de la tension d'autopolarisation engendre une augmentation de la vitesse d'attaque du fait de l'amplification du bombardement ionique. On constate aussi que pour des tensions supérieures à 80 V, la vitesse de gravure à tendance à osciller autour de valeurs inférieures à celles a priori attendues. Dans le cas de substrats Ib (100), pour des tensions supérieures à 82 V, la vitesse de gravure devrait normalement osciller autour de 6-7 µm/h et cependant on remarque qu'elle avoisine seulement 2 µm/h.

Une explication possible de ce phénomène est la disparition du masque d'aluminium, utilisé pour faire une marche de gravure, du fait du dépassement de la tension de pulvérisation de ce dernier, engendrant donc une mauvaise définition de la profondeur gravée.

L'énergie cinétique communiquée aux ions du plasma détermine donc la vitesse d'attaque. Elle a aussi une influence sur la création de défauts en sub-surface des échantillons du fait du bombardement ionique. Le problème du choix d'une tension d'autopolarisation revient a priori à effectuer un compromis entre la vitesse de gravure et la création de défauts.

En particulier, le choix d'une tension d'autopolarisation importante, va certes permettre une gravure rapide des surfaces de diamant, mais l'effet de l'impact des ions sur la surface des échantillons va avoir comme conséquence la création de nombreux défauts **[Zaïtsev01]**. Il est donc nécessaire de choisir une tension d'autopolarisation suffisamment importante pour attaquer uniformément la surface des échantillons, mais aussi suffisamment faible pour ne pas l'endommager de manière trop prononcée.

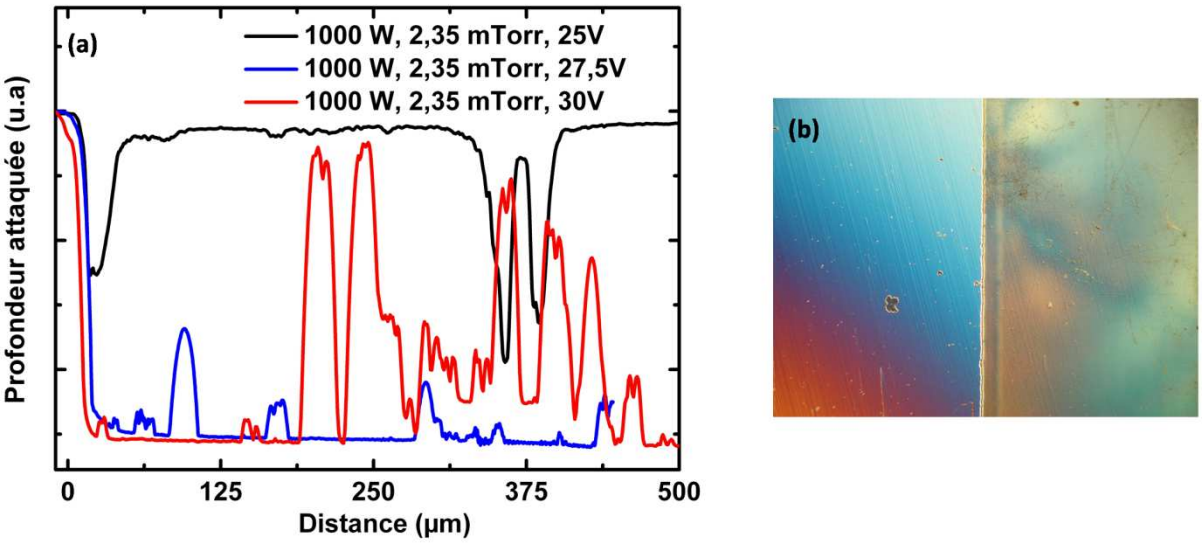


Figure 48: (a) Profils de gravure réalisés avec un masque de Ni pour différentes tensions d'autopolarisation, (b) Image réalisée par microscopie optique d'une marche de gravure en Ni, après une attaque à 1000W, 2,35 mTorr, 27,5V, pendant 1 heure.

Pour ce faire, nous avons créé, par évaporation métallique de 150 nm de nickel, un masque de gravure sur la moitié de la surface de substrats Ib (100) HPHT, comme le montre la Figure 48-(b). Des gravures par plasma d'oxygène pur ont été réalisées avec une puissance micro-ondes de 1000W, une pression de 2,35 mTorr et une tension d'autopolarisation dont la valeur était maintenue entre 25 et 30 V (tension de pulvérisation du masque protecteur de Ni).

Les analyses du profil de marche de gravure sont regroupées dans la Figure 48-(a). On constate que pour des tensions de l'ordre de 25 V, la gravure n'est absolument pas uniforme sur la surface de l'échantillon. On note la présence de zones planes peu attaquées par le plasma. Puisque les ions du plasma ne sont pas suffisamment énergétiques pour attaquer de façon uniforme la surface des échantillons, il se produit en réalité une attaque préférentielle des zones cristallines les plus faibles du substrat, c'est-à-dire des zones à forte densité de dislocations. A partir d'une tension de 27,5 Volt, on remarque que le profil d'attaque devient abrupt, même si le fond de gravure n'est pas parfaitement plat. On constate, sur ce dernier, la présence d'irrégularités, dont l'origine et la forme seront discutées par la suite.

Comme le montre la Figure 48-(a), une augmentation de la tension, ne modifie que très partiellement la forme de la marche de gravure. C'est donc pour cette raison, que la tension d'autopolarisation de 27,5 Volt a été imposée dans tous les procédés de gravure effectués. C'est la plus faible tension permettant une gravure directionnelle de surface de diamant et donc une minimisation des défauts induits par le bombardement ionique.

IV.2.2 Détermination des conditions d'attaque

Les gravures ont été réalisées pour des tensions d'autopolarisation de 27.5 Volt, sur des substrats de diamant Ib (100) HPHT dont la surface a été partiellement recouverte d'un masque protecteur en nickel. Les attaques plasma ont été réalisées pendant une durée totale d'une heure mesurée à partir de la fin de la phase de stabilisation des conditions de gravure. Les profondeurs gravées ont été mesurées grâce à un profilomètre DEKTAK 3030 possédant une sensibilité verticale de 5 nm.

IV.2.2.1 Evolution de la vitesse de gravure en fonction de la pression et de la puissance micro-onde

La Figure 49 montre clairement une augmentation de la vitesse de gravure avec la puissance micro-onde, du fait de l'accroissement de la densité électronique et ionique **[Shimaya89, Kiyohara97]**. On constate aussi la présence de trois régimes principaux d'attaque en fonction de la puissance micro-onde sélectionnée. Pour des puissances de l'ordre de 800 Watts, la vitesse de gravure est de l'ordre de 1,5 µm/h. Elle augmente brutalement dès que la puissance micro-onde atteint 900 W et ce jusqu'à 1000 Watts. Un second régime d'attaque apparaît alors où la vitesse de gravure tend à se stabiliser autour de 3 µm/h pour des puissances comprises entre 1000 et 1400 W. Cet effet de saturation de la vitesse de gravure avec la puissance a déjà été observé dans des études précédentes sur l'attaque de surfaces de diamant mais jamais expliqué de manière approfondie **[Buchkremer96]**. A partir de 1400 W, on observe une ré-augmentation de la vitesse de gravure jusqu'à des valeurs de l'ordre de 4 µm/h pour des puissances de l'ordre de 1800 W, tendance généralement obtenue lors de l'utilisation de plasma hautes densités **[Moisan06]**. Comme le montrent clairement les images optiques et les clichés MEB de la Figure 50, ainsi que les profils de gravure de la Figure 48, les surfaces gravées présentent plusieurs séries d'aspérités. La surface située entre ces dernières, n'est pas plane mais présente une structure vallonnée comprenant une association de structures sphériques jointives de diverses tailles, sans trace des rainures de polissage.

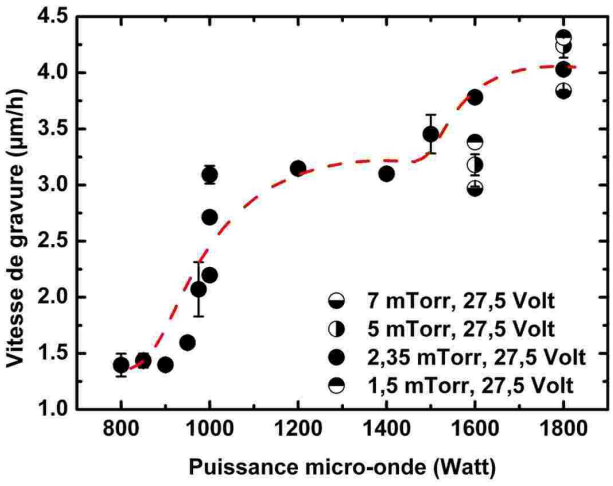


Figure 49: Vitesse de gravure en fonction de la puissance micro-onde pour différentes pressions (1,5, 2,35, 5, 7 mTorr), et une tension d'autopolarisation de 27,5 V

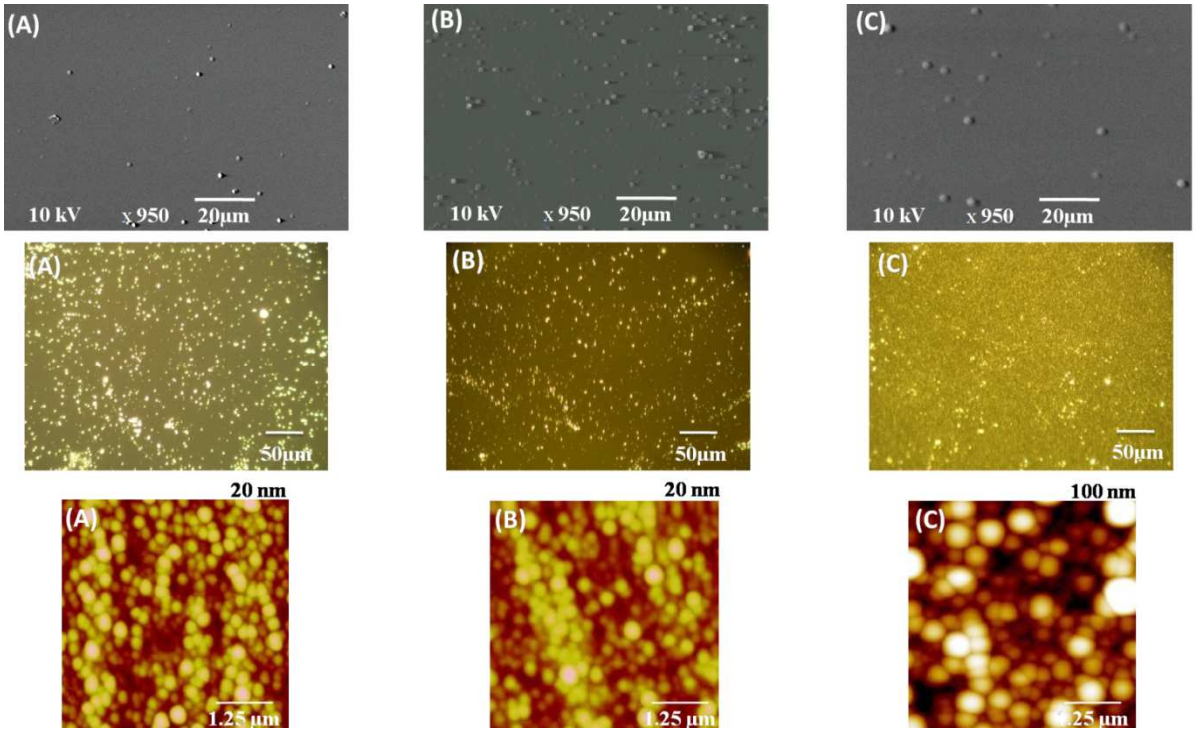


Figure 50: Images MEB et optiques, analyses AFM réalisées sur des substrats Ib HPHT (100) gravé, pendant une heure, avec une puissance micro-onde, une pression, et une tension de: 1400 W, 2,35 mTorr, 27,5 Volt (A), 1600 W, 2,35 mTorr, 27.5 Volt (B), 1800 W, 2,35 mTorr, 27,5 Volt (C)

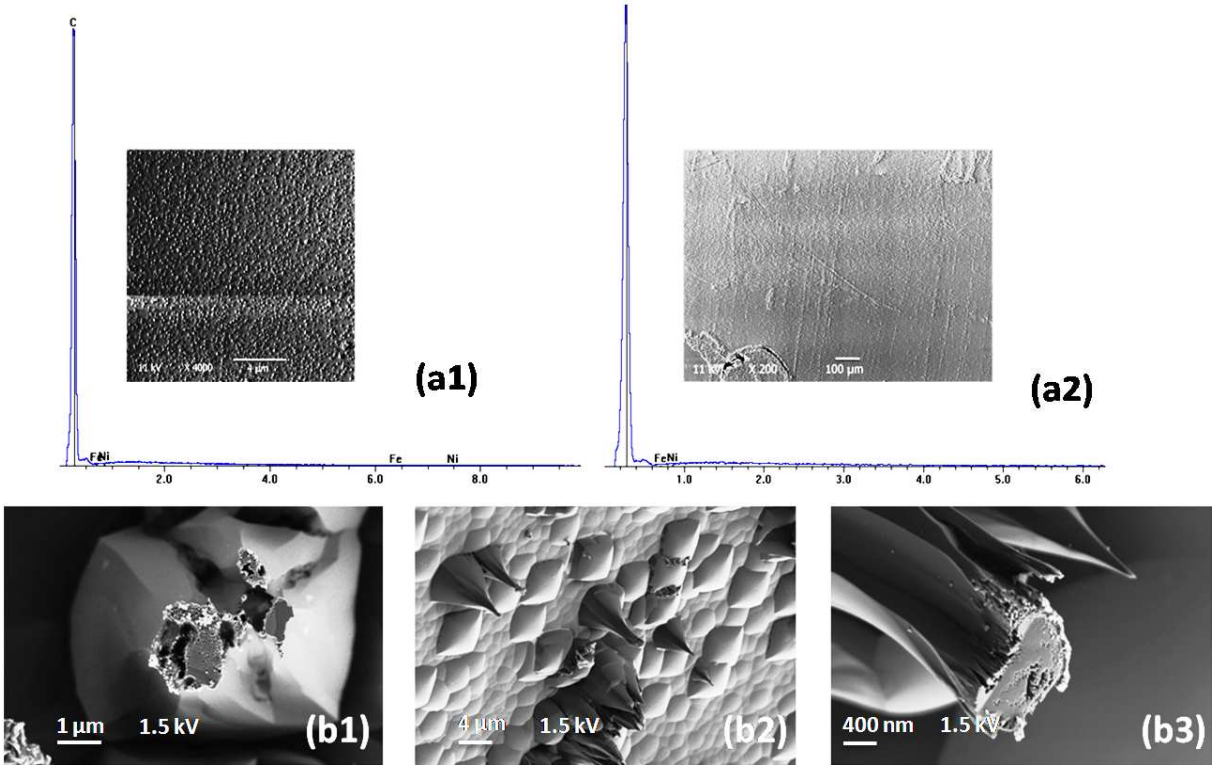


Figure 51: (a1,a2) Analyses EDX et (b1,b2,b3) MEB faites sur un substrat de diamant gravé à 1600W, 2,35 mTorr, 27,5 Volt pendant une heure

L'origine de la présence de ces micro-pics sur la surface des couches reste actuellement peu claire, mais n'est pas associée, comme le montrent les clichés MEB-FEG et les analyses EDX de la Figure 51, à un micro-masquage de la surface des substrats par des particules métalliques pouvant provenir soit d'une pulvérisation du masque de Ni, soit d'un re-dépôt de particules se trouvant sur les parois de la chambre du réacteur. De telles aspérités ont aussi été observées sur des surfaces de substrats et de couches CVD non polies. Nous pouvons supposer que la présence de ces aspérités et, de manière plus générale, que la topographie des surfaces gravées est dépendante de la qualité cristalline du volume des substrats et échantillons de diamant.

IV.2.2.2 Evolution de la topographie de surface des substrat Ib (100) HPHT en fonction de la puissance micro-onde et de la pression, pour une tension d'autopolarisation de 27,5 V.

A) Evolution de la densité d'aspérités à la surface des substrats

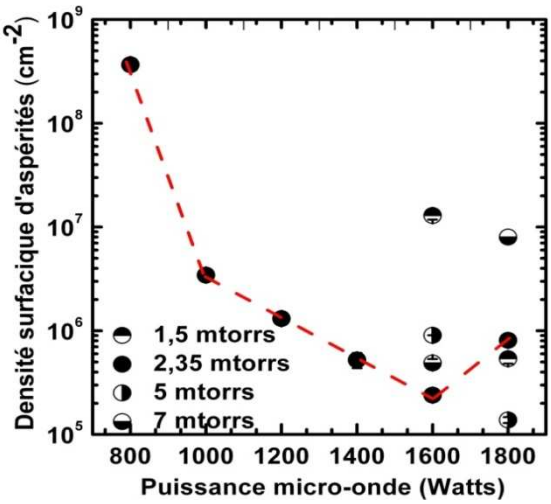


Figure 52: Evolution de la densité d'aspérités en fonction de la puissance micro-onde, pour une tension de polarisation de 27,5 Volt, et des pressions de 1,5, 2,35, 5 et 7 mTorr.

On constate, sur la Figure 52, que le passage de la gamme des faibles aux fortes puissances micro-ondes, pour une pression de 2,35 mTorr, s'accompagne d'une diminution drastique de la densité d'aspérités passant de $3{,}6\times10^{8}$ cm^{-2} à $2{,}4\times10^{5}$ cm^{-2}. Cette valeur est comparable à celle trouvée par Teraji et al **[Teraji05]** de $(1{,}4\pm0.7)\times10^{5}$ cm^{-2}. On remarque aussi une augmentation de la densité d'aspérités pour une puissance de 1800 W, mais la tendance générale semble être que la densité de pics en surface des zones gravées va diminuer suite à une augmentation de la densité du plasma. Une augmentation supplémentaire de la densité plasma, par un accroissement de la pression d'oxygène dans la chambre, devrait donc permettre une diminution supplémentaire de la densité d'aspérités. Pour une puissance micro-onde de 1800W et une pression de 5 mTorr, on constate une diminution de la densité de micro-pics jusqu'à $1{,}4\times10^{5}$ cm^{-2}. On constate aussi qu'une augmentaion démesurée de la pression jusqu'à 7 mTorr, engendre une détérioration de

la topographie de surface des substrats. La gravure de type ECR permet l'obtention de plasma denses à de basses pressions, cependant, une augmentation trop importante de la pression dans l'enceinte va entrainer une perte des conditions de résonnance cyclotroniques et donc une modification du régime d'attaque des surfaces. A contrario, l'utilisation de pression trop faibles n'améliore pas la topograhie des surfaces gravées, probablement du fait du manque d'espèces ionisées arrivant sur la surface des échantillons de diamant.

B) Evolution de la forme des aspérités et de la rugosité inter-pics

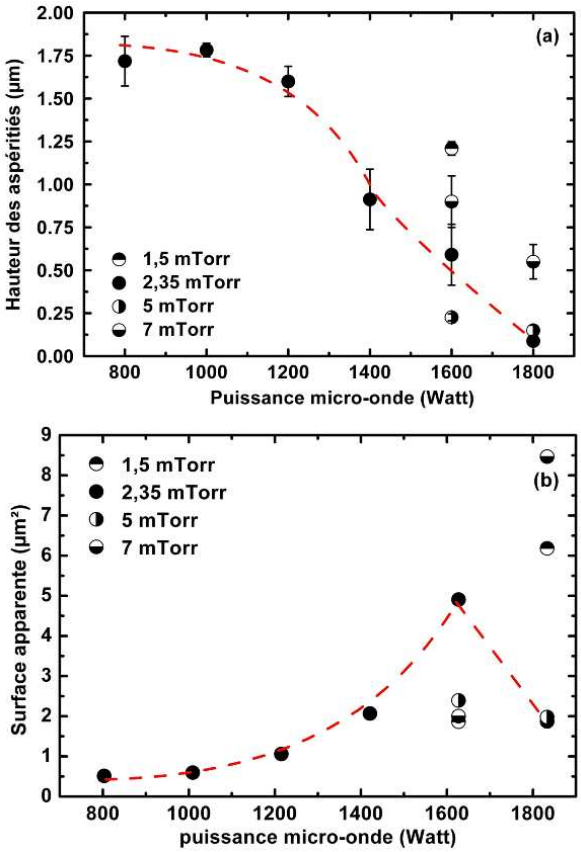


Figure 53: Evolution de la hauteur (a) et de la surface (b) des aspérités en fonction de la puissance micro-onde, pour un tension de polarisation de 27,5 Volt, et des pressions de 1,5, 2,35, 5 et 7 mTorr.

Les Figure 53-(a) et Figure 53-(b) représentent l'évolution de la forme des aspérités en fonction de la puissance micro-onde et de la pression. La hauteur et la surface apparente des aspérités ont été mesurées par profilomètrie et analyse MEB respectivement. Pour une pression de 2,35 mTorr, et une puissance micro-onde comprise entre 800 et 1000 Watts, la forme des aspérités est globalement constante avec une hauteur de 1,5 µm et une surface apparente de 0,13 µm^2. Une augmentation de la puissance micro-onde au delà de 1000W entraine clairement un aplanissement des aspérités au fur et à mesure que le flux ionique croit. On constate aussi qu'une hauteur minimale des aspérités peut être atteinte pour une puissance micro-onde de 1800W et une pression de 2,35 mTorr. On observe enfin simultanément, que le passage d'une puissance micro-onde de 1600W à 1800W est marqué par une décroissance brutale de la surface apparente des aspérités passant de 4,5 µm^2 à 0,15 µm^2. Ces constatations nous amènent donc à conclure que l'emploi de faibles densités plasma permet d'obtenir des aspérités de surface apparente faible mais dont la hauteur est globalement équivalente à la profondeur de diamant gravée. A contrario, l'emploi de densités plasma plus importantes,

pour des pressions relativement faibles (2,35 mTorr et 5 mTorr), rend possible l'obtention d'aspérités plus petites et plus fines. Comme le montre la Figure 50, les surfaces inter-aspérités sont composées d'une structure bosselée ne présentant pas de traces des rainures ou des indentations dues au polissage. La taille de ces bosses varie typiquement entre 5 nm et 15 nm à une puissance de 1400 W, de 5 nm à 10 nm à 1600 W et enfin de 10 à 70 nm à 1800 W. Comme le montre la Figure 54, cette évolution de la taille des structures s'accompagne aussi d'une modification de la rugosité des surfaces inter-aspérités. Cette dernière diminue au fur et à mesure que le flux d'ions augmente et atteint une valeur minimale de 3,06 nm pour une puissance micro-onde de 1600W et une pression de 2,35 mTorr. L'augmentation de la puissance micro-onde entraine une augmentation de la rugosité de surface liée l'accroissement de la taille des bosses composant cette dernière. On remarque enfin que la modification des conditions d'attaque est fortement corrélée à des évolutions franches de la topographie de surface comme cela peut être vu sur les Figure 52, Figure 53-(a) et Figure 53-(b). Elles montrent une augmentation de la surface apparente des aspérités, couplée à une décroissance de leurs hauteurs, ainsi qu'en une diminution de la rugosité de surface inter-pics jusqu'à 3,06 nm RMS pour une puissance micro-onde de 1600 W et une pression de 2,35 mTorr. Une seconde modification des conditions d'attaque est aussi aisément détectable sur les Figure 54 du fait de l'augmentation de la densité d'aspérités de $2{,}4\times10^{5}$ cm^{-2} à $8{,}1\times10^{5}$ cm^{-2}. Cette augmentation est couplée à la décroissance de la surface apparente de ces dernières de 4,5 à 1,5 µm^2 ainsi qu'à une augmentation de la rugosité à 17 nm RMS. L'augmentation de pression dans la chambre, et donc de la densité plasma, ne permet pas d'améliorer la topographie de surface des échantillons, sauf pour une pression de 5 mTorr et une puissance de 1800 Watts où une densité de d'aspérités de $2{,}4 \times 10^{5}$ cm^{-2} et une rugosité de 4,6 nm sont obtenues. Enfin, deux jeux de paramètres de gravure ont été déterminés comme donnant une surface gravée optimale en terme de rugosité et topographie de surface : (1) 1800 W, 5 mTorr, 27,5 Volt, et (2) 1600 W, 2,35 mTorr, 27,5 Volt.

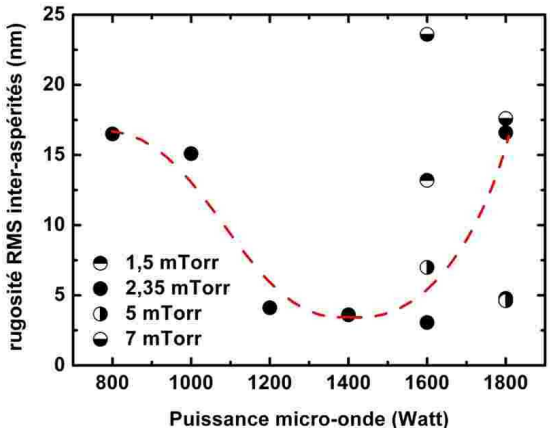


Figure 54: Evolution de la rugosité inter-aspérités en fonction de la puissance micro-onde, pour une tension de polarisation de 27,5 Volt, et des pressions de 1,5, 2,35, 5 et 7 mTorr.

Conclusion

Le polissage mécanochimique de type Scaife, particulièrement employé par les revendeurs de substrats de diamant pour aplanir la surface, engendre la création de concentrations importantes de défauts cristallins localisés sous la surface des substrats et sur une épaisseur pouvant atteindre quelques microns. En particulier, nous avons mis en évidence, par le biais d'analyses de cathodoluminesncence, que le polissage de couches CVD intrinsèques épaisses engendre une augmentation de l'intensité des bandes A bleues et vertes, ainsi que l'apparition d'une bande de défauts caractéristique du polissage, située à 4,68 eV. Des analyses de cathodoluminescence complémentaires, réalisées sur un échantillon biseauté par un polissage Scaife, ont permis de mettre en évidence que des analyses de profilométrie par la modification de l'énergie d'accélération des électrons primaires restent particulièrement délicates à réaliser dans la mesure où les signaux lumineux proviennent de toute la couche homoépitaxiée et même du substrat pour le H_3. Néanmoins, le calcul de l'évolution de la longueur de diffusion excitonique, en fonction de l'épaisseur de la couche CVD, a mis clairement en évidence une amélioration de la qualité cristalline des couches homoépitaxiées pour des épaisseurs de couche supérieures à 20 microns. Il semble donc que les défauts induits par le substrat peuvent se propager sur des épaisseurs particulièrement importantes pouvant se révéler supérieures à plusieurs dizaines de microns. De manière à obtenir des couches de qualité cristalline supérieure, il est nécessaire que l'épaisseur des couches soit supérieure à une épaisseur « critique » définissant la zone où les défauts du substrat se propagent.

L'augmentation de l'épaisseur des couches homoépitaxiées est une solution permettant l'obtention de couches de qualité cristalline supérieure, mais elle n'est pas possible actuellement à l'Institut Néel. L'autre solution consiste à éliminer la propagation des défauts du substrat dans les couches homoépitaxiées par des pré-traitements de gravure avant croissance. Nous avons montré que les défauts induits par le polissage dans des couches CVD intrinsèques, peuvent être éliminés par un traitement de gravure ECR par plasma d'oxygène réalisé sur une épaisseur de plusieurs microns. Cette technique de gravure avant croissance a été appliquée à des substrats Ib (100) HPHT et des conditions de gravure optimales ont été définies, en regard des topographies de surfaces obtenues après gravure.

L'utilisation de ces substrats pour des reprises d'épitaxies a été réalisée et les propriétés optiques et de transport de ces couches ont été mises en regard avec celles obtenues sur une même couches déposée sur un substrat non-gravé. Il sera en particulier montré que le prétraitement des substrats avant croissance est une étape-clé dans le développement de couches de haute qualité à conditions que les surfaces prétraitées soient aussi planes que possibles (cf chapitre V).

Liste des références

[Achard05] J.Achard, A.Tallaire, R.Sussmann, F.Silva, A.Gicquel, Jour.Cryst. Growth, **284** 396–405 (2005).

[Bogdan06] G. Bogdan, M. Nesládek, J. D'Haen, K. Haenen, M. D'Olieslaeger, Diamond Relat. Mat. **15,** 508 (2006).

[Buchkremer96] W. Buchkremer-Hermanns, C. Long, and H. Weiss, Diam. Relat. Mater. **5**, 845 (1996).

[Cui00] J. B. Cui, J. Ristein and L. Ley, Diamond Relat. Mat. **9** 1036–1040 (2000).

[Deneuville02] M. Bernard, A. Deneuville, T. Lagarde, E. Treboux, J. Pelletier, P. Muret, N. Casanova, E. Gheeraert Diam. Rel. Mater. **11** 828–832 (2002).

[Kasu04] M. Kasu, M. Kubovic, A. Aleksov, N. Teofilov, Y. Taniyasu, R. Sauer, E. Kohn, T. Makimoto, N. Kobayashi, Diam. Rel. Mater. **13**, 226 (2004).

[Kiyohara97] S. Kiyohara, I. Miyamoto, Y. Yagi, and K. Mori, Proc. Int. Conf. on Precission Eng. **2**, 637 (1997).

[Kiyota95] H. Kiyota, E. Matsushima, K. Sato, H. Okushi, T. Ando, M. Kamo, Y. Sato, M. Iida, Appl. Phys. Lett **67,** 3596 (1995).

[Lawson95] S.C. Lawson, H. Kanda, H. Kiyota, T. Tsutsumi, H. Kawarada, J. Appl. Phys. **77** 1729. (1995).

[Moisan06] M. Moisan and J. Pelletier, Physique des plasmas collisionnels, EDP Sciences, Grenoble, (2006).

[Muret06] P. Muret, M. Wade, Physica Status Solidi (a) **203,** 3142 (2006).

[Okushi01] H. Okushi Diam. Rel. Mater, **10** (3-7), 281-288 (2001).

[Prins96] J. F. Prins, Diam. Rel. Mat. **5** 907 (1996).

[Ristein97] J. Ristein, W. Stein, and L. Ley, Phys Rev. Lett. **78,** 1803 (1997).

[Robbins89] L. H. Robbins, L. P. Cook, E. N. Farbaugh, A. Feldman, *Phys. Rev. B* **39** 13367 (1989).

[Shimada89] M. Shimada, I. Watanabe, and Y. Torii, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 39, 242–245 (1989).

[Silva06] F. Silva, J. Achard, X. Bonnin, A. Michaud, A. Tallaire, O. Brinza, M. Newton, A. Gicquel, Phys. Stat. Sol. (A) **203** 3049 (2006).

[Takeuchi01] D. Takeuchi, H. Watanabe, S. Yamanaka, H. Okushi, H. Sawada, H.Ichinose, T. Sekiguchi, K. Kajimura, *Phys. Rev. B.* **63** 245328 (2001).

[Tallaire04] A.Tallaire, J.Achard, F.Silva, R.S.Sussmann, A.Gicquel, E.Rzepka Phys Stat Sol. **201**, 11, 2419-2424 (2004).

[Tallaire06] A. Tallaire, M. Kasu, K. Ueda, Y. Yamauchi, T. Makimoto, Improved Diamond FET Characteristics by H_2-O_2 Plasma Pre-treatments of HPHT Diamond Substrates, Presented at the 2006 MRS Fall Meeting, Boston.

[Tallaire08] A.Tallaire, M.Kasu, K.Ueda, Diam. Rel. Mat. **17**, 506-510 (2008).

[Teraji05] T. Teraji, M. Yamamoto and T.Ito, J. Crystal Growth **285,** 130, (2005).

[Teraji06] T. Teraji, Physica Status Solidi (a) **203** 3324 (2006).

[Volpe08] P.-N. Volpe, P. Muret, F. Omnès, Physica Status Solidi, **(a) 205** 2173 (2008).

[Volpe09] PN.Volpe, P.Muret, F.Omnès, *Diam. Rel. Mat*. **18**, 1205-1210 (2009).

[Wade05] M. Wade, P. Muret, Diamond Relat. Mat. **15,** 614 (2005).

[Watanabe99] H. Watanabe, D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, T. Sekiguchi, Diamond Relat. Mat. **8** 1272 (1999).

[Zaitsev01] A.M.Zaitsev, “Optical properties of diamond” Springer (2001).

Liste des figures et tableaux

Figure 35: (a) Image de microscopie interférentielle de la surface d'un échantillon brut de croissance [Achard05], (b) Image MEB (×650, 10kV) de la surface du même échantillon brut de croissance 107

Figure 36: Spectres de cathodolominescence obtenus à 10kV et à une température de 5 K sur le même échantillon OBJ63, (I) avant et (II) après polissage, sur toute la gamme spectrale (a) et dans la région excitonique (b) 108

Figure 37: Spectres de cathodoluminescence pris à 5K pour une tension de 10 kV sur l'échantillon (OBJ46), (I) avant ou (II) après polissage, et (III) après un traitement séquentiel de polissage et gravure. 110

Figure 38: schéma de l'échantillon préparé par découpe laser et polissage. Les dimensions latérales sont les suivantes : 3x2 mm². L'épaisseur de la couche CVD est d'environ 65 µm, l'angle du biseau de 5°, et l'épaisseur du substrat est d'environ 1.5 mm. 112

Figure 39: Evolution de la profondeur sondée en fonction de l'énergie des électrons primaires : loi de Davies (ligne noire), loi de Kanaya [Kanaya72] (ligne discontinue noire), Intensité intégrée sous les pics FE_{TO} de nos spectres expérimentaux (points rouges) en supposant un volume de décélération sphérique 113

Figure 40: Position du point d'analyse sur le biseau de la couche CVD 113

Figure 41: Images MEB et CL prises à 10 kV sur une surface de 75×90 μm^2 d'un échantillon poli dont les spectres CL sont représentés sur le figure 35. 114

Figure 42: (a) Spectres de cathodoluminescence obtenues pour différentes épaisseurs de couche CVD. Les spectres ne sont pas normalisés sur l'intensité du FE_{TO} , (b) Position des points d'analyse sur la partie asgrown, le biseau et la surface du substrat 116

Figure 43: Spectre de photoluminescences effectuées le long du biseau comme le montre la figure 5pour différentes épaisseurs de couche CVD sous un faisceau lumineux émettant à 488 nm (2,54 eV). Le pic central est dû à la raie Raman Stokes située à 1332 cm^{-1} (165 meV) donnant un pic situé à (2,54 – 0,165) eV=2,375 eV (522 nm) sur le spectre de Photoluminescence. 117

Figure 44 : Position des points des analyses de cathodoluminescence et schéma du modèle de calcul de la longueur de diffusion des excitons. 119

Figure 45: Intensité du FETO (a, carrés), de la bande A (b, ronds) et du H3 (c, losanges), en fonction de l'épaisseur de la couche CVD biseauté, et comparaison avec les simulations réalisées à partir du modèle de diffusion excitonique (lignes). 122

Figure 46: Evolution des contributions des diverses composantes optiques en fonction de l'épaisseur de la couche CVD sous le biseau, pour une longueur de diffusion de 2 microns (a) et de 11 microns (b) Evolution des contributions des diverses composantes optiques..... 122

Figure 47: Evolution de la vitesse de gravure en fonction de la tension d'autopolarisation, pour un plasma d'oxygène pur avec une pression de 2,35 mTorr, une puissance de 1000W pendant 1 heure 125

Figure 48: (a) Profils de gravure réalisés avec un masque de Ni pour différentes tensions d'autopolarisation, (b) Image OM d'une marche de gravure en Ni 126

Figure 49: Vitesse de gravure en fonction de la puissance micro-onde pour différentes pressions (1,5, 2,35, 5, 7 mTorr), et une tension d'autopolarisation de 27,5 V 128

Figure 50: Images MEB et optiques, analyses AFM réalisées sur des substrats Ib HPHT (100) gravé, pendant une heure, avec une puissance micro-onde, une pression, et une tension de: 1400 W, 2,35 mTorr, 27,5 Volt (A), 1600 W, 2,35 mTorr, 27,5 Volt (B), 1800 W, 2,35 mTorr, 27,5 Volt (C) 129

Figure 51: (a1,a2) Analyses EDX et (b1,b2,b3) MEB faites sur un substrat de diamant gravé à 1600W, 2,35 mTorr, 27,5 V pendant une heure..... 129

Figure 52: Evolution de la densité d'aspérités en fonction de la puissance micro-onde, pour un tension de polarisation de 27,5 Volt, et des pressions de 1,5, 2,35, 5 et 7 mTorr. 130

Figure 53: Evolution de la hauteur (a) et de la surface (b) des aspérités en fonction de la puissance micro-onde, pour un tension de polarisation de 27,5 Volt, et des pressions de 1.5, 2,35, 5 et 7 mTorr. 131

Figure 54: Evolution de la rugosité inter-aspérités en fonction de la puissance micro-onde, pour une tension de polarisation de 27,5 Volt, et des pressions de 1,5, 2,35, 5 et 7 mTorr... 132

Chapitre V

Croissance de couches homoépitaxiées dopées au Bore sur des substrats de diamant (100) et mesures de transport associées.

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter et de décrire en détail, la synthèse de couches fortement ([B]› 10^{20} at.cm^{-3}) et faiblement (10^{16} at.cm^{-3} ‹[B]‹ 10^{17} at.cm^{-3}) dopées au bore. Le choix des conditions de réalisation des couches les plus dopées s'est appuyé sur l'expérience acquise au laboratoire sur la croissance de couches de diamant dopées supraconductrices. Les conditions de croissance adoptées pour effectuer ces études ont donc été directement ré-utilisées dans la mesure où elles permettent la synthèse de couches fortement dopées de bonne qualité cristalline **[Achatz08]**.

Dans le cadre de cette thèse, une attention particulière a été apportée à l'optimisation des conditions de synthèse de couches faiblement dopées au bore présentant des taux d'impuretés particulièrement faibles, nécessaires au développement de composants électroniques haute-puissance.
La réalisation de ce type de couches a été envisagée de deux manière différentes : avec ou sans ajout d'oxygène pendant la croissance. Différents travaux ont montré le rôle bénéfique de l'oxygène dans la réalisation de couches faiblement dopées de bonnes qualités cristallines **[Deneuville05, Sakaguchi98]**, cependant certaines autres études ont pointé une compensation des atomes de Bore par l'oxygène **[Remes07]** rendant les couches ainsi synthétisées particulièrement résistives. Une détermination claire de l'influence de l'oxygène sur la croissance de couches faiblement dopées a été donc effectuée au moyen de diverses mesures de cathodoluminescence, C(V), et d'effet Hall.

Un comparatif des propriétés intrinsèques de couches faiblement dopées au bore a permis de mettre clairement en évidence les divers avantages et inconvénients que représente l'ajout d'oxygène lors de la croissance, sur leur pureté et leur qualité cristalline.

Une étude de l'influence de la préparation de surface des substrats sur la qualité cristalline des couches homoépitaxiées a été effectuée, faisant suite aux études menées dans la chapitre IV sur le prétraitement des substrats.

Un modèle de simulation permettant de déterminer l'évolution de la mobilité des trous dans les couches de diamant a été réalisé. Sa validité sur une grande gamme de taux d'impureté (10^{15} à 10^{21} at.cm^{-3}) et de température (300 à 500K) a été prouvée.

V.1 Réalisation des échantillons

V.1.1 Caractéristiques et préparation des substrats

Les multiples croissances présentées dans ce paragraphe ont été effectuées sur des substrats (100) (3 mm × 3 mm × 0.5 mm) de type Ib HPHT de la société Sumitomo, ou sur des substrats (100) (3 mm × 3 mm × 0.5 mm) CVD « optical-grade » de l'entreprise Element six.

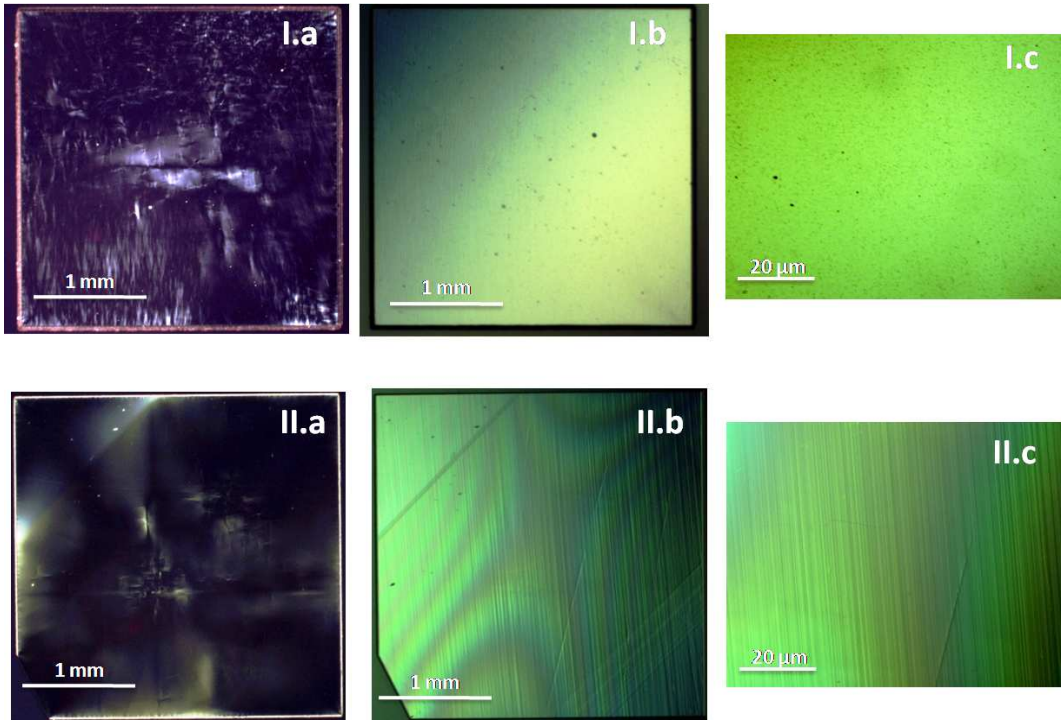


Figure 55: Images de Biréfringence (a), et Nomarski (b,c) de substrats de type CVD "qualité optique" (100) (série I) et Ib HPHT (100) (série II)

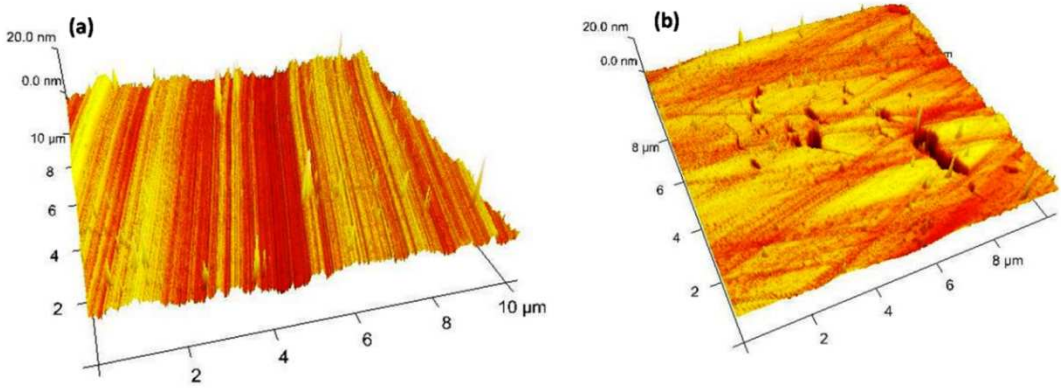


Figure 56: Images AFM en 3 dimensions de la surface (a) d'un substrat Ib (100) HPHT et (b) d'un substrat CVD optical grade (100)

Comme le montrent les Figure 55 et Figure 56, les états de surface des deux types de substrats sont très différents. Les substrats CVD (100) dits « optical grade » de la société Element six présentent des surfaces où les rainures de polissage ne sont pas orientées parallèlement les unes par rapport aux autres au contraire des substrats Ib (100) HPHT où les stries de polissages sont très parallèles (Figure 56). De plus, la surface des substrats CVD présente des indentations locales, aisément détectables par microscopie optique et AFM. Elles pouvent atteindre des profondeurs de l'ordre de 20 à 30 nm. Ces constatations montrent clairement que les substrats CVD de la société Element Six ont subi un polissage particulièrement grossier, en comparaison de celui subi par les substrats Ib HPHT de Sumitomo. Ces derniers présentent des surfaces assez uniformes avec une rugosité moyenne comprise entre 2 et 3 nm RMS. On remarquera aussi, d'après les images de biréfringence de la Figure 55, que les substrats CVD dits « optical grade » de la société Element Six présentent un grand nombre d'inhomogénéités cristallines, ainsi que de dislocations émergentes connues pour générer un grand nombre de défauts cristallins dans les couches CVD du fait de leur facile propagation à l'intérieur de ces dernières. Concernant les substrats Ib (100) HPHT, la présence de secteurs de croissance est clairement mise en évidence par l'image de biréfringence II.a de la Figure 55. Ces derniers se retrouvent aussi sur les images de type Normarski où des inhomogénéités de polissage apparaissent à la frontière de chaque secteur. On note aussi que la qualité cristalline des substrats de type Ib HPHT se révèle beaucoup plus homogène même si localement des zones de contraintes élevées peuvent apparaitre. Avant toute phase de croissance, les substrats sont nettoyés chimiquement de manière à retirer toute contamination organique ou métallique de leur surface. Les diverses étapes du nettoyage chimique sont reportées dans le tableau suivant. La première étape de « dégraissage » permet de retirer tous résidus collants ou graisseux de la surface, et les deux traitements acides successifs servent principalement à éliminer de toute contamination métallique et organique.

Etapes	Type	Solution	Proportions	Durée (mn)	Température (°C)	Ultra Sons
1	Dégraissage	Trichoéthylène	1 : 1	5	30	Oui
		Acétone	1 : 1	5	30	Oui
		Alcool	1 : 1	5	30	Oui
2	Acide	$HNO_3 + H_2SO_4 + HClO_4$	(4 : 8, 3 : 8, 1: 8)	120	100	Non
3	Rinçage	Eau DI	1 : 1	5	30	Non
4	Acide	$HNO_3 + HF$	(1 : 2, 1 : 2)	60	100	Non
5	Rinçage	Eau DI	1 : 1	5	30	Non

Tableau 5: Etapes du nettoyage des substrats

V.1.2 Conditions de croissance adoptées

Le choix des conditions de croissance dans le cadre de la fabrication de couches faiblement dopées avec ou sans ajout d'oxygène, sera abordé de manière détaillée dans les paragraphes suivants. En parallèle, on notera que la détermination de conditions de croissances optimales passe par une optimisation de la position de l'échantillon par rapport à la « boule » plasma. Comme déjà mentionné dans le chapitre III, la chambre de réaction de notre bâti de croissance de type NIRIM se compose de tubes concentriques en silice. Le tube externe fait office de chambre de réaction tandis que le tube interne sert de support à l'échantillon. Ce dernier repose dans un porte échantillon en silicium recouvert de diamant, lui-même disposé sur la partie supérieure du tube interne. La configuration des bâtis NIRIM autorise le déplacement vertical du tube interne dans la chambre de chargement et, donc, un déplacement relatif de l'échantillon par rapport au centre de la boule plasma, comme le montre la Figure 57.

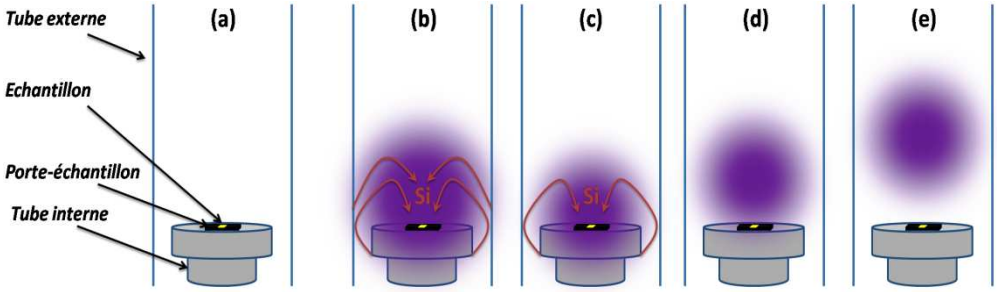


Figure 57: Représentation schématique de la chambre de réaction (a), lors d'une croissance à basse (b) et très basse (c) pression avec un échantillon placé au milieu de la boule plasma, en contact aval à très basse pression (d), en dehors de la boule plasma à très basse pression (e).

Dans le cadre de la croissance de couches faiblement dopées où l'incorporation d'atomes compensateurs dans la phase solide est un problème critique, les homoépitaxies ont été effectuées à très basse pression avec un positionnement de l'échantillon en contact aval avec la boule plasma. (Figure 57-(d)). Ce type de croissance permet une réduction de la boule plasma et donc une limitation de l'interaction de cette dernière avec les parois en silice des tubes externes et internes. Ceci a pour conséquence bénéfique une limitation de l'incorporation de silicium dans la phase solide [**Wade05]**.

V.1.2.1 Croissance de couches homoépitaxiées fortement dopées au Bore

Les conditions de croissance permettant de synthétiser de tels types de couches ont été adoptées pour la réalisation de l'ensemble de nos couches fortement dopées, et sont résumées dans le tableau suivant :

Etapes	$[CH_4]/[H_2]$ (%)	[B]/[C] (ppm)	$[O_2]/[H_2]$ (%)	Température (°C)	Pression (Torrs)	Temps (h)	Position tube	Vitesse de croissance (µm/h)
Prétraitement H_2	**0**	**0**	**0**	**880**	**30**	**2**	**Intermédiaire**	**-**
Couche fortement dopée	**4**	**300**	**0**	**830**	**30**	**1**	**Intermédiaire**	**1,7**

Tableau 6: Conditions de prétraitement systématique des substrats et de croissance de couches fortement dopées

Les paramètres de croissance adoptés permettent la réalisation de couches (100) fortement dopées au Bore **[Achatz08]** avec une bonne qualité cristalline tout en conservant une vitesse de croissance comprise entre 1,3 et 1 ,7 µm/h **[Bustarret09]**. Dans le cadre des couches fortement dopées, les conditions de croissances optimales déterminées dans des études antérieures **[Baron05, Achatz08]** ont été directement adoptées et ont permis la synthèse de couches fines (2 µm) dont les propriétés optiques se révèlent bonnes comme en témoigne le spectre de cathodoluminescence de la Figure 58 réalisé sur une couche fortement dopée au Bore (B /C = 300 ppm) déposée sur un substrat Ib (100) HPHT.

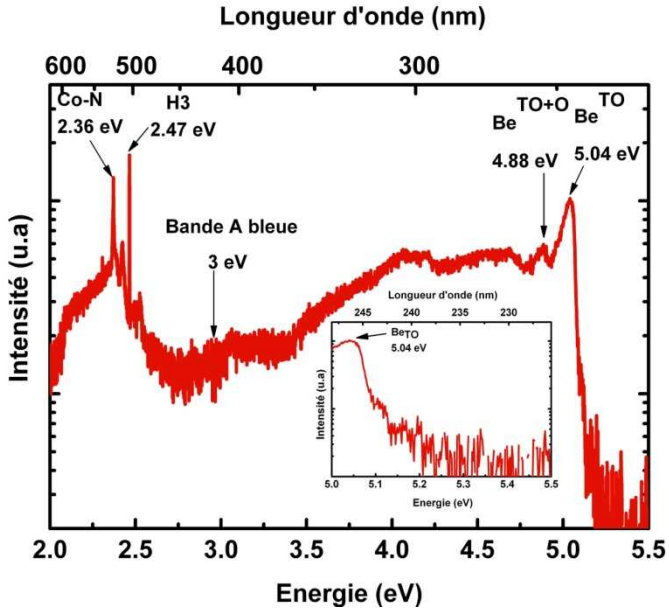


Figure 58: Spectre de cathodoluminescence pris à une tension de 10 kV, à une température de 5K, sur la couche fortement dopée de l'échantillon PNV34

On constate en effet que le spectre de cathodoluminescence ne présente pas de bandes de défauts à 3 eV et 3.7 eV relatives à la présence de défauts cristallins de type dislocations ce qui témoigne de la bonne qualité cristalline de la couche. On remarque aussi que la largeur à mi-hauteur des pics excitoniques est de 80 meV et que le BE^{TO} est décalé vers les basses énergies (5.04 eV) indiquant que la concentration d'accepteurs de la couche est de [Na] = 3×10^{20} at.cm^{-3} **[Baron05]**.

V.1.2.2 Croissance de couches homoépitaxiées faiblement dopées au Bore

La fabrication de couches homoépitaxiées faiblement dopées implique une minimisation de l'incorporation en impuretés dans la phase solide. Ces croissances ont donc été effectuées en maintenant l'échantillon en contact aval avec la boule plasma, ce qui permet une minimisation de l'interaction de cette dernière avec les tubes en silice **[Wade05]**. La concentration de CH_4 dans la phase gazeuse a été volontairement maintenue à un taux faible ($[CH_4]/[H_2]$ = 1%) ce qui a pour effets une diminution de la vitesse de croissance (0.7 µm/h) mais aussi une limitation de l'apparition d' « hillocks », de cristallites non épitaxiées en surface des couches. Gheeraert et al. ont mis en évidence une dégradation de la qualité cristalline de couches de diamant lorsque le rapport $[CH_4]/[H_2]$ augmente **[Gheeraert92]**, ce qui justifie notre choix de travailler à de faibles concentrations de CH_4. Certaines études **[Achard07]** ont récemment montré qu'un accroissement de la concentration de CH_4 dans la phase gazeuse peut aussi produire une amélioration de la qualité cristalline

des couches ainsi qu'une élimination des défauts surfaciques de type etch pits et hillocks du fait d'un passage dans un mode de croissance de type bi-dimensionnel. Ce mode de croissance nécessite cependant des concentrations de méthane supérieures à 7%, ce qui n'est pas réalisable à l'Institut Néel. Dans le cadre de nos études nous avons employé de faibles concentrations de méthane, tout en maintenant une température de croissance inférieure à 950 °C. Ceci permet la synthèse de couches de bonne qualité cristalline **[Achard07]** et de grande pureté **[Volpe09]**.

A) Conditions de croissance employées

Comme cela a été mentionné dans le chapitre III, l'oxygène est connu pour diminuer l'incorporation de bore dans la phase solide et améliorer la cristallinité des couches homoépitaxiées **[Deneuville05]**. L'ajout d'oxygène dans la phase gazeuse permet aussi une limitation de l'incorporation du silicium **[Sakaguchi98]** dans la phase solide et donc la synthèse de couches faiblement dopées particulièrement pures **[Volpe09]**. Cependant d'autres auteurs ont aussi montré que l'oxygène peut engendrer une compensation des atomes de bore **[Remes07]** ce qui devrait avoir pour conséquence une diminution de la mobilité des trous. Comme les études menées par Remes et al **[Remes07]** ont été effectuées sur des couches de diamant (111) connues pour être de moins bonne cristallinité que les couches (100), et dont le dopage a été réalisé en utilisant du TMB et non pas du B_2H_6. Les résultats de Remes et al **[Remes07]** seront donc considérés avec précaution, ces derniers étant difficilement directement comparables à nos résultats obtenus sur des couches (100) faiblement dopées réalisées à l'aide de diborane.

L'optimisation des conditions de croissance de couches faiblement dopées au Bore a donc été envisagée sous deux angles simultanés, avec ou sans ajout d'oxygène dans la phase gazeuse, afin que des conclusions claires puissent être effectuées quant au rôle de l'oxygène lors de la croissance. Les paragraphes suivants vont aborder la problématique de l'optimisation des conditions de croissance de couches synthétisées avec ou sans oxygène dans le mélange gazeux ainsi que la comparaison de la qualité cristallines de ces dernières au moyen de diverses techniques d'analyse : la cathodoluminescence, le SIMS, le C(V) et l'Effet Hall.

I) Conditions de croissance sans ajout d'oxygène dans la phase gazeuse

Les paramètres de croissance initiaux employés pour réaliser l'optimisation des conditions de croissance sont mentionnés dans le Tableau 7. Cette étude a été effectuées sur des substrats CVD (100) « optical grade » (3 mm ×3 mm ×0.5 mm) de la société Element Six.

Etapes	$[CH_4]/[H_2]$ (%)	[B]/[C] (ppm)	$[O_2]/[H_2]$ (%)	Température (°C)	Pression (Torrs)	Temps (h)	Position tube	Vitesse de croissance (µm/h)
Prétraitement H_2	**0**	**0**	**0**	**900**	**50**	**2**	**Aval**	**-**
Couche faiblement dopée	**1**	**0.06**	**0**	**770 à 950**	**50**	**4**	**Aval**	**0,6**

Tableau 7: Conditions de prétraitement systématique des substrats avant croissance et de croissance de couches faiblement dopées

L'optimisation des conditions de croissance a été réalisée en faisant varier la température de croissance entre 975°C et 770 °C sur une dizaine d'échantillons. L'évolution des spectres de cathodoluminescence en fonction de la température de croissance montre d'abord une amélioration de la qualité cristalline des couches CVD lorsque la température de croissance diminue jusqu'à environ 800 °C, du fait de la disparition des signaux de « bande A » situé à 3 et 3,7 eV comme en témoigne la Figure 59. On notera donc que la température de croissance doit être choisie très basse, ce qui permet de produire des couches avec de faibles concentrations de défauts cristallins de type « dislocations ». La largeur à mi-hauteur des pics excitonique est représentative, pour une température d'analyse de 5K, de la distribution en énergie des excitons, cette dernière se trouvant principalement centrée sur le niveau du bore situé à 0,38 eV au dessus de la bande de valence. Si des défauts dont l'énergie d'ionisation est proche de celle du bore sont présents dans la couche, un élargissement des pics excitoniques devrait apparaître. La largeur à mi hauteur du signal FE^{TO} permet donc d'obtenir une indication sur la qualité cristalline des couches homoépitaxiées.

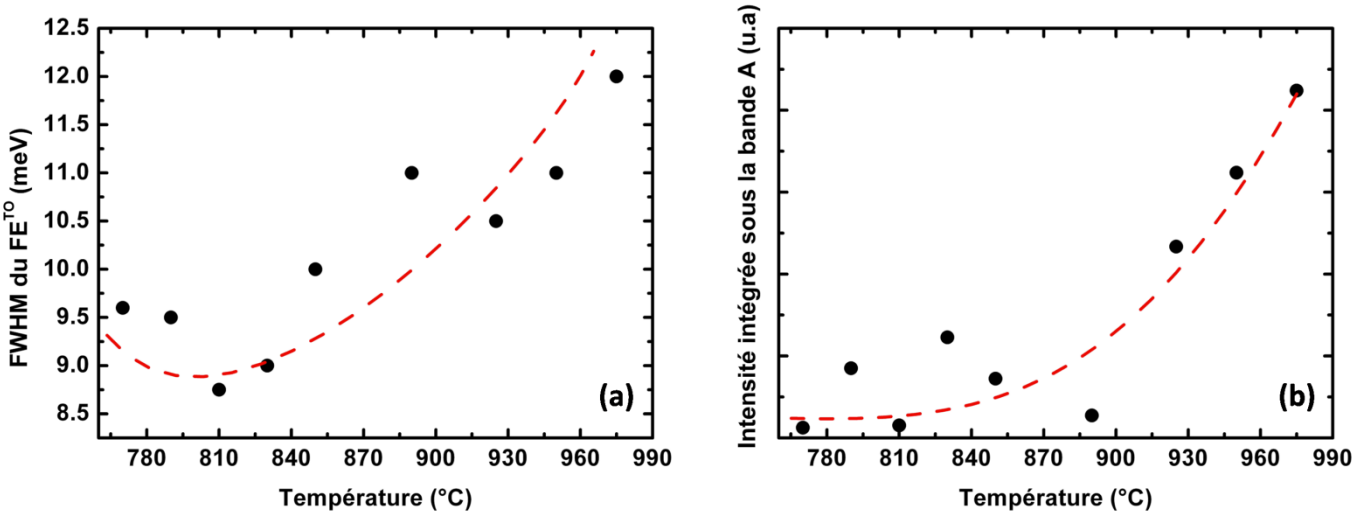


Figure 59: Evolution de la largeur à mi-hauteur du FE^{TO} (a) et de l'aire intégrée sous la bande A (b) en fonction de la température de croissance

Pour des températures de croissance de l'ordre de 1000°C, la largeur à mi-hauteur du pic FE^{TO} reste relativement importante avec une valeur oscillant autour de 12,5 meV. Elle amorce une décroissance jusqu'à des largeurs de l'ordre de 8,7 meV pour une température de 810°C. Dans le cas de couches réalisées à des températures inférieures à 800°C, la tendance observée jusqu' alors de l'évolution de la largeur à mi hauteur avec la température s'inverse et on note une ré-augmentation à 9,6 meV de la largeur à mi hauteur des pics excitoniques pour une température de croissance de 770°C. L'intensité intégrée sous la bande A située à 3eV suit une décroissance monotone avec la chute de la température de croissance et semble atteindre une valeur de saturation « minimale » pour les températures de croissances les plus faibles. La température de croissance de 810 °C semble donc être optimale dans la mesure, où l'on observe un minimum de la largeur à mi hauteur du FE^{TO} (Figure 59-(a)) couplé à une intensité intégrée sous la bande A minimale (Figure 59-(b)).

II) Evolution de la qualité cristalline des couches CVD faiblement dopées en fonction du type des substrat (100) utilisé

La synthèse de couches CVD de haute qualité cristalline passe par l'optimisation des conditions de croissance, comme cela a été montré au paragraphe précédent, mais aussi par une sélection soignée du type de substrat employé. En effet, le choix d'un substrat dont la rugosité de surface est peu uniforme, avec une sub-surface particulièrement endommagée lors du polissage (cf chapitre III), ou encore dont la qualité cristalline est particulièrement peu homogène, va fortement altérer la qualité de la couche synthétisée. Cette étude vise à montrer quelles peuvent être les conséquences sur les propriétés intrinsèques de la couche si le substrat employé possède une grande inhomogénéité cristalline ainsi qu'un grand nombre de dislocations émergentes. Dans cette optique, la croissance d'une même couche CVD a été effectuée sur un substrat Ib (3 mm ×3 mm ×0.5 mm) (100) HPHT de la compagnie japonaise Sumitomo et un substrat CVD (3 mm × 3 mm× 0.5 mm) (100) « optical grade » fourni par l'entreprise Element Six.

Etapes	$[CH_4]/[H_2]$ (%)	[B]/[C] (ppm)	$[O_2]/[H_2]$ (%)	Température (°C)	Pression (Torrs)	Temps (h)	Position tube	Vitesse de croissance (µm/h)
Prétraitement H_2	**0**	**0**	**0**	**900**	**50**	**2**	**Aval**	**-**
Couche faiblement dopée	**1**	**0.06**	**0**	**810**	**50**	**4**	**Aval**	**0,6**

Tableau 8: Conditions de prétraitement systématique des substrats avant croissance et de croissance de couches étudiées

Des caractérisations approfondies par SIMS et cathodoluminescence à 5K, ont été réalisées sur deux échantillons élaborés dans les mêmes conditions opératoires (Tableau 8).

Echantillon	Substrat	$[B]_{SIMS}$ ($at.cm^{-3}$)	I_{BETO}/I_{FETO}
PNV60	**CVD (100)**	**6×10^{16}**	**1,56**
PNV80	**Ib {100} HPHT**	**$2,7 \times 10^{16}$**	**1,03**

Tableau 9: Tableau regroupant les résultats de SIMS, de cathodoluminescence à basse température obtenus sur les échantillons PNV60 et PNV80.

L'observation de la surface des couches par analyse MEB révèle de grandes différences en termes de densité surfacique de défauts entre les deux échantillons. La surface de l'échantillon PNV60 est constellée de nombreux défauts de type cristallites non épitaxiées (CNE) et de cristallites non épitaxiées situées en surfaces de structures pyramidales (Hillocks). La proportion de CNE par rapport aux Hillocks penche largement en faveur de ces dernières par le fait que la densité totale de cristallites en surface de la couche est de l'ordre de $[CNE]_{PNV60} = 1{,}1\times10^4$ mm^{-2} et $[Hillocks]_{PNV60} = 7{,}6\times10^4$ mm^{-2}. La densité de cristallites non épitaxiées sur la surface de l'échantillon PNV60 est équivalente à celle du PNV80 où $[CNE]_{PNV80} = 4{,}7\times10^3$ mm^{-2}. On remarquera aussi que la densité d'hillocks sur l'échantillon PNV80 reste cependant largement plus faible ($[Hillocks]_{PNV80} = 1{,}75\times10^3$ mm^{-2}) que celle sur l'échantillon PNV60. La formation des CNE, catalysée par la présence de contaminants en surface du substrat, a été reliée par Kasu et al **[Kasu08]** aux conditions de croissance employées. Ceci explique donc bien que l'on retrouve une concentration de CNE globalement équivalente en surface des deux échantillons, les conditions de croissances adoptées pour les synthétiser ayant été les mêmes. L'origine de la présence d' «hillocks » en surface des couches CVD a cependant été clairement reliée à la présence de défauts cristallographiques étendus **[Kasu08]**. Il a été montré qu'une « hillock » en surface d'un couche correspond à une dislocation émergente ayant pris naissance à l'interface substrat/couche **[Kasu08]**. Comme $[Hillocks]_{PNV60} >> [Hillocks]_{PNV80}$, cela nous amène donc à penser que la concentration de dislocations émergentes dans la couche PNV60 synthétisée sur un substrat CVD (3 mm×3 mm×0.5 mm) (100) est largement plus importante que celle de la couche PNV80 réalisée sur un substrat Ib(3 mm×3 mm×0.5mm) (100) HPHT.

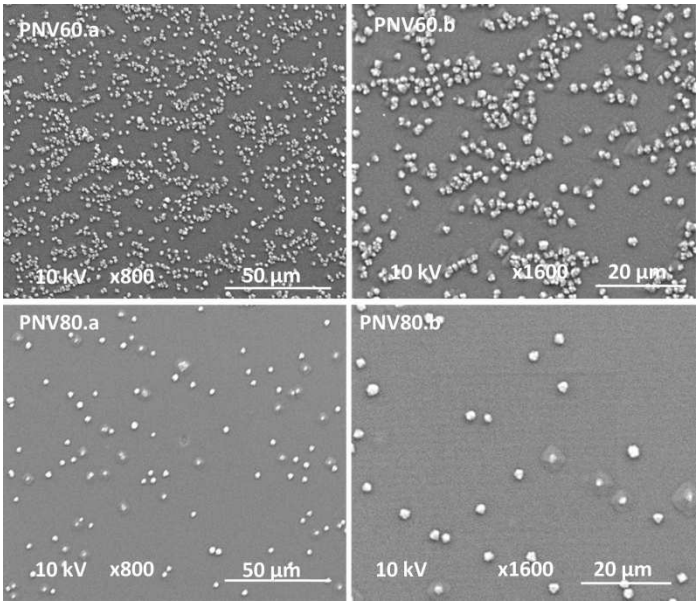


Figure 60: Images MEB de la surface des échantillons PNV60 et PNV80 pour des grossissements de x800 (a) et x1600 (b) à une tension de 10kV

Cette hypothèse est confirmée par les analyses de cathodoluminescence réalisées sur ces deux échantillons. Les spectres de la Figure 62 montrent que les bandes de défauts liées aux dislocations situées à 3 et 3,7 eV sont plus intenses dans l'échantillon PNV60 que dans le PNV80 où il est difficile de mettre en évidence la présence d'une ou plusieurs bandes de défauts. La largeur des pics excitoniques est de 6,5 meV pour l'échantillon PNV80 (respectivement de 9,2 meV pour le PNV60) ce qui souligne sa bonne qualité cristalline et sa faible concentration de dislocations.

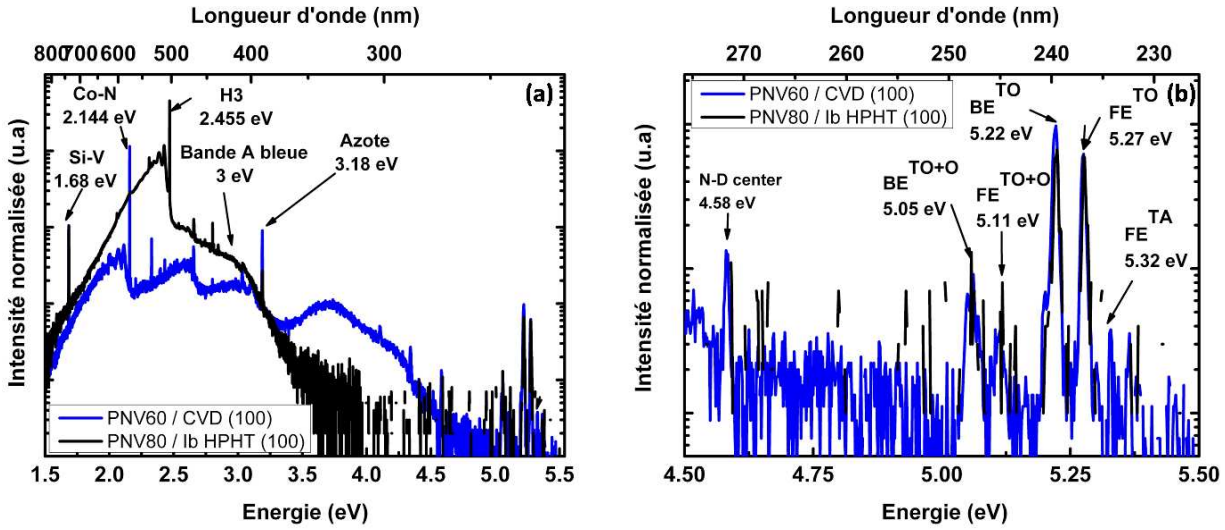


Figure 62: Spectres de cathodoluminescence réalisés à une tension de 5kV et à une température de 5K sur les échantillons PNV60 et PNV80 (a) sur toute la gamme spectrale, (b) dans la région des pics excitoniques. Les spectres ont été normalisés sur l'intensité du FE^{TO}.

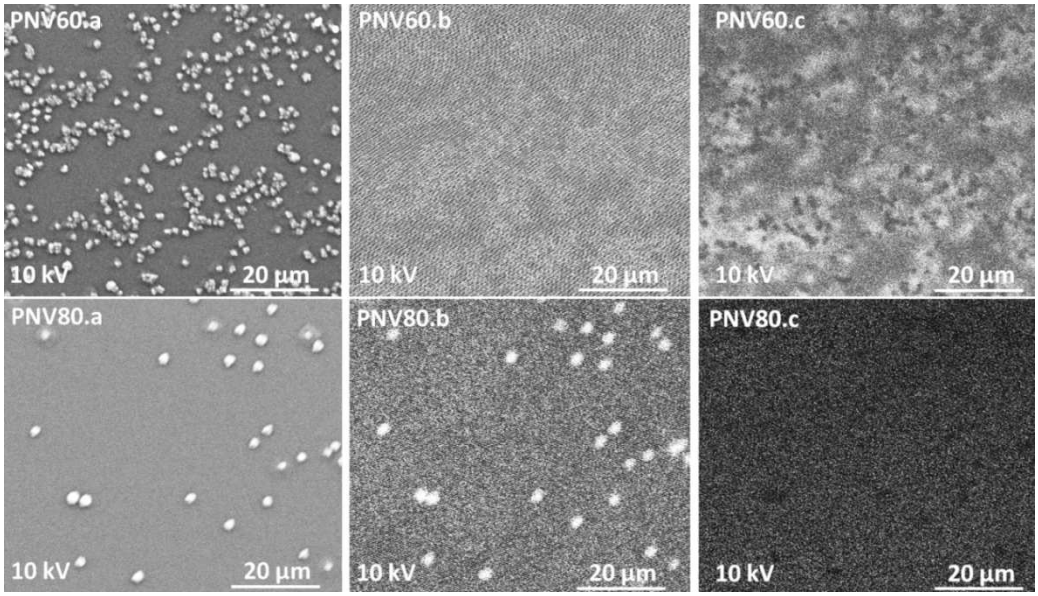


Figure 61: Images MEB (a) et de cathodoluminescence à 236 nm (b) et 420 nm (c) des échantillons PNV60 et PNV80 à une tension de 10kV et une température de 5K.

L'analyse d'images de cathodoluminescence prises aux longueurs d'ondes correspondantes aux signaux provenant des recombinaisons excitoniques et des défauts étendus montre clairement la mauvaise qualité cristalline de la couche PNV60 et la relative bonne qualité de l'échantillon PNV80. Sur les images de cathodoluminescence prises à 236 nm et 420 nm, on remarque très clairement que la localisation des CNE et Hillocks sur la surface des couches est marquée par des émissions intenses autour de 420 nm, signe de la présence de dislocations dans l'épaisseur de la couche. On notera en particulier que l'image faite à 420 nm sur l'échantillon PNV60 montre une forte densité de dislocations formant des réseaux plus ou moins jointifs. A contrario, l'image correspondante de l'échantillon PNV80 montre des défauts cristallins uniquement localisés sous les CNE formées lors de la croissance. Il est donc clair que la réalisation de couches de bonne qualité cristalline passe par une optimisation des conditions de croissance mais aussi par le choix d'un substrat dont la qualité cristalline est optimale et homogène, contenant un minimum de dislocations orientées parallèlement à la direction de croissance. Le substrat de type Ib (3 mm × 3 mm × 0,5 mm) (100) HPHT s'impose donc comme substrat de bien meilleur qualité du fait de son homogénéité cristalline et de sa faible densité de dislocations émergentes.

B) Conditions de croissance avec un ajout d'oxygène dans la phase gazeuse

Deneuville et al **[Deneuville05]** ont montré que l'ajout, sous certaine proportions ($[O_2]/[H_2]$=0.25%), d'oxygène dans le mélange gazeux permet une amélioration sensible de la qualité cristalline des couches homoépitaxiées faiblement dopées tout en permettant une diminution de l'incorporation de Bore en position substitutionnelle dans la phase solide. La même démarche d'optimisation de la température de croissance précédemment réalisée a été à nouveau menée et ce dans le but, de confirmer que l'oxygène permet une amélioration réelle de la qualité cristalline des couches homoépitaxiées mais aussi de déterminer dans quelle mesure ce dernier joue sur l'incorporation et la compensation du Bore dans le couche.

Divers substrats CVD (100) « optical grade » (3 mm × 3 mm × 0.5 mm) de la firme Element Six ont été employés pour mener à bien cette optimisation des conditions de synthèse de couches faiblement dopées au Bore.

Les paramétrages de croissance initiaux ont été fixés comme suit :

Etapes	$[CH_4]/[H_2]$ (%)	[B]/[C] (ppm)	$[O_2]/[H_2]$ (%)	Température (°C)	Pression (Torrs)	Temps (h)	Position tube	Vitesse de croissance (µm/h)
Prétraitement H_2	**0**	**0**	**0**	**900**	**50**	**2**	**Aval**	**-**
Couche faiblement dopée	**1**	**0,6**	**0,25**	**880-1000**	**50**	**3**	**Aval**	**0,5**

Tableau 10: Conditions de prétraitement systématique des substrats avant croissance et de croissance de couches faiblement dopées avec un ajout d'oxygène dans le mélange gazeux pendant la croissance

Plusieurs échantillons ont été ainsi synthétisés, et des analyses de cathodoluminescence à basse température ont été menées de manière systématique sur chacun d'entre eux.

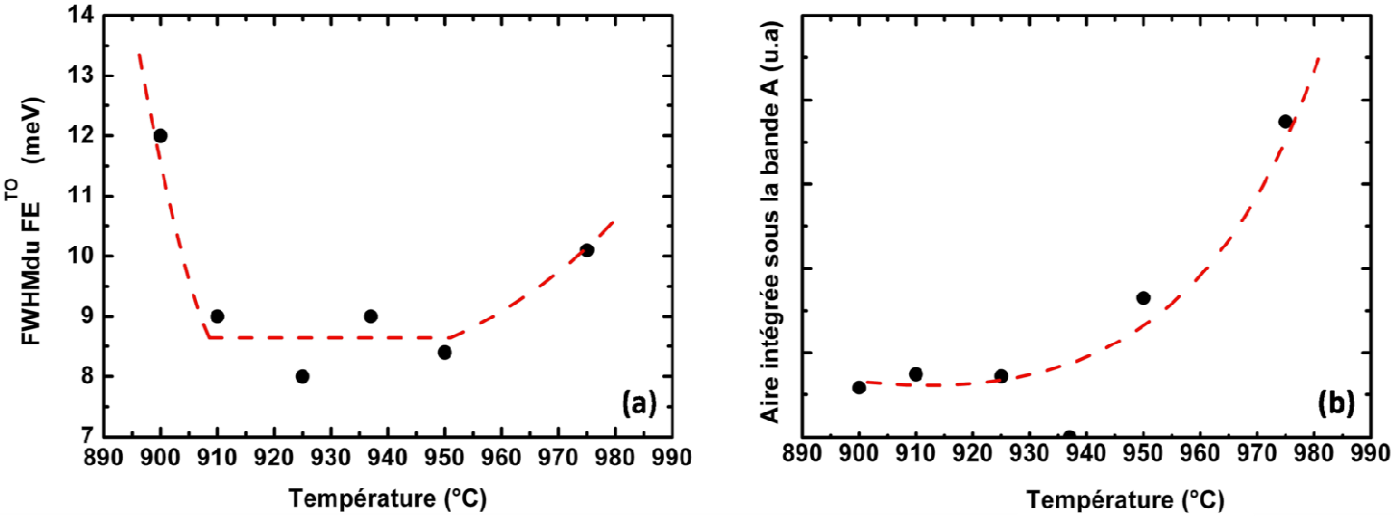


Figure 63: Evolution de la largeur à mi hauteur du FE^{TO} (a) et de l'aire intégrée sous la bande A (b) en fonction de la température de croissance

Dans le cas de croissances effectuées à hautes températures, on note que l'intensité des bandes de défauts est particulièrement importante. Cependant, on remarque que la concentration de défauts cristallins dans les couches va avoir tendance à chuter au fur et à mesure que la température de croissance va être abaissée comme le confirme la Figure 63.

Au fur et à mesure que la température de croissance décroit, l'aire intégrée sous la bande A dont l'émission se situe à 3 eV, ainsi que la largeur à mi hauteur du FE^{TO} vont en diminuant jusqu'à obtenir des valeurs minimales pour les températures de comprises entre 910°C et 925°C. Dans cette gamme de température, les caractéristiques cristallines des couches fluctuent particulièrement peu, ce qui montre donc qu'une température de croissance comprise entre (920±10)°C permet la synthèse de couches dont la largeur à mi hauteur des pics excitoniques et la concentration en défauts étendus sont minimales comme le montrent les Figure 63-(a) et Figure 63-(b). La température de croissance a été imposée à 910°C ce qui permet, comme nous le verrons par la suite, la synthèse de couches faiblement dopées dont la concentration en défauts cristallins est particulièrement faibles et dont les propriétés de transport sont optimales.

II) Evolution de la qualité cristalline des couches CVD faiblement dopées en fonction du type substrat {100} utilisé

Une croissance similaire a été menée sur un substrat CVD (100) « optical grade » (3 mm × 3 mm × 0,5 mm) de la société Element Six et un substrat Ib (100) « HPHT » (3 mm × 3 mm × 0,5 mm) de la compagnie Sumitomo. L'objectif de cette étude a été de mettre en évidence le fait que l'emploi d'oxygène lors de la croissance permet, à condition de choisir un substrat de bonne qualité cristalline, la synthèse de couches d'une bonne qualité cristalline dont les propriétés de transport sont comparables à celles attendues dans le cas de couches faiblement dopées d'une grande pureté.

Les paramétrages de croissance initiaux ont été fixés comme suit :

Etapes	$[CH_4]/[H_2]$ (%)	[B]/[C] (ppm)	$[O_2]/[H_2]$ (%)	T (°C)	P(Torrs)	Temps (h)	Position du tube	Vitesse de croissance (µm/h)
Prétraitement H_2	**0**	**0**	**0**	**900**	**50**	**2**	**Aval**	**-**
Couche faiblement dopée	**1**	**0,6**	**0,25**	**910**	**50**	**3**	**Aval**	**0,5**

Tableau 11: Conditions de prétraitement systématique des substrats avant croissance et de croissance de couches faiblement dopées avec un ajout d'oxygène dans le mélange gazeux.

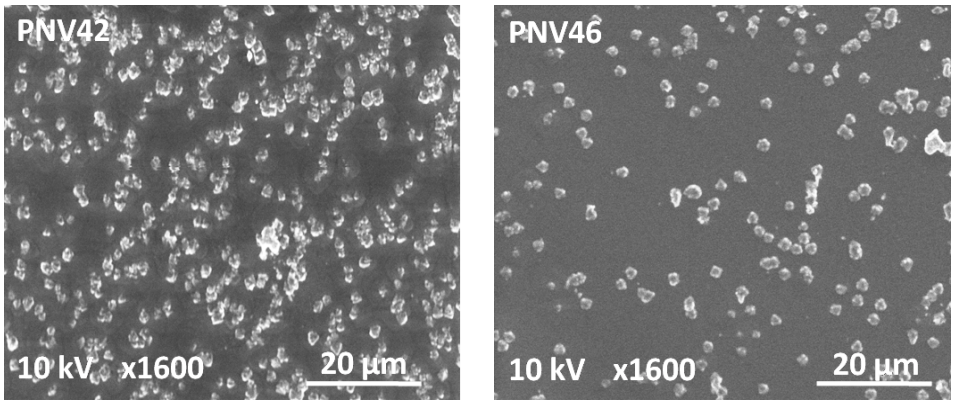


Figure 64: Images MEB de la surface des échantillons PNV42 composé d'un substrat CVD (100) et PNV46 synthétisé à partir d'un substrat Ib (100) HPHT, pour un grossissement de 1600 et une tension de 10kV

Les images de la Figure 64 montrent clairement que les deux échantillons présentent des surfaces drastiquement différentes dans la mesure où seules des cristallites non épitaxiées sont présentes sur la surface de l'échantillon PNV46 ($[CNE]_{PNV46} = 2,99 \times 10^4$ mm^{-2}) alors que la surface du PNV42, synthétisé à partir d'un substrat CVD (100) optical grade, est uniquement recouverte de structures pyramidales (Hillocks) avec une densité de $[Hillocks]_{PNV42} = 1,31 \times 10^5$ mm^{-2} traduisant la présence de dislocations émergentes ayant pris forme au niveau de l'interface substrat/couche **[Kasu08]**. Les caractérisations MEB montrent donc que l'échantillon PNV42 est de moins bonne qualité cristalline que l'échantillon PNV46 ce qui est confirmé par les spectres et images de cathodoluminescence réalisés à 5K.
Le spectre réalisé sur l'échantillon PNV42 (Figure 65) met en évidence d'intenses bandes de défauts situées à 3eV et 3,7eV reliées à la présence de dislocations, bandes que l'on ne retrouve pas sur le spectre de l'échantillon PNV46. L'étude de la zone excitonique des spectres montre que les pics correspondant aux recombinaisons des excitons libres une largeur à mi hauteur relativement faible et comparable de 8,2 meV. Les recombinaisons des excitons libres ou liés assistées par plusieurs phonons tels BE^{TO+O} à 5,04 eV et le FE^{TO+O} à 5,1 eV sont aussi aisément détectables sur les deux échantillons.

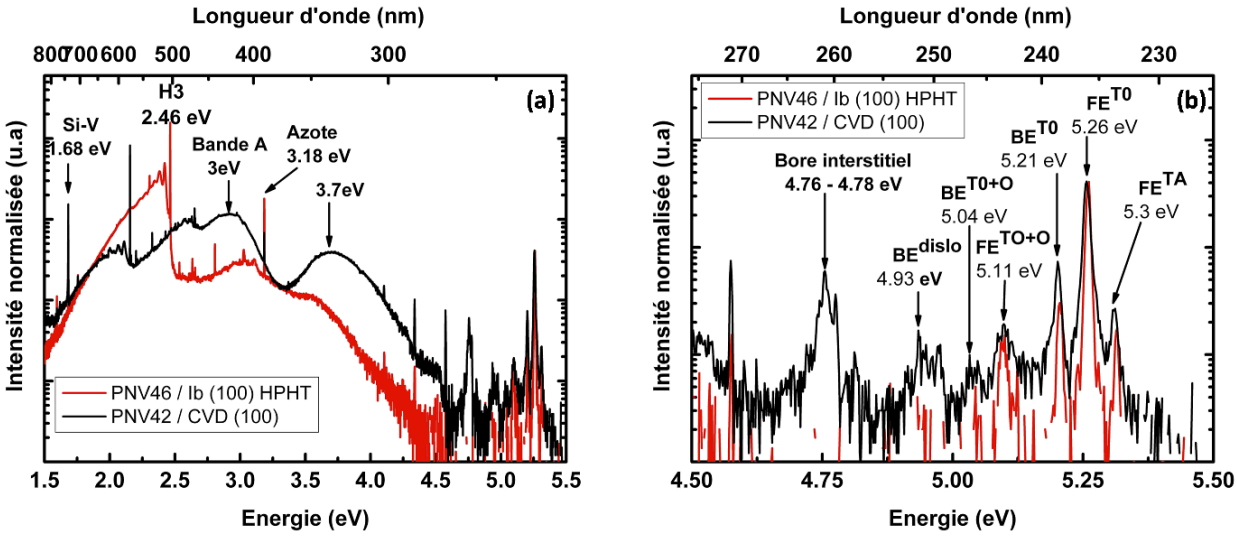


Figure 65: Spectres de cathodoluminescence réalisés à une tension de 10kV et à une température de 5K sur les échantillons PNV42 et PNV46 (a) sur toute la gamme spectrale, (b) dans la région des pics excitoniques. Les spectres ont été normalisés sur l'intensité du FE^{TO}.

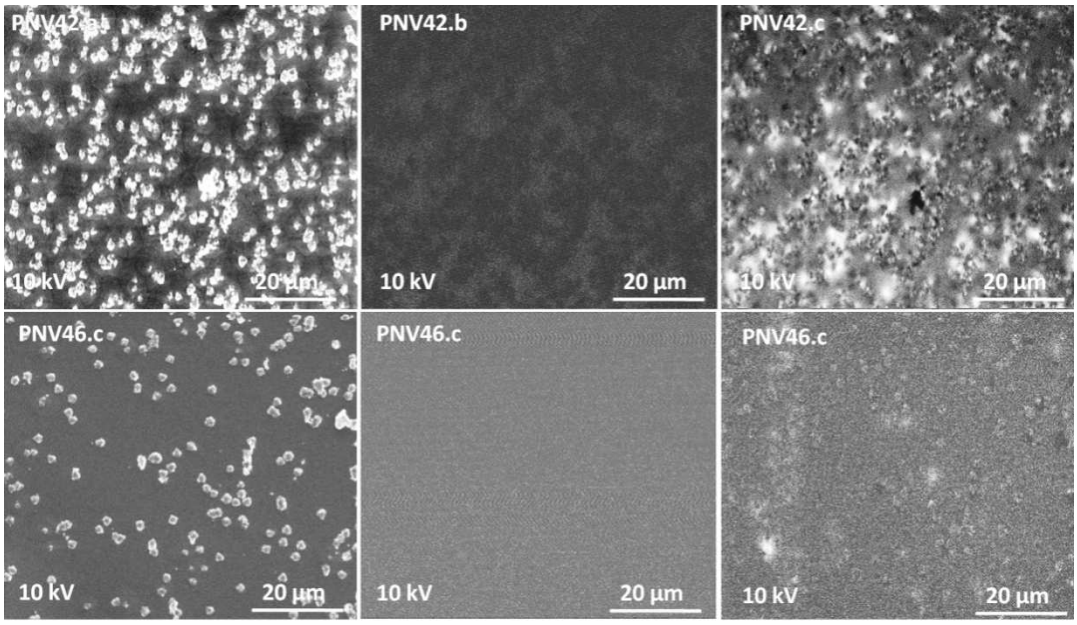


Figure 66: Images MEB (a) et de cathodoluminescence à 236 nm (b) et 420 nm (c) des échantillons PNV42 et PNV46 à une tension de 10kV et une température de 5K

On notera aussi, sur le spectre pris sur l'échantillon PNV42, la présence de pics peu intenses situés autours de 5,04 eV dont l'origine a été reliée à la recombinaison d'excitons liés à des dislocations **[Robins93]** confirmant la plus mauvaise qualité cristalline de la couche. L'analyse des images de cathodoluminescence réalisées sur les deux échantillons montre clairement que de fortes densités de dislocations sont présentes dans la couche PNV42 et que ces dernières forment un tissu plus ou moins continu.

L'image prise à 3 eV de l'échantillon PNV46, montre que les dislocations sont présentes principalement sous les cristallites non épitaxiées et sont complètement disjointes les unes des autres. L'ensemble de ces constatations montre clairement que, pour deux couches réalisées dans les mêmes conditions de croissance, la cristallinité du substrat joue un rôle prépondérant sur la qualité cristalline de ces dernières. En particulier, on notera que l'emploi de substrats présentant des dislocations émergentes est à proscrire impérativement sous peine de réaliser des couches de mauvaise qualité faisant état de concentrations de défauts cristallins particulièrement importantes.

III) Localisation des atomes de bore en sites interstitiels

Comme le montre le spectre de cathodoluminescence pris sur l'échantillon PNV42 (Figure 67) un signal dû aux bores interstitiels est aisément détectable autour de 4,77 eV [**Zaitsev01]**. On remarque que le ratio I_{BETO}/I_{FETO} est de 0,18 pour l'échantillon PNV42 alors qu'il est trois fois plus grand dans le cas de l'échantillon PNV46 réalisé à partir d'un substrat Ib {100} HPHT.

Afin de pouvoir localiser ces derniers, nous avons réalisés une comparaison d'images de cathodoluminescence prises en particulier à 236 nm (FE_{TO}), 420 nm (Bande A) et 260 nm (bores interstitiels).

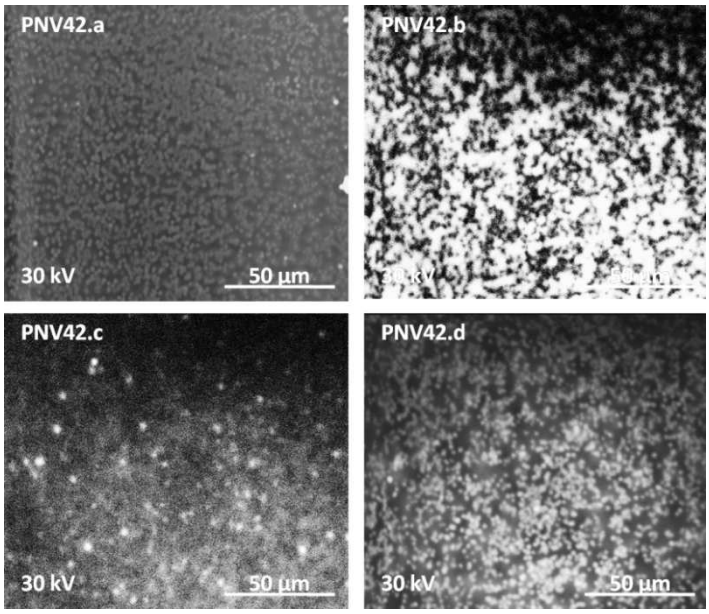


Figure 67: Images MEB (a) et de cathodoluminescence à 236 nm (b) et 260 nm (c) et 420 nm (d) de l'échantillon PNV42 à une tension de 30 kV et une température de 5K.

Les images prises à 236 nm (Figure 67-(b)) et 420nm (Figure 67-(d)) montrent une inversion de contraste qui généralement est obtenue sur les couches possédant un dopage bore significatif **[Volpe08]**. On note qu'il existe une certaine corrélation entre ces deux images dans la mesure les mêmes zones non luminescentes à 236 nm le deviennent à une longueur d'onde de 420 nm. De plus, on notera aussi que les images prises à 260 nm et 420 nm ne présentent pas d'inversion de contraste, et que certaines similarités entre ces dernières sont observables par le fait que des zones identiques luminescent simultanément à ces deux longueurs d'onde différentes. La localisation de ces zones sur l'image MEB (Figure 67-(a)) montre que leurs positions correspondent parfaitement à celle d'Hillocks. Ces dernières marquant la présence de dislocations émergentes dans les couches **[Kasu08]**, nous pouvons donc conclure, que les bores interstitiels présents dans la phase solide sont venus se localiser dans les dislocations émergentes de la couche. Les signaux dus aux bores interstitiels étant uniquement observables dans les échantillons fabriqués à partir de substrats CVD (100) « Optical grade » possédant un grand nombre de dislocations émergentes, nous pouvons donc supposer que ces dernières se propageant facilement dans la couche CVD, donnent lieu à des sites de localisation préférentielle des bore en position interstitiels, les rendant par la même électriquement inactifs.

V.2 Etude de l'effet de l'oxygène sur la qualité cristalline et la compensation des couches homoépitaxiées

V.2.1 Evolution des propriétés cristallines de couches réalisées avec et sans oxygène

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, le choix du substrat est critique dans l'obtention de couches de haute qualité cristalline. Les substrats Ib (100) HPHT se sont donc imposés comme substrats de référence du fait de leur homogénéité cristalline et de leur plus faible dispersion en qualité cristalline que les substrats CVD (100) « optical grade ».

Afin de déterminer les effets exacts de l'incorporation d'oxygène dans la phase gazeuse lors de la croissance, deux échantillons ont été réalisés sur substrats Ib (100) HPHT sous conditions optimisées de croissance avec et sans ajout d'oxygène dans la phase gazeuse.

Echantillon	$[CH_4]/[H_2]$ (%)	[B]/[C] (ppm)	$[O_2]/[H_2]$ (%)	Température (°C)	Pression (Torrs)	Temps de croissance (h)
PNV80(Ib {100} HPHT)	**1**	**0,06**	**0**	**810**	**50**	**3,5**
PNV30(Ib {100} HPHT)	**1**	**5**	**0,25**	**910**	**50**	**3,5**

Tableau 12**: Tableau regroupant les conditions de croissance des échantillons PNV30 et PNV80**

Echantillon	I_{BETO}/I_{FETO}	$[B]_{SIMS}$ ($at.cm^{-3}$)
PNV80 (Ib {100} HPHT)	**1,03**	**2.7×10^{16}**
PNV30 (Ib {100} HPHT)	**0,61**	**1.5×10^{16}**

Tableau 13: Résultats de cathodoluminescence, C(V), et de SIMS obtenus sur les échantillons PNV30 et PNV80

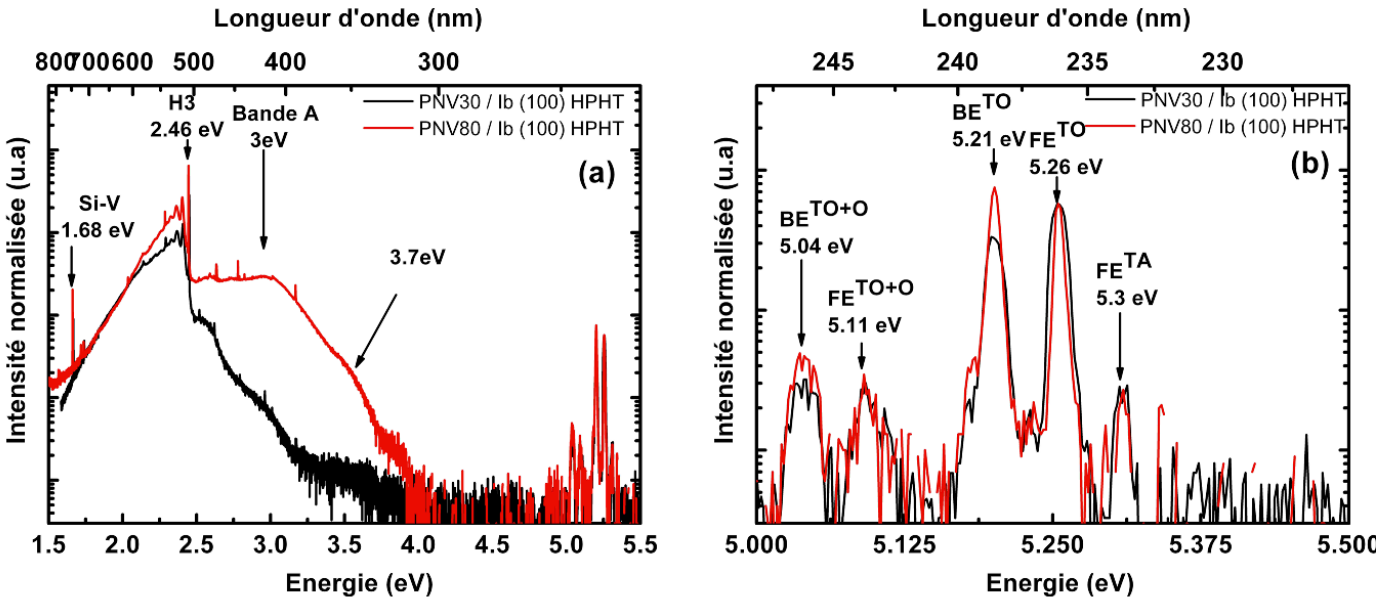


Figure 68: Spectres de cathodoluminescence obtenus sur l'échantillon PNV30 réalisé avec de l'oxygène et l'échantillon PNV80 synthétisé sans oxygène, (a) sur toute la gamme spectrale, (b) dans la région des pics excitoniques.

Les spectres de cathodoluminescence montrent clairement que l'ajout d'oxygène dans la phase gazeuse lors de la croissance permet une amélioration certaine de la qualité cristalline des couches homoépitaxiées du fait de l'absence, sur le spectre de l'échantillon PNV30, des bandes caractéristiques de défauts situées à 3 et 3,7 eV. Ceci est en accord avec les résultats de Deneuville et al **[Deneuville05]** qui ont mentionné l'effet bénéfique de l'ajout d'oxygène dans le mélange gazeux sur la qualité cristalline des couches. On notera cependant qu'il est difficile de tirer des conclusions précises quant au rôle de ce dernier sur l'incorporation de silicium dans la phase solide, même s'il semble que les couches réalisées avec de l'oxygène présentent une concentration en silicium plus faible comme l'ont mentionné Sakaguchi et al **[Sakaguchi98]**. La région « haute énergie » des spectres de cathodoluminescence ne permet pas de tirer de conclusion franche sur la qualité des couches en se basant sur la largeur à mi hauteur des pics excitoniques, cette dernière étant de l'ordre de 13meV pour les deux échantillons.

On note enfin que le ratio des pics excitoniques FE^{TO} et BE^{TO} diminue globalement d'un facteur 1,7 lorsque les couches sont réalisées avec de l'oxygène, ce qui laisse penser que l'incorporation en Bore substitutionnel est plus faible dans le cas des échantillons réalisés avec de l'oxygène. Les données de cathodoluminescence et de SIMS montrent que le dopage des échantillons PNV30 et PNV80 diffèrent d'un facteur 1,5 à 1,7 alors que les ratios [B]/[C] employés pour synthétiser ces derniers diffèrent de deux ordres de grandeurs. De ces diverses constatations, nous pouvons donc conclure que l'ajout d'oxygène dans la phase gazeuse permet, à rapport [B]/[C] donné, de faire chuter l'incorporation en bore substitutionnel de deux décades par rapport à une même croissance réalisée sans oxygène; de limiter l'incorporation d'atomes de silicium dans la phase solide et d'améliorer la qualité cristalline des couches homoépitaxiées.

Il est cependant impossible de tirer des spectres de cathodoluminescence la moindre information concernant la possible compensation du bore par des atomes d'oxygène. Des mesures d'effet Hall réalisées sur trois échantillons synthétisés avec un ajout d'oxygène dans la phase gazeuse lors de la croissance seront présentées dans le paragraphe suivant et permettront de répondre à cette question.

V.2.2 Croissance optimisée de couches faiblement dopées au bore sur substrats Ib (HPHT) (100) non-gravés et gravés sous conditions optimales par plasma ECR.

Comme cela a été montré au chapitre IV, l'influence des défauts induits par le polissage des substrats peut avoir des conséquences importantes sur la qualité des couches CVD. En particulier, on observe une propagation de ces défauts sur des épaisseurs de couche pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de microns. Pour déterminer de manière claire l'influence de la propagation de ces défauts sur les propriétés de transport des couches CVD, nous avons fait croitre sur deux substrats Ib (100) HPHT gravés par plasma ECR et un substrat Ib (100) HPHT non prétraité, la même couche homoépitaxiée faiblement dopée réalisée avec un ajout d'oxygène dans la phase gazeuse.

A l'aide de techniques de lithographie, dépôt métallique et gravure ECR (cf chapitre III) , des barreaux de Hall MESA ont été synthétisés afin de réaliser des mesures de transport grâce à un système « haute impédance » et un champ magnétique DC d'amplitude de 0.8 Tesla en configuration standard ($\vec{B}$ parallèle et $\vec{J}$ perpendiculaire à la direction de croissance (100)) et pour une gamme de température comprise entre 292 et 800K. Les mesures C(V) ont été réalisées sur des diodes annulaires de 150 µm de diamètre en Aluminium et un contact ohmique en Ti(30nm) /Pt (50nm)/Au(40nm) afin de déterminer le dopage actif « N_a-N_d ».

On distingue les différents échantillons selon le traitement préalable de leurs substrats : les substrats des échantillons PNV28 et PNV32 ont été gravés par plasma ECR pendant une durée d'une heure avec les paramétrages de gravure respectifs : 1600 Watts, 2,35 mTorr, 27,5 Volt et 1800 Watts, 5 mTorr, 27,5 Volt. L'épaisseur de diamant retirée est de l'ordre de 3 à 4 microns, ce qui garantit l'élimination des défauts de sub-surface induits par le polissage des substrats. A contrario, le substrat de l'échantillon PNV30 n'a subi aucun traitement par plasma ECR avant croissance **[Volpe08]**.

Substrat	$[CH_4]/[H_2]$ (%)	[B]/[C] (ppm)	$[O_2]/[H_2]$ (%)	Température (°C)	Pression (Torrs)	Temps de croissance (h)
Ib {100} HPHT	**1**	**5**	**0,25**	**910**	**50**	**3**

Tableau 14: Paramètres de croissance employés pour réaliser les couches des échantillons PNV28, PNV30 et PNV32

V.2.2.1 Analyses d'effet Hall effectuées sur les échantillons PNV28-PNV30-PNV32

La concentration de trous libres a été calculée à partir de l'équation de neutralité et de formules dérivées de cette dernière déterminées dans le cas d'un model à un accepteur dans l'approximation de Boltzman **[Look89]**:

$$\boldsymbol{p = \frac{1}{2}(\varphi_a + N_d)\left\{\left[1 + \frac{4\varphi_a(N_a - N_d)}{(\varphi_a + N_d)^2}\right]^{1/2} - 1\right\}} \qquad \textbf{(1)}$$

Où $\boldsymbol{\varphi_a = \frac{1}{4} N'_v T^{3/2} e^{-\left(\frac{E_a}{kT}\right)}}$ et $\boldsymbol{N'_v = \frac{2}{h^3}(2\pi m^*)^{3/2}}$ avec k la constante de Boltzman, h la constante de Planck, T la température, avec la masse effective des trous $\boldsymbol{m^* = 0,908 m_0}$. Cette valeur de la masse effective tient compte de la présence de trous lourds et légers ainsi que des bandes « spin orbite » avec des valeurs calculées proches du point Γde la zone de Brillouin pour les trois bandes de valence dans les directions [100] et [110] **[Willatzen94]**. Les concentrations d'accepteurs $[N_a]$ et de donneurs $[N_d]$, l'énergie d'ionisation des accepteurs E_a sont déterminées par l'ajustement des données expérimentales donnant l'évolution de la densité de trou libres « p » et de la densité de Hall « p_h » en fonction de la température en faisant l'approximation usuelle que le facteur de Hall « r_h » est égal à l'unité.

Echantillons	$[N_a-N_d]_{Cv}$ (cm^{-3})	$[B]_{SIMS}$ ($at.cm^{-3}$)	I_{BETO}/I_{FETO}	$[Na]_{Hall}$ (cm^{-3})	$[Nd]_{Hall}$ (cm^{-3})	Ea_{Hall} (eV)	µ @292K (cm^2/Vs)	Gravure du substrat
PNV28 Ib {100} HPHT	$1,5\times10^{16}$	$2,06\times10^{16}$	0,71	$1,7\times10^{16}$	$1,5\times10^{15}$	0,38	850	Oui
PNV30 Ib {100} HPHT	$1,1\times10^{16}$	$1,5\times10^{16}$	0,61	$1,5\times10^{16}$ ($1,8\times10^{16}$)	$4,7\times10^{15}$ ($1,5\times10^{14}$)	0,295 (0,38)	1870	Non
PNV32 Ib {100} HPHT	$2,8\times10^{16}$	$2,79\times10^{16}$	0,98	$2,2\times10^{16}$	$2,5\times10^{14}$	0,38	870	Oui

Tableau 15: Tableau regroupant les résultats de C(V), cathodoluminescence, ainsi que d'effet Hall sur les échantillons PNV28, PNV30 et PNV32. Les données entre parenthèses sont les résultats obtenus par la simulation des données expérimentales dans le cas où l'énergie d'activation est fixée.

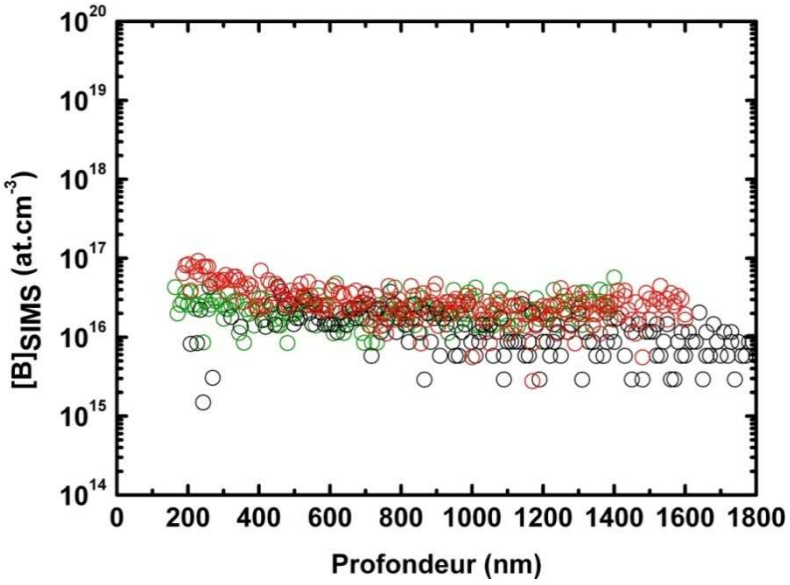


Figure 69: Profils SIMS des échantillons PNV28 (points verts), PNV30 (points noirs) et PNV32 (points rouges)

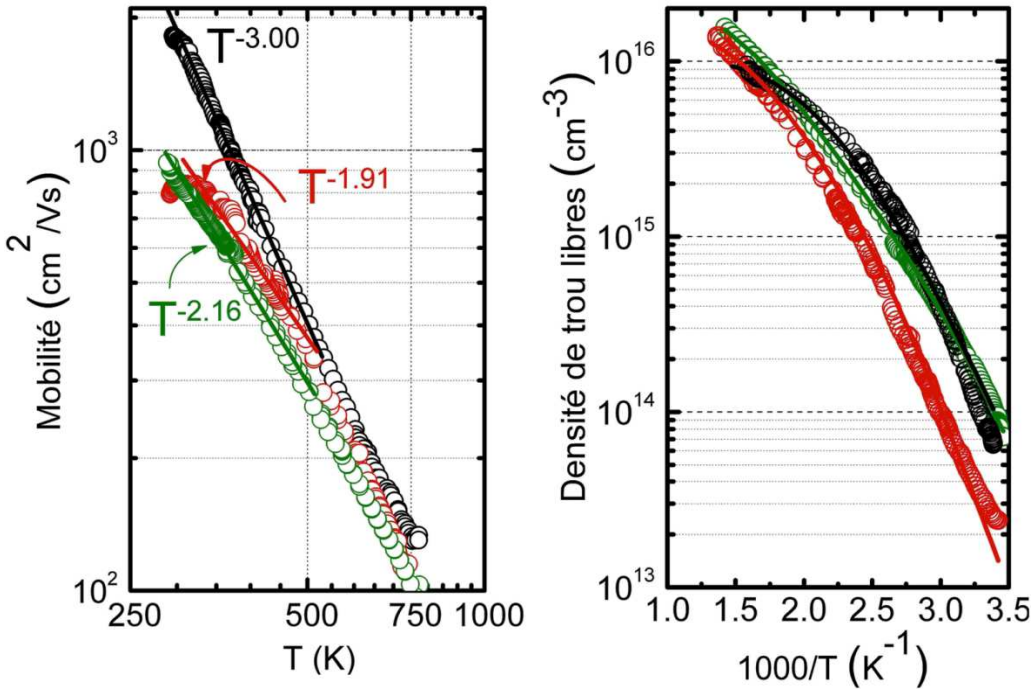


Figure 70: Evolution en fonction de la température de la mobilité (a) et de la densité de porteurs libres (b) pour les échantillons PNV28 (points verts), PNV30 (points noirs) et PNV32 (points rouges)

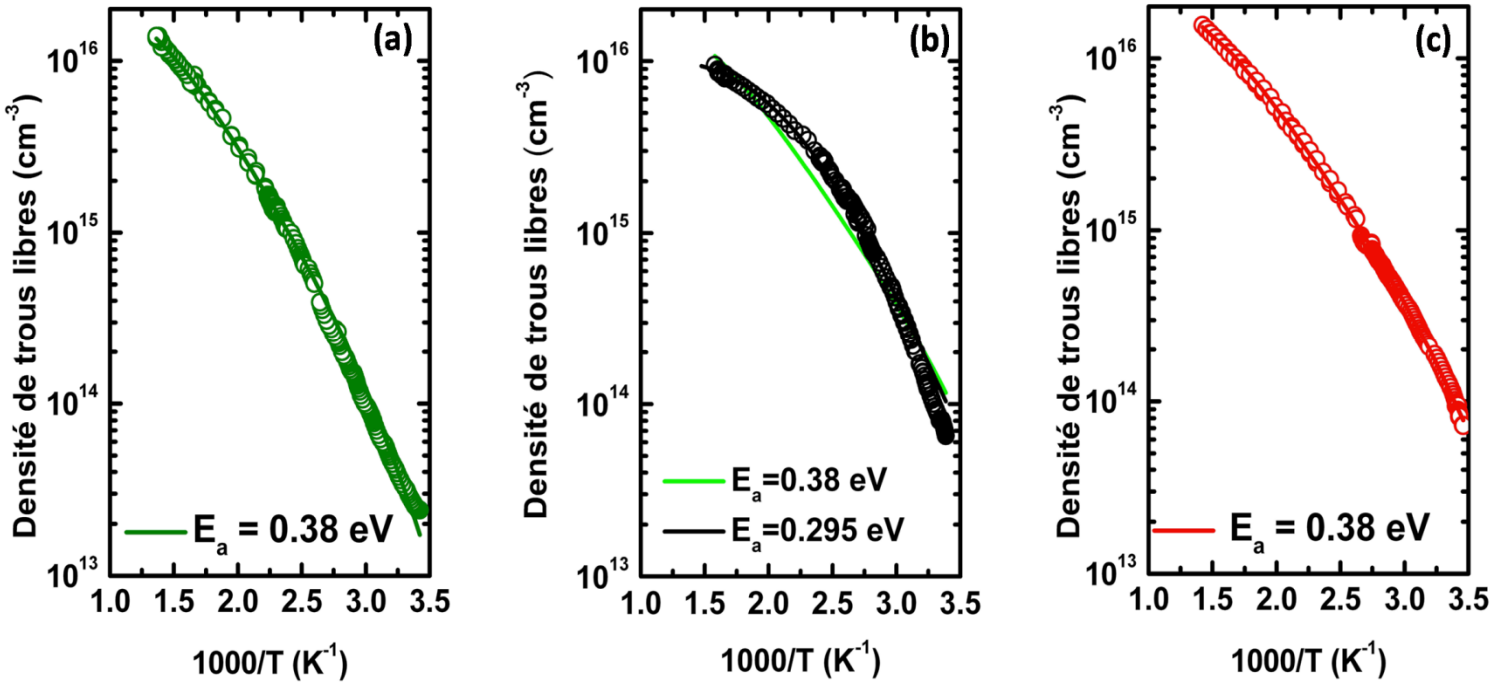


Figure 71: Evolution en fonction de la température de la densité de porteurs libres (b) pour les échantillons PNV28 (points verts), PNV30 (points noirs) et PNV32 (points rouges).
Les données expérimentales ont été simulées (traits pleins) en utilisant différentes énergies d'activation E_a.

L'échantillon PNV30 possède une mobilité de 1870 cm^2/Vs pour une température de 292K correspondant à la gamme des plus hautes mobilités mesurées à température ambiante dans des couches de diamant faiblement dopées au bore. D'après le tableau 14, on remarque que, bien que l'échantillon PNV30 possède la plus grande mobilité, il semble cependant être l'échantillon le plus compensé, ce qui à priori est contradictoire. Cela semble provenir du fait que l'énergie d'ionisation des bores substitutionnels est plus faible que la valeur attendue de 0,38 eV que l'on trouve pour les deux autres échantillons PNV28 et PNV32. La détermination de l'énergie d'ionisation étant déterminée par l'ajustement de la courbe expérimentale de la concentration de trous libres, une surestimation de la compensation et donc du nombre de donneurs, va engendrer une sous-estimation de l'énergie d'ionisation des accepteurs et inversement. Lors de la procédure d'ajustement, les paramètres N_a, N_d, E_a étant libres de varier, leurs valeurs déterminées par simulation, ont été conservées. Cependant, si l'on fixe l'énergie d'activation E_a à la valeur attendue de 0,38 eV, on remarque effectivement que la compensation de l'échantillon PNV30 diminue à $1,5\times10^{14}$ cm^{-3}, cependant un moins bon accord est obtenu entre les mesures et la simulation comme le montre la Figure 71-(b). Ceci explique donc que des mobilités importantes puissent être obtenues même si une compensation de l'ordre de 30% est déterminée suite à l'ajustement des données expérimentales. Il semble évident que la compensation de cet échantillon est en réalité beaucoup plus faible et a priori inférieure à 5 %. A contrario, on note que les échantillons PNV28 et PNV32 présentent des mobilités à température ambiante quasi identiques, de l'ordre de 850 cm^2/Vs et une compensation quasi similaire ce qui en fait des échantillons globalement identiques. La Figure 71-(b) montre aussi que l'évolution de la densité de porteurs libres en fonction de l'inverse de la température, présente, dans le cas de l'échantillon PNV30, une pente assez différente de celles des deux autres échantillons dont l'origine pourrait être reliée à la différence d'énergie d'ionisation. De plus, comme le montre le Tableau 15 pour l'échantillon PNV30, la concentration de bore évaluée par SIMS, les concentrations d'accepteurs et de donneurs déterminées par effet Hall ainsi que la concentration d'accepteurs non compensés donnée par C(V) suggèrent une incorporation complète des atomes de bore en site substitutionnel ainsi qu'une compensation particulièrement faible. Cette constatation semble être assez réaliste, bien que la concentration en bore déterminée par SIMS puisse être entachée d'une certaine barre d'erreur

comme en témoigne la Figure 69. L'ensemble de ces résultats tend donc à montrer, que pour des densités de porteurs libres inférieures à 5×10^{15} cm^{-3}, la diffusion par les impuretés ionisées n'est pas le phénomène de diffusion dominant, mais que la limitation de la mobilité observée pour les échantillons PNV28 et PNV32 semble être due à la qualité cristalline des couches CVD. Comme mentionné précédemment, le substrat de l'échantillon PNV30 n'a pas subi de prétraitement par plasma d'oxygène **[Volpe08]** et les défauts cristallins de la couche possèdent une géométrie linéaire correspondant aux défauts induits par les lignes de polissage. A contrario les substrats des échantillons PNV28 et PNV32 ont subit un traitement par plasma d'oxygène avant croissance, et on note la présence à l'intérieur des couches homo-épitaxiées toute une série de défauts localisés correspondant à la position des aspérités obtenues après la gravure pré-croissance de la surface des substrats, comme le montrent les images de cathodoluminescence de la Figure 72.

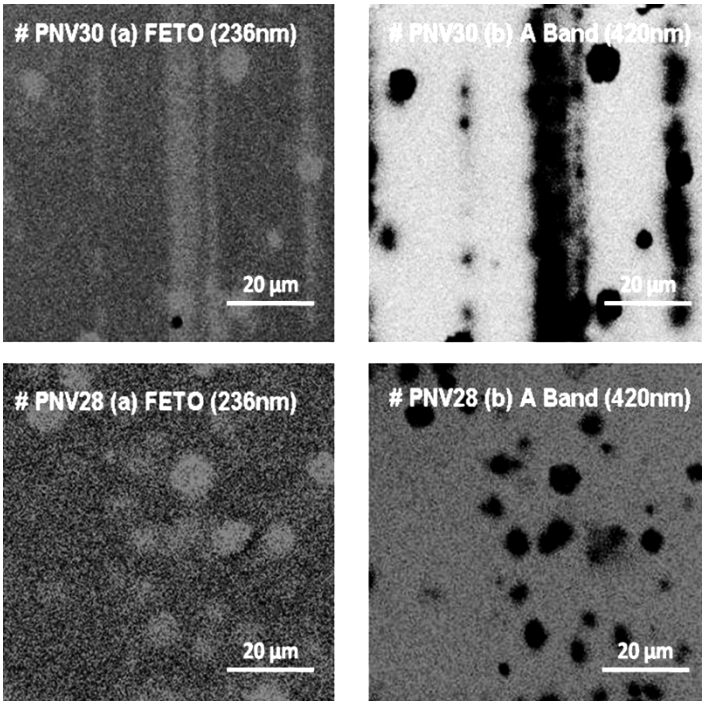


Figure 72: Images de cathodoluminescence réalisées sur les échantillons PNV30 et PNV28 à 236 nm (FE_{TO}) et 420 nm (Bande A) pour une tension d'accélération de 5 kV et une température de 5K.

Cette différence de géométrie de défauts semble montrer que les inhomogénéités cristallines induites par le polissage dans le substrat, et donc se propageant dans la couche, n'induisent pas de phénomènes de diffusion importants pouvant limiter la mobilité des porteurs dans cette gamme de température. A contrario, on note que les défauts cylindriques présents dans les échantillons dont les substrats ont été gravés par plasma ECR, engendrent une limitation importante de la mobilité des porteurs principalement à température ambiante.

Nous pouvons donc conclure que certaines géométries de défauts cristallins présents dans les couches de diamant, sont plus pénalisantes que d'autres dans la mesure où une limitation de la mobilité à température ambiante est systématique observée dans les couches contenant des défauts colonnaires ou cylindriques. Ces résultats montrent aussi que l'ajout d'oxygène dans la phase gazeuse pendant la croissance, rend possible un contrôle de l'incorporation en Bore et l'obtention de couches cristallines de bonne qualité **[Deneuville05]**, possédant des propriétés de transport proches de celles attendues pour des couches de grande pureté. Les centres compensateurs observés par Remes et al **[Remes07]** dans des couches (111) dont le dopage a été effectué grâce à l'emploi de TMB, ne semble pas avoir comme origine la présence d'oxygène dans la phase gazeuse, ce qui montre donc que l'emploi d'oxygène n'est pas une barrière à la réalisation de couches dont les porteurs possèdent de fortes mobilités , ce qui est une des principales clés du développement des composants pour l'électronique haute puissance.

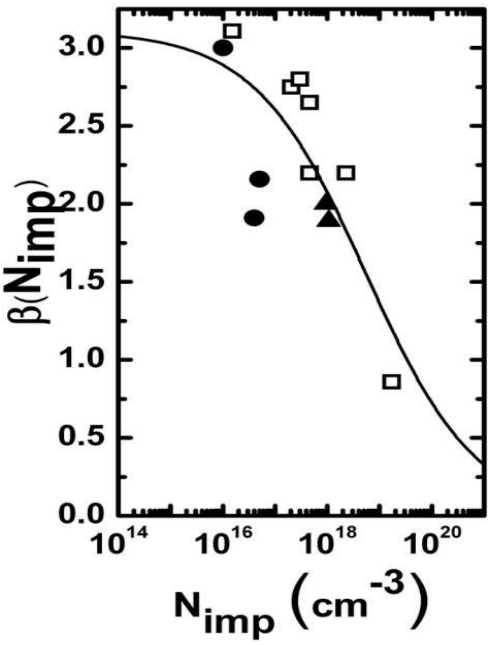
V.2.2.2 Modélisation de l'évolution de la mobilité des trous dans des couches dopées bore sur une large gamme d'impuretés (10^{15} à 10^{21} cm^{-3}) et de température (300 à 500K)

La mobilité des porteurs (ici des trous) dans un semiconducteur est généralement, pour une gamme de température comprise entre 300K et 500K, modélisée par l'équation suivante **[Pernot08, Kagamihara04]** :

$$\boldsymbol{\mu(T, N_{imp}) = \mu(300, N_{imp}) \left(\frac{T}{300}\right)^{-\beta(N_{imp})}} \quad \textbf{(2)}$$

avec $\mu(300, N_{imp})$ et $\beta(\mathrm{N_{imp}})$, paramètres devant être évalués séparément par ajustement des données expérimentales. $\beta(\mathrm{N_{imp}})$ correspond à la valeur de l'exposant de la dépendance en température de la mobilité. Dans le cas ou les porteurs sont des électrons, il a été montré **[Pernot08]** que ce coefficient ne représente généralement pas un phénomène de diffusion unique mais plutôt l'effet combiné de plusieurs phénomènes de diffusion agissant simultanément, ce qui implique que la valeur de $\boldsymbol{\beta}$ est dépendante du taux d'impureté de chaque échantillon.

L'ajustement des données expérimentales, par une méthode dite « des moindres carrés » de la mobilité des trous en fonction de la température en $\boldsymbol{T^{-\beta}}$, pour les échantillons PNV28, PNV30 et PNV32 a été réalisée pour une gamme de température comprise entre 300K et 500K comme le montre la Figure 73. La même procédure de détermination du coefficient β à été effectuée pour d'autres échantillons dont les courbes de densité de porteurs et de mobilité sont présentes dans la littérature **[Okushi98, Gabrysch08]** afin d'avoir une vision globale sur une large gamme de taux d'impuretés comme le montre la Figure 73. L'évolution du coefficent $\boldsymbol{\beta}$ en fonction du taux d'impuretés a été simulée par l'équation suivante **[Kagamihara04]**:



$$\boldsymbol{\beta}(\boldsymbol{N_{imp}}) = \boldsymbol{\beta_{min}} + \frac{\boldsymbol{\beta_{min}}+\boldsymbol{\beta_{max}}}{\mathbf{1}+\left(\frac{\boldsymbol{N_{imp}}}{\boldsymbol{N_{\beta}}}\right)^{\boldsymbol{\gamma_{\beta}}}} \qquad \textbf{(3)}$$

Avec $\boldsymbol{\beta_{max}} = \mathbf{3,11}$ pour un matériau pur et $\boldsymbol{\beta_{min}} = \mathbf{0}$ pour une couche fortement dopée valeur déterminées pour les bornes de la gamme de dopage étudiée. La valeur de $\boldsymbol{\beta_{max}}$ est due à la combinaison des phénomènes de diffusion par les phonons accoustiques et interbandes et la valeur de $\boldsymbol{\beta_{min}}$ est due à la diffusion par les impuretés comme cela à déjà été montré dans le diamant de type n **[Pernot06]** et le SiC-4H **[Pernot05]**. L'ajustement des diverses données expérimentales mentionnées précédemment avec l'équation (3), donne : $\boldsymbol{N_{\beta}} = \mathbf{4,1} \times \mathbf{10^{18}}\ \boldsymbol{cm^{-3}}$ et $\boldsymbol{\gamma_{\beta}} = \mathbf{0,617}$.

Figure 73: Evolution du coefficient $\boldsymbol{\beta}$ en fonction du taux d'impuretés$\boldsymbol{N_{imp}}$. Les données obtenues à partir de [Okushi98], [Gabrysh08] et de nos travaux sont représentées par symboles de type « carrés », « triangles » et « cercles pleins » respectivement.

L'étape suivante consiste à déterminer $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{300}, \boldsymbol{N_{imp}})$ en utilisant l'équation:

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{300}, \boldsymbol{N_{imp}}) = \boldsymbol{\mu_{min}} + \frac{\boldsymbol{\mu_{min}}+\boldsymbol{\mu_{max}}}{\mathbf{1}+\left(\frac{\boldsymbol{N_{imp}}}{\boldsymbol{N_{\mu}}}\right)^{\boldsymbol{\gamma_{\mu}}}} \qquad \textbf{(4)}$$

La Figure 73 montre l'évolution de la mobilité en fonction de la concentration d'impuretés pour les échantillons PNV28, PNV30, PNV32 ainsi que pour d'autres échantillons **[Okushi98, Teraji06, Mortet08, Gabrysh08, Thonke03]**.

L'ajustement des données expérimentales, par la méthode « des moindres carrés » de $\boldsymbol{\mu(300, N_{imp})}$ est donné sur la Figure 74 (ligne continue noire) avec $\boldsymbol{\mu_{max} = 2016\ cm^2/Vs}$ **[Mortet08]**, et $\boldsymbol{\mu_{min} = 0\ cm^2/Vs}$ dans le cas d'échantillons fortement dopés où la conduction se fait par sauts.

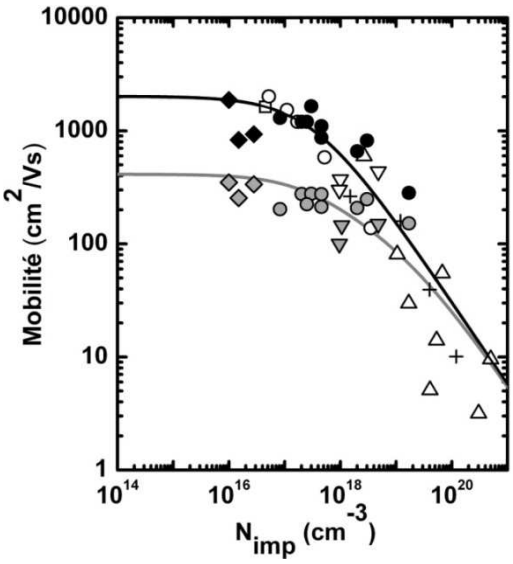


Figure 74: Mobilité de Hall en fonction du taux d'impuretés à 300K et 500K. Les données issues de diverses sources sont placées sur la figure: [Okushi98, Okushi06] (cercles pleins), [Teraji06] (carrés), [Mortet08] (cercles vides), [Gabrysch09] (triangles pointant vers le bas), [Werner97] (triangles pointant vers le haut), [Thonke03] (croix), [Volpe09] (losanges). Les données obtenues à 300K et 500K sont respectivement représentées en couleur noire et grise.

L'ajustement des données expérimentales par l'équation (4) donne : $\boldsymbol{N_\mu = 3,25 \times 10^{17}\ cm^{-3}}$ et $\boldsymbol{\gamma_\mu = 0,73}$. La détermination de la mobilité pour une gamme de dopage comprise entre 10^{14} cm^{-3} et 10^{21} cm^{-3} et pour une température variant entre 300 K et 500 K, peut donc être réalisée en utilisant les paramètres $\boldsymbol{\mu(300, N_{imp})}$ et $\boldsymbol{\beta(N_{imp})}$ déterminés précédemment. Pour déterminer la pertinence et l'exactitude des paramètres précédemment simulés à température ambiante, la simulation de la mobilité a été aussi réalisée pour une température de 500K. Comme le montre la Figure 74, pour une température de 300K et 500K, une bonne adéquation entre les données expérimentales et les données simulées est obtenue ce qui montre donc l'exactitude de nos simulations mais aussi qu'il est possible d'obtenir une évaluation précise de la mobilité des porteurs dans une couche de diamant dopée P à partir de sa concentration d'impuretés et pour plusieurs températures comprises entre 300K et 500K.

Conclusion

L'optimisation des conditions de croissance en vue de la synthèse de couches faiblement dopées a été réalisée avec ou sans introduction d'oxygène dans la phase gazeuse. L'effet du substrat sur la qualité cristalline des couches homoépitaxiées à été analysé. Il a été en particulier montré que la présence de dislocations émergentes au sein du substrat engendre une augmentation certaine, dans la couche CVD, de la densité de dislocations ayant pris naissance à l'interface couche/substrat. L'influence de la cristallinité du substrat sur la qualité des couches est donc un paramètre essentiel à prendre en compte dans le cadre de la synthèse couche homoépitaxiées de haute qualité. C'est donc pour cela que les substrats de type Ib (100) HPHT ont été privilégiés au détriment des substrats CVD (100) « optical grade » du fait que ces derniers possèdent de nombreuses inhomogénéités cristallines susceptibles de se propager dans les couches. De plus, nous avons aussi montré que dans le cas d'échantillons synthétisés à partir d'un substrat CVD « optical grade », les atomes de Bore de la couche peuvent venir se loger en position interstitielle dans les dislocations de la couche, ce qui les rend donc électriquement inactifs. Le choix du substrat est donc primordial dans le développement de couches cristallines de hautes qualités possédant des propriétés de transport optimales.

L'effet d'un ajout d'oxygène dans le mélange gazeux lors de la croissance a été étudié. Il a permis : la synthèse de couches de haute qualité cristalline, une limitation de l'incorporation d'atomes hôtes tels que le silicium dans la phase solide, et une diminution de l'incorporation de bore d'un facteur 100 par rapport à une croissance similaire réalisée sans apport d'oxygène. Nous avons aussi déterminé que l'oxygène ne passive pas les atomes de bore présents dans la phase solide, mais permet cependant la synthèse de couches cristallines possédant des propriétés de transport attendues pour des couches CVD de grande pureté **[Volpe09]**. La géométrie des défauts cristallins dans les couches reste cependant un problème récurrent, qui peut avoir des conséquences certaines sur les propriétés de transport. Les défauts de type colonnaires en particulier sont beaucoup plus pénalisants que des défauts de géométrie linéaire et ce plus particulièrement à température ambiante où des phénomènes de diffusion supplémentaires sont observés engendrant une limitation de la mobilité des porteurs.

Des mesures d'effet Hall sur des échantillons dopés à [B]=2×10^{16} at.cm^{-3} réalisés sans ajout d'oxygène n'ont pu être réalisées dans la mesure où il a été impossible d'injecter du courant dans ces derniers. La grande résistivité des couches homoépitaxiées faiblement dopées réalisées sans oxygène est probablement due à la passivation du bore par l'hydrogène. L'adjonction d'oxygène dans le plasma pendant la croissance, semble particulièrement favorable pour réduire cette passivation.

Enfin, et afin de pouvoir simuler les propriétés électriques de composants de puissance en diamant, un modèle a été établit permettant la simulation de la mobilité des porteurs dans les couches de diamant. Il a montré sa bonne adéquation avec nos données expérimentales, ainsi que d'autres issues de la littérature, et ce sur une large gamme de température (300K à 500K) et pour des concentrations d'impuretés variant de 10^{15} à 10^{21} cm^{-3}**.**

Liste de références

[Achard07] J.Achard, F.Silva, A.Tallaire, X.Bonnin, G.Lombardi, K.Hassouni, A.Gicquel, J.Phys.D: Appl. Phys. 40, 6175 (2007).

[Achatz08] Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier (2008).

[Anthony90] T.R.Anthony, Vaccum, **41**, 1356 (1990).

[Badzian88] A.R.Badzian, R.C. De Vries, Mater. Res. Bull. **23**, 385 (1988).

[Baron05] Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier (2005).

[Bustarret09] Communication privée

[Butler93] J.E.Butler, R.L.Woodin, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, **342**, 209 (1993).

[Celii89] F.G.Celii, J.E.Butler, Appl. Phys. Lett. **54**, 1031 (1989).

[Deneuville05] M.Wade, P.Muret, F.Omnès, A.Deneuville, Diam. Rel. Mat. **15**, 614 (2005).

[Gabrysh08] M.Gabrysch, S.Majdi, A.Hallen, M.Linnarsson, A.Schöner, D.Twitchen, J.Isberg, Phys. Stat. Sol. A **205**, 2190 (2008).

[Kagamihara04] S.Kagamihara, H.Matsuura, T.Hatakeyama, T.Watanabe, M.Kushibe, T.Shinohe, K.Araï, J. Appl. Phys. Lett. **96**, 5601 (2004).

[Kasu 03] M. Kasu, T. Makimoto, W. Ebert, E. Kohn, Appl. Phys. Lett. **83**, 3465, (2003).

[Kasu08] A. Tallaire, M. Kasu, K. Ueda, T. Makimoto Diam. Rel. Mat. **17**, 60–65 (2008).

[Lagrange98] J.-P. Lagrange A. Deneuville, E. Gheeraert., Diam. Rel. Mat. **7**, 1390 (1998).

[Lagrange99] J.-P. Lagrange,A. Deneuville, E. Gheeraert, Carbon **37**, 807 (1999).

[Look89] D.C.Look « Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices”, Wiley 1989, ISBN 0471917028.

[Mortet08] V.Mortet, M.Daenen, T.Teraji, A.Lazea, V.Vorlicek, J.D’Haen, K.Haenen, M.D’Olieslaeger, Diam. Relat. Mater. **17**, 1330 (2008).

[Okushi98] S.Yamanaka, H.Watanabe, S.Masai, D.Takeushi, H.Okushi, K.Kajimura, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L1129 (1998).

[Okushi06]K.Tsukioka, H.Okushi, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 8571 (2006)**.**

[Pernot05] J.Pernot, S.Contreras, J.Camassel, J. Appl. Phys. **98**, 023706 (2005).

[Pernot06] J.Pernot, C.Tavares, E.Gheereart, E.Bustarret, M.Katagiri, S.Koizumi, Appl. Phys. Lett. **89**, 122111 (2006).

[Pernot 08] J.Pernot, S.Koizumi, Appl. Phys. Lett. **93**, 052105 (2008).

[Rashid06] S.J.Rashid, A.Tajani, L.Coulbeck, M.Brezeanu, A.Garraway, T.Butler, N.L.Rupeshinge, D.J.Twischen, G.A.J. Amaratunga, F.Udrea, P.Taylor, M.Dixon, J.Isberg, Diam. Rel. Mat. **15**, 317 (2006).

[Remes07] Z.Remes, M.Nesladek, P.Bergonzo, J.Barjon, F.Jomard, Phys. Stat. Sol. A, **204**, 2950 (2007).

[Robins93] L.H.Robins, E.N.Farabaugh, A.Feldman, Phys. Rev. B. **48**, 14167 (1993).

[Sakaguchi98] I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, K.P. Loh, K. Yamamoto, H. Haneda, T. Ando, Diam. Rel. Mat. **7**, 1144–1147 (1998).

[Teraji06] T.Teraji, H.Wada, M.Yamamoto, K.Arima, T.Ito Diam. Rel. Mat**. 15**, 602 (2006).

[Thonke03] K.Thonke, Semicond. Sci. Technol**. 18**, S20 (2003).

[Volpe08] PN.Volpe, P.Muret, F.Omnès, Phys. Stat. Sol. Phys. Stat. Sol. A, **205**, 2173 (2008).

[Volpe09] PN.Volpe, J.Pernot. P.Muret, F.Omnès, Appl. Phys. Lett. **94**, 092102 (2009).

[Wade05] M.Wade, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier (2005).

[Willatzen94] M.Willatzen, M.Cardona, N.E.Christensen, Phys. Rev. B, **50**, 18054 (1994).

Liste des figures et tableaux

Figure 55: Images de Biréfringence (a), et Nomarski (b,c) de substrats de type CVD "qualité optique" (100) (série I) et Ib HPHT (100) (série II) 141

Figure 56: Images AFM en 3 dimensions de la surface (a) d'un substrat Ib (100) HPHT et (b) d'un substrat CVD optical grade (100) 141

Tableau 5: Etapes du nettoyage des substrats 143

Figure 57: Représentation schématique de la chambre de réacti, lors d'une croissance à basse (b) et très basse (c) pression avec un échantillon placé au milieu de la boule plasma, en contact aval à très basse pression, en dehors de la boule plasma à très basse pression 143

Tableau 6: Conditions de prétraitement systématique des substrats et de croissance de couches fortement dopées 144

Figure 58: Spectre de cathodoluminescence pris à une tension de 10 kV, à une température de 5K, sur la couche fortement dopée de l'échantillon PNV34 145

Tableau 7: Conditions de prétraitement systématique des substrats avant croissance et de croissance de couches faiblement dopées 147

Figure 59: Evolution de la FWHM du FE^{TO} et de l'aire intégrée sous la bande A en fonction de la température de croissance 148

Tableau 8: Conditions de prétraitement systématique des substrats avant croissance et de croissance de couches étudiées 149

Tableau 9: Tableau regroupant les résultats de SIMS, de cathodoluminescence à basse température obtenus sur les échantillons PNV60 et PNV80. 149

Figure 60: Images MEB de la surface des échantillons PNV60 et PNV80 pour des grossissements de x800 (a) et x1600 (b) à une tension de 10kV 150

Figure 62: Images MEB (a) et de cathodoluminescence à 236 nm (b) et 420 nm (c) des échantillons PNV60 et PNV80 à une tension de 10kV et une température de 5K. 151

Figure 61: Spectres de cathodoluminescence réalisés à une tension de 5kV et à une température de 5K sur les échantillons PNV60 et PNV80 (a) sur toute la gamme spectrale, (b) dans la région des pics excitoniques. Les spectres ont été normalisés sur l'intensité du FE^{TO}. 151

Tableau 10: Conditions de prétraitement systématique des substrats avant croissance et de croissance de couches faiblement dopées avec un ajout d'oxygène dans le mélange gazeux pendant la croissance 153

Figure 63: Evolution de la largeur à mi hauteur du FE^{TO} (a) et de l'aire intégrée sous la bande A (b) en fonction de la température de croissance 153

Tableau 11: Conditions de prétraitement systématique des substrats avant croissance et de croissance de couches faiblement dopées avec ajout d'oxygène dans le mélange gazeux.... 154

Figure 64: Images MEB de la surface des échantillons PNV42 composé d'un substrat CVD (100) et PNV46 synthétisé à partir d'un substrat Ib (100) HPHT, pour un grossissement de 1600 et une tension de 10kV 155

Figure 65: Spectres de cathodoluminescence réalisés à une tension de 10kV et à une température de 5K sur les échantillons PNV42 et PNV46 (a) sur toute la gamme spectrale, dans la région des pics excitoniques 156

Figure 66: Images MEB (a) et de cathodoluminescence à 236 nm (b) et 420 nm (c) des échantillons PNV42 et PNV46 à une tension de 10kV et une température de 5K 156

Figure 67: Images MEB (a) et de cathodoluminescence à 236 nm (b) et 260 nm (c) et 420 nm (d) de l'échantillon PNV42 à une tension de 30 kV et une température de 5K. 157

Tableau 12: Tableau regroupant les conditions de croissance des échantillons PNV30 et PNV80 159

Tableau 13: Résultats de cathodoluminescence, C(V), et de SIMS obtenus sur les échantillons PNV30 et PNV80 159

Figure 68: Spectres de cathodoluminescence obtenus sur l'échantillon PNV30 réalisé avec de l'oxygène et l'échantillon PNV80 synthétisé sans oxygène, (a) sur toute la gamme spectrale, (b) dans la région des pics excitoniques. 159

Tableau 14: Paramètres de croissance employés pour réaliser les couches des échantillons PNV28, PNV30 et PNV32 162

Tableau 15: Tableau regroupant les résultats de C(V), cathodoluminescence, ainsi que d'effet Hall sur les échantillons PNV28, PNV30 et PNV32. Les données entre parenthèses sont les résultats obtenus par la simulation des données expérimentales dans le cas où l'énergie d'activation est fixée. 163

Figure 69: Profils SIMS des échantillons PNV28 (points verts), PNV30 (points noirs) et PNV32 (points rouges) 163

Figure 70: Evolution en fonction de la température de la mobilité (a) et de la densité de porteurs libres (b) pour les échantillons PNV28 (points verts), PNV30 (points noirs) et PNV32 (points rouges) 164

Figure 71: Evolution en fonction de la température de la densité de porteurs libres (b) pour les échantillons PNV28 (points verts), PNV30 (points noirs) et PNV32 (points rouges). Les données expérimentales ont été simulées (traits pleins) en utilisant différentes énergies d'activation E_a. 164

Figure 72: Images de cathodoluminescence réalisées sur les échantillons PNV30 et PNV28 à 236 nm (FE_{TO}) et 420 nm (Bande A) pour une tension d'accélération de 5 kV et une température de 5K. 166

Figure 73: Evolution du coefficient $\boldsymbol{\beta}$ en fonction du taux d'impuretés$\boldsymbol{Nimp}$. Les données obtenues à partir de [Okushi98], [Gabrysh08] et de nos travaux sont représentées par symboles de type « carrés », « triangles » et « cercles pleins » respectivement. 168

Figure 75: Mobilité de Hall en fonction du taux d'impuretés à 300K et 500K. Les données issues de diverses sources sont placées sur la figure: [Okushi98, Okushi06] (cercles pleins), [Teraji06] (carrés), [Mortet08] (cercles vides), [Gabrysch09] (triangles pointant vers le bas), [Werner97] (triangles pointant vers le haut), [Thonke03] (croix), [Volpe09] (losanges). Les données obtenues à 300K et 500K sont respectivement représentées en couleur noire et grise. 169

CHAPITRE VI

Dispositifs électroniques réalisés sur couches de diamant CVD dopées au bore.

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier, les propriétés de diodes Schottky sur des couches de diamant faiblement dopées au Bore. Pour cela, nous avons été amenés à développer et étudier diverses architectures de diodes. Nous nous sommes en particulier intéressés aux mécanismes contrôlant les niveaux de courant en régime bloqué et passant. Diverses techniques de fabrication et architectures de diodes Schottky ont été employées afin d'étudier séparément les paramètres qui influent sur les caractéristiques courant-tension de ces dernières.

Il sera en particulier montré que des améliorations incontestables mais partielles ont été obtenues. La réalisation du composant final globalement optimisé sera présentée dans les perspectives.

VI .1 Architectures des diodes et choix du métal permettant la réalisation de contacts Schottky

VI.1.1 Méthodes de synthèse de diodes Schottky

Dans le cadre de nos travaux, deux méthodes ont été employées pour fabriquer des diodes Schottky sur des couches faiblement dopées ou sur des empilements de couches fortement et faiblement dopées au bore.

VI.1.1.1 La technique de lithographie UV par projection

Cette technique, déjà partiellement évoquée au chapitre III, a été employée systématiquement dans les étapes de réalisation de diodes annulaires planaires ou mesa comme cela est montré sur les Figure 75 et Figure 76 .

On notera que la réalisation de diodes annulaires mesa sur des échantillons composés d'empilements de couches faiblement et fortement dopées au bore (Figure 75), en comparaison des étapes de synthèses des diodes planaires (Figure 76), nécessite une gravure plasma supplémentaire afin de dégager localement la surface de la couche fortement dopée enterrée. Pour ce faire, un masque protecteur de nickel est déposé sur toute la surface de l'échantillon. Comme cela a été souligné dans le chapitre III, ce masque métallique, rend simultanément possible une protection locale de la couche de diamant vis-à-vis du plasma d'oxygène, et l'obtention d'une surface réfléchissante aux UV, indispensable pour la réalisation d'une lithographie de bonne définition.

Une résine photo-lithographique positive de type S1818 de l'entreprise Shipley est ensuite étalée sur la totalité de la surface de nickel. La lithographie par projection des zones à graver est réalisée au moyen d'une lampe UV fonctionnant à une longueur d'onde de λ=365 nm. Le développement et la révélation des zones photolithographiés sont effectués en plongeant l'échantillon dans un bain de « microposit developer » dilué (1:2) avec de l'eau désionisée. L'attaque chimique des zones découvertes de nickel par une solution commerciale de $FeCl_3$ permet de découvrir localement la surface de diamant.

L'échantillon est ensuite placé dans un bâti ECR et une gravure plasma est réalisée sur toute l'épaisseur de la couche faiblement dopée. Cette étape a pour but de dégager localement la surface de la couche fortement dopée au bore. Les échantillons sont ensuite nettoyés chimiquement à l'aide d'une solution d'eau régale (HCl : HNO_3) (1:1) portée à 100°C pendant 1 heure.

La réalisation des contacts métalliques ohmiques et Schottky, suit une logique similaire dans le cas de diodes planaires ou mesa. On notera cependant que dans le cas de diodes planaires les contacts ohmiques sont réalisés en surface de la couche faiblement dopée (Figure 75), alors que dans le cas de diodes mesa, ils sont synthétisés sur les zones de la couche fortement dopée dégagées suite à la gravure plasma initiale (Figure 76). La réalisation des contacts ohmiques est effectuée par lift-off d'une résine photo-lithographique positive de type S1818 de l'entreprise Shipley sur laquelle est réalisé un dépôt pleine plaque des contacts ohmiques composés d'un empilement de «Ti (30 nm) \ Pt (50 nm) \Au (40 nm)». De manière à créer un carbure de titane sous les contacts métalliques, ce qui garanti l'obtention d'un bon contact ohmique **[Wade06]**, les échantillons sont placés dans un four ultravide et recuits à une température de 750°C pendant une durée d'une heure. Les échantillons sont ensuite placés dans un bâti de gravure ECR où ils sont soumis à un plasma d'oxygène pur (sans polarisation) dans le but, d'éliminer tout résidu graphitique ayant pu se former au cours du recuit, et de passiver la surface de la couche avec des terminaisons « oxygène ». Des contacts métalliques Schottky sont ensuite réalisés à l'intérieur du cercle délimités par les contacts ohmiques par un procédé de lift-off similaire aux précédents.

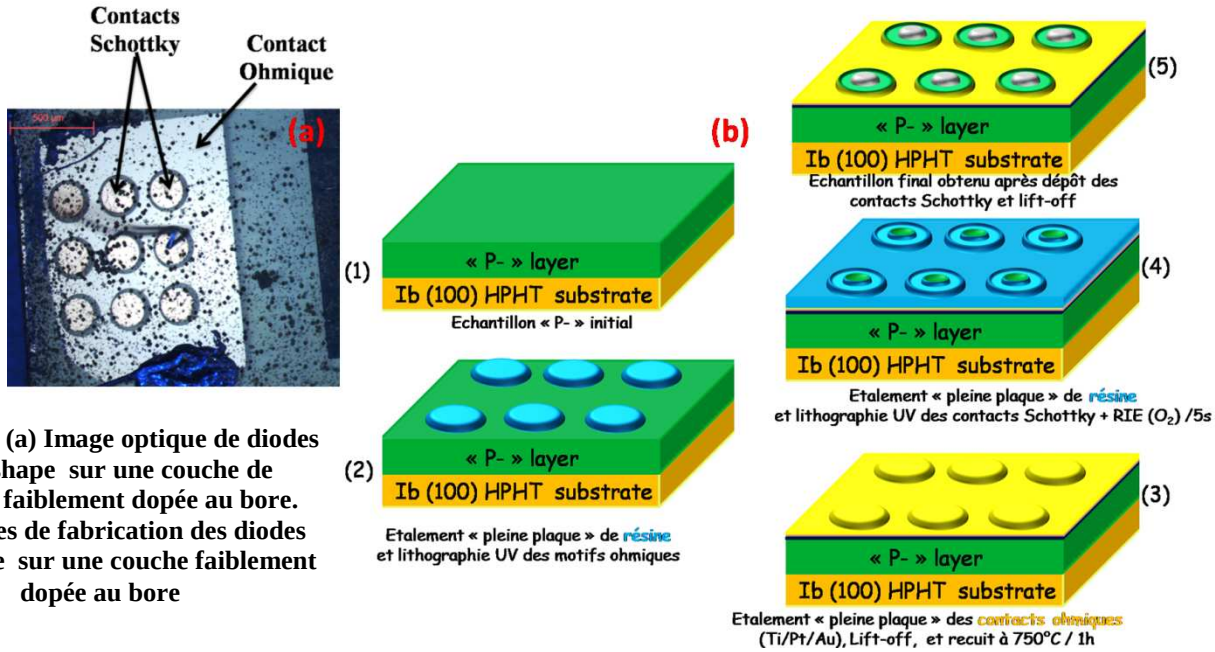


Figure 75: (a) Image optique de diodes Ring-shape sur une couche de diamant faiblement dopée au bore. (b) Etapes de fabrication des diodes ring-shape sur une couche faiblement dopée au bore

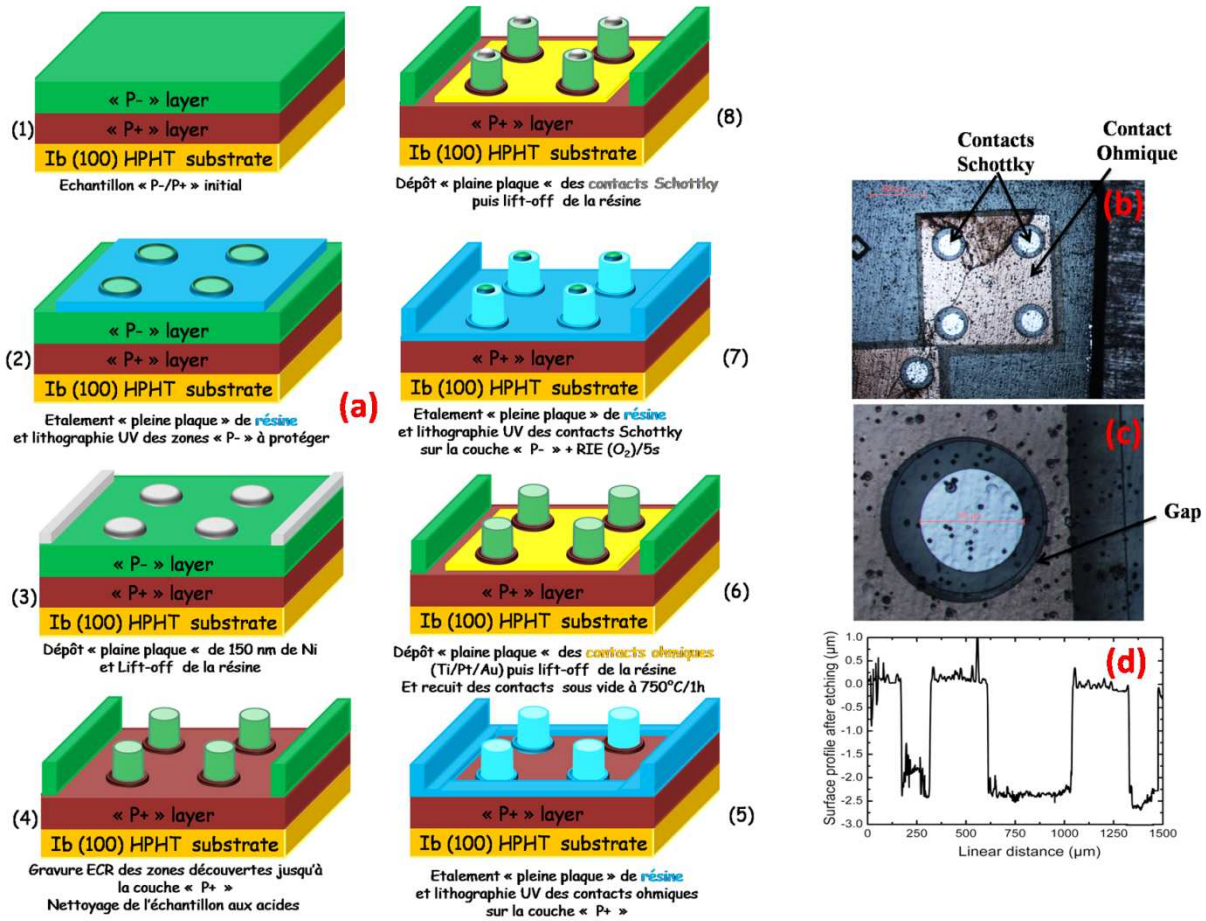


Figure 76: (a) Etapes de fabrication des diodes ring-shape mesa sur un empilement de couches faiblement et fortement dopées au Bore (b,c)) Image optique de 4 diodes Schottky mesa fabriquées sur un empilement P-/P+, (c) Profilométrie des piliers « P-»

VI.1.1.2 La technique de traitement à l'ozone

Cette technique de fabrication a été récemment mise au point au NIMS à Tsukuba **[Teraji08].** Elle a été directement employée sur nos échantillons. Elle présente l'avantage de ne pas nécessiter de recuit pour créer des contacts ohmiques impliquant qu'il est possible de retrouver l'échantillon tel qu'il l'était dans son état brut de croissance après un nettoyage à l'eau régale. Cette technique de fabrication a été uniquement employée dans la réalisation de diodes Schottky planaires latérales. Cette technique de synthèse est basée sur les diverses propriétés électriques d'une couche de diamant en fonction de son type de terminaisons de surface. Elle consiste tout d'abord à hydrogéner, par un traitement plasma, la surface de l'échantillon. L'affinité électronique d'une surface de diamant hydrogénée étant négative **[Baumann95]**, l'évaporation à travers un masque métallique d'une fine couche d'or va donc permettre l'obtention de contacts ohmiques localisés aux quatre coins de l'échantillon. Ce dernier est ensuite placé dans une enceinte dans laquelle est introduit du dioxygène. La décomposition de ce gaz à l'aide d'une lampe « Excimer » au Xénon de longueur d'onde monochromatique 172 nm possédant une puissance d'irradiation de 50 $mW \cdot cm^{-2}$, est initiée afin de créer des molécules d'ozone qui vont venir s'adsorber et passiver la surface de diamant restée vierge de tous contacts **[Sakai03, Teraji08]**. Une seconde évaporation d'Or à travers un masque métallique, permet quant à elle d'obtenir les contacts métalliques centraux, qui du fait des propriétés de l'Or sur une surface oxygénée de diamant, seront de type Schottky **[Teraji08]**.

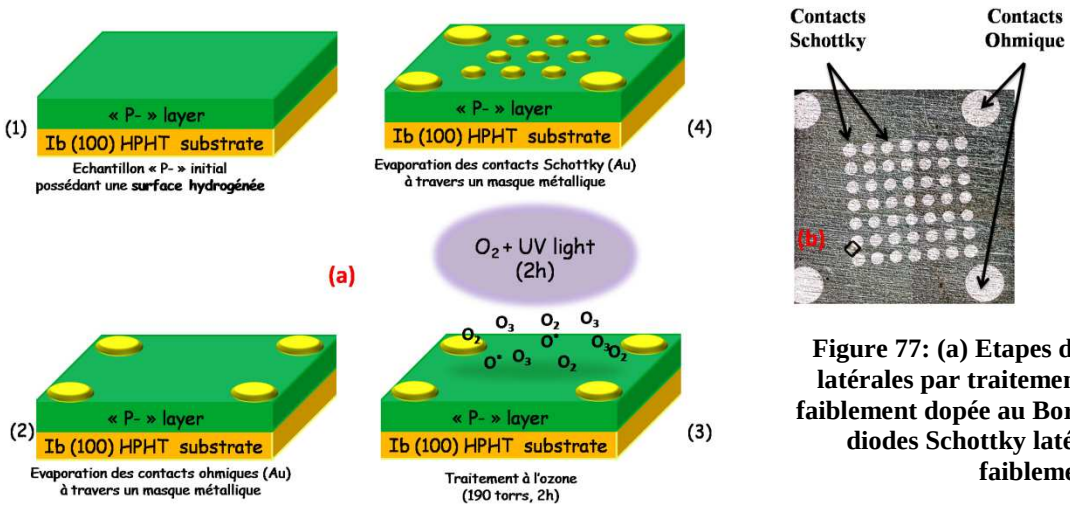


Figure 77: (a) Etapes de fabrication des diodes latérales par traitement ozone sur une couche faiblement dopée au Bore (b) Image optique de diodes Schottky latérales sur une couche faiblement dopée

Un rappel des différentes techniques de fabrication des diodes étudiés ainsi que de leurs propriétés physiques est réalisé dans le tableau suivant :

Type	Contact Ohmique	Contact Schottky	$Ø_{Diode}$ (µm)	Technique de fabrication	Gravure ECR
Annulaire Planaire	Ti\Pt\Au recuit (750°C, 1 heure)	Al	200-400	Lithographie UV	Non
Annulaire MESA	Ti\Pt\Au recuit (750°C, 1 heure)	Al	200	Lithographie UV	Oui
Laterale planaire	Au/surface hydrogénée	Au/surface oxydée	150	Traitement ozone	Non

Tableau 16: Récapitulatif des conditions de fabrication des diodes planaires ou mesa réalisées

VI.1.2 Avantages, limitations et utilisations des différents types de diode Schottky

Comme nous l'avons vu précédemment, la synthèse de diodes Schottky peut s'avérer particulièrement délicate. On mentionnera en particulier la difficulté technique que représente la réalisation de la gravure initiale des diodes Schottky annulaires MESA sur des empilements de couches fortement et faiblement dopées au Bore. En effet, cette étape nécessite une bonne connaissance de l'évolution du dopage en fonction de l'épaisseur de l'échantillon, et un bon contrôle des procédés de gravure plasma. Les architectures de type planaire sont en revanche beaucoup plus simples à fabriquer, mais possèdent aussi certains inconvénients liés à leurs potentialités électriques dans le sens passant ou bloqué (Tableau 17). Des considérations sur les grandeurs électriques mesurables en fonction des architectures de diodes sont aussi mentionnées.

Diodes	Avantages	Inconvénients	Utilisations
Annulaire Planaire	* Fabrication simple et rapide *Grande Taille des contacts (facilité de la prise de contact)	* Taille des contacts importants (Courants de fuite potentiellement importants en inverse **[Umezawa07])** *Faible tension de claquage	*I(V) sous faibles tensions
Annulaire mesa	*Diminution de la $R_{contact}$ *Gain en densité de courant dans le sens passant *Courants de fuite latéraux minimisés	*Fabrication longue et complexe : SIMS + ECR *Lithographie en fond de gravure	*I(V) sous hautes tensions
Laterale planaire	*Facilité de réalisation *Pas de recuit pour la création de contact ohmiques *Technique non destructrice pour la surface des échantillons *Fabrication non contaminante *Grand nombre de diodes fabriqué de manière simultanée (statistique possible)	*Résistance série des diodes parfois importante *Contacts métalliques fragiles	*I(V) sous hautes tensions

Tableau 17 : Caractéristiques des diodes Schottky planaires ou mesa fabriquées en vue d'étudier les propriétés de la jonction Schottky métal/diamant et de caractériser le dopage du diamant par C(V).

VI.1.3 Choix du métal et de la méthode de dépôt des contacts Schottky

Cette étude a été réalisée sur des diodes Schottky annulaires planaires précédemment présentées. L'ensemble de ces diodes a été fabriqué sur l'échantillon PNV28 dont les propriétés intrinsèques ont été présentées dans le chapitre V. Trois types de contacts Schottky réalisés par lithographie UV, ont été utilisés pour mener à bien cette étude. Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau suivant.

	Carbure de Tungstène (WC)	Titane \ Or (Ti\Au)	Aluminium (Al)
Epaisseur (nm)	20	2 \ 50	50
Diamètre (µm)	200	200	200
Technique de dépôt	Pulvérisation	Evaporation	Evaporation

Tableau 18: Caractéristiques des contacts Schottky utilisés

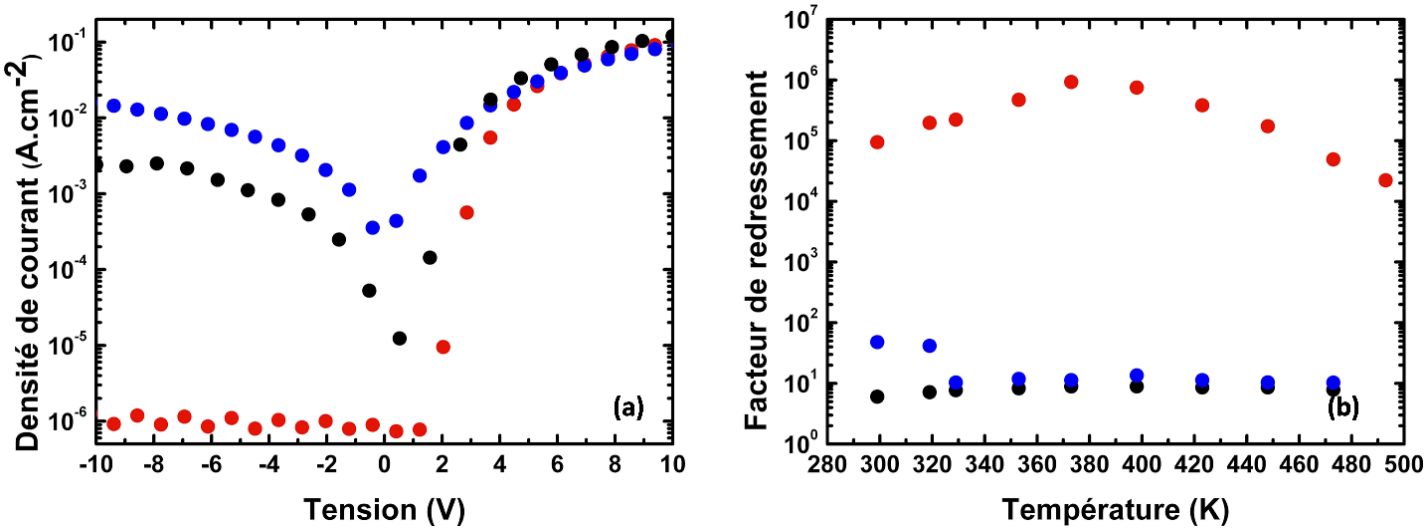


Figure 78: (a) Caractéristiques I(v) des diodes annulaires réalisées à partir : d'aluminium (point rouges), de Ti et d'Or (points noirs), de carbure de Tungstène (points bleus) ; (b) Evolution du facteur de redressement en fonction de la température des diodes précédentes

Différentes études antérieures **[Wade05, Wade06]**, ont montré que la réalisation de contacts Schottky sur une couche de diamant était possible avec une réaction de carburation limitée à quelques monocouches. Une autre solution consiste à préalablement oxyder la surface de diamant **[Teraji08]**, et choisir un métal dont la réactivité chimique avec l'oxygène est connue. Ainsi la limitation de la réaction chimique à la surface est obtenue par une technique différente permettant néanmoins une adhérence satisfaisante du contact sur la couche.

Comme le montre la Figure 78, les contacts Schottky réalisés à partir d'empilements de Titane et d'Or présentent des facteurs de redressement particulièrement faible, de l'ordre d'une décade, sur gamme de température comprise entre 300 et 500K. Ceci laisse supposer que la réactivité chimique des deux nanomètres de titane est suffisamment importante pour que la formation d'un carbure intervienne à température ambiante, engendrant la formation d'un mauvais contact redresseur. Les matériaux comme le carbure de Tungstène et l'aluminium possèdent une très faible réactivité chimique avec le carbone du fait de leur difficulté à former un carbure jusqu'à des températures de l'ordre de 600 K. Ces deux métaux semblent donc optimaux pour la réalisation de contacts Schottky sur diamant. On notera cependant que les caractéristiques I(V) des contacts en WC mettent en évidence qu'un facteur de redressement d'une décade, sur une gamme de température comprise entre 300 et 500K. Les diodes en aluminium au contraire de celles formées en WC, ne possèdent des facteurs de redressements de l'ordre de 5 à 6 décades sur la même gamme de température. Cela suggère que le choix de la technique de dépôt des contacts Schottky est aussi particulièrement important, dans la mesure où l'emploi de techniques d'évaporation métallique donne de bons contacts Schottky alors que des techniques de pulvérisation métallique engendrent de mauvais contacts redresseurs. Outre le choix du métal comme contact Schottky, une seconde étape critique pour la réalisation de contacts redresseurs est le choix impératif d'une technique de dépôt non destructrice pour la surface des couches. En conclusion, les diodes Schottky annulaires dont les caractéristiques seront présentées dans ce manuscrit, ont été réalisées par une technique de lithographie UV associée à une évaporation métallique d'aluminium, procédé favorisant l'obtention de diodes à bon facteur de redressement.

VI.2 Compréhension des mécanismes contrôlant les niveaux de courant

VI.2.1 Mécanismes contrôlant le niveau de courant inverse

Cette étude a été menée sur deux types d'échantillons dont les propriétés intrinsèques ont été étudiées par C(V), SIMS, et cathodoluminescence basse température. Ces échantillons sont composés d'une couche faiblement dopée (PNV78) ou non intentionnellement dopée (NID) épaisse (PNV40) déposée sur un substrat Ib (100) HPHT (3 mm × 3 mm × 0,5 mm) de la société Sumitomo.

VI.2.1.1 Propriétés intrinsèques des échantillons étudiés

A) Propriétés de l'échantillon PNV78

Comme le montre le Tableau 19, l'échantillon PNV78 est composé d'une couche faiblement dopée dont la croissance c'est effectuée sans apport d'oxygène et sous les conditions optimisées mentionnées dans le chapitre V.

Echantillon	$[CH_4]/[H_2]$ (%)	[B]/[C] (ppm)	$[O_2]/[H_2]$ (%)	Température (°C)	Pression (Torrs)	Temps de croissance (h)
PNV78	1	0,06	0	810	50	1,5

Tableau 19: Conditions de croissance de l'échantillon PNV78

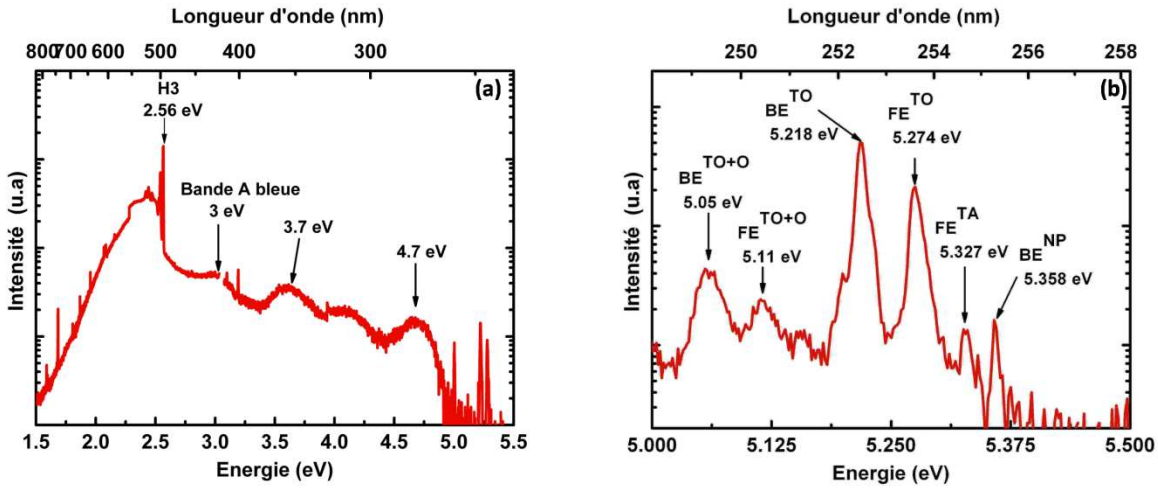


Figure 79: Spectres de cathodoluminescence de l'échantillon PNV78 réalisé à une tension de 20kV et une température de 5K (a) sur toute la gamme spectrale, (b) dans la région des pics excitoniques

Echantillon	$[N_a-N_d]_{Cv}$ (cm^{-3})	I_{BETO}/I_{FETO}	$[Na]_{CL}$ ($at.cm^{-3}$)
PNV78	$1,5\times10^{17}$	2,46	$1,5\times10^{17}$

Tableau 20: Propriétés intrinsèques de l'échantillon PN78

B) Propriétés de l'échantillon PNV40

L'échantillon PNV40 est composé d'un substrat Ib (100) HPHT sur lequel a été réalisé une homoépitaxie d'une couche épaisse NID. Les conditions de croissance répertoriées dans le Tableau 21, sont sensiblement différentes de celles présentées dans les chapitres précédents dans la mesure où le ratio de $[CH_4]/[H_2]$ adopté est ici de 4% au lieu des 1% habituels.

Echantillon	$[CH_4]/[H_2]$ (%)	[B]/[C] (ppm)	$[O_2]/[H_2]$ (%)	Température (°C)	Pression (Torrs)	Temps de croissance (h)
PNV40	4	0	0	830	30	10

Tableau 21: Conditions de croissance de l'échantillon PNV40

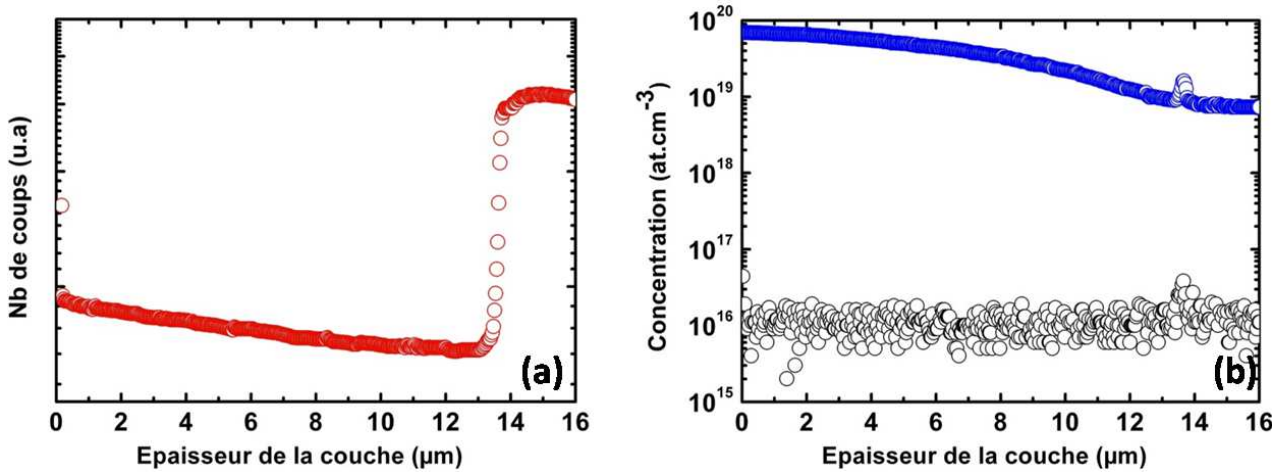


Figure 80: (a) Evolution du profil de concentration d'azote, (b) Evolution de la concentration de bore (points noirs) et d'hydrogène (points bleus) mesurée par SIMS en fonction de l'épaisseur de la couche CVD

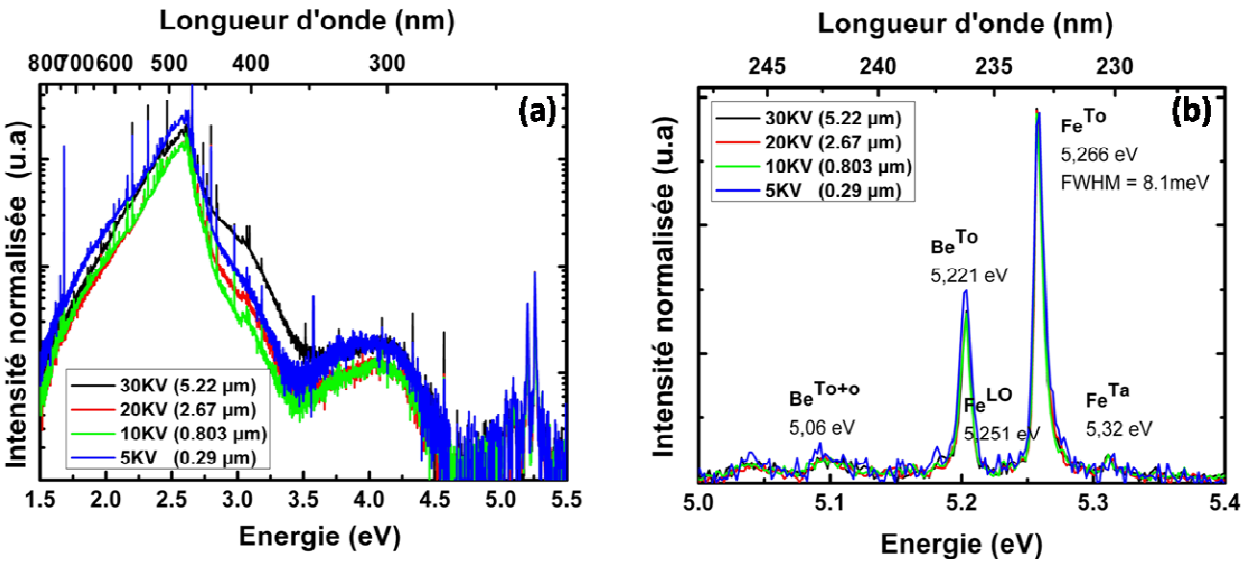


Figure 81: Spectres de cathodoluminescence de l'échantillon PNV40 à une température de 5K (a) sur toute la gamme spectrale (b) dans la région des pics excitoniques.

Echantillon	I_{BETO}/I_{FETO}	$[Na]_{CL}$ (at.cm^{-3})	$[B]_{SIMS}$ (at.cm^{-3})	$[H]_{SIMS}$ (at.cm^{-3})	Epaisseur de la couche évaluée par SIMS (µm)
PNV40	0,322	2×10^{16}	$\leq 10^{16}$	$\rangle 10^{19}$	13

Tableau 22: Propriétés intrinsèques de l'échantillon PNV40

Les analyses SIMS effectuées montrent que l'incorporation en bore de la couche est uniforme sur toute son épaisseur. On notera que la concentration en bore est inférieure ou égale à $1,5\times10^{16}$ at.cm^{-3} dans la mesure où cette valeur représente le seuil de détection du bore par l'appareillage de mesure employé. Les mesures de cathodoluminescence montrent, quant à elles, que la concentration d'accepteur de la couche, évaluée par la méthode développée par Kasu et al **[Kasu04]** est de l'ordre de 2×10^{16} cm^{-3}, valeur anormalement supérieure à la concentration totale en bore déterminée par SIMS. On notera aussi que les mesures SIMS mettent aussi en évidence la présence d'hydrogène dans la couche dans une concentration supérieure à 10^{19} at.cm^{-3} (seuil de détection du SIMS pour les particules légères). Ceci nous amène donc à supposer que des complexes B-H puissent être présents à l'intérieur de la couche rendant électriquement inactifs tout ou partie des bores substitutionnels. Du fait de la faible stabilité de ces complexes sous faisceau d'électrons **[Goss08, Barjon06, Barjon08]**, le ratio entre l'intensité du signal du FE^{TO} et du BE^{TO} déterminé suite aux analyses de

cathodoluminescence, ne rend a priori pas compte des signaux provenant des accepteurs non passivés mais de tous les accepteurs présents dans la couche. Ceci pourrait expliquer une surestimation de la concentration d'accepteurs activés dans la couche mais cela n'explique pourtant pas pourquoi la concentration d'accepteur mesurée par cathodoluminescence est supérieure à la concentration de bore totale mesurée par SIMS. De plus, d'après la Figure 81, on note que la couche possède une assez bonne qualité cristalline du fait de la faible largeur à mi-hauteur des pics excitoniques (8 meV) et de la très faible intensité des bandes A situées à 3 eV et 3.7 eV.

VI.1.2.2 Courants non-thermoélectroniques

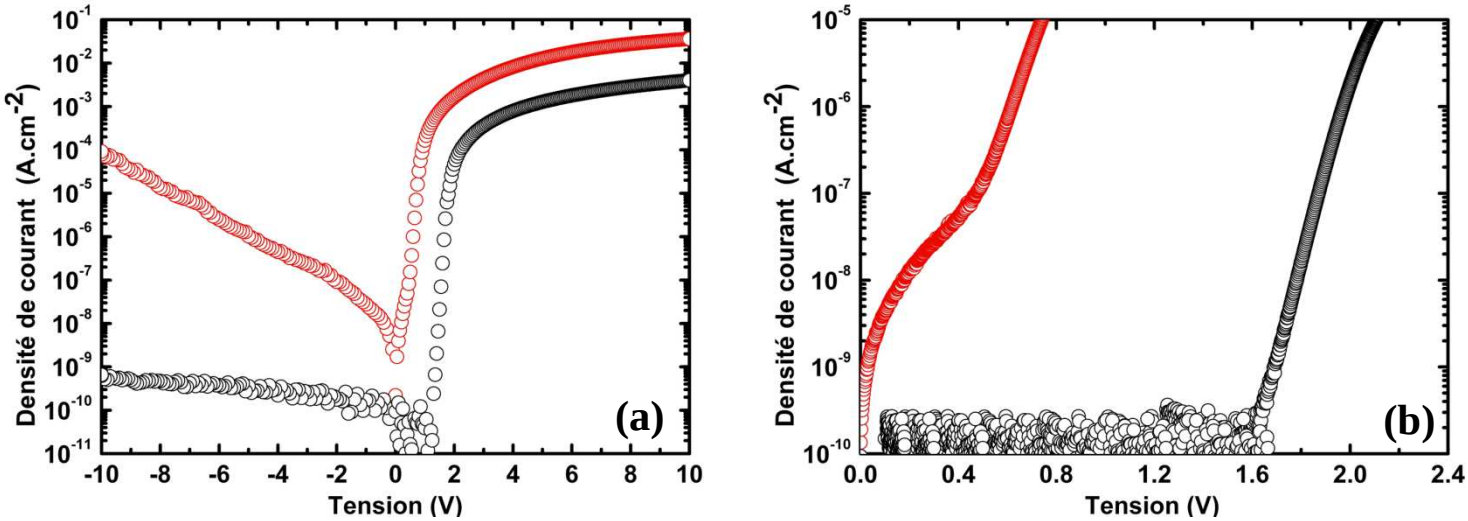


Figure 82: Caractéristiques J(V) à 300K de diodes Schottky planaires en Aluminium (Ø = 400 µm) (points rouges) et de diodes latérales en Or (Ø =150 µm) (points noirs) sur l'échantillon PNV78

On rappelle que les diodes planaires annulaires ont été fabriquées suite à diverses étapes de lithographie UV et que les contacts Schottky sont composés d'un dépôt d'aluminium réalisé en surface de la couche faiblement dopée passivée par plasma d'oxygène. A contrario les diodes planaires latérales ont été réalisées par évaporation métallique à travers des masques en Inox, directement sur la surface de la couche passivée par un traitement à l'ozone (cf Tableau 16). L'observation de la caractéristique inverse des diodes annulaires montre clairement la présence d'un courant de fuite important et ce à partir de tensions inverses relativement faibles de l'ordre de quelques Volt. On notera que pour une tension inverse de 10 Volt la densité de courant inverse atteint 10^{-4} A.cm^{-2}, ce qui implique que le facteur de redressement des diodes est de 3 décades entre +10 et -10 Volt.

On note aussi que la caractéristique directe de la diode annulaire présente entre 0 et 0.4 Volt, une contribution importante du courant de recombinaison. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 3, la présence d'un courant de recombinaison en polarisation directe associé à un courant de fuite important en régime bloqué (contribution importante d'un courant de génération en inverse), implique la présence de niveaux profonds à l'interface métal/diamant dont l'énergie d'ionisation est proche de la moitié de la bande interdite. De ce point de vue, la jonction Schottky est donc imparfaite. Il faut aussi remarquer que la résistance série est divisée par 8.5 d'une caractéristique à l'autre (Figure 82.a) ce qui indique la présence de chemins de conduction parallèle. ($Rsérie_{annulaire} = 2,8\times10^{2}\ \Omega$, $Rsérie_{latérale} = 2,4\times10^{3}\ \Omega$)

Dans le cas des diodes latérales en Or réalisées sur la surface de diamant prétraitée par ozone, la caractéristique inverse ne présente pas de courant de fuite et la densité de courant est stabilisée à 5×10^{-9} $A.cm^{-2}$ correspondant à un niveau de courant de l'ordre de 9×10^{-13} A jusqu'à une tension inverse de 10 Volt. Sous faible polarisation directe, aucune contribution d'un courant de recombinaison à la caractéristique I(V) n'est détectée. Les contacts Schottky composés d'une fine couche d'Or déposés sur une surface prétraitée à l'ozone, semblent donc de bien meilleure qualité car aucune contribution d'un courant lié à la présence de niveaux profonds à l'interface métal/diamant n'est a priori observée.

Les différences précédemment observées sur les caractéristiques électriques des diodes annulaires et latérales sont clairement reliées à la présence de niveaux profonds au niveau de l'interface métal/diamant. Compte tenu des techniques de synthèse employées pour fabriquer ces deux types de diodes, nous pouvons émettre plusieurs hypothèses quant à l'origine de ces défauts profonds :

- Comme cela a été mentionné dans les paragraphes précédents, les techniques de réalisation de ces deux architectures de diodes sont différentes. La technique de fabrication par lithographie UV, employée pour la réalisation des diodes annulaires, nécessite l'emploi de résines et de divers produits chimiques nettoyants. Il a été montré **[Wade05]** que lors de la fabrication de diodes par de telles techniques, des résidus de résine peuvent engendrer une contamination permanente des surfaces de diamant. La présence de ces résidus entre le contact Schottky et le diamant peut avoir des conséquences au niveau des courants de fuite dans la mesure où la qualité d'une

jonction Schottky est fortement conditionnée par la propreté du semi-conducteur. Les diodes latérales ayant été réalisées par évaporation métallique d'or à travers un masque en inox, directement sur la surface du diamant. Cette technique n'induit donc pas de contamination de la surface de diamant et est donc beaucoup plus favorable pour la synthèse de contacts Schottky redresseurs.

- On note aussi que les différences observées en termes de courant de fuite peuvent s'expliquer par le type de passivation de surface employé lors de la synthèse de chacune des diodes. Dans le cas des structures annulaires, la passivation de surface est réalisée par un plasma d'oxygène, cependant, dans le cas des diodes latérales, la passivation est effectuée par un traitement à l'ozone. Il semble donc que ce dernier soit bien plus efficace qu'un plasma d'oxygène « habituel » en terme de passivation de surface, comme l'ont montré Teraji et al **[Teraji08]**. Ceci est aussi confirmé par la différence de résistance série obtenue entre les deux diodes comparées dans cette section (Figure 82.a).

Des comparaisons plus poussées restent difficiles à réaliser dans la mesure où les architectures des diodes sont différentes, et où les métaux employés pour fabriquer les contacts Schottky le sont aussi. Néanmoins, il apparait clairement que la réalisation de diodes permettant une bonne tenue en tension passe par l'utilisation de techniques de fabrication non contaminantes, permettant une parfaite passivation de la surface des couches, mais aussi engendrant une interface métal/semiconducteur de qualité optimale. Il s'avère donc que le traitement ozone est une technique adaptée pour la passivation des couches de diamant et que le dépôt de contact d'or sur une surface de diamant passivée par un tel traitement permet l'obtention de contacts Schottky redresseurs possédant une interface métal/diamant optimale.

De manière à confirmer cette hypothèse, des diodes Schottky planaires en or ont été réalisées par traitement ozone sur l'échantillon PNV40, dont les propriétés intrinsèques ont été présentées précédemment. On notera que, dans le cas particulier de cet échantillon, les contacts ohmiques ont été réalisés par évaporation de Titane et d'or à travers un masque métallique. En effet, il a été montré que ce type de contact, une fois recuit à des températures supérieures à 450°C permet la réalisation des contacts ohmiques **[Wade06]**.

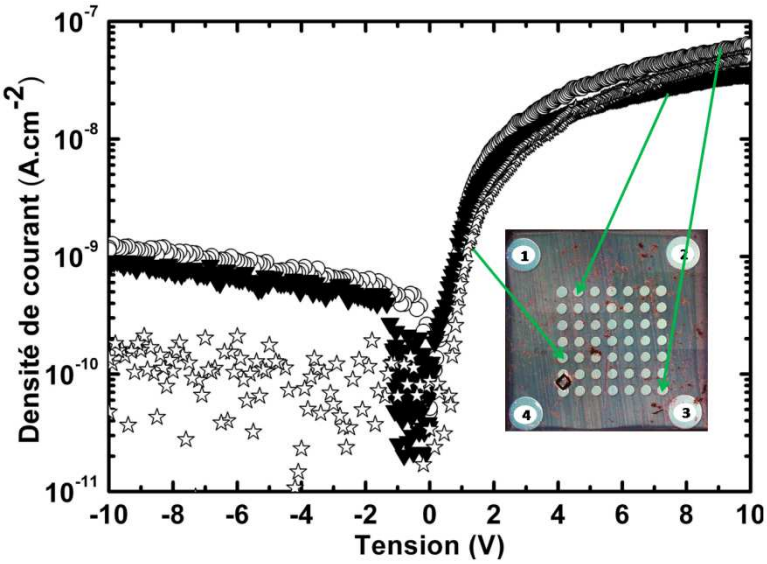


Figure 83: Caractéristique J(V) d'une diode Schottky en Or de l'échantillon PNV40.

Les caractéristiques électriques de la Figure 83 montrent clairement que les caractéristiques I(V) directes obtenues présentent une saturation en courant avoisinant 5×10^{-8} A.cm^{-2} à 10 Volt, et ce que la diode considérée soit proche ou non du contact ohmique 1 servant à la mesure. L'évaluation de la résistance de la zone neutre de l'échantillon à $1{,}6\times10^{12}\Omega$ plaide en faveur de la possibilité de la présence de complexes B-H au sein de la couche. La caractéristique I(V) des diodes, jusqu'à une tension d'un kilovolt (cf Figure 84) ne montre pas de claquage et un blocage parfait du courant. Comme l'ont montré Butler et al **[Butler03]**, les atomes de Bore d'un échantillon de diamant contenant des paires B-H, peuvent être dépassivés par un recuit de l'échantillon à 700 °C pendant quelques secondes. L'échantillon PNV40 a donc été trempé dans un bain d'eau régale afin d'obtenir une surface vierge de toute trace métallique. Des recuits successifs ont été effectués sur l'échantillon nu, à des températures de 750 °C (10 minutes) et 825°C (30 minutes) à une pression de $2{,}5\times10^{-6}$ Torrs. A la suite de chaque recuit, l'échantillon a été plongé dans un bain d'acide nitrique et d'acide sulfurique (50 :50) porté à 150 °C pendant une heure, afin de retirer de la surface de la couche toute phase graphitique ayant pu se former.

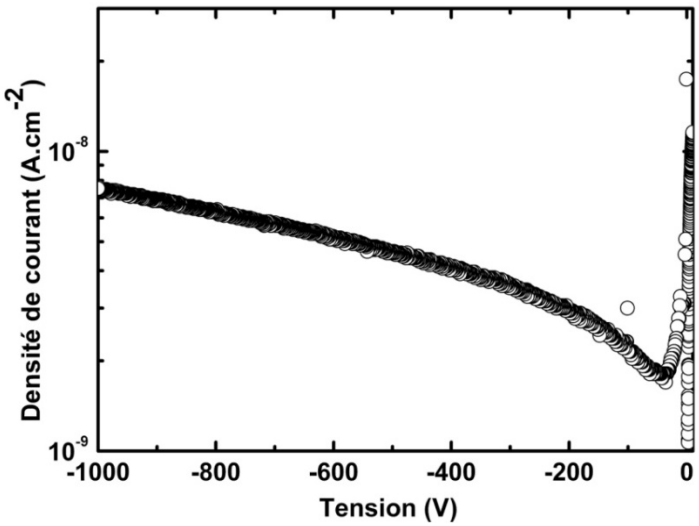


Figure 84: Caractéristique J(V) d'une diode Schottky en Or

Suite à cela les contacts ohmiques (Ti\Au) et Schottky (Au) ont été reformés sur la surface de la couche prétraitée à l'ozone. Les caractéristiques électriques obtenues après chaque recuit sont présentes sur la Figure 85.

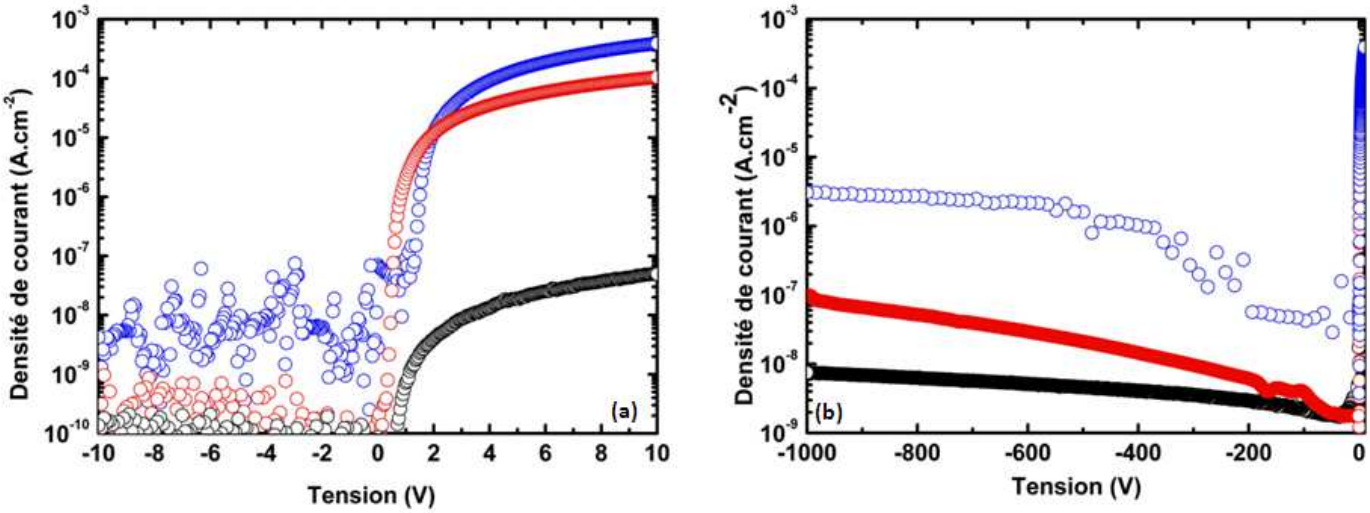


Figure 85: Caractéristiques J(V) de diodes Schottky en Or (Avant recuit de l'échantillon: points noirs ; Après recuit de l'échantillon « nu » à 750 °C pendant 10 minutes : points rouges ; Après recuit de l'échantillon « nu » à 825 °C pendant 30 minutes : points bleus)

Les recuits successifs, en accord avec les résultats de Butler et al **[Butler03]** montrent une augmentation de la densité de courant dans le sens passant de 3 décades et demi par rapport à celle obtenue sur l'échantillon avant recuit. Ceci est une signature claire de la dépassivation par recuit des atomes de bore, ce qui tend à rendre l'échantillon moins résistif. Après le second recuit, la résistance série a été évaluée à $1{,}88\times10^{8}\ \Omega$. D'après la Figure 85, on note aussi une augmentation des niveaux de courant en régime bloqué au fur et à mesure des recuits, jusqu'à 3×10^{-6} A.cm^{-2} à une tension d'un kiloVolt, ce qui est en corrélation avec la diminution de la résistance de la zone série observée précédemment. On notera cependant que cette augmentation des niveaux de courant dans le sens bloqué n'implique pas l'apparition de micro-claquage ou de claquage des diodes jusqu'à une tension d'un kilovolt. Le diagramme d'Arrhénius (Figure 86) décrivant la variation de la résistance de la zone neutre en fonction de la température a permis

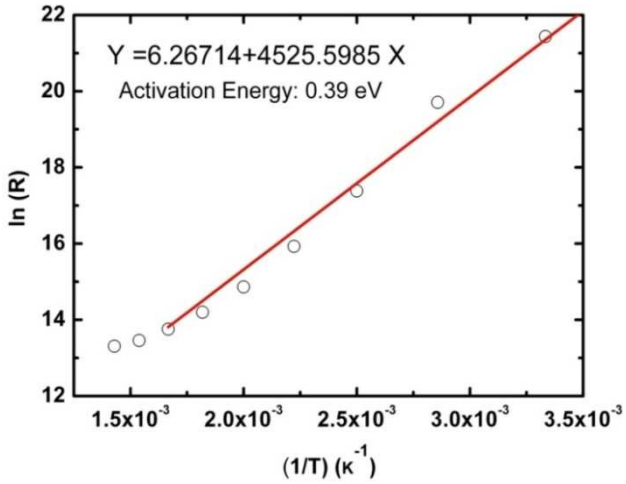


Figure 86: Diagramme d'Arrhénius de la résistance série de l'échantillon en fonction de (1/T)

d'extraire de manière précise l'énergie d'activation des porteurs. Cette dernière a été évaluée à 0.39 eV mettant en évidence que la conduction dans la zone neutre de la diode est contrôlée par les accepteurs bores dépassivés après recuit. On note aussi que la densité de courant en régime bloqué de 3×10^{-6} A.cm^{-2} à une tension d'un kilovolt, et que la densité de courant dans le sens passant de 3×10^{-4} A.cm^{-2} pour une tension de 10 Volt, sont respectivement d'une et 3 décades supérieures à celles obtenues par Butler et al **[Butler03]**. Ceci laisse donc supposer que des tensions largement supérieures au kilovolt peuvent être atteintes avec ce type de diodes même si aucune mesure haute-tension n'a pu à l'heure actuelle être réalisée sur cet échantillon.

Le profil de la concentration d'accepteurs non compensés déterminé par C(V) jusqu'à une tension inverse de 1000V est présenté sur la Figure 87. On remarque clairement que le dopage augmente avec l'épaisseur de la couche ce qui tend à confirmer la passivation des atomes de bore par l'hydrogène sur les premiers micromètres sous la surface. Ce résultat est assez similaire à celui de Butler et al **[Butler03]** dans la mesure où, le même type de profil de concentration est obtenu, et que la concentration de $[N_a\text{-}N_d] = 3.5\times10^{15}$cm^{-3} à une profondeur de 6 microns évaluée par Butler et al **[Butler03]** est aussi très comparable avec celle donnée par le profil C(V) de la Figure 87. La comparaison des données obtenues par C(V) (Figure 87) et celles obtenues par cathodoluminescence confirme aussi la présence d'une passivation de la couche dans la mesure où 7×10^{13}cm^{-3} < $[N_a\text{-}N_d]_{C(V)}$ < 3.5×10^{15}cm^{-3} et que la concentration d'accepteurs, probablement là aussi surévaluée d'un facteur 2, calculée grâce aux spectres de cathodoluminescence de la Figure 81 semble plus proche de $[N_a]_{CL}=10^{16}$ cm^{-3}.

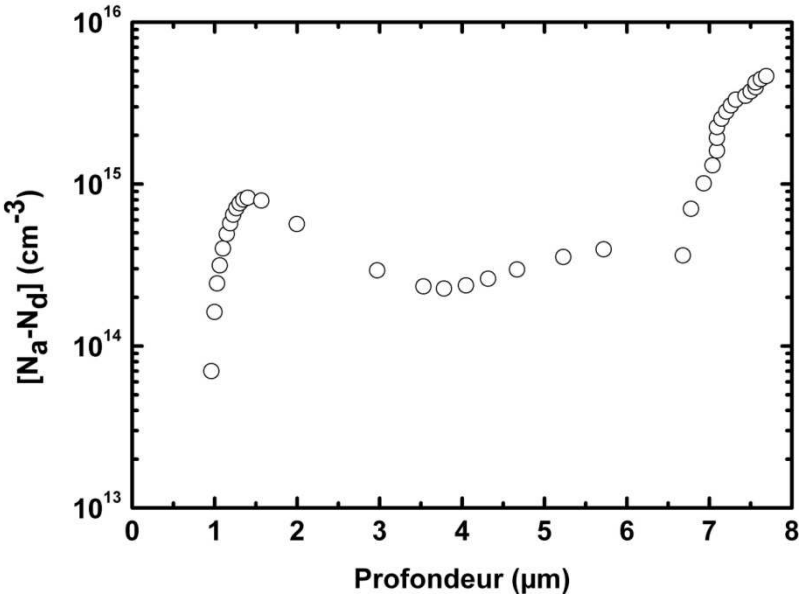


Figure 87: Profil de la concentration d'accepteurs non compensés dans la couche évaluée par une mesure C(V)

Le calcul du champ maximal à l'interface métal/semi-conducteur a été effectué à l'aide de la formule (8) du chapitre III dans le cas d'un profil de dopage non-uniforme et une valeur de 0.15 $MV.cm^{-1}$ a été déterminée. Ces résultats dénotent aussi clairement la possibilité d'une certaine marge de progression car pour une tension inverse de 1000V, la ZCE ne s'étend que sur 60 % de l'épaisseur totale de la couche, et que pour une telle tension, le champ maximal reste relativement faible par rapport au champ théorique de claquage du diamant et au champ maximal pouvant être atteint dans le cas de diodes synthétisées en surface de couches normalement dopées au voisinage de 10^{16} $at.cm^{-3}$ **[Umezawa09]** mais dont la passivation n'a pas été estimée, ce qui peut conduire à une forte surestimation du champ électrique.

Les mécanismes contrôlant les niveaux de courant inverses sont donc multiples et sont reliés aussi bien à des aspects technologiques du développement des diodes, mais aussi aux propriétés intrinsèques des échantillons étudiés. On notera en effet, afin de minimiser la contribution des courants de génération/recombinaison, qu'il est nécessaire de développer des techniques de fabrication « sans contact » ne recourant pas à des étapes de lithographie induisant une contamination de la surfaces de couches de diamant. Le développement de techniques de passivation de surface, tels que le traitement à l'ozone, s'avère particulièrement efficace, et permet par la même occasion la réalisation d'interfaces or/diamant optimales présentant de faibles concentrations de défauts profonds et des tensions de claquage supérieures au kilovolt. Une optimisation certaine de l'architecture des diodes est aussi à effectuer dans la mesure où des géométries de type latérales se révèlent plus adaptées pour la synthèse de diodes présentant une forte tenue en tension.

VI.2.2 Mécanismes contrôlant le niveau de courant direct

L'analyse et la détermination des mécanismes contrôlant le niveau de courant dans le sens passant a été effectué sur deux catégories d'échantillons réalisés sur des substrats Ib (100) HPHT (3 mm × 3 mm × 0,5 mm) de la société Sumitomo. Le premier échantillon est le PNV78 composé d'une couche faiblement dopée dont les propriétés ont été présentées précédemment et le second échantillon PNV31 est composé d'une couche faiblement dopée reposant sur une couche fortement dopée.

VI.2.2.1 Propriétés intrinsèques des échantillons étudiés

A) Propriétés de l'échantillon PNV31

Couche	$[CH_4]/[H_2]$ (%)	[B]/[C] (ppm)	$[O_2]/[H_2]$ (%)	Température (°C)	Pression (Torrs)	Temps de croissance (h)
P^+	4	300	0	830	30	1.5
P^-	1	5	0,25	910	50	2

Tableau 23: Conditions de croissance adoptées pour la réalisation des couches de l'échantillon PNV31

Echantillon	$[B_{P+}]_{SIMS}$ (at.cm^{-3})	$[B_{P-}]_{SIMS}$ (at.cm^{-3})	$(I_{BETO}/I_{FETO})_{CL}$	$[N_a]_{CL}$ (at.cm^{-3})
PNV31	3×10^{20}	2×10^{16}	0,92	$5,5\times10^{16}$

Tableau 24: Propriétés intrinsèques de l'échantillon PNV31

L'analyse SIMS de l'échantillon PNV 31 (Figure 88.c) montre que la couche faiblement dopée, située en surface de l'échantillon, possède un profil uniforme de dopage évalué à 2×10^{16} at.cm^{-3} et que la transition entre la couche faiblement et fortement dopée est assez abrupte. Le dopage de la couche enterrée fortement dopée est de 3×10^{20} at.cm^{-3} assurant une conduction de type métallique à l'intérieur de cette dernière **[Achatz08]**. Les conditions de synthèse de la couche fortement dopée sont celles mentionnées dans le chapitre III. On note à nouveau une certaine incohérence entre la concentration de Bore déterminée par SIMS à

[B] = 2×10^{16} at.cm^{-3} et la concentration d'accepteurs dans la couche déterminée par les analyses de cathodoluminescence à [Na] = 5.5×10^{16} cm^{-3} **[Kasu04]**.

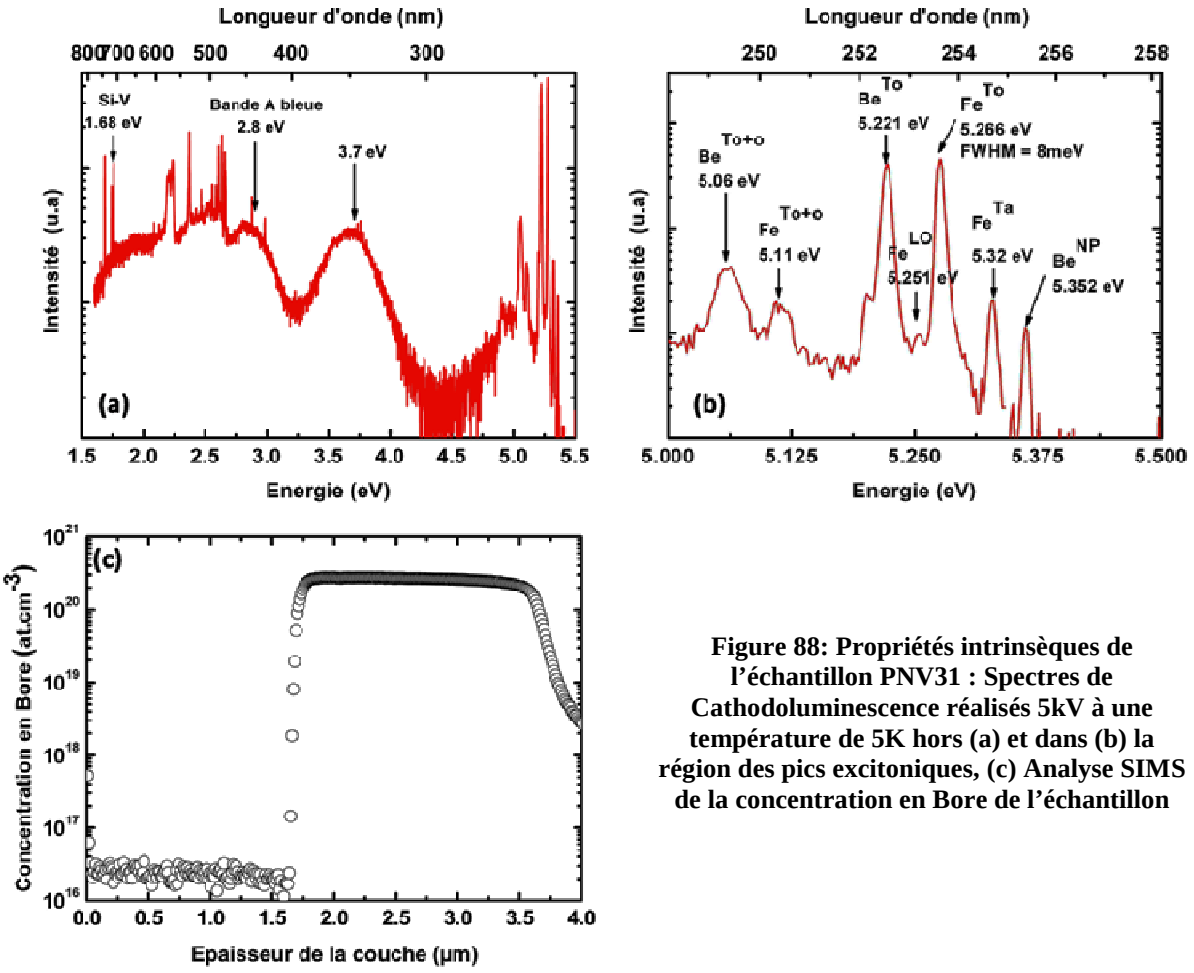


Figure 88: Propriétés intrinsèques de l'échantillon PNV31 : Spectres de Cathodoluminescence réalisés 5kV à une température de 5K hors (a) et dans (b) la région des pics excitoniques, (c) Analyse SIMS de la concentration en Bore de l'échantillon

Si on rassemble les données de SIMS et de cathodoluminescence relatives à plusieurs échantillons provenant de l'Institut Néel et du CEA-LIST, il apparaît que le coefficient multiplicatif de 6×10^{16} permettant le calcul de [Na] en fonction du rapport $I(BE^{TO})/I(FE^{TO})$ soit surévalué d'un facteur 2 à 2,5. Ces travaux font actuellement l'objet d'une publication en cours de rédaction **[Volpe10]**. Si on tient compte de ce facteur correctif, la concentration d'accepteur déterminée par cathodoluminescence est alors comprise entre [Na] = $2{,}74\times10^{16}$ cm^{-3} et [Na] = $2{,}2\times10^{16}$ cm^{-3} ce qui correspond à des valeurs plus réalistes vis à vis de la concentration en Bore de la couche faiblement dopée déterminée par SIMS. On notera enfin que la qualité cristalline de la couche faiblement dopée superficielle semble assez bonne par le fait que la largeur des pics excitoniques est relativement faible (8 meV) et que l'intensité des bandes de défaut situées à 3 et 3,7 eV reste assez faible vis-à-vis de l'intensité des pics excitoniques.

VI.2.2.2 Mécanismes de contrôle du courant dans le sens passant

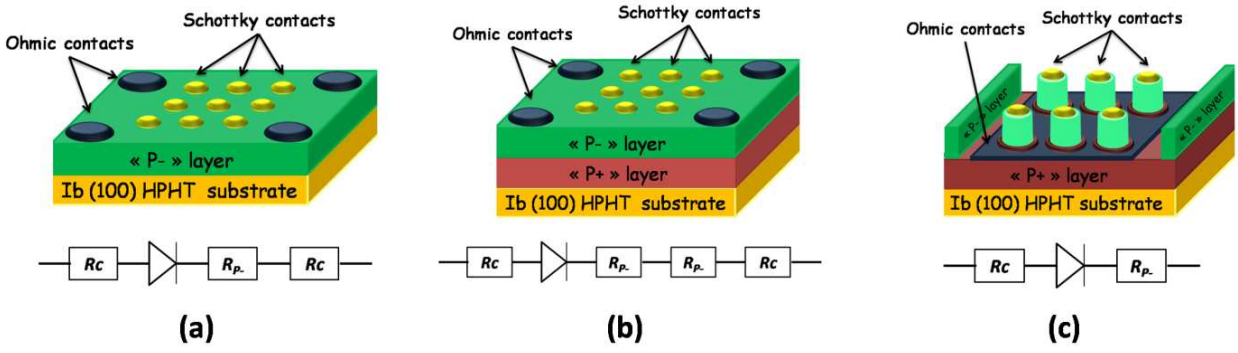


Figure 89: Schéma des différentes architectures de diodes employées: (a) Diodes latérales en or réalisées par traitement sur une couche faiblement dopée, (b) Diodes latérales en or réalisées par traitement ozone sur un empilement de couches faiblement et fortement dopées, (c) Diodes verticales en aluminium réalisées par plasma d'oxygène sur un empilement de couches faiblement et fortement dopées.
Chacune de ces structures est associée à son circuit électrique équivalent.
(R_c est la résistance de contact, R_{p-} est la résistance série du à la traversée de la couche faiblement dopée)

Les diverses structures planaires ou MESA analysées par la suite sont présentées dans la Figure 89 où pour chaque architecture de diode analysées est mentionné le circuit électrique équivalent. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la technique de réalisation de diodes Schottky en or par traitement ozone est une voie de synthèse optimale dans la mesure où, elle permet une passivation de la surface des couches, et, elle n'induit pas de grande densités de défauts profonds à l'interface métal/diamant et donc d'apparition de courants de génération/recombinaison. En plus des divers avantages qu'elle offre dans la synthèse de diodes hautes tension, la technique de fabrication par traitement ozone semble donc être aussi à privilégier dans la réalisation de diodes présentant aussi des caractéristiques électriques optimales dans le sens passant.

Dans le but d'augmenter le niveau de courant dans le sens passant, une première comparaison entre des caractéristiques électriques de diodes planaires en or fabriquées par traitement ozone, a été effectuées sur les échantillons PNV78 (configuration (a) de la Figure 89) et PNV31 (configuration (b) de la Figure 89). Les caractéristiques J(V) de chacune des architectures sont présentées dans la Figure 90.

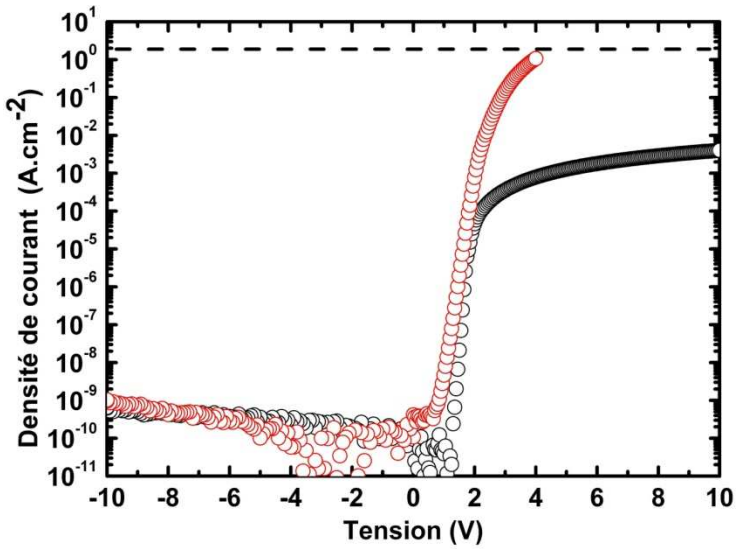


Figure 90: Caractéristiques J(V) de diodes planaires en or fabriquées sur une surface prétraitée par ozone sur l'échantillon PNV78 (points rouges) (Figure 89.a) et PNV31 (points noirs) (Figure 89.b). Les mesures ont été effectuées à 300K. Le trait discontinu noir est la limite haute du courant mesuré par l'appareil.

Les caractéristiques J(V), dans le sens passant, obtenues sur les diodes de l'échantillon PNV78 et PNV31 ne présentent pas de contribution d'un courant de recombinaison en régime non-ohmique. Ceci confirme donc le fait que l'interface or/diamant présente de très faibles densités de niveaux profonds avec une énergie d'ionisation proche du milieu de la bande interdite. On note aussi que les diodes latérales réalisées sur l'échantillon PNV31 (diodes$_{PNV31}$) présentent une résistance série bien plus faible que celle mesurée sur les diodes de l'échantillon PNV78 (diodes$_{PNV78}$). Bien que le dispositif de mesure utilisé au NIMS ne permette pas de mesurer des courants supérieurs à 1,5 mA, nous constatons, pour une tension de +4V dans le cas des diodes$_{PNV31}$, un début de limitation du courant du fait de la résistance série. Une extrapolation de la caractéristique J(V) pour une tension de +10V indique que le niveau de courant devrait se situer autour de 50 A.cm^{-2} alors que la caractéristique J(V) des diodes$_{PNV78}$ montrent pour une tension identique, une saturation en courant à 2×10^{-3} A.cm^{-2}.

Ceci montre donc que la réalisation de diodes Schottky à partir d'empilement de couches faiblement et fortement dopées (Figure 89.b) permet une augmentation importante du niveau de courant dans le sens passant d'approximativement 4 ordres de grandeurs. On remarquera aussi que cette augmentation du courant dans le sens passant, ne s'accompagne pas d'une augmentation du courant en régime bloqué où une densité de courant de 2×10^{-9} A.cm^{-2} est mesurée. Ceci indique donc que le facteur de redressement de ces diodes est de l'ordre de 10 ordres de grandeur à température ambiante alors qu'il n'est que de 6 décades dans le cas de diodes réalisés sur une couche faiblement dopée.

Les propriétés des jonctions Schottky déterminées par la loi de Richardson modifiée (cf chapitre III) sur l'ensemble des diodes de chaque échantillon sont rassemblées dans le tableau suivant.

Echantillon	Diodes	Métal	Diamètres (µm)	Nombre de diodes	Facteur d'idéalité n	Hauteur de barrière Schottky ϕ_{bp} (eV)
PNV78	Latérales	Or	150	49	1,5 à 2.2	1,45 à 2,04
PNV31	Latérales	Or	150	49	1,5 à 3,2	1,6 à 2,6

Tableau 25: Caractéristiques des diodes Schottky planaires réalisées sur les échantillons PNV78 et PNV31.

La comparaison des facteurs d'idéalité « n » obtenus sur les diodes$_{PNV31}$ et diodes$_{PNV78}$ montre certaines différences, dans la mesure où la valeur minimale de « n » obtenue est de 1,5 alors que la valeur maximale peut atteindre des valeurs de l'ordre de 2,2 ou 3,2 respectivement. Les valeurs minimales obtenues de barrière Schottky sont de l'ordre de 1,6eV et 1,45eV pour les diodes$_{PNV31}$ et diodes$_{PNV78}$ respectivement. A contrario, on remarque des valeurs maximales de hauteur de barrière de 2,6 eV sont obtenues sur les diodes$_{PNV31}$. La grande dispersion, pour une même architecture de diode, des résultats des facteurs d'idéalité ou de hauteur de barrière, est probablement due à la présence d'inhomogénéités locales de conductivité dans les échantillons. Nous remarquons que les meilleurs couples (n,ϕ_{bp}) sont pour l'échantillon PNV31 (1,5, 2,6 eV) et pour l'échantillon PNV78 (1.5, 2.04 eV), couple correspondant à l'état de l'art actuel en terme de propriétés de diodes Schottky latérales fabriquées sur des couches faiblement dopées au Bore **[Teraji08]**. On remarquera cependant, d'après le Tableau 25, qu'une diminution du facteur d'idéalité s'accompagne d'une augmentation de la hauteur de barrière Schottky ϕ_{bp}. A la vue des couples optimaux (n,ϕ_{bp}) mentionnés précédemment, on note que les résultats obtenus s'écartent largement du modèle de Richardson où pour un facteur d'idéalité égal à l'unité une hauteur de barrière de 2.22 eV devrait être trouvée (cf chapitre III). De plus, la caractéristique des diodes fabriquées sur l'échantillon PNV31 a montré une augmentation de 4 ordres de grandeurs du niveau de courant dans le sens passant tout en gardant un niveau de courant en régime bloqué avoisinant les 2×10^{-9} A.cm^{-2} jusqu'à des tensions de -10V. A la vue de l'ensemble de ces résultats, il apparait que les échantillons composés d'empilements de couches faiblement et fortement dopées au Bore semblent les plus favorables à la réalisation de diodes Schottky possédant des propriétés de jonction optimales, un niveau de courant

maximal dans le sens passant et peu de fuites en régime bloqué. Afin d'obtenir une augmentation additionnelle du niveau de courant dans le sens passant, une étape technologique supplémentaire consiste à fabriquer par gravure plasma des diodes MESA possédant un contact ohmique sur la couche fortement dopée et un contact Schottky sur la couche faiblement dopée. La réalisation de telles structures permet, de diminuer à la fois la résistance série des diodes et la résistance de contact à l'interface entre le métal et la couche fortement dopée, de créer des diodes isolées permettant une limitation de l'apparition de courants de fuites latéraux.

On rappelle tout d'abord (cf paragraphes précédents) que l'ensemble de ces diodes MESA a été réalisé par l'intermédiaire d'étapes de lithographie et de gravure plasma ECR basse pression (plasma $O_{2\ pur}$, V=27,5 Volt, P_w= 1600 Watts, P= 2,35 mTorr, 30 mn) (Figure 89.c).

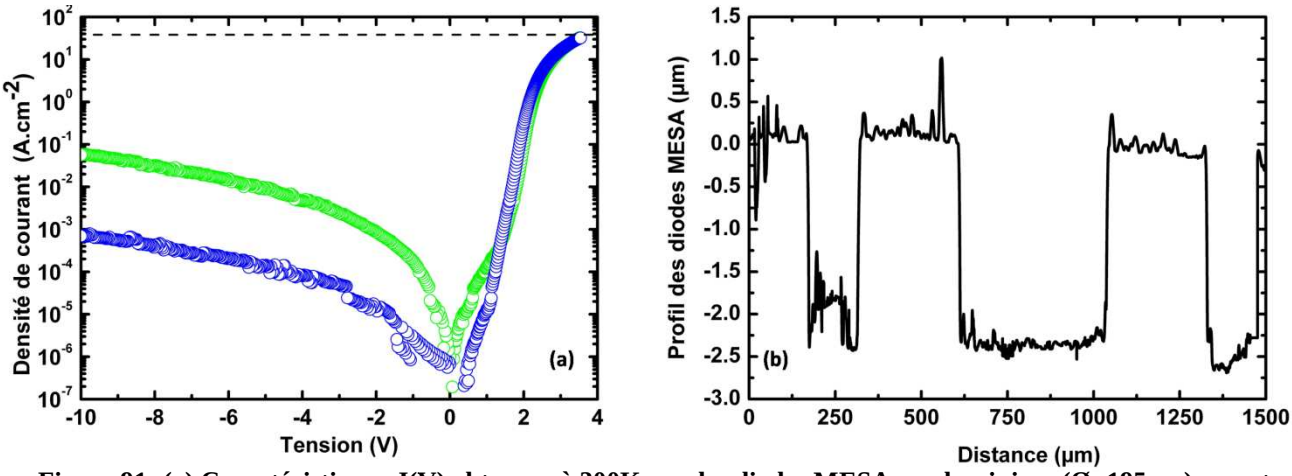


Figure 91: (a) Caractéristiques J(V) obtenues à 300K sur des diodes MESA en aluminium (Ø=195µm) avant (points verts) et après (points bleus) surgravure plasma. (b) Profil des diodes MESA farbiquées

Les courbes J(V) réalisées sur ces diodes (Figure 91.a) n'ont pu être enregistrées pour des tensions supérieures à 4 Volt, car le seuil maximal du dispositif de mesure à l'Institut Néel ne permet pas de mesurer des courants supérieurs à $1{,}5\times10^{-2}$ A. Cependant, par extrapolation des caractéristiques directes jusqu'à une tension de +10V, la saturation du niveau de courant peut être approximé à une valeur $5\times10^{+2}$ A.cm^{-2} montrant une diminution d'une décade de la résistance de la zone neutre par rapport à une configuration de diodes purement planaire (Figure 90 et Figure 89.b). D'une manière plus générale, on notera que la résistance série de l'échantillon a diminuée d'une décade du fait que le contact ohmique a été pris sur la couche fortement dopée et que le courant ne traverse qu'une seule fois la couche faiblement

dopée sur la totalité de son épaisseur (Figure 89.c) alors qu'il la traversait à deux reprises dans la cas d'une configuration purement planaire (Figure 89.b).

On constate aussi que la caractéristique des diodes mesa avant le traitement plasma de sur-gravure (courbe verte de la Figure 91.a) met en évidence la présence d'un courant de recombinaison important associé à un fort courant de génération en régime bloqué, induisant un niveau de courant de 8×10^{-2} $A.cm^{-2}$ pour une tension de -10V. Comme nous l'avons vu précédemment la détection de ces deux types de courant est la signature de la présence de défauts profonds situés dans le volume, à la surface de la couche de diamant ou à l'interface entre le métal et le diamant. Les précédents résultats obtenus sur les mécanismes contrôlant le niveau de courant inverse de diodes planaires laisse supposer qu'une partie des défauts profonds sont localisés à l'interface métal/diamant. Cependant, il semble aussi que d'autres défauts profonds, induits par le bombardement ionique lors de la gravure plasma, puissent être localisés sur les flancs des diodes comme cela a déjà été mentionné dans le cadre d'études sur la fabrication de diodes mesa en silicium **[Henry89, Ang89, Misra90]**. Misra et al **[Misra90]** ont aussi montré qu'il est cependant possible d'améliorer les caractéristiques électriques de diodes mesa en procédant à une gravure plasma sous faible tension de polarisation.

Une méthodologie similaire a donc été adoptée et une étape dite de « surgravure » ECR de l'échantillon à été réalisée en utilisant les paramétrages suivants : plasma $O_{2\ pur}$, V=0 Volt, P_w= 1000 Watts, P= 2,35 mTorr, 10 minutes). Cette étape a donc visé à éliminer de manière « douce » les défauts présents sur les flancs des diodes par le biais d'une gravure sans tension d'autopolarisation. Comme le montre la Figure 91.a (courbe bleue), la caractéristique J(V) des diodes est sensiblement améliorée après cette étape de sur-gravure, du fait d'une diminution de 2 décades du niveau de courant dans le sens bloqué et d'une quasi-élimination de la contribution du courant de recombinaison. Malgré tout, on note que le niveau de courant inverse reste particulièrement élevé, probablement du fait de la présence des défauts profonds résiduels situés à l'interface métal/diamant.

Conclusion

La synthèse de diverses architectures planaires et mesa de diodes Schottky ainsi que l'étude des caractéristiques directes et inverses ont été réalisée selon différentes voies relatives aux traitements de surface et aux architectures. La réalisation de diodes latérales après traitement à l'ozone a montré des caractéristiques redresseuses dans la gamme +10V à -10V, avec des propriétés de jonctions proches de l'état de l'art actuel (n=1,5 , ϕ_{bp} =2 eV) ainsi que des facteurs de redressement de l'ordre de 7 à 8 décades à température ambiante et un niveau de courant inverse constant à 10^{-11} ampères. A contrario, les caractéristiques I(V) de diodes annulaires planaires en aluminium réalisées par des techniques de lithographie UV, ont montré la présence d'un courant de fuite important à partir de tensions inverses relativement faibles et des propriétés de jonction particulièrement éloignées des caractéristiques de jonction de facteur d'idéalité égal à l'unité. Dans le cas de diodes synthétisées par lithographie UV, il a été en particulier mis en évidence la présence, à l'interface métal/semiconducteur, de fortes concentrations de niveaux profonds dont l'énergie d'ionisation est proche de la moitié de la bande interdite. Ces derniers donnent lieu à la présence de courants de génération/recombinaison particulièrement importants engendrant une forte dégradation des caractéristiques J(V). Le prétraitement à l'ozone des échantillons semble donc être une méthode de fabrication optimale dans la mesure où elle n'induit pas contamination de surface des échantillons pouvant se révéler particulièrement pénalisante pour la synthèse de contacts Schottky redresseurs. De plus, cette technique permet clairement une limitation de courants de fuite ce qui en fait une méthode de passivation de surface de diamant efficace. De plus, elle évite la formation de défauts profonds à l'interface métal/diamant, ce qui en fait une voie de synthèse particulièrement intéressante et prometteuse pour la réalisation de composants électroniques.

Le développement de diodes latérales fabriquées par traitement ozone sur des échantillons très faiblement dopés ($[N_a-N_d]$ = qq 10^{15} cm^{-3}) a montré clairement que la réalisation de diodes ayant de fortes tenues en tension est réalisable. Nous avons en particulier mis en évidence que des diodes latérales réalisées sur des échantillons non intentionnellement dopés ([B] < 10^{16} $at.cm^{-3}$) possèdent une tension de claquage supérieure au kiloVolt, et un champ électrique maximal de 0,15 $MV.cm^{-1}$, avec des facteurs de redressement limites de 5 décades. On notera qu'une certaine marge de progression est possible, dans la mesure où le champ

maximal déterminé reste relativement inférieur au champ de claquage théorique du diamant et au champ maximal de 2,5 $MV.cm^{-1}$ obtenu sur des diodes réalisées sur des empilements de couches fortement et faiblement dopées au bore **[Umezawa09]**. Ceci amène donc à penser que des tensions de claquage supérieures à 1 kV peuvent être atteintes.

On notera que la réalisation de la même architecture de diode sur des couches faiblement dopées ($[B] \leq 5\times10^{17}$ $at.cm^{-3}$) au bore permet une augmentation du niveau de courant de 4 décades dans le sens passant sans pour autant introduire d'augmentation du niveau de courant en inverse jusqu'à une tension de -10Volt. La réalisation de diodes possédant un grand facteur de redressement est donc possible, mais rien n'indique que le gain en densité de courant direct engendré par l'augmentation du dopage, n'engendre pas simultanément une diminution de la tension de claquage dans une proportion plus considérable. L'optimisation de la chute de tension directe passe donc plutôt par une architecture différente détaillée ci après.

Le développement de diodes planaires sur des échantillons de type « P-/P+ » a été aussi envisagé, car du fait du passage du courant dans la couche fortement dopée enterrée, la résistance de la zone neutre est aussi diminuée. Une augmentation du niveau de courant dans le sens passant de quatre décades par rapport à des diodes identiques réalisées sur une couche faiblement dopée a été observée. Les diodes planaires fabriquées après traitement ozone, ont montré des facteurs de redressement, à température ambiante, de 10 décades et de bonnes caractéristiques de jonction Schottky (n=1,5, ϕ_{bp} =2,6 eV). La réalisation de diodes mesa de forme cylindrique a été réalisée par gravure ECR, et les caractéristiques J(V) obtenues ont montré une diminution d'une décade de la résistance de la zone neutre par rapport à une configuration purement planaire. On notera cependant que le développement d'un tel type de structure peut générer l'apparition de défauts profonds sur les flancs des diodes du fait du bombardement ionique lors de la gravure plasma. L'élimination de ces défauts est possible par le biais d'une sur-gravure plasma sur les flancs des diodes mais cette étape reste particulièrement délicate à réaliser et ne permet d'améliorer que de manière limitée les caractéristiques électriques.

A partir des éléments précédemment analysés séparément, il apparait que la réalisation de diodes optimales passera par l'emploi d'échantillons composés d' empilements de couches faiblement et fortement dopées au Bore, ainsi que par la combinaison de plusieurs étapes et techniques de fabrication. De manière à maximiser le niveau de courant dans le sens passant, les contacts ohmiques placés aux quatre coins de l'échantillon seront réalisés, à la suite d'une gravure plasma, directement sur la surface de la couche fortement dopée.
Ce type d'architecture permettra clairement un gain réel sur le niveau de courant dans le sens passant. Les diodes seront quant à elle synthétisées en zone centrale non-gravée de l'échantillon préalablement traitée à l'ozone. Ce type d'architecture permettra de combiner les effets bénéfiques qu'offre la structure mesa en terme de densité de courant dans le sens passant, et les avantages que procure le traitement ozone en termes de passivation de surface et de réalisation d'interfaces métal/diamant de bonne qualité.

Liste de publications

[Ang90] S.S.Ang, H.M.Le, W.D.Brown, Sol. Stat Elec, **33**, &387-1391, (1990).

[Barjon06] J. Barjon, J. Chevallier, F. Jomard, C. Baron, and A. Deneuville Appl. Phys. Lett. **89**, 232111 (2006).

[Barjon08] J.Barjon, A.Mehdaoui, F.Jomard, J.Chevallier, C.Mer, M.Nesladek, P.Bergonzo, J.Pernot,F.Omnès and A. Deneuville Appl. Phys. Lett. **93**, 062108 (2008).

[Baumann95] P.K.Baumann, R.J.Nemanich, Diam. Rel. Mat. **4**, 802-805 (1995)**.**

[Butler03] J E Butler, M W Geis, K E Krohn, J Lawless Jr, S Deneault, T M Lyszczarz, D Flechtner, R Wright, *Semicond. Sci. Technol.* **18** S67-S71 (2003).

[Goss08] J.P Goss, P.R. Briddon Physical Review **B 77**, 035211 (2008).

[Henry89] A.Henry, O.O.Awadelkarim, J.L.Lindström, G.S.Oehrlein, Journ. Appl. Phys. **66**, 5388 (1989).

[Kasu04] M. Kasu, M. Kubovic, A. Aleksov, N. Teofilov, Y. Taniyasu, R. Sauer, E. Kohn, T. Makimoto, N. Kobayashi, Diam. Relat. Mater. **13**, 226 (2004).

[Kasu08] M. Kasu, A. Tallaire, K. Ueda, T. Makimoto Diam. Rel. Mat. **17**, 60–65 (2008).

[Misra90] D.Misra, E.L.Heasell, Sem. Sci. Tech, **5**, 229-236, (1990).

[Sakai03] T.Sakai, K.S.Song, H.Kanazawa, Y.Nakamura, H.Umezawa, M.Tachiki, H.Kawarada Diamond and Related Materials **12**, 1971–1975 (2003).

[Teraji08] T.Teraji, S.Koizumi, Y. Koide, J. Appl. Phys. **104**, 016104 (2008)

[Umezawa06] H.Umezawa, N.Tokuda, M.Ogura, SG.Ri, S.Shikata Diam. Rel. Mat. **15**, 1949–1953, (2006).

[Umezawa07] H.Umezawa, T.Saito, N.Tokuda, M.Ogura, SG.Ri, H.Yoshikawa, S.Shikata, Appl. Phys. Lett. **90**, 073506 (2007).

[Umezawa09] H.Umezawa, K.Ikeda, N.tatsumi, K.Ramanujam, S.Shikata, Diam. Rel. Mat. **18**, 1196-1199 (2009).

[Volpe10] PN.Volpe, P.Muret, T.Teraji, J.Pernot, F.Omnès, F.Jomard, en cours de rédaction

[Wade05] M.Wade, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier (2005).

[Wade06] M.Wade, P.Muret, F.Omnes, A.Deneuville, Diam. Rel. Mat. **15**, 614-617 (2006).

Liste des figures et tableaux

Figure 76: (a) Image optique de diodes Ring-shape sur une couche de diamant faiblement dopée au bore.(b) Etapes de fabrication des diodes ring-shape sur une couche faiblement dopée au bore 182

Figure 77: (a) Etapes de fabrication des diodes ring-shape MESA sur un empilement de couches faiblement et fortement dopées au Bore (b,c)) Image optique de 4 diodes Schottky MESA fabriquées sur un empilement P-/P+, (c) Profilométrie des piliers « P-»..... 182

Figure 78: (a) Etapes de fabrication des diodes latérales par traitement ozone sur une couche faiblement dopée au Bore (b) Image optique de diodes Schottky latérales sur une couche faiblement dopée 183

Tableau 16: Récapitulatif des conditions de fabrication des diodes planaires ou MESA réalisées 184

Tableau 17 : Caractéristiques des diodes Schottky planaires ou MESA fabriquées en vue d'étudier les propriétés de la jonction Schottky métal/diamant et de caractériser le dopage du diamant par C(V)..... 185

Tableau 18: Caractéristiques des contacts Schottky utilisés 186

Figure 79: (a) Caractéristiques I(v) des diodes annulaires réalisées à partir : d'aluminium (point rouges), de Ti et d'Or (points noirs), de carbure de Tungstène (points bleus) ; (b) Evolution du facteur de redressement en fonction de la température des diodes précédentes 186

Tableau 19: Conditions de croissance de l'échantillon PNV78..... 188

Figure 80: Spectres de cathodoluminescence de l'échantillon PNV78 réalisé à une tension de 20kV et une température de 5K (a) sur toute la gamme spectrale, (b) dans la région des pics excitoniques..... 188

Tableau 20: Propriétés intrinsèques de l'échantillon PN78..... 189

Tableau 21: Conditions de croissance de l'échantillon PNV40..... 189

Figure 81: (a) Evolution du profil de concentration d'azote, (b) Evolution de la concentration de bore (points noirs) et d'hydrogène (points bleus) mesurée par SIMS en fonction de l'épaisseur de la couche CVD..... 189

Tableau 22: Propriétés intrinsèques de l'échantillon PNV40 190

Figure 82: Spectres de cathodoluminescence de l'échantillon PNV40 à une température de 5K (a) sur toute la gamme spectrale (b) dans la région des pics excitoniques..... 190

Figure 83: Caractéristiques J(V) à 300K de diodes Schottky planaires en Aluminium (Ø = 400 µm) (points rouges) et de diodes latérales en Or (Ø =150 µm) (points noirs) sur l'échantillon PNV78 191

Figure 84: Caractéristique J(V) d'une diode Schottky en Or de l'échantillon PNV40..... 194

Figure 85: Caractéristique J(V) d'une diode Schottky en Or 194

Figure 86: Caractéristiques J(V) de diodes Schottky en Or (Avant recuit de l'échantillon: points noirs ; Après recuit de l'échantillon « nu » à 750 °C pendant 10 minutes : points rouges ; Après recuit de l'échantillon « nu » à 825 °C pendant 30 minutes : points bleus) . 195

Figure 87: Diagramme d'Arrhénius de $R_{série}$ de l'échantillon en fonction de (1/T)..... 195

Figure 88: Profil de la concentration d'accepteurs non compensés dans la couche évaluée par une mesure C(V) 196

Tableau 23: Conditions de croissance adoptées pour la réalisation des couches de l'échantillon PNV31 198

Tableau 24: Propriétés intrinsèques de l'échantillon PNV31 198

Figure 89: Propriétés intrinsèques de l'échantillon PNV31 : Spectres de Cathodoluminescence réalisés 5kV à une température de 5K hors (a) et dans (b) la région des pics excitoniques, (c) Analyse SIMS de la concentration en Bore de l'échantillon 199

Figure 90: Schéma des différentes architectures de diodes employées: (a) Diodes latérales en or réalisées par traitement sur une couche faiblement dopée, (b) Diodes latérales en or réalisées par traitement ozone sur un empilement de couches faiblement et fortement dopées, (c) Diodes verticales en aluminium réalisées par plasma d'oxygène sur un empilement de couches faiblement et fortement dopées. 200

Figure 91: Caractéristiques J(V) de diodes planaires en or fabriquées sur une surface prétraitée par ozone sur l'échantillon PNV78 (points rouges) (Figure 90.a) et PNV31 (points noirs) (Figure 90.b). Les mesures ont été effectuées à 300K. 201

Tableau 25: Caractéristiques des diodes Schottky planaires réalisées sur les échantillons PNV78 et PNV31. 202

Figure 92: (a) Caractéristiques J(V) obtenues à 300K sur des diodes MESA en aluminium (Ø=195µm) avant (points verts) et après (points bleus) surgravure plasma. (b) Profil des diodes MESA farbiquées..... 203

Conclusion Générale

Les divers résultats présentés dans ce manuscrit mettent clairement en évidence les multiples potentialités du diamant pour l'électronique de puissance. Le développement de composants pour la haute puissance a longtemps été freiné du fait de la difficulté d'obtenir un matériau de bonne qualité cristalline et d'une très grande pureté. Une des principales causes liée au manque de qualité cristalline des couches homoépitaxiées est la propagation à l'intérieur de ces dernières, des défauts cristallins surfaciques et sub-surfaciques des substrats de diamant induits lors de leur polissage. Nos études se sont donc tout d'abord attachées à procéder à une identification, par des analyses de cathodoluminescence à basse température, des défauts cristallins induits ou amplifiés dans des couches de diamant CVD intrinsèques lors de leur polissage. Nous avons clairement montré que ces techniques de polissage peuvent se révéler particulièrement destructrices pour la sub-surface d'échantillons de diamant. Le développement d'un modèle de simulation permettant le calcul de la longueur de diffusion excitonique dans des couches intrinsèques a aussi mis en évidence le fait que les défauts surfaciques et sub-surfaciques des substrats induits par leur polissage, se propagent dans les couches CVD homoépitaxiées engendrant une détérioration de leurs qualités cristallines sur une épaisseur de plusieurs dizaines des microns.

Le prétraitement de substrats avant croissance s'est donc révélé comme une étape nécessaire dans la réalisation de couches CVD de bonne qualité cristalline. Le développement d'un procédé de gravure par plasma ECR d'oxygène de substrats de diamant avant croissance a permis l'élimination de la majorité de leurs défauts surfaciques et sub-surfaciques induits lors de leur polissage. La synthèse par MPCVD de couches homoépitaxiées faiblement dopées sur des substrats prétraités et non-gravés a été réalisée et a permis de mettre en évidence une amélioration certaine de la qualité cristalline des homoépitaxies dans le cas d'échantillons réalisés à partir de substrats gravés. Une corrélation claire, a cependant été effectuée, par le biais de cartographies de cathodoluminescence, entre la géométrie des défauts cristallins dans les couches CVD et la topographie de surface des substrats. Il a été en particulier montré qu'il est nécessaire d'obtenir des surfaces de substrats prétraitées particulièrement planes sous peine de détériorer notablement les propriétés de transports des couches homoépitaxiées, et ce, principalement autour de la température ambiante.

Une étude complémentaire de l'influence des substrats sur la qualité des couches homoépitaxiées a été réalisée. Cette dernière a montré l'effet particulièrement pénalisant que peut avoir la présence de dislocations émergentes dans les substrats sur la qualité cristalline, et les propriétés de conduction de couches dopées. En particulier, il a été mis en évidence une facile propagation des dislocations du substrat dans les couches CVD, et qu'une partie des atomes de bore présents dans la phase solide se met en position interstitielle au sein de ces dernières. Cette étude a donc mis en évidence que l'obtention de couches CVD de bonne qualité, passe aussi par le choix d'un substrat possédant une bonne qualité cristalline et ne présentant pas de dislocations émergentes.

L'optimisation de la synthèse de couches faiblement dopées au bore a été réalisée selon deux axes simultanément, avec ou sans ajout d'oxygène dans la phase gazeuse pendant la croissance. Le rôle de l'oxygène dans la croissance de couches homoépitaxiées était jusqu'alors particulièrement controversé dans la mesure où certaines études ont mentionné que l'oxygène a pour effet de diminuer l'incorporation de Bore dans la phase solide, de produire une amélioration de la qualité cristalline des couches ; et qu'a contrario, que certains auteurs ont prétendu que l'oxygène pourrait produire une compensation des atomes de bore. Une étude comparative des propriétés intrinsèques de couches CVD réalisées sans et avec oxygène, a permis de mettre en évidence que l'oxygène, lorsque ce dernier est introduit dans la phase gazeuse à raison de 0.25% de la quantité d'hydrogène, ne passive pas les atomes de bore présents dans la phase solide, permet un bon contrôle des concentrations d'impuretés d'où une maitrise de la compensation et du dopage des couches, améliore notablement la qualité cristalline des couches homo-épitaxiées, permet une élimination des complexes B-H en phase solide rendant les atomes de bore électriquement inactifs, permet la fabrication de couches CVD dont les porteurs présentent une mobilité proche de la limite théorique. Afin de pouvoir simuler le fonctionnement de composants électroniques, nous avons aussi établi un modèle comportemental permettant de décrire l'évolution de la mobilité des porteurs dans des couches dopées au Bore sur une large gamme de dopage (10^{15} à 10^{21} at.cm^{-3}) et de température (300 à 500K).

Notre collaboration étroite avec le NIMS de Tsukuba a permis de mettre en place une activité de recherche commune sur le développement de composants unipolaires en diamant. Au cours de multiples études complémentaires menées au NIMS, notre objectif a été de mettre en place une voie de synthèse optimisée en vue de la réalisation de diodes diamant haute tension.

Les premières études menées sur la synthèse de composants en diamant ont permis de montrer que, outre le choix du métal servant de contact Schottky, la technique de fabrication des diodes est particulièrement importante dans l'obtention de caractéristiques électriques optimales. Nous avons souligné que la technique de lithographie UV reste particulièrement peu favorable à l'obtention diodes Schottky optimales dans le mesure où des courants de génération/recombinaison sont quasi-systématiquement observés sur les caractéristiques J(V). La technique de fabrication par lithographie a été directement mise en cause quant à l'origine de tels courants du fait que cette dernière nécessite l'emploi de résines et solutions chimiques, et que ces dernières laissent peu souvent la surface des couches vierges de toutes contaminations. Ces dernières engendrent la présence, à l'interface métal/semiconducteur, de fortes concentrations de défauts profonds, dont l'énergie d'ionisation est proche de la moitié de la bande interdite, à l'origine de ces courants de génération/recombinaison. Par ailleurs, nous avons aussi montré que le prétraitement à l'ozone de la surface des couches est une technique particulièrement adaptée à l'obtention de diodes présentant des caractéristiques électriques proches de l'état de l'art en termes de facteurs de redressement et de propriétés de jonction Schottky. Cette technique de prétraitement s'est révélée particulièrement efficace pour créer une passivation complète de la surface des couches de diamant, ne pas engendrer de contamination surfacique des couches, permettre la réalisation d'interface métal/diamant ne présentant pas de défauts profonds en grande concentration. En particulier, on mentionnera que cette technique a permis l'obtention de diodes, réalisées sur des couches faiblement dopées (ou un empilement de couches faiblement et fortement dopées) présentant, à température ambiante, un facteur de redressement de 8 (10) décades et un facteur d'idéalité de 1,5 (1,5) et une hauteur de barrière Schottky de 2 eV (2,6eV) ce qui est proche de l'état de l'art actuel en terme de propriétés de diodes Schottky latérales. La réalisation de diodes latérales par traitement ozone sur une couche de diamant intrinsèque de 13 microns d'épais à permis d'atteindre des tensions de claquage supérieures au kiloVolt.

L'ensemble de ces travaux contribue de manière claire au développement de composants en diamant pour l'électronique de puissance dans la mesure où d'une part nous avons mis en place et optimisé une voie permettant la réalisation de couches de diamant faiblement dopées au bore particulièrement pures, et d'autre part, montré la faisabilité de composants diamant pour des applications haute tension. De futurs développements et améliorations doivent être néanmoins apportés dans la synthèse des échantillons de diamant et dans les architectures de diodes fabriquées. Deux grandes familles d'échantillons semblent être à privilégier pour des applications hautes puissances : les échantillons composés d'une couche épaisse très faiblement dopée, ou d'empilements de couches faiblement et fortement dopées. La réalisation de tels échantillons nécessitera la synthèse de couches faiblement dopées au Bore de bonne qualité cristalline possédant des épaisseurs supérieures à la dizaine de microns. L'ajout d'oxygène durant la phase de croissance sera alors envisagé, ainsi qu'une modification des conditions de synthèse actuelles pour que la vitesse de croissance de telles couches dépasse quelques microns par heure. D'un point de vue technologique, il parait clair que l'emploi du prétraitement ozone pour la synthèse de diodes Schottky devra être de plus en plus systématisé, pour le développement des technologies planaires ou mesa. Dans le cas de ces dernières, la création des contacts ohmiques sur la couche fortement dopée devra être effectuée sur les quatre coins de l'échantillon. Les diodes seront ensuite réalisées sur la partie centrale de la couche faiblement dopée n'ayant pas subit l'action du bombardement ionique. En combinant les effets dus à la gravure mesa locale ainsi que les nombreux avantages offerts par le prétraitement ozone ; la voie à la synthèse de diodes Schottky présentant des propriétés optimales semble donc pleinement ouverte.

Résumé de thèse

Les objectifs de cette thèse se situent dans les domaines de l'élaboration et de la caractérisation du diamant dopé au bore ainsi que la réalisation par synthèse des différents éléments, de composants adaptés pour l'électronique de puissance. L'identification des défauts dans les couches homo-épitaxiées de diamant a été réalisée, et il à été en particulier montré que le pré-traitement plasma des substrats employés pour la croissance, peut se révéler comme une étape nécessaire dans le cadre de leurs éliminations. L'optimisation de la croissance de couches de diamant dopées au bore sur des substrats de type HPHT ou CVD a permis la synthèse de couches faiblement dopées dont les caractéristiques cristallines et électroniques étudiées par cathodoluminescence, et les propriétés de dopage et de transport analysées par C(V) et effet Hall, sont comparables à celles prédites par la théorie dans le cas de couches de grande pureté. La mise en oeuvre de diverses techniques permettant de définir l'architecture des composants a permis la fabrication de diverses diodes Schottky planaires ou mesa dont les propriétés électriques ont été étudiées pour mettre en évidence leurs caractéristiques, en particulier en termes de courant de fuite et tension de claquage supérieure à 1kV.

Abstract

This PHD thesis aims at the fabrication of diamond devices for power electronics applications. This work binds together the fields of the elaboration and the characterization of the diamond doped in the boron with the fabrication of devices adapted for power electronics. The defects identification in the homoepitaxial diamond layer was achieved, and it has particularly shown that the plasma pre-treatment of the diamond substrate could be a key step in their elimination. The growth condition optimization of low boron doped diamond layer on CVD or HPHT diamond substrate has been performed and enabled the achievement of layers with very low boron contents. Their crystalline and electronic properties, were determined by cathodoluminescence, and their doping and transport properties were analyzed by C(V) and Hall effect. They were comparable to those predicted by the theory in the case of a layer of a high purity. The implementation of various techniques to define the devices architecture enabled the fabrication of several mesa or planar Schottky diodes. Their electrical properties were finally studied to evidence their static characteristics, in particular in terms of leakage current, and breakdown voltage larger than 1kV.