



HAL
open science

Films de diamant monocristallin dopés au bore pour des applications en électronique de puissance

Cyrille Barbay

► **To cite this version:**

Cyrille Barbay. Films de diamant monocristallin dopés au bore pour des applications en électronique de puissance. Matériaux. Université Paris Saclay (COmUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLS510 . tel-02048182

HAL Id: tel-02048182

<https://theses.hal.science/tel-02048182v1>

Submitted on 25 Feb 2019

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.

Films de diamant monocristallin dopés au bore pour application en électronique de puissance

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°575:
Electrical, Optical, Bio-physics and Engineering (EOBE)
Spécialité de doctorat: Electronique et Optoélectronique, Nano- et
Microtechnologies

Thèse présentée et soutenue à Saclay, le 27 novembre 2018, par

Cyrille Barbay

Composition du Jury :

Jean Paul Kleider Directeur de recherche, Université Paris-Saclay, PHEMADIC	Président
Alexandre Tallaire Chargé de recherche, Institut de Recherche Chimie Paris, MPOE	Rapporteur
Didier Chaussende Directeur de recherche, Grenoble INP, SIMAP-EMP	Rapporteur
Frederic Voiron Ingénieur, Murata Integrated Passive Solutions	Examineur
Jean-Charles Arnault Directeur de recherche, CEA LIST, LCD	Directeur de thèse
Christine Mer Ingénieure de recherche, CEA LIST, LCD	Encadrante

Remerciements

La légende voudrait que les remerciements soient les pages les plus lues dans une thèse. Si vous lisez ces lignes, c'est que vous êtes ici pour une raison. Curieux? Commençons.

Au moment d'arriver au Laboratoire Capteurs Diamant en tant que stagiaire, je n'aurai jamais pu imaginer me lancer dans une thèse. A la fin de mon stage, j'ai eu cette opportunité; après une bonne introspection je me suis décidé de commencer cette longue aventure de 3 ans. Je remercie Jean-Charles Arnault et Christine Mer de m'avoir fait confiance afin de mener ce projet jusqu'à son terme. Votre soutien et les nombreux « points thèses » passés ensemble ont permis de m'éviter de recadrer mes recherches et ainsi donner une amélioration continue de mon travail. Je salue au passage votre contact humain, votre optimisme, votre patience dans les longues relectures de chapitre mais aussi votre disponibilité de tous les instants, qui est assez singulière pour être soulignée. Sur le plan personnel, je n'ai pas peur de dire que j'ai passé d'agréables moments avec vous durant les multiples diners de projet Greendiamond.

Je tiens à remercier tous les membres du jury d'avoir fait le déplacement des 4 coins de la France et d'Île de France pour juger mes travaux de thèses. Jean Paul Kleider pour avoir présidé cette soutenance, Jocelyn Achard et Didier Chaussende pour avoir accepté d'être rapporteurs et Frédéric Voiron pour avoir été examinateur lors de cette thèse. Vos remarques pertinentes ont permis d'améliorer de manière significative la qualité de ce manuscrit de thèse.

Mes remerciements vont aussi à tous les partenaires Greendiamond avec lesquels j'ai pu collaborer étroitement, notamment Thu-Nhi Tran (ESRF), Oluwasayo Loto (Neel) mais aussi Verena Zuerbig, Lutz Kirste et Nicola Lang qui ont pris de leur temps pour caractériser mes nombreux échantillons. Egalement, je souhaite exprimer ma gratitude aux membres de l'équipe diamant du GEMAC, Ingrid Stenger, Marie-Amandine Pinault-Thaury, Julien Barjon et Solange Temgoua qui m'ont accueillis plusieurs fois au sein de leur laboratoire et qui ont effectué de nombreuses analyses SIMS, Raman et CL.

Je n'oublie pas non plus mes collègues du Laboratoire Capteur Diamant, je remercie Samuel Saada pour m'avoir accepté au sein du LCD et pour nos nombreux échanges au sujet du MEB. Michal Pormorski, dziekuje bardzo pour ton aide sur la PVD (et le temps passé sur sa réparation) et tes grandes connaissances sur les détecteurs. Un grand merci à Nicolas Tranchant qui a été un important soutien scientifique lors de ma 1ère année de thèse, surtout sur la croissance diamant et les réacteurs CVD, bon courage pour ta nouvelle aventure hors du diamant.

Cette thèse n'aurait jamais pu commencer sans mon encadrant de stage Hugues Girard, qui aura su me donner l'envie de prolonger mon séjour dans la recherche et

de continuer mon travail sur le diamant, je m'excuse d'avance de n'avoir pas pu installer les fameuses lumières sur Yoda (ton rêve!), mais sincèrement cela aurait pris trop de temps pour si peu :).

Je remercie aussi les autres chercheurs permanents Emmanuel Scorsone et Céline Gesset pour leur aide quand j'en avais besoin.

Mon séjour au CEA n'aurait pas été aussi agréable sans la crème de la crème des thésards et post doc (et autres « jeunes »). Pour ne pas faire de jaloux (je vous vois venir!), procédons par ordre chronologique : Magdalena Kurzyp, you were the first friend I met in the lab, in the happy time and even the hard time you have been an awesome housemate and colleague : dziekuje/thank you/merci (co te robisz? pokaz cycki!), I would have never succeeded without you, I will never forget your huge help in the last moments of writing, it was priceless!

Amélie Vénérosy qui m'oblige à faire un paragraphe de remerciements pour elle (lol!). Je ne savais pas à quoi m'attendre quand on m'a dit que j'allais faire ma thèse en même temps qu'une autre thésarde. J'ai pu faire la connaissance avec une fille chiante et râleuse, mais ces 3 années n'auront pas été les mêmes sans toi! Les rires, les crises d'énervements et l'entraide auront fait de nous le meilleur tandem que je n'aurais jamais pu imaginer, nos chants, nos délires et ton rire « original » dans le bureau vont me manquer dans mon prochain travail, merci pour tout.

Julien Delchevalrie, jeune padawan, coloc et compagnon de voyage aux heures perdues. Merci de m'avoir ramassé dans les escaliers et pour les moments folkloriques passés au labo, bureau, soirées, maisons et Croatie (Islande bientôt?), tu as intérêt à faire un pot aussi énorme et sec que toi après la soutenance, n'oublie pas la musique de Kaaris et le peignoir de boxeur pour la soutenance gros.

Molte grazie Cecilia Coletta, je n'oublierai pas les discussions houleuses avec Bacem le midi et tes différentes anecdotes sur l'Italie (et oui Paris est mieux que Rome!). J'espère que ton nouveau bureau est plus chaud que l'ancien, que les « Que fredo! » ne retentissent plus :D

Je remercie également mes autres super collègues avec qui j'ai partagé mes différents bureaux (merci de m'avoir supporté!!) : Colin Delfaure, Sopheasith Hem et Thibault Vinchon! Mais aussi les jeunes thésards Izabella Zarahdnik et Valentin Casan, je vous souhaite bon courage pour la suite, et à bientôt pour votre soutenance!

Enfin, mes derniers remerciements vont à toute ma famille, mes parents et amis pour leur soutien, mais aussi à K. Henriette K. qui m'a aidé sur tous les plans avant le jour J et qui a été ma plus belle rencontre de 2018.

Table des matières

Remerciements	i
Introduction	1
1 Synthèse et propriétés intrinsèques du diamant monocristallin pour l'électronique de puissance	5
1.1 Le diamant monocristallin dans l'électronique de puissance	6
1.1.1 Propriétés du diamant	6
Cristallographie du diamant	6
Propriétés générales et domaines d'applications du diamant . .	7
Le diamant, un matériau pour l'électronique de puissance . . .	9
1.1.2 Contexte de la thèse	11
Enjeux environnementaux et technologiques	11
Performances actuelles des composants diamant	11
Le projet Européen <i>Greendiamond</i>	16
Objectifs de la thèse	17
1.2 Substrats HPHT pour l'homoépitaxie	19
1.2.1 Classification du diamant	19
1.2.2 Synthèse des substrats par Haute Pression/Haute Température (HPHT)	20
1.2.3 Défauts et impuretés dans les substrats de diamant monocristallin orientés (001)	22
1.2.4 Mise en forme des substrats de diamant	24
Découpe de cristaux de diamant et désorientations	24
Polissage et défauts cristallins induits	25
Préparation de surface des substrats	27
1.3 Homoépitaxie par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	31
1.3.1 Description de la méthode	31
1.3.2 Défauts de croissance et cristallites non épitaxiés	33
1.3.3 Dopage du diamant monocristallin	34
Dopage de type p	35
Dopage de type n	36
1.4 Conclusion du chapitre	37
1.5 References	38
2 Instruments et méthodes d'analyse employés	51
2.1 Prétraitement des substrats et croissance de films de diamant dopés au bore	52
2.1.1 La gravure ionique réactive	52
Principe de la Gravure Ionique Réactive	52
Bâti de PVD (Physical Vapor Deposition) pour la gravure ionique réactive	53

2.1.2	Réacteurs de croissance de films de diamant dopés au bore par MPCVD	54
	Bâti de croissance ENDORA pour les très faibles dopages au bore	54
	Bâti de croissance pour les forts dopages au bore ($>4 \times 10^{20}$ at.cm ⁻³)	56
2.1.3	Nettoyage des substrats de diamant avant croissance	56
2.2	Méthodes de caractérisation des échantillons de diamant	57
2.2.1	Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS)	57
	Principe de la méthode	57
	Equipements et méthodologie	58
2.2.2	Cathodoluminescence	59
	Principe de la méthode	59
	Profondeur d'interaction des électrons primaires	60
	Analyse des défauts dans le diamant	61
	Détermination de la concentration en accepteurs	62
2.2.3	Réflectométrie par rayons X	63
2.2.4	Evaluation de la qualité cristalline du diamant	64
	Spectroscopie Raman	64
	Microscopie électronique à balayage	66
	Analyses structurales par rayons X (Synchrotron)	73
2.2.5	Caractérisations électriques des films de diamant dopés au bore et des composants	78
	Mesures de Hall par la configuration de Van der Pauw	78
	Mesure par temps de vol (Transient Current Technique)	80
2.3	Conclusion du chapitre	84
2.4	Références	85
3	Préparation de surface des substrats HPHT de diamant (100) par gravure ionique	89
3.1	Optimisation d'un procédé de gravure des défauts cristallins surfaciques des substrats HPHT	90
3.1.1	Caractérisation des substrats HPHT Ib et IIa « as received »	90
3.1.2	Evaluation de l'efficacité de gravure par PVD	92
	Choix des conditions de gravure	95
3.2	Evaluation de l'efficacité de la gravure Ar/O ₂ sur des substrats HPHT (100) de qualités différentes (Ib et IIa)	103
3.2.1	Evaluation de la qualité cristalline et morphologie de la surface gravée	103
3.2.2	Influence du prétraitement sur la qualité cristalline de couches épitaxiées de diamant faiblement dopées	105
	Caractéristiques des couches p ⁻	105
	Observation des dislocations dans les couches diamant faiblement dopées par MEB	108
	Comptage des défauts surfaciques	108
	Evaluation des propriétés électriques des couches de diamant faiblement dopées au bore épitaxiées sur des substrats pré-traités	110
3.3	Conclusion du chapitre	115
3.4	Références	116

4 Croissance CVD de couches homoépitaxiées dopées au bore (p^- et p^+) et multicouches sur substrats de diamant (100) HPHT pour la fabrication de composants de puissance	119
4.1 Optimisation des paramètres de croissance de films homoépitaxiés faiblement dopés au bore de haute qualité cristalline (couches p^- , 1-5 microns)	120
4.1.1 Caractérisation de films minces de diamant (1.5 μm) faiblement dopés au bore et étalonnage du dopage d'un réacteur de croissance	120
4.1.2 Epaissement de couches p^- de diamant faiblement dopées au bore	124
4.2 Caractérisation des couches épaisses de diamant faiblement dopées au bore	129
4.2.1 Influence du prétraitement de surface sur la qualité cristalline de couches épaisses	129
4.2.2 Caractérisations électriques sur des couches de diamant faiblement dopées épaisses	132
Préparation de l'échantillon	132
Caractéristiques I(V)	133
TCT par particules alpha	133
4.3 Fabrication de composants de puissance unipolaires (MESFET)	138
4.3.1 Réalisation du composant MESFET	138
4.3.2 Mesures électriques du composant	139
4.4 Etude de l'influence des différents paramètres de croissance sur l'incorporation du bore pour atteindre la transition métallique du diamant	143
4.4.1 Influence des rapports de gaz (B/C et CH_4/H_2) sur l'incorporation du bore	143
4.4.2 Influence de la densité de puissance sur l'incorporation du bore	145
4.5 Conclusion du chapitre	147
4.6 References	149
Conclusion générale	153
Communication Scientifique	157
A Images de cartographie CL complémentaires (cf sous partie 2.2.4, Chapitre 2)	159

Table des figures

1.1	Les principales formes allotropiques du carbone [1]	6
1.2	Comparaison des structures cristallines du diamant et du graphite [2] .	7
1.3	Structures typiques de diode Schottky en diamant a) verticale [54] b) latérale [51]	12
1.4	Caractéristique I-V d'une diode Schottky en diamant à 300 K ayant une architecture latérale, a)b) enregistrées avec une rampe de tension de 5 V/s et c) enregistrée manuellement [51]	13
1.5	Caractéristique I-V d'une diode pin en diamant à 300 K [63]	13
1.6	Structure d'une diode Schottky pn (gauche) et ses caractéristiques I-V à 300 K (droite) [65]	14
1.7	Structure d'un MOSFET en diamant et ses caractéristiques I-V à température ambiante d'après [74]	16
1.8	Les 15 partenaires du projet européen H2020 Greendiamond	16
1.9	Du TRL (Technology Readiness Level) 2 au TRL4 dans le projet Greendiamond, ie. de la conception du composant jusqu'à son utilisation dans des convertisseurs de puissance	17
1.10	Classification du diamant en fonction des impuretés [82]	19
1.11	Diagramme de phase P-T du carbone [87]	20
1.12	Principe de la méthode de synthèse diamant HPHT avec catalyse (presse de type « belt ») [89]	21
1.13	Schéma d'un centre NV dans la maille diamant [96]	23
1.14	Topographie aux rayons X de substrats de diamant HPHT (100) Ib (a) [106] et IIa (b) [107], les dislocations sont visibles en noir	23
1.15	Croissance CVD sur un substrat de forme pyramidale [109]	24
1.16	Secteurs de croissance dans un cristal de diamant synthétisé par HPHT, à droite la vue en coupe correspondant à la ligne rouge sur l'image de gauche [112]	24
1.17	Microscopie Optique (gauche) et Topographie X (droite) d'un substrat de diamant de type Ib présentant des secteurs de croissance, adapté de [107]	25
1.18	Image AFM d'une zone de 40x40 μm^2 (gauche) et son profil (droite) d'un substrat de diamant Ib (100) Sumitomo après polissage "scaife" .	26
1.19	Tension de claquage et courant de fuite d'une diode pin en fonction de la densité de défauts de croissance pyramidaux (hillocks) [123] . . .	27
1.20	Images de Cathodoluminescence (CL) de deux parties d'une même interface entre deux couches de diamant CVD après gravure H_2/O_2 , les lignes noires correspondent aux dislocations émergentes [76]	27
1.21	Images AFM d'un échantillon de diamant (100) a) avant gravure, b) après gravure en dehors et en dessous du film de Ni après son recuit pendant 15 min puis sa suppression, c) profil en coupe du segment AB sur l'image b) [126]	28

1.22	Implantation Oxygène à 240 keV : simulation et expérience. (a) Simulations TRIM du profil de la profondeur des ions et des dommages créés [128]	28
1.23	Défauts de gravure pyramidaux (etch pits) après gravure plasma H ₂ /Ar/O ₂ (88/10/2 %) pendant 4h [129]	29
1.24	Combinaison de prétraitements de surface pour l'élimination de défauts cristallins issus du polissage [129]	30
1.25	Principe de la croissance diamant CVD [138]	31
1.26	Différents types de réacteurs MPCVD pour la croissance de diamant, a) NIRIM [147] b) jar-bell [148] c) à parois métalliques [149]	32
1.27	Observation TEM d'une couche de diamant CVD vue en coupe montrant deux cristallites non épitaxiés [120]	33
1.28	Images MEB de défauts pyramidaux PH (a), FH (b). Deux images MET vues en coupe d'une interface substrat HPHT/couche CVD (c, d), les lignes noires représentent les dislocations à l'origine des défauts pyramidaux	34
1.29	Diagramme de bande d'un matériau dopé n ou p	35
2.1	Schéma de fonctionnement d'un appareil de gravure RIE	52
2.2	Schéma du bâti de gravure PVD utilisé au LCD	53
2.3	Bâti de croissance ENDORA pour les couches de diamant faiblement dopées au bore	55
2.4	Principe du pyromètre à disparition à filament [1]	55
2.5	Schéma de principe de la technique d'analyse SIMS en mode dynamique[6]	57
2.6	Profils SIMS typiques (a) brut, obtenu lors de l'analyse, et (b) quantifié, obtenu transformation des échelles	58
2.7	Profils des signaux ¹ H, ¹¹ B-, ¹² C- ¹⁴ N-, ¹¹ B- ¹² C- en fonction de la profondeur pour des épitaxies réalisées (a) sur substrat de classe Ib et (b) sur substrat de classe IIa	59
2.8	Structure de bande avec les principales transitions de recombinaisons excitoniques [8]	60
2.9	Simulations Monte-Carlo de la profondeur d'interaction électrons-diamant en fonction de l'énergie incidente, a) de 5 à 15 keV b) de 10 à 40 keV [10])	61
2.10	Image de microscopie laser d'une surface de diamant après un plasma H ₂ /O ₂ , les dislocations sont révélées à l'emplacement des figures de gravure pyramidales b) Image CL de la même zone prise à 235 nm après polissage et gravure ICP, les dislocations apparaissent en noir [15]	61
2.11	Courbe d'étalonnage de la concentration en accepteurs de bore dans le diamant en fonction du rapport des intensités du pic des excitons liés au bore et de celui des excitons libres provenant du spectre de Cathodoluminescence en fonction de la concentration totale mesurée en SIMS [18]	62
2.12	Réflectivité du rayon X en fonction de son angle d'incidence sur un échantillon, l'oscillation résultante peut donner plusieurs informations sur la surface [20]	64
2.13	Diagramme de Perrin-Jablonski, (a) création d'un photon diffusé et (b) création ou (c) annihilation d'un phonon (processus Stokes et anti-Stokes) [21]	65

2.14 Spectres Raman d'échantillons de films de diamant a) monocristallin CVD (spectre typique de diamant) [22] b) microcristallin (on observe en plus du pic de diamant les bandes G et D liées au graphite et carbone amorphe) [23]	65
2.15 Images MEB d'une couche de diamant faiblement dopée au bore à 1 kV et 20 kV	66
2.16 Images MEB d'une couche de diamant faiblement dopée au bore observée à 20 kV (a) et à 1 kV après gravure H ₂ /O ₂ (b), dans les cercles rouges sont indiquées les dislocations révélées non visibles avant gravure	67
2.17 Images MEB d'une couche de diamant faiblement dopée au bore observée à 20 kV après nettoyage acide (H ₂ SO ₄ + KNO ₃) à gauche puis après plasma H ₂ à droite	68
2.18 Affinité Electronique Positive (PEA) et Affinité Electronique Négative (NEA) d'une surface de diamant en fonction de ses terminaisons de surface	69
2.19 Images MEB à 20kV d'un même substrat de diamant après le dépôt d'une couche fortement dopée au bore ($3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, à gauche) puis après le dépôt d'une seconde couche faiblement dopée au bore ($5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, à droite)	70
2.20 Niveaux de gris moyen des images MEB obtenues à 20 kV en fonction de la concentration en atomes de bore mesurée par SIMS	70
2.21 Rendement d'émission secondaire d'échantillons de diamant avec différentes concentrations de bore en fonction de l'énergie incidente des électrons [30]	71
2.22 a) Image MEB à 20 kV b) Image CL à 235 nm c) cartographie CL de l'intensité des excitons d) cartographie CL de la densité d'accepteurs N _A , prises sur une zone d'une couche de diamant de 2.7 μm dopée au bore ($4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)	72
2.23 Principe de la diffraction de Bragg	74
2.24 Profondeur de pénétration des RX en fonction de l'angle incident pour deux énergies de faisceau, 7 et 8.5 keV, pour une masse volumique de 3.53 g.cm^{-3} (diamant) [36]	74
2.25 Diffractométrie des rayons X en mode scan $\theta/2\theta$ (scan asymétrique) sur un cristal a) avec une mosaïcité faible b) avec une mosaïcité élevée	75
2.26 Diffraction X à incidence rasante (<i>Rocking scan</i>)	75
2.27 a) Cartographie dans l'espace réciproque b) Courbe de diffraction dans la direction rocking issue de la cartographie c) Courbe de diffraction dans la direction radiale issue de la cartographie (les échelles en x des deux courbes sont différentes)	76
2.28 Schéma de principe de la <i>White Beam Topography</i> [37]	77
2.29 Image de <i>White Beam Topography</i> d'un monocristal de diamant HPHT IIa [35]	77
2.30 a) Schéma de principe de la <i>Rocking Curve Imaging</i> (RCI), b) trois courbes peuvent être obtenues : INT, FWHM et PPOS [36]	78
2.31 Mode Section de la <i>Rocking Curve Imaging</i> , en utilisant un faisceau X très fin (10 μm), une cartographie d'une coupe en tranche de l'échantillon est possible [38]	79
2.32 Principe de l'effet Hall dans un semi-conducteur [40]	79
2.33 Différentes géométries de contacts pour une mesure de Hall en configuration Van der Pauw [42]	80

2.34	Structure "sandwich" typique d'un détecteur de diamant, sous irradiation il y a création de paires électrons-trous, qui ensuite dérivent sous la différence de potentiel appliqués aux bornes	81
2.35	Energie déposée par les particules alphas provenant d'une source ^{241}Am (5.486 MeV) dans trois matériaux différents (Simulations FLUKA) [45]	81
2.36	Pulsations de courant mesurées (marqueurs) et simulées (lignes) lors du transit de trous [46]	82
2.37	Spectre d'énergie des charges collectées dans un échantillon de diamant sous une source ^{241}Am [50]	82
3.1	Images de Topographie X des substrats HPHT (100) Ib de Sumitomo (gauche) et IIa de NDT (droite)	90
3.2	Spectre de Cathodoluminescence des échantillons Ib (100) SUMITOMO et IIa (100) NDT réalisé à 5K avec des électrons d'énergie 10 keV	91
3.3	Spectre de cathodoluminescence de plusieurs zones d'un échantillon NDT (100) dans la gamme excitonique (spectre normalisé selon FE^{TO})	92
3.4	Gravures Ioniques Ar et Ar/O ₂ masquée sur un substrat diamant HPHT	93
3.5	Largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction des rayons X du diamant (400) et (040) en incidence rasante dans la direction radiale et rocking pour chaque zone de l'échantillon présentée à la Figure 3.4	94
3.6	Lissage de la surface de plusieurs substrats de diamant HPHT (100) par gravure ionique Ar/O ₂ en fonction du temps de gravure	95
3.7	Courbes DRX et XRR d'un substrat HPHT (100) Ib avant et après deux gravures ioniques successives Ar/O ₂ à 10 μm puis 5 μm	96
3.8	Courbes DRX et XRR d'un substrat HPHT (100) IIa avant et après gravure ionique Ar/O ₂ de 5 μm	97
3.9	Images AFM 40 \times 40 μm^2 de deux substrats HPHT Sumitomo provenant du même lot	99
3.10	Lissage et vitesse de gravure de substrats de diamant HPHT Ib (100) après gravure ionique Ar/O ₂ en fonction de la puissance RF, de la pression et de la quantité d'oxygène, les zones hachurées correspondent à l'apparition de défauts de gravure sur la surface	99
3.11	Aspérité visibles après une gravure Ar/O ₂ sous certaines conditions (faible puissance RF ou haute pression	100
3.12	Influence de la puissance RF et de la pression sur la tension d'auto polarisation	101
3.13	Images AFM des échantillons Sumitomo et NDT avant et après gravure ionique Ar/O ₂	103
3.14	a) Schéma des mesures Raman effectuées sur les substrats HPHT, b) Largeur à mi-hauteur du pic Raman du premier ordre en fonction de la position sur l'échantillon (longueur d'onde d'excitation 633nm) pour les deux substrats HPHT à moitié gravés.	104
3.15	Schéma de la couche p ⁻ épitaxiée sur substrat à moitié gravé	105
3.16	Images de microscopie optique (grossissement x2.5) des échantillons HPHT (100) Sumitomo et NDT avant et après croissance des couches p ⁻	106
3.17	Profils SIMS de la couche de type p ⁻ des échantillons SUMITOMO et NDT	107
3.18	Images MEB enregistrées à 3 kV et 20 kV révélant la présence des défauts et des dislocations sur les couches CVD faiblement dopées au bore sur les substrats Sumitomo (A, B) et NDT (C, D) à moitié gravés	109

3.19	Défauts pyramidaux (cercles bleus) et cristallites non épitaxies (cercles rouges) sur la couche CVD p- déposée sur substrat Ib Sumitomo	109
3.20	Positions des contacts Van Der Pauw réalisés sur les échantillons Ib Sumitomo (à gauche) et IIa NDT (à droite)	111
3.21	Épaisseur de la zone de charge d'espace en fonction de la concentration d'accepteurs, adapté de la thèse de A. Fiori, Institut Néel (2012) [27]	112
3.22	Mobilités de Hall et conductivités de la couche faiblement dopée au bore épitaxiée sur l'échantillon Ib Sumitomo en fonction de la température (zone a : masquée, zone b : gravée)	113
4.1	Porte-substrat pour l'homoépitaxie de diamants monocristallins	120
4.2	Evolution de la concentration totale en bore (mesurée par SIMS) en fonction du pourcentage d'oxygène pour deux valeurs de concentration de méthane, avec ou sans addition de TMB (Puissance micro-onde : 600 W, Pression 90 mbar)	121
4.3	Image de microscopie optique x2.5 de l'échantillon @3303	122
4.4	Spectres Raman (laser UV) d'un substrat de diamant HPHT de référence et de l'échantillon @3303	122
4.5	Profil SIMS de la concentration totale en bore et spectre de Cathodoluminescence enregistré dans la zone excitonique pour une couche de diamant faiblement dopée au bore (échantillon @3303)	123
4.6	Evolution de la concentration totale en bore (gauche) et de la vitesse de croissance (droite) mesurées en SIMS pour la multicouche en fonction du pourcentage d'oxygène dans la phase gazeuse	124
4.7	Deux plasmas de croissance ayant des densités de puissance différentes en fonction du couple puissance micro-onde/pression, ils correspondent respectivement aux conditions de croissance 1a et 2a de la Table 4.2	125
4.8	Observations par microscopie optique et par MEB des différentes couches de diamant épitaxiées suivant les densités de puissance (1 à 4) pour deux teneurs en méthane	127
4.9	Influence de la densité de puissance sur la qualité cristalline (largeur à mi-hauteur du pic diamant du 1er ordre) et la vitesse de croissance des couches de diamant épaisses pour deux concentrations en méthane (cf Table 4.2)	127
4.10	Concentration totale en bore mesurée en SIMS dans les couches de diamant obtenues à différentes densités de puissance pour deux concentrations en méthane (0.5 % et 2.0 %) et [B]/[C] : 200 ppm	128
4.11	Schéma en coupe du substrat HPHT (100) IIa NDT ayant une couche diamant CVD faiblement dopée au bore sur chaque face, la Face A a subi une gravure Ar/O ₂ avant croissance la Face B n'a pas été prétraitée	129
4.12	Zone de mesure des 30 balayages par Topographie X sur le substrat NDT, celle-ci s'étend jusqu'à 1.2 mm du bord supérieur de l'échantillon	130
4.13	Cartographie de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction de la rocking curve obtenue par topographie X de la zone de mesure de 2×2 mm ² sur le substrat NDT (gauche), images MEB des faces A et B obtenues à une tension de 20 kV (droite)	130
4.14	Image de topographie X d'un balayage en tranche du substrat NDT	131
4.15	Structure pseudo-verticale utilisée pour les mesures électrique de la couche épaisse p ⁻ (4.7 μm)	133

4.16	Caractéristique I(V) de la diode Schottky réalisée sur l'échantillon @3664	134
4.17	Schéma du montage permettant la mesure TCT sur l'échantillon @3664	134
4.18	Courant induit provenant du déplacement des paires électrons/trous en fonction de leur temps de transit dans l'échantillon @3664 et dans un substrat CVD de référence Element 6, les substrats ont été irradiés par une source Alpha ^{241}Am	135
4.19	Durée de repiégeage des porteurs en fonction de l'énergie d'activation des défauts présents dans le diamant à température ambiante [19]	136
4.20	Spectre en énergie des paires électrons/trous collectées dans l'échantillon @3664 et dans le substrat CVD de référence Element 6	136
4.21	Structure du MESFET en diamant, les différents paramètres du transistor y sont inscrits (L_g : longueur de grille, L_{gd} : distance grille-drain, L_{gs} : distance grille-source et l_c : largeur du canal)	138
4.22	Caractéristiques IDS(V_{DS}) du MESFET en diamant a) tension de grille à 0 V avec fit linéaire pour l'extraction de la résistance dans le sens passant (on resistance) b) avec une tension de grille évoluant de 0 à 50 V	139
4.23	Courant de fuite de la grille en fonction de la tension du drain suivant plusieurs valeurs de tension de grille (0 à 50 V) du MESFET en diamant	140
4.24	Caractéristique $I_{DS}^{1/2}(V_{GS})$ du composant MESFET en diamant, l'extrapolation de la partie linéaire (en pointillés noirs) permet de retrouver la tension de seuil V_{TH}	141
4.25	Caractéristique $1/C^2(V_{GS})$ du composant MESFET en diamant	141
4.26	Evolution de la concentration totale de bore (gauche) et de la vitesse de croissance mesurées par SIMS en fonction du rapport ([B]/[C]) dans la phase gazeuse	144
4.27	Evolution de la concentration totale en bore et de la vitesse de croissances mesurées en SIMS en fonction de la puissance micro-onde	146
A.1	Zone 2 a) Image MEB à 20 kV b) Image CL à 235 nm c) cartographie CL de l'intensité des excitons d) cartographie CL de la densité d'accepteurs NA, prises sur une zone d'une couche de diamant de $2.7 \mu\text{m}$ dopée au bore ($4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)	159
A.2	Zone 3 a) Image MEB à 20 kV b) Image CL à 235 nm c) cartographie CL de l'intensité des excitons d) cartographie CL de la densité d'accepteurs NA, prises sur une zone d'une couche de diamant de $2.7 \mu\text{m}$ dopée au bore ($4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)	160

Liste des tableaux

1.1	Propriétés générales du diamant monocristallin	8
1.2	Comparaisons des propriétés électriques de plusieurs semi-conducteurs (mobility : mobilité des électrons) [40]	10
1.3	Avantages et inconvénients des différentes méthodes de prétraitement de surface des substrats de diamant HPHT	30
3.1	Caractéristiques des substrats de diamant HPHT (100) étudiés	90
3.2	Conditions initiales de gravure	93
3.3	Les différentes conditions de gravure ionique Ar/O ₂ utilisées	98
3.4	Conditions optimales de gravure	101
3.5	Conditions de croissance simultanée des couches p ⁻ sur des substrats SUMITOMO et NDT	105
3.6	Concentrations totales de bore et densité d'accepteurs des couches faiblement dopées	108
3.7	Densités de défauts cristallins surfacique sur les échantillons Sumitomo et NDT à moitié gravés	110
3.8	Mobilités de Hall et densités de porteurs mesurées à 300 K pour les couches p ⁻ épitaxiées sur les échantillons SUMITOMO et NDT	111
4.1	Conditions de croissance d'une couche de diamant CVD faiblement dopée au bore @3303	121
4.2	Conditions de croissance des couches de diamant épaisses	126
4.3	Largeur de pic à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction des rocking curves obtenues sur différentes zones de la tranche indiquées à la Figure 4.14	132
4.4	Conditions de croissance des couches de diamant fortement dopées au bore	144
4.5	Conditions de croissance correspondant à des densités de puissance croissantes	145

Introduction

Depuis plus de 50 ans, le silicium a été très utilisé comme principal matériau semi-conducteur constituant les composants électroniques. L'électronique de puissance est un secteur en pleine croissance avec l'ouverture de nouveaux marchés tels que ceux des énergies renouvelables, des véhicules électriques ou de l'aérospatial qui ont besoin de convertisseurs de puissance de plus en plus exigeants en termes de performance, de rendement, de fiabilité et de taille. . . Cependant, le silicium montre ses limites dans ces applications opérant à fortes puissances et températures. En effet, il se dégrade à des températures supérieures à 150 °C [1].

Il est reconnu que la véritable innovation dans l'électronique de puissance sera obtenue en utilisant des composants basés sur des semi-conducteurs à large bande interdite. Ces matériaux ont en effet des qualités supérieures à haute température par rapport au silicium dont la bande interdite est seulement de 1.1 eV. Des composants fabriqués à partir de semi-conducteurs à large bande interdite (gap) constituent donc une amélioration significative des performances des systèmes d'électronique de puissance en termes de tenue en tension, de rendement, de miniaturisation et de comportement thermique.

Les composants en SiC (bande interdite 3.3 eV), voire en GaN (3.4 eV) sont déjà commercialisés et ont démontré des résultats prometteurs. Parmi les semi-conducteurs à grand gap, on trouve **le diamant**, qui a des propriétés électroniques et thermiques exceptionnelles. Il possède en effet une bande interdite de 5.5 eV, un champ de claquage ($>10 \text{ MV.cm}^{-1}$) trois fois plus élevé que le SiC et 30 fois supérieur à celui du Si, la mobilité des électrons ($4500 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et des trous ($3800 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$) est extrêmement élevée et sa conductivité thermique ($22 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$) est au-dessus des autres matériaux à ce jour. De plus, grâce au développement du diamant synthétique dans les années 80 par notamment la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), les cristaux de diamant de qualité électronique sont dorénavant disponibles.

Cependant, les composants électroniques à base de diamant ne sont pas à ce jour encore commercialisés. Les freins à l'utilisation de ce matériau prometteur en électronique de puissance restent nombreux : la taille et le coût des substrats, la maîtrise du dopage de type n, les défauts structuraux. . . Des recherches actives sont menées afin d'améliorer les performances de ces composants en diamant. Certains laboratoires ont obtenu des structures unipolaires avec des tensions de claquages supérieures à 10 kV [2, 3]. Dans ces cas, il est nécessaire de mettre au point des architectures composées d'une superposition de couches épaisses fortement et faiblement dopées au bore, voire dans certains cas intrinsèques.

Il devient alors essentiel d'améliorer la qualité cristalline de ces couches actives, cela se fait par l'optimisation des conditions de croissance mais aussi par la réduction des défauts cristallins initiaux à la surface des substrats de diamant avant la

synthèse par CVD. En parallèle, il est grandement nécessaire de contrôler de manière efficace le dopage au bore du diamant de manière homogène et répétable, en allant des faibles dopages ($<10^{16}$ at.cm⁻³) aux forts dopages ($>5 \times 10^{20}$ at.cm⁻³).

Cette thèse vise à élaborer **des films de diamant dopé au bore de haute qualité cristalline tout en étudiant et optimisant le contrôle des défauts initiaux issus des substrats et la synthèse des couches épitaxiées. C'est-à-dire la maîtrise de la densité des défauts cristallins mais aussi le dopage au bore sur de larges gammes, afin de les intégrer par la suite dans la fabrication de transistors de puissance.**

La majorité de ces travaux de thèse sont en lien avec le **projet européen H2020 Greendiamond** dont le laboratoire est partenaire. L'objectif premier de ce projet est de mettre au point le tout premier composant de puissance MOSFET tout en diamant pouvant fonctionner à des tensions allant jusqu'à 10 kV. Le Laboratoire Capteurs Diamant (LCD) du CEA Saclay est impliqué dans la croissance de couches homoépitaxiées de diamant monocristallin dopé au bore par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (MPCVD). Des films de diamant plus ou moins dopés au bore (type p) ont ainsi été fournis au consortium. Des substrats de diamant HPHT (100) utilisés pour la croissance homoépitaxiale ont été prétraités par la gravure Ar/O₂ que j'ai développée pendant mon travail de thèse.

Le premier Chapitre de ce manuscrit de thèse s'articule autour de la présentation du diamant et de ses propriétés physico-chimiques supérieures aux autres semi-conducteurs à grand gap. Ces propriétés expliquent pourquoi le diamant est un matériau particulièrement adapté pour des composants électroniques fonctionnant à de hautes puissances, hautes fréquences et hautes températures. Le contexte général du projet Greendiamond et la contribution liée à mes travaux de thèse dans le projet seront aussi présentés plus en détail.

Dans un deuxième temps, l'accent est porté sur les caractéristiques des substrats de diamant (100) synthétisés par la méthode Haute Pression/Haute Température (HPHT) et utilisés pour la croissance de couches dopées par CVD. Ces différentes méthodes de synthèse et de préparation des substrats sont présentées avec les enjeux associés, notamment en termes de réduction des défauts cristallins et de contrôle des dopages de type p et n.

Le Chapitre 2 est consacré à la description des différents équipements qui ont été nécessaires à la réalisation de couches de diamant dopées au bore de haute qualité cristalline. Les diverses méthodes de caractérisations, essentielles au contrôle des différentes propriétés structurales, chimiques et électroniques des couches sont détaillées.

Je présenterai des techniques de pointe comme les caractérisations par rayonnement Synchrotron, mais aussi des méthodes moins conventionnelles, telle qu'une méthode d'imagerie par Microscope Electronique à Balayage (MEB) des défauts dans les couches faiblement dopées au bore, développée au sein du LCD durant cette thèse.

La réalisation de couches de diamant de qualité électronique passe par la diminution des défauts cristallins durant les étapes de synthèse du diamant. Ceci a été le fil conducteur et le leitmotiv de ma thèse. **Le Chapitre 3** présente le prétraitement

de surface des substrats HPHT de diamant dans le but d'éliminer la zone endommagée par le polissage mécanique qui a été un premier point d'intérêt dans le projet Greendiamond. Dans cet objectif, les conditions de **gravure ionique par Ar/O₂** ont été optimisées pour une élimination rapide de la surface écrouie (une dizaine de microns) et une amélioration de l'état de surface des substrats. L'objectif est de prévenir la propagation de ces défauts dans les couches homoépitaxiées. L'influence de ce prétraitement au niveau des dislocations et de la mobilité des porteurs dans des couches de diamant dopées faiblement au bore a pu être étudiée en combinant plusieurs méthodes de caractérisation (Diffraction X à haute résolution, Cathodoluminescence, Imagerie MEB, Spectroscopie Raman, mesure de Hall par la méthode Van der Pauw...). Ainsi, une étude comparative menée sur **deux types de substrats de qualité Ib et IIa**, de fournisseurs différents, a pu être effectuée.

La réalisation de couches (100) dopées au bore synthétisées par MPCVD est abordée dans le **Chapitre 4**. L'étalonnage en bore par ajout d'oxygène d'un nouveau réacteur de croissance que j'ai assemblé au début de ma thèse est tout d'abord présenté. **La croissance de couches faiblement dopées au bore** ($<10^{16}$ at.cm⁻³) possédant une grande qualité cristalline a été un premier objectif dans l'optique de les intégrer comme couche active dans les premiers prototypes MOSFET du projet Greendiamond.

L'optimisation des conditions de croissance pour l'épaississement des couches de diamant jusqu'à 5 µm sans détérioration de la qualité cristalline a été effectuée pour atteindre des tensions de claquage des composants plus importantes. L'étape suivante, c'est-à-dire, leur intégration dans des composants comme des **diodes Schottky** ou **MESFET** dans le but de mesurer leur comportement électrique est détaillée.

Dans un deuxième temps, je présenterai une étude visant à atteindre la transition métallique du diamant dopé au bore (5×10^{20} at.cm⁻³) avec le triméthyle de bore (TMB) comme précurseur dans un réacteur à paroi métallique. La compréhension de l'influence des différents paramètres de croissance est essentielle pour pouvoir obtenir de forts dopages, notamment dans des composants (multicouches) mais aussi pour des applications utilisant la supraconductivité du diamant fortement dopé au bore.

Enfin, une conclusion générale sera proposée à l'issue de ce manuscrit, décrivant et discutant les différentes réalisations de cette thèse. Plusieurs propositions d'études complémentaires seront avancées en guise de perspectives.

References

1. P. G. Neudeck, R. S. Okojie, L.-Y. Chen, Temperature Electronics—A Role for Wide Bandgap Semiconductors?, Proceedings of the IEEE 90, (2002)
2. P.N. Volpe, P. Muret, J. Pernot, F. Omnès, T. Teraji, Y. Koide, F. Jomard, D. Planson, P. Brosselard, N. Dheilily, B. Vergne, S. Scharnholz, Extreme dielectric strength in boron doped homoepitaxial diamond, Applied Physics Letters 97, 223501 (2010)
3. J. Yang, W. Huang, T.P. Chow, J. E. Butler, High Quality MPCVD Epitaxial Diamond Film for Power Device Application, Material Research Society Symposium Proceeding 829, B7.2 (2005)

Chapitre 1

Synthèse et propriétés intrinsèques du diamant monocristallin pour l'électronique de puissance

Le potentiel du diamant comme matériau semi-conducteur pour l'électronique de puissance sera présenté dans un premier temps à travers ses propriétés exceptionnelles. Bien que prometteur, ce matériau n'est pas encore à un niveau de maturité industrielle à la hauteur d'autres matériaux semi-conducteurs tels que le silicium (Si) ou le carbure de silicium (SiC). En effet, dû à plusieurs verrous technologiques comme la taille limitée des substrats monocristallins, leur qualité cristalline ainsi que la maîtrise des dopages n sur l'orientation (100) limitent l'utilisation du diamant à l'échelle industrielle. Le contexte actuel et l'état de l'art du diamant dans le domaine de l'électronique seront ainsi détaillés par la suite.

La fabrication de composants électroniques implique le contrôle de la densité de défauts structuraux présents dans les couches électriquement actives. Cela est inhérent aux différentes méthodes de synthèse du diamant et aux procédés de fabrication des substrats (découpe, polissage) qui sont également présentés ici. C'est pourquoi ce travail de thèse vise à mieux maîtriser les différents points suivants :

- (i) Les méthodes de prétraitements de la surface des substrats afin d'éliminer les défauts structuraux issus du polissage avant la croissance en homoépitaxie du diamant par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)
- (ii) La croissance par CVD pour obtenir des couches épitaxiées de haute qualité cristalline avec des épaisseurs allant jusqu'à 5 μm et le contrôle du dopage au bore ($[B] < 10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$) pour les composants de puissance.

1.1 Le diamant monocristallin dans l'électronique de puissance

1.1.1 Propriétés du diamant

Cristallographie du diamant

L'élément carbone possède différentes formes allotropiques, les principales sont présentées à la Figure 1.1. Parmi celles-ci, les formes retrouvées naturellement sont le diamant et le graphite qui est la forme stable.

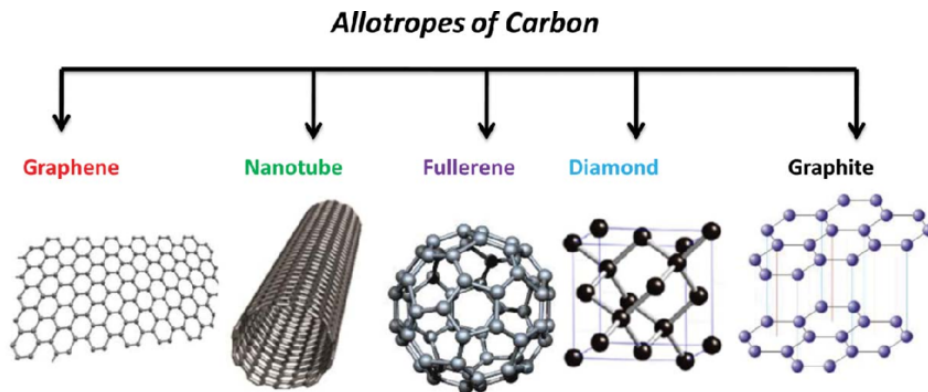


FIGURE 1.1 – Les principales formes allotropiques du carbone [1]

Malgré une même composition chimique, la différence de propriétés physiques entre les deux matériaux repose majoritairement sur l'arrangement des atomes de carbone au sein de la structure cristalline (Figure 1.2). Le graphite est constitué d'un empilement de plans ayant une structure hexagonale constitués d'atomes de carbone en hybridation sp^2 . Un plan isolé correspond au graphène. Chaque atome de carbone a une liaison covalente dans le plan hexagonal avec les 3 atomes voisins situés à une distance de 0.142 nm, à la différence des liaisons entre les atomes de plans consécutifs qui sont à une distance plus grande (0.34 nm). Ces liaisons interplanaires sont de type Van der Waals (donc de faible énergie). Cela explique la facilité de clivage des plans du graphite, sa faible dureté ainsi que l'anisotropie de ses propriétés physiques.

Le diamant au contraire possède une structure cubique à faces centrées (cfc) dans laquelle chaque atome de carbone en hybridation sp^3 possède des liaisons organisées de manière tétraédrique avec 4 autres atomes. Ses liaisons covalentes de forte énergie, sa structure compacte de densité 3.52 g.cm^{-3} et la distance interatomique de 0.154 nm lui confèrent une extrême dureté de 10 sur l'échelle de Moh (1 à 10).

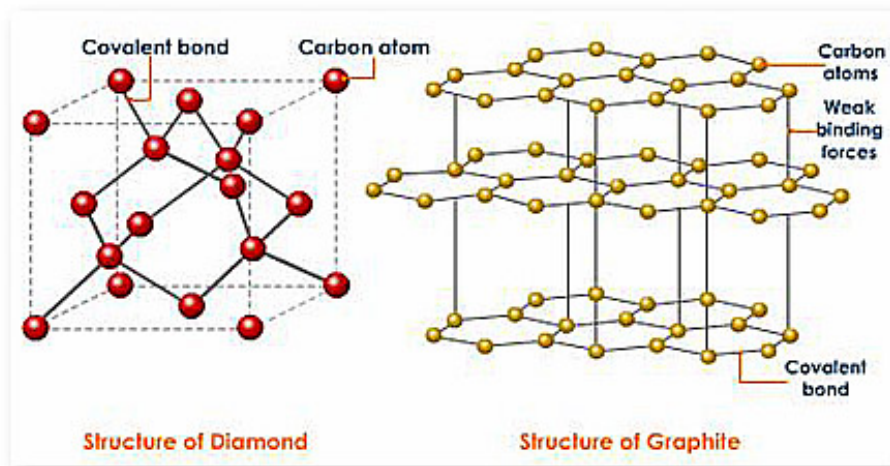


FIGURE 1.2 – Comparaison des structures cristallines du diamant et du graphite [2]

Propriétés générales et domaines d'applications du diamant

Le diamant existe sous plusieurs formes selon sa microstructure (monocristallin, polycristallin, nanocristallin). Cette diversité de structures cristallines lui procure des propriétés uniques et une certaine versatilité le rendant très attractif dans de multiples applications qui seront présentées dans cette partie.

Dans cette thèse, nous nous focaliserons uniquement sur le diamant monocristallin. En effet contrairement aux autres microstructures, ce matériau ne possède pas de joints de grains, c'est-à-dire d'interface entre deux cristaux de même nature, qui dégradent les propriétés de transport du matériau [3]. Ce dernier présente en effet des propriétés de transport électroniques supérieures, c'est le candidat idéal pour des applications dans ce domaine.

Deux approches permettent d'obtenir du diamant monocristallin par Dépôt Chimique en phase Vapeur (CVD) : l'homoépitaxie (utilisant un substrat de diamant) et l'hétéroépitaxie (utilisant un substrat d'iridium par exemple). L'hétéroépitaxie possède l'avantage de pouvoir effectuer une croissance sur des substrats plus larges et donc d'obtenir des surfaces plus grandes (proche de un pouce actuellement [4]). Cependant la qualité des couches CVD hétéroépitaxiées n'égale pas encore celle de l'homoépitaxie [5]. Ainsi, il a été choisi d'étudier le diamant monocristallin homoépitaxié dans ces travaux de thèse, ses propriétés sont listées dans le Tableau 1.1.

Comme mentionné dans le paragraphe 1.1.1, le diamant a une **dureté exceptionnelle** le plaçant au sommet de l'échelle de Moh. Combiné à ces propriétés tribologiques intéressantes (coefficient de friction inférieur à la plupart des métaux), le diamant polycristallin est couramment utilisé dans des **applications mécaniques** comme revêtement sur les outils de découpe ou d'usinage.

L'utilisation de ce matériau dans ces applications est renforcée par sa **forte conductivité thermique** ($22 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$) qui est 5 fois supérieure à celle du cuivre ou de l'argent par exemple.

TABLE 1.1 – Propriétés générales du diamant monocristallin

Propriétés du diamant			Valeurs
Générale	Masse volumique	g.cm^{-3}	3.52
	Densité d'atomes	at.cm^{-3}	$1.76 \cdot 10^{23}$
Mécanique	Dureté	Moh	10
	Module d'Young	GPa	1050 [6]
	Coefficient de Poisson	/	0.2 [6]
Thermique	Conductivité thermique	$\text{W.cm}^{-1}\text{.K}^{-1}$	22 [7]
	Température de fusion	$^{\circ}\text{C}$	>3500
	Coefficient de dilatation thermique	K^{-1}	10^{-6} [8]
Optique	Domaine de transparence	μm	0.22 à IR lointain [8]
	Indice de réfraction	/	2.37-2.7 [8]
Electronique	Bande interdite	eV	5.47
	Champ de claquage	MV.cm^{-1}	~ 10 [9, 10]
	Résistivité à 300 K (intrinsèque)	$\Omega.\text{cm}$	$\sim 10^{16}$ [11]
	Vitesse de saturation (300 K)	cm.s^{-1}	$1.1 \cdot 10^7$ [12]
	Constante diélectrique	/	5.7 [13]
	Mobilité trous à 300 K (Temps de vol)	$\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$	3800 [14]
	Mobilité électrons à 300 K (Temps de vol)	$\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$	4500 [14]
	Energie d'activation (Bore)	eV	0.38 [15]
	Energie d'activation (Phosphore)	eV	0.6 [15]

Cette dernière propriété permet une meilleure évacuation de la chaleur générée lors des frictions. Les propriétés thermiques du diamant proviennent de sa structure cristalline (chaque atome entouré par 3 autres atomes de carbone) et de sa densité atomique élevée. Il en résulte un très faible coefficient de dilatation thermique mais aussi une forte résistance aux chocs thermiques.

Chimiquement, le diamant est un **matériau inerte** à la plupart des acides et des bases (comme la plupart des céramiques grâce aux liaisons covalentes). Il est capable de résister à des environnements extrêmes (vide, radiations...), c'est pourquoi le diamant est utilisé comme détecteur de rayonnement [16] ou comme électrode dans l'électrochimie [17]. Toutefois, le diamant peut réagir chimiquement sous certaines conditions. Il est possible de le graver avec des agents oxydants comme le KOH ou KNO_3 à une température supérieure à 600°C [18-29], mais aussi avec des métaux tels que le Ni, Co ou Fe à haute température ($>900^{\circ}\text{C}$) [20-21]. Il peut également réagir sous atmosphère d'oxygène à haute température. Une gravure chimique peut

survenir sous plasma O₂ [22] ou bien la conversion superficielle du diamant en graphite lors de recuit sous atmosphère d'oxygène (à 1500-1700 °C) [23] par exemple.

Sa résistance à la corrosion ainsi que son absence de cytotoxicité (toxicité d'un élément sur les cellules) rendent son utilisation possible dans le domaine biomédical. De nombreuses recherches sont menées avec des nanoparticules de diamant notamment pour la radiothérapie comme radiosensibilisant [24-25] ou comme nanovecteur pour la délivrance de médicaments [26, 27, 28]. Des films de diamant polycristallins sont à l'étude pour des revêtements de prothèses de hanche [29], des capteurs neuronaux [30] ou comme implants rétiniens [31].

Optiquement, la symétrie de la structure cristalline du diamant le rend **transparent dans une large gamme spectrale** allant de l'ultraviolet (0.22 µm) jusqu'à l'infrarouge lointain. On retrouve juste une bande d'absorption intrinsèque se situant entre 2.5 et 6 µm. C'est pourquoi le diamant peut être utilisé comme fenêtre optique [32, 33, 34] ou monochromateur [35].

Enfin, le diamant est un **semi-conducteur à large bande interdite ou à grand gap (5.5 eV)** et isolant électrique à température ambiante (300 K), ses propriétés électriques et les applications dans ce domaine seront détaillées dans la sous-partie 1.1.3.

Les propriétés du diamant présentées ci-dessus peuvent être modifiées ou altérées selon l'ajout d'impuretés chimiques ou de défauts structuraux dans le matériau. Par exemple, il a été démontré que la conductivité thermique diminue avec l'incorporation d'azote [36]. L'incorporation de bore (dopage de type p) ou de phosphore (dopage de type n) augmente la conductivité électrique du diamant permettant de fabriquer des composants électroniques [37-38]. Les défauts structuraux peuvent également jouer un rôle sur les propriétés de transport [39]. Cette problématique et plus particulièrement son influence sur les propriétés électriques sera abordée dans le Chapitre 3.

Le diamant, un matériau pour l'électronique de puissance

Actuellement, le silicium est le matériau semi-conducteur (SC) le plus utilisé pour l'électronique en général.

Le diamant monocristallin offre des propriétés très intéressantes par rapport au silicium, plus particulièrement dans des applications qui exigent de fortes puissances mais aussi des conditions de fonctionnement à hautes fréquences et à des températures élevées. Si l'on compare les propriétés du diamant à d'autres matériaux utilisés en microélectronique tels que le SiC ou le GaAs qui sont également des semiconducteurs à grande bande interdite (ou gap), on constate qu'elles sont en théorie supérieures (Tableau 1.2).

TABLE 1.2 – Comparaisons des propriétés électriques de plusieurs semi-conducteurs (mobility : mobilité des électrons) [40]

Semi-conducteur	Bande interdite (eV)	Champs de claquage (MV/cm)	Vitesse de saturation (x107 cm/s)	Mobilité e- (cm ² /V.s)	Constante diélectrique	Conductivité thermique (W/cm.K)
Diamant	5.47	>10	1.5	4500	5.7	22
SiC	3.27	3.0	1.6	1000	9.7	4.9
GaN	3.3	5.0	2.5	2000	9.5	1.3
Si	1.1	0.3	1.0	1400	8.9	1.5

— *Haute température*

Les matériaux à **grand gap** sont plus appropriés pour un fonctionnement à haute température. En effet, le gap correspond à l'énergie nécessaire pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction. L'apport d'énergie sous forme thermique peut activer les porteurs intrinsèques. Dans le cas du silicium, cette conduction se déroule aux alentours de 150 °C. Le diamant possède une bande interdite 5 fois supérieure et demande alors une énergie thermique beaucoup plus grande pour pouvoir devenir conducteur.

D'autre part, le diamant possède la **conductivité thermique la plus élevée** existante (22 W.cm⁻¹.K⁻¹). Ainsi, un composant en diamant peut évacuer plus rapidement la chaleur créée par effet Joule et éviter la surchauffe du composant qui peut entraîner des dysfonctionnements mais aussi la dégradation de l'encapsulant [41].

— *Haute puissance*

Le grand gap et la forte mobilité des porteurs du diamant lui procure un **champ de claquage élevé** (>10 MV.cm⁻¹), c'est-à-dire qu'il résiste à de forts champs électriques avant son claquage (moment où il passe d'isolant à conducteur). Cette valeur est trois fois supérieure à celle du SiC qui a le champ de claquage le plus élevé après le diamant. De ce fait, un transistor ou une diode en diamant pourra en théorie résister à très hautes tensions dans le sens bloquant. Le champ de claquage est inhérent au matériau intrinsèque lui-même. Nous verrons par la suite que la qualité cristalline du diamant aura une influence sur la valeur de ce dernier.

— *Haute fréquence*

Le diamant possède les qualités requises pour pouvoir être utilisé dans des dispositifs de commutation à hautes fréquences. En effet, il possède **une mobilité élevée des porteurs** et surtout une grande vitesse de saturation de ces derniers. Sa **permittivité relative est peu élevée** (presque deux fois inférieure à celle du Si). Plus celle-ci est faible, moins il y a de pertes à hautes fréquences, plusieurs projets de recherche existent sur l'utilisation de ce matériau comme diélectrique dans les capacités à haute puissance [42-43].

Au vu de ces différentes propriétés électriques, le diamant se place donc comme un candidat très prometteur pour des applications dans le domaine de l'électronique de puissance du futur.

1.1.2 Contexte de la thèse

Enjeux environnementaux et technologiques

Suite au réchauffement climatique, plusieurs accords internationaux, incluant la Conférence of Parties 21 (COP 21), ont proposé de réduire de façon significative la production de CO₂ : -40 % en 2030 (vs. 1990) pour l'Europe, -26-28 % en 2025 (vs. 2005) pour les USA, et -26 % en 2030 (vs. 2013) pour le Japon [44]. L'efficacité énergétique pourrait être responsable de 48 % à 66 % de la réduction d'émission de gaz à effet de serre d'ici 2030 (vs. 2005) [45]. Il est prédit que l'amélioration des rendements de l'électronique de puissance pourrait influencer grandement sur l'efficacité énergétique. En effet, cette dernière prend une place prépondérante dans l'électronique en général. Pas moins de 30 % de l'électricité totale générée entre le début de la production jusqu'aux utilisateurs est basée sur cette électronique de puissance (transports, énergies renouvelables, conversion d'énergie,...). Ce chiffre pourrait monter jusqu'à 80 % en 2030 avec les technologies industrielles les plus avancées en terme de matériaux et de structures. La conversion de l'énergie électrique se déroule avec des pertes de puissance par effet Joule, lors de la conduction et de la commutation (pertes représentant jusqu'à 8.5 % en France sur toute la chaîne de conversion en 2015 [46]).

Pour ces raisons, un grand intérêt a été porté sur le développement d'une **électronique « verte »**, c'est-à-dire **durable, non polluante, efficace et de basse consommation**.

Le diamant est sur le papier l'un des semi-conducteurs les plus prometteurs grâce à ses propriétés électriques exceptionnelles. Il est aussi constitué essentiellement de carbone, élément abondant dans la croûte terrestre et non toxique pour les organismes vivants. A terme, il permettrait d'obtenir des composants électroniques de puissance avec de meilleurs rendements, moins de pertes d'énergie, plus compacts et ayant un impact environnemental plus faible.

Performances actuelles des composants diamant

La raison principale des performances limitées des composants électroniques en diamant est liée au faible niveau d'activation des porteurs à des faibles dopages à température ambiante (dû aux énergies d'activation élevées du bore et du phosphore, respectivement 0.38 eV et 0.6 eV, cf paragraphe 3.3). Le diamant est alors très résistif dans le sens passant (*on-resistance*, R_{on}). C'est pourquoi il a été difficile de prouver la supériorité du diamant pour l'électronique de puissance par rapport aux autres semiconducteurs à grand gap (SiC, GaN,...). De plus, le prix élevé pour une taille limitée (531 dollars pour 4x4 mm² [47]) des substrats monocristallins de diamant constitue un frein supplémentaire à son développement.

Aujourd'hui, des progrès ont été faits d'une part en termes de qualité cristalline du matériau monocristallin et d'autre part en menant une réflexion sur de nouvelles architectures de composants prenant en compte les atouts et limitations de ce dernier. Des recherches ont été menées sur les composants de puissance en diamant. Certains composants affichent des propriétés supérieures à celles des composants en silicium actuels et se rapprochent de ceux en carbure de silicium [48]. L'enjeu majeur sera d'obtenir une haute tension de claquage tout en réduisant la *on-resistance*

(R_{on}) des composants.

— Diode Schottky

La diode Schottky constitue l'un des composants les moins complexes à réaliser puisqu'il est constitué d'une architecture simple (i.e. structure verticale Figure 1.3) avec un contact métal/semiconducteur redresseur appelé Schottky. Elle nécessite un seul type de dopant (détaillé en paragraphe 3. 3). Le dopage de type n au phosphore est compliqué à réaliser pour de fortes concentrations sur l'orientation (100) du diamant. Les diodes Schottky sont donc fabriquées à partir de films de diamant dopés de type p au bore qui sont mieux maîtrisés. La diode Schottky en diamant est le composant de puissance le plus prometteur. Des tensions de claquage élevées ont pu être atteintes : 2.5 kV [49], 6.7 kV [50], 10 kV [51], 8-12 kV [52]. A titre de comparaison, les plus grandes tensions de claquage de diodes Schottky réalisées en SiC ou en GaN, sont respectivement de 3.7 kV [53] et de 1.9 kV [54].

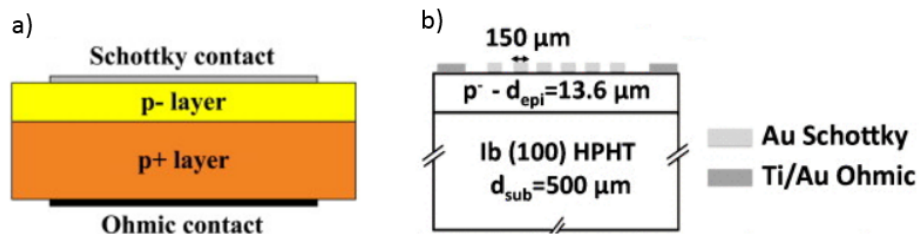


FIGURE 1.3 – Structures typiques de diode Schottky en diamant a) verticale [54] b) latérale [51]

Le type d'architecture joue un grand rôle dans les caractéristiques électriques de la diode. En effet, les structures dites pseudo verticales (comprenant une couche fortement dopée au bore) et verticale (avec un substrat fortement dopé au bore) dans lesquelles le courant circule dans une seule direction, ont une résistance moins élevée comparé à des structures latérales plus complexes à réaliser. Dans ce type d'architecture verticale, des courants allant jusqu'à 100 A.cm^{-2} ont été mesurés [55]. Cependant, les tensions de claquage obtenues dans la littérature (2.1 [56] et 2.7 MV.cm^{-1} [58]) sont bien inférieures à celles des structures latérales (7.7 MV.cm^{-1} , Figure 1.4 [51]). Toutes ces valeurs demeurent en deçà de la valeur du champ de claquage du diamant massif (supérieur à 10 MV.cm^{-1}) [59].

Simultanément, il est crucial d'optimiser l'interface avec le contact métallique Schottky pour augmenter les performances des diodes. Plusieurs métaux et traitements de surface ont été comparés par les équipes de recherche, par exemple le tungstène [60] ou le cuivre [61]. Pour l'instant, le zirconium donne le meilleur compromis entre une tension de claquage de 1000 V et une densité de courant de 1000 A.cm^{-2} [62].

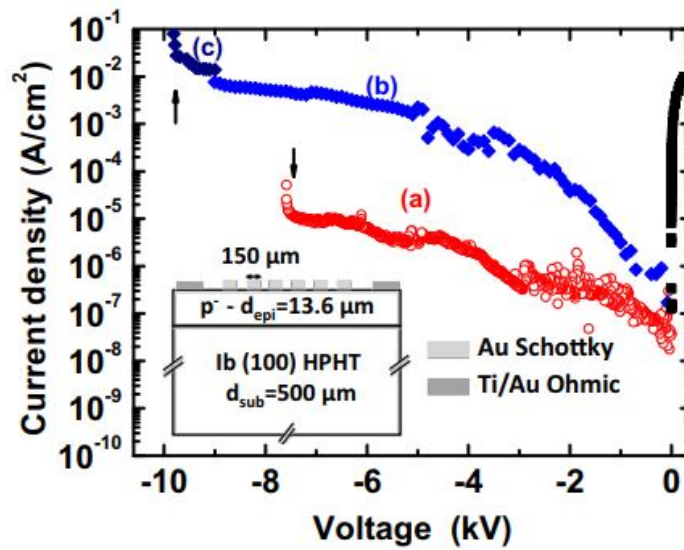


FIGURE 1.4 – Caractéristique I-V d'une diode Schottky en diamant à 300 K ayant une architecture latérale, a)b) enregistrées avec une rampe de tension de 5 V/s et c) enregistrée manuellement [51]

— Diodes à jonction pn

Comparées aux diodes Schottky, les diodes à jonction pn ou pin sont plus compliquées à réaliser car le dopage n reste moins maîtrisé. De plus, le phosphore étant un donneur profond, la résistance

R_{on} de ces diodes est élevée.

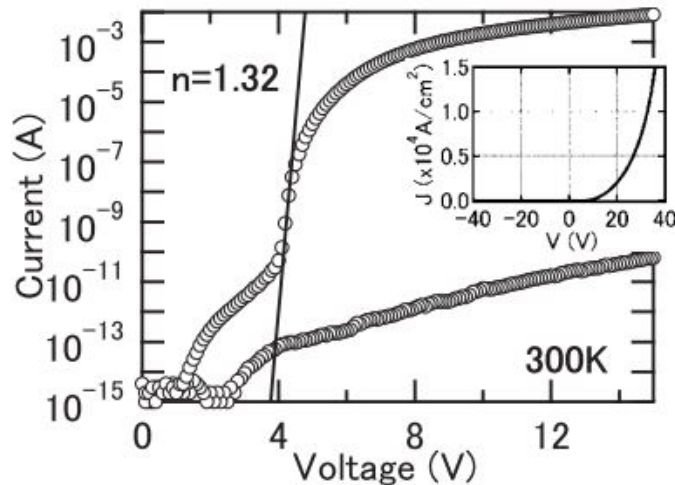


FIGURE 1.5 – Caractéristique I-V d'une diode pin en diamant à 300 K [63]

De ce fait, on retrouve moins de publications sur des diodes bipolaires. L'utilisation d'une couche résistive (intrinsèque ou faiblement dopée) entre les deux couches dopées p et n permet l'obtention de hautes tensions (structure pin). Une étude montre l'obtention d'une diode avec une structure pin (3000/200/200 nm d'épaisseur) ayant une densité de courant dans le sens passant de $15000 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ mesurée à 35 V (Figure

1.5) [63].

D'autres publications ont proposé une combinaison de diodes Schottky et de diodes pn (diode Schottky pn, Figure 1.6) [64-65]. Cette architecture permet d'obtenir une faible résistance dans le sens passant tout en ayant une rapidité de commutation. Pour ce composant, il a été démontré que la tension de blocage et la *on-resistance* (R_{on}) peuvent être contrôlées par le niveau de dopage de la couche faiblement dopée p et l'épaisseur de la couche n. La dernière version du composant a démontré de meilleures propriétés électriques, comme une densité de courant supérieure à $60\,000\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Résistivité surfacique $R_{on}S$ de $0.03\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$) à 6 V et à température ambiante (Figure 1.6). Le champ électrique maximum est de $3.4\text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 55 V.

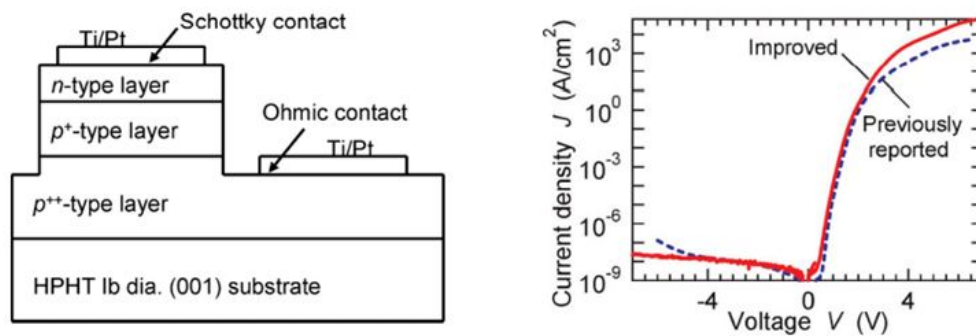


FIGURE 1.6 – Structure d'une diode Schottky pn (gauche) et ses caractéristiques I-V à 300 K (droite) [65]

— Transistors à effet de champ

Les transistors à effet de champ comportent la particularité de pouvoir contrôler la conductivité d'un canal par l'application d'un champ électrique. Compte-tenu des limitations liées au contrôle des différents dopages dans le diamant, il a été proposé de nouvelles architectures pour contourner le faible taux d'ionisation.

Par exemple, la surface de diamant a été hydrogénée afin de générer une accumulation de trous à la surface [66-67]. Cependant, ces transistors se détériorent à cause de la faible stabilité des liaisons hydrogène sous air et à de hautes températures [68]. Plus récemment une équipe a réussi à stabiliser les terminaisons H en adsorbant du NO_2 sur la surface diamant puis en la passivant avec de l' Al_2O_3 , cela a permis d'obtenir des FET fonctionnant jusqu'à 200 °C [69].

Une autre proposition consiste en des FET composés de structures delta i-p-i pour avoir un confinement quantique [70]. Pour ces architectures, il est nécessaire d'avoir une couche très fortement dopée p (proche ou au-dessus de la transition métallique $>5 \times 10^{20}$ atomes $\text{B}\cdot\text{cm}^{-3}$), extrêmement fine (quelques nanomètres). A ce jour, aucun confinement quantique a été observé.

Une autre solution serait d'utiliser une grille afin de contrôler la densité de porteurs comme dans un Transistor MOS (Metal Oxide Semiconductor) classique. Cependant, cela reste un enjeu à cause de la grande densité d'états électroniques présents à l'interface entre le diamant et l'oxyde. En effet, la tension de claquage de l'oxyde est atteinte avant d'atteindre le régime d'inversion, c'est-à-dire lorsque les porteurs minoritaires deviennent majoritaires près de l'interface semi-conducteur / oxyde [71]. Une autre limite pour ce type d'architecture est l'empilement des couches qui nécessite un contrôle des deux types de dopage (p et n). Peu de laboratoires au monde possèdent ces compétences.

Aujourd'hui, de nombreux progrès ont été faits en termes de qualité cristalline du diamant et architecture de composants. Il a été démontré qu'il était possible d'obtenir une structure MOS en diamant pouvant aller jusqu'au régime d'inversion, en utilisant notamment une surface de diamant avec des terminaisons oxygène couplées à une multicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ [72-73]. De cette façon, il est possible de contrôler la densité des électrons et des trous avec la tension de la grille indépendamment du niveau d'impureté.

Plus récemment, un MOSFET utilisant une surface de diamant hydrogénée passivée par une couche d'oxyde Al_2O_3 et d'un contact Al a été réalisé, ce composant a pu atteindre une tension de claquage de 1700 V (Figure 1.7) [74].

Avec un matériau diamant ayant de hautes mobilités de porteurs, de faibles taux d'impuretés et avec un contrôle précis de l'interface oxyde/diamant, la résistance dans le sens passant pourrait être considérablement réduite [75].

Il sera nécessaire alors de comparer les performances à celles des autres semiconducteurs comme le SiC où des tensions de claquage allant jusqu'à 15 kV, pour une R_{onS} de 208 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, ont été atteintes [76].

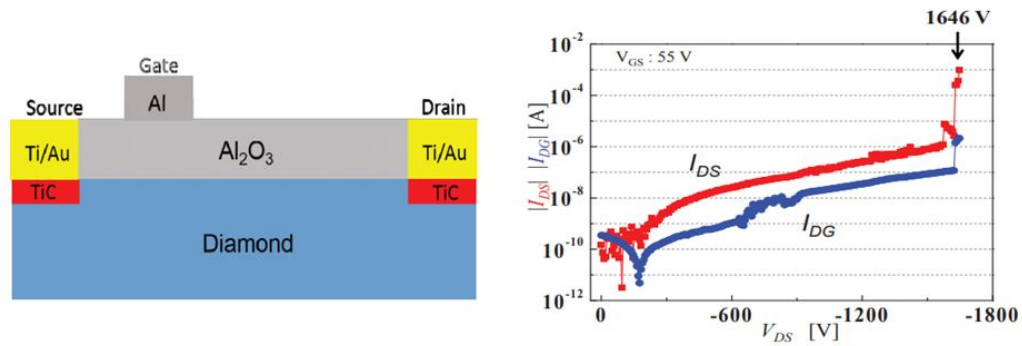


FIGURE 1.7 – Structure d'un MOSFET en diamant et ses caractéristiques I-V à température ambiante d'après [74]

Le projet Européen Greendiamond

Les travaux de ma thèse s'inscrivent dans le cadre du projet européen H2020 Greendiamond (2015-2019) qui rassemble 15 partenaires (Figure 1.8).

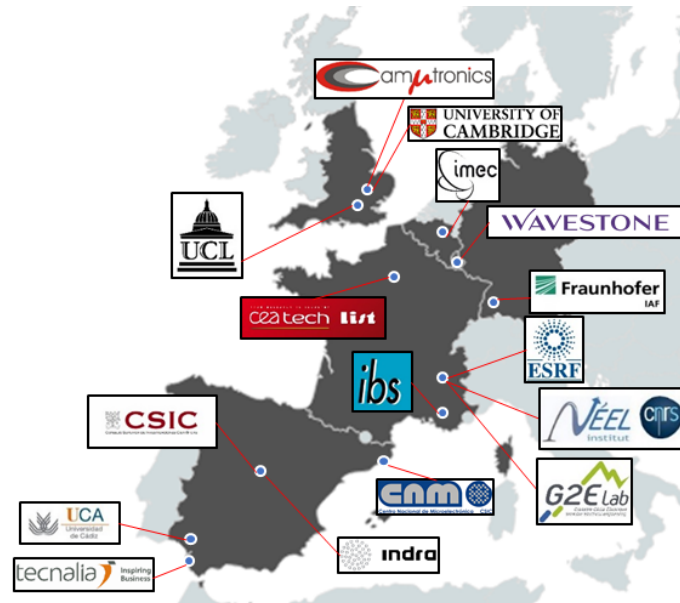


FIGURE 1.8 – Les 15 partenaires du projet européen H2020 Greendiamond

L'objectif principal du projet est de concevoir et d'élaborer à partir de différentes couches de diamant dopées p (au bore) et n (au phosphore) un **transistor MOSFET** en diamant et de mesurer ses performances jusqu'à des **tensions d'utilisation de 10 kV**. En parallèle, de nombreux efforts sont faits dans la conception d'un encapsulant adapté aux fortes tensions appliquées et résistant à des températures allant jusqu'à 250 °C.

Le but final est d'utiliser ces prototypes dans des convertisseurs de puissance miniaturisés ayant une meilleure efficacité. (Figure 1.9).

Mon travail de thèse en lien avec le projet Greendiamond concerne dans un premier temps **l'étude du prétraitement par gravure** de la surface des substrats de diamant utilisés pour l'homoépitaxie (Chapitre 3). Comme je l'explique dans la sous

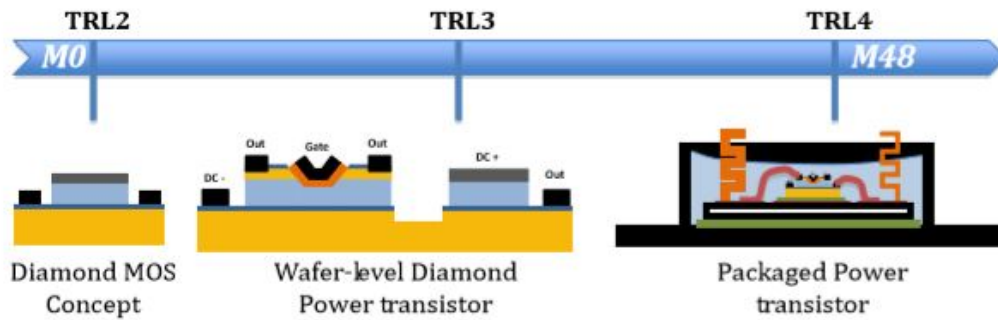


FIGURE 1.9 – Du TRL (Technology Readiness Level) 2 au TRL4 dans le projet Greendiamond, ie. de la conception du composant jusqu'à son utilisation dans des convertisseurs de puissance

partie 1.2.4 de ce chapitre, la surface du substrat est défectueuse après son traitement par polissage mécanique. Le dépôt de multicouches épitaxiées de différents dopages (p et n) dans plusieurs laboratoires favorise la création de défauts structuraux lors des reprises de croissance [77]. Cette gravure a pour but d'éliminer au maximum dès le départ les dislocations présentes sur une profondeur de quelques microns et d'éviter leur propagation dans les couches dopées qui affecte leur qualité cristalline et donc de leurs propriétés électriques.

Le deuxième aspect est la **maîtrise de la qualité cristalline de couches homoépitaxiées de type p très faiblement dopées au bore** ($[B] < 10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$) jusqu'à une **épaisseur supérieure à 5 μm** (Chapitre 4). La présence de cette couche est nécessaire pour les composants de puissance. Etant active électriquement, elle doit posséder une forte mobilité des porteurs. Son épaisseur et son dopage doivent être au préalable choisis et optimisés afin d'obtenir une résistance suffisante pour supporter de forts champs électriques tout en limitant la résistance dans le sens passant du transistor [78]. La qualité cristalline est un critère essentiel puisqu'elle détermine la mobilité des porteurs et ainsi la résistance dans le sens passant du composant [79]. L'enjeu est de contrôler tout au long de la croissance ce très faible taux de dopage qui est très proche de la limite de détection du bore dans le diamant par les méthodes conventionnelles d'analyse telles que le SIMS ou la Cathodoluminescence.

Objectifs de la thèse

L'un des fils conducteurs de la thèse a été le contrôle de la qualité cristalline des couches de diamant dopées au bore pour des applications en électronique de puissance. Il est nécessaire de pouvoir réduire au maximum les défauts cristallins durant la croissance CVD. Pour cela, une première étude a été consacrée au **développement d'un prétraitement de surface** permettant d'éliminer rapidement les défauts cristallins à la surface des substrats tout en réduisant la rugosité de surface induite par les méthodes de polissage mécanique. **La compréhension des mécanismes de gravure** mis en jeu, ainsi que l'influence de cette étape de prétraitement sur les propriétés électroniques des couches de diamant épitaxiées ont été étudiées et mesurées (cf Chapitre 3).

La qualité cristalline de la couche de diamant active faiblement dopée au bore a une importance primordiale dans la performance des composants de puissance. L'enjeu est de déterminer les conditions de croissance nécessaires pour obtenir des

mobilités de porteurs élevées et une morphologie de surface exempte de défauts. Ce dernier point est essentiel afin de pouvoir faire croître d'autres multicouches différemment dopées de bonne qualité sur cette dernière pour la fabrication de transistors (cf Chapitre 4).

Le dernier point clé est **l'étude du dopage au bore**, c'est-à-dire **la maîtrise et la caractérisation de dopages très faibles (env. 10^{16} at.cm⁻³)** par l'ajout d'oxygène dans le réacteur CVD, Cette étape passe par le montage d'un nouveau réacteur de croissance dédié à ces gammes de dopage et sa calibration par ajout de gaz précurseurs et d'oxygène (cf Chapitre 4).

Enfin, l'étude sur le dopage de type p passe également par la **compréhension les différents mécanismes permettant d'atteindre de très forts dopages ($>10^{20}$ at.cm⁻³)** proches de la transition métallique du diamant. Un dopage dans cette gamme est utilisé pour des couches servant généralement de contacts électriques dans des diodes ou des transistors et également pour des propriétés de supraconductivité du diamant [80-81].

1.2 Substrats HPHT pour l'homoépitaxie

1.2.1 Classification du diamant

Lors de la synthèse, l'utilisation de solvants métalliques (à base de Mn, Fe, Co ou Ni) peut contaminer le diamant en laissant des inclusions et peut également créer des impuretés au niveau atomique dans la maille cristalline du carbone. Il est alors nécessaire d'utiliser la spectrométrie infrarouge pour étudier ces derniers, le spectre d'absorption obtenu permet de classer le diamant. De cette manière, le diamant est rangé en différents types dépendant de la nature chimique et de la quantité des impuretés présentes au sein du matériau (Figure 1.10). Typiquement, on retrouve en grande partie l'azote, un donneur profond. C'est en prenant en compte ce critère que l'on classe le diamant dans la catégorie I ou II.

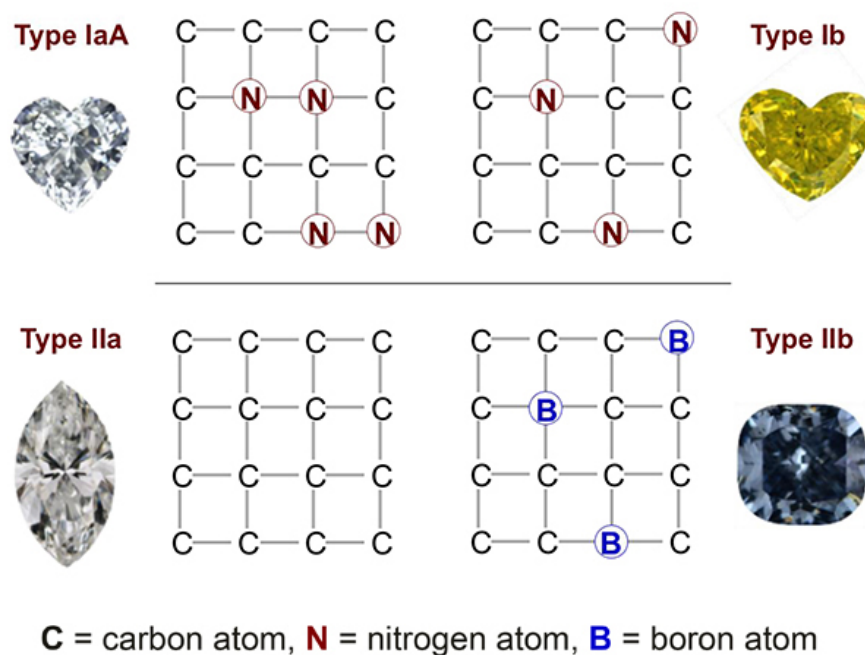


FIGURE 1.10 – Classification du diamant en fonction des impuretés [82]

Le diamant de **type I** est le plus commun, il représente 90 % des diamants commerciaux. Cette catégorie regroupe les diamants ayant l'azote comme impureté principale (concentration inférieure à 1 %). Pour des concentrations élevées, une bande d'absorption optique à des longueurs d'onde inférieures à 500 nm conduit à la teinte jaunâtre typiquement observée. En fonction de l'agencement des atomes d'azote (isolés ou agrégés), la catégorie I est sous divisée en deux :

- Le **type Ia** contenant des atomes d'azote agrégés selon différentes formes (IaA : en paire, IaB : en groupe de 4 et IaAB : mélange des deux autres formes) [83-84]
- Le **type Ib** contenant des atomes d'azote isolés en substitution sur des sites du réseau du carbone. Ce dernier type est beaucoup plus rare sous forme naturelle (inférieur à 0.1 % [85]) mais représente la majorité des diamants synthétiques.

Un diamant avec un niveau de pureté d'azote plus faible (<2 ppm) est de **type II**. L'azote y est indétectable par spectrométrie infrarouge. Le diamant de **type IIa** dit totalement « pur » est donc un parfait isolant électrique et incolore. Les absorptions distinctives des diamants de type IIa sont caractérisées par l'absence d'absorption IR dans la zone des défauts. Enfin, les diamants de **type IIb** sont semi-conducteurs à cause de la présence d'atomes de bore (entre 1 et 10 ppm [86]) en substitution, ce qui leur donne cette couleur bleutée.

1.2.2 Synthèse des substrats par Haute Pression/Haute Température (HPHT)

Les substrats de diamant utilisés dans cette thèse ont été synthétisés par la Technique de Haute Pression/Haute Température (HPHT). Cette méthode repose sur la conversion du carbone graphite en diamant en reproduisant les conditions de pression et de température atteintes lors de la formation des diamants naturels dans la croûte terrestre.

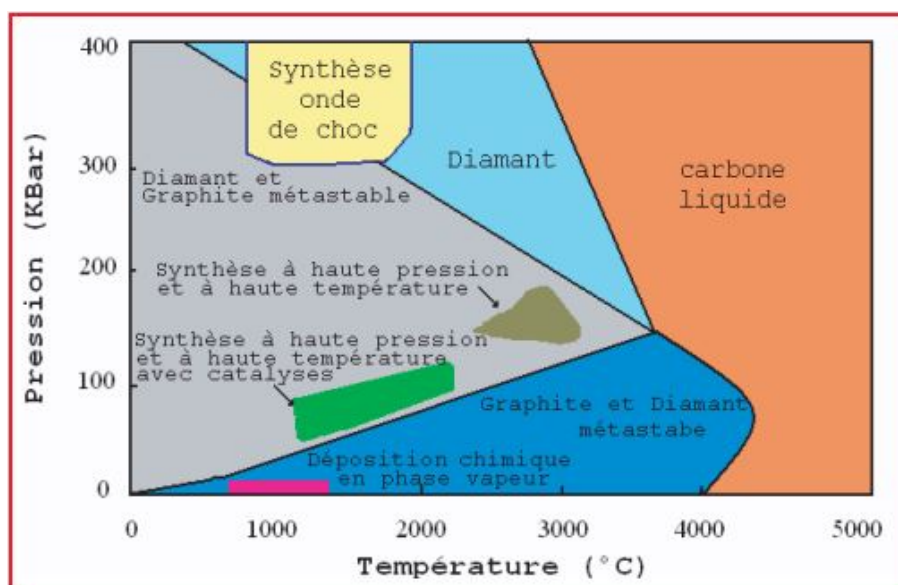


FIGURE 1.11 – Diagramme de phase P-T du carbone [87]

En effet, le diagramme Pression-Température (P-T) du carbone (Figure 1.11) présente plusieurs zones. Le graphite est la forme allotropique stable à température et pression ambiante (300 K et 10^{-3} kbar). Lorsque la température devient élevée (supérieure à 4000 °C), le carbone est sous forme liquide. Toutefois, si la température et la pression sont comprises dans une gamme précise de valeurs (voir diagramme Figure 1.11), le graphite devient du diamant. Les plages de valeurs pour les différentes méthodes de synthèse, sont dessinées sur le diagramme. On retrouve la méthode à onde de choc employant des explosifs, qui permet de synthétiser le diamant à très haute pression (>300 kbar) mais aussi le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) se déroulant hors du domaine d'équilibre thermodynamique du carbone et qui sera détaillé dans le Chapitre 3.

La synthèse HPHT classique se déroule aux alentours de 2500-3000 °C et 150-200 kbar par chauffage ou excitation laser dans une presse, où du graphite sous forme

solide est converti en diamant. Une variante de cette méthode, qui est plus utilisée aujourd'hui, permet la synthèse à des conditions de température et pression plus basses (1200-2200 °C et 100 kBar). Le principe repose sur l'utilisation de solvants métalliques (Ni, Co ou Fe) qui permettent de dissoudre le graphite en grande quantité. Puis, sous les conditions présentées précédemment, celui-ci se condense sous forme de diamant sur un germe de diamant déjà présent dans la cavité de la presse (Figure 1.12). Il est important également de noter que le gradient de température (20-50 °C) dans l'enceinte entre le graphite et le germe (moins chaud) permet la variation de la sursaturation en carbone dans la solution métallique liquide ce qui va permettre le transport du carbone vers le germe de diamant [88]. De ce fait, la fourchette de température est relativement étroite pour permettre la synthèse de diamant sans défauts et avec peu d'impuretés.

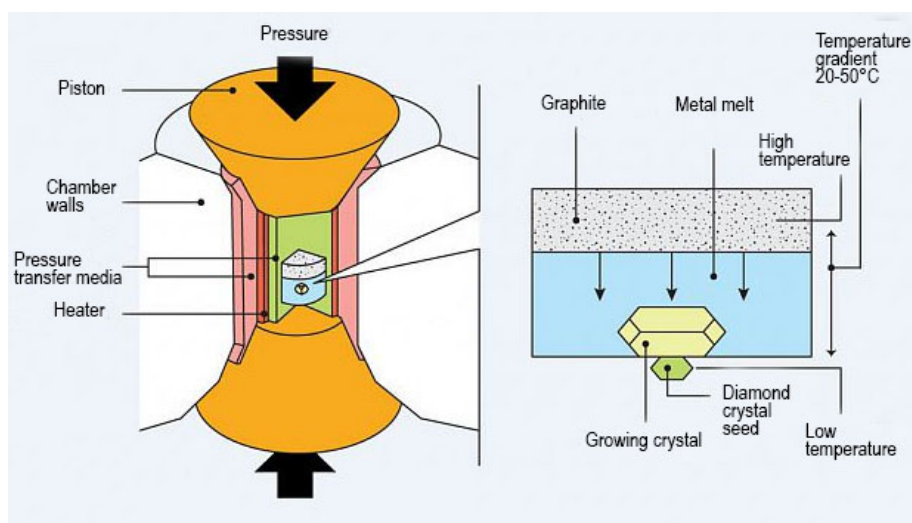


FIGURE 1.12 – Principe de la méthode de synthèse diamant HPHT avec catalyse (presse de type « belt ») [89]

Au niveau des impuretés, on retrouve typiquement de l'azote. Présent dans les porosités des parois de la presse, il peut être libéré et être incorporé dans le cristal de diamant synthétisé, lui donnant sa couleur caractéristique jaune. C'est pourquoi des éléments ayant une forte affinité avec l'azote (« nitrogen getter » Ti, Zr, Al...) sont ajoutés dans le bain métallique. Ils vont former des nitrures [90] et prévenir l'incorporation d'impuretés pour obtenir des diamants plus purs (dit IIa). L'inconvénient est la possibilité de retrouver des inclusions métalliques piégées dans le matériau. Elles sont imputées à la formation de carbures (ex. TiC) qui va provoquer ensuite une baisse des propriétés de transport et de diffusion du carbone dans le bain métallique. Le rajout de métaux de la colonne IB du tableau périodique des éléments tels que le Cu, Ag ou Au permet d'inhiber la formation de carbures [91].

De même, le contrôle des conditions de croissance permet de modifier les propriétés structurales des cristaux, c'est-à-dire qu'il est possible de faire croître des cristaux ayant très peu de dislocations [92], de les doper au bore (diamant IIIb) [93] ou bien de définir la morphologie cubique à octaédrique [94] ce qui va influencer les secteurs de croissance dans le cristal. Ils seront présentés dans la sous partie 1.2.4. du Chapitre 1.

La méthode de synthèse HPHT est mature, elle est de nos jours largement utilisée dans l'industrie du diamant. C'est d'ailleurs par cette technique que sont généralement fabriqués les substrats de diamant utilisés pour l'homoépitaxie. Dorénavant, l'objectif est de pouvoir obtenir des substrats purs, suffisamment grands et à moindre coût dans le but de rendre compétitif le diamant à l'échelle industrielle pour diverses applications. En 2015, la société russe New Diamond Technology (NDT) a réussi la synthèse de substrats de diamant monocristallins incolores de $15 \times 15 \text{ mm}^2$ [95]. Pour le moment, des substrats (100) de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ pour un prix supérieur à 11000€ sont disponibles. Si l'on compare aux wafers de silicium de 2 pouces du commerce dont le coût est inférieur à 20€, la taille et le coût des substrats de diamant monocristallin restent un enjeu pour la démocratisation du diamant comme matériau pour l'électronique de puissance.

Dans notre étude, nous utiliserons des substrats HPHT (100) de qualité Ib de taille $3 \times 3 \text{ mm}^2$ de la société Sumitomo (200 dollars) et des substrats IIa de taille $4 \times 4 \text{ mm}^2$ (531 dollars) de la société New Diamond Technology (NDT). Les différentes propriétés et caractérisations de ces substrats seront détaillées dans le Chapitre 3.

1.2.3 Défauts et impuretés dans les substrats de diamant monocristallin orientés (001)

Les substrats de diamant HPHT les plus communément utilisés ont une orientation (100), il a été déterminé par Topographie X qu'ils ont moins de fautes d'empilement et de dislocations, donc une meilleure qualité cristalline [97].

Pourtant, il subsiste des défauts spécifiques aux substrats après la synthèse HPHT. Ils ont une répercussion sur la qualité cristalline des couches lors de la croissance par CVD. Il est donc impératif de pouvoir contrôler la densité de ces défauts cristallins afin d'utiliser le diamant pour l'électronique. Certains de ces défauts sont similaires à ceux retrouvés dans les couches CVD.

Les impuretés présentes dans le diamant sont de forme très diverse, la maille du diamant étant relativement dense, seuls les atomes de faible rayon covalent peuvent s'insérer. On y retrouve typiquement les éléments suivants en substitution : N, H, B, P, O et des lacunes. Le type d'impuretés ainsi que sa concentration impacte directement les propriétés thermiques, électroniques, optiques du matériau. On peut modifier la couleur du diamant en gemmologie en ajoutant du bore donnant une couleur bleue, par exemple. La conductivité du diamant est contrôlable en incorporant des donneurs ou accepteurs (voir paragraphe 3.3) tout en évitant d'autres impuretés qui pourraient compenser électriquement (l'azote pour le bore) et rendre le diamant résistif. La présence de lacunes dans le réseau diamant combinée avec des atomes, typiquement l'azote ou le silicium, peuvent mener à la création de centres luminescents. Dans le cas de l'azote, on obtient des centres N3 [98] (lacune dans la maille avec 3 atomes de N en substitution sur des sites voisins) ou des centres colorés N-V [99] (Nitrogen-Vacancy : atome d'azote N en substitution lié à une lacune sur un site adjacent, Figure 1.13). Ce sont des défauts ponctuels ayant des propriétés de photoluminescence [100] pouvant être exploitées dans des applications comme la photonique [101] ou l'informatique quantique [102].

Au contraire, les défauts structuraux comme les lacunes peuvent agir comme des pièges à porteurs [103], ce qui est à éviter pour des applications en électronique ou en détection. Par conséquent, il est nécessaire de contrôler la nature de ces impuretés

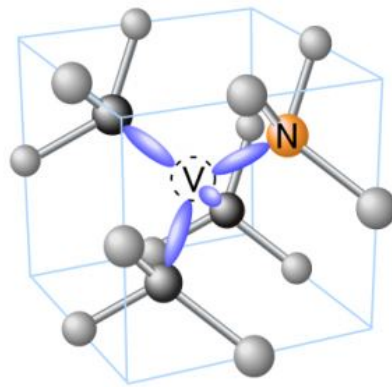


FIGURE 1.13 – Schéma d'un centre NV dans la maille diamant [96]

mais aussi leur concentration lors de la synthèse des substrats de diamant.

— *Dislocations*

Les défauts structuraux comme les dislocations (discontinuité dans la maille cristalline) sont très présents dans les cristaux de diamant (Figure 1.14a). Le diamant naturel dont les conditions de synthèse longues sous haute pression induisent des déformations plastiques, contient une densité de dislocations élevée (10^9 cm^{-2}) [104]. Le diamant synthétique possède une densité de dislocations plus faible de l'ordre de 10^4 - 10^5 cm^{-2} pour les substrats standards Ib [105]. Cette densité peut être inférieure dans des substrats de meilleure qualité (IIa). Lorsque les procédés de croissance sont bien maîtrisés, il est possible d'obtenir des substrats contenant très peu de dislocation au point qu'elles peuvent alors être difficilement détectables par les techniques d'imagerie utilisant les rayons X (Figure 1.14b) [107].

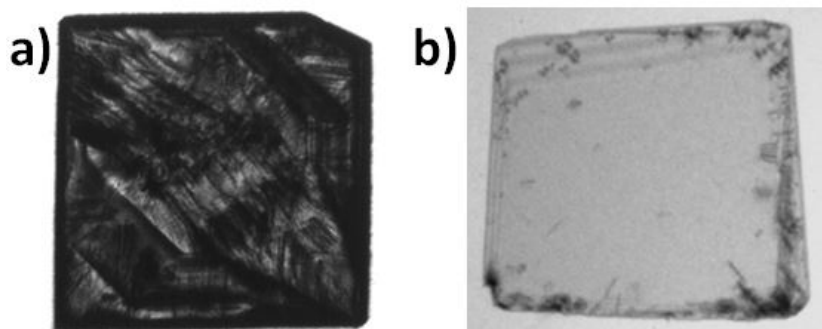


FIGURE 1.14 – Topographie aux rayons X de substrats de diamant HPHT (100) Ib (a) [106] et IIa (b) [107], les dislocations sont visibles en noir

Ce sont des défauts cristallins ayant un fort impact sur les propriétés mécaniques, optiques ou électroniques du diamant. Plusieurs approches originales ont été employées afin de diminuer la densité de dislocations dans les couches homoépitaxiées en modifiant le substrat d'origine. Par exemple, en utilisant des substrats avec une surface pyramidale, il a été démontré qu'à partir d'un angle d'inclinaison de 45° par rapport à la face supérieure (Figure 1.15), une déviation de la propagation des dislocations survient, laissant une zone exempte de défauts [108-109].

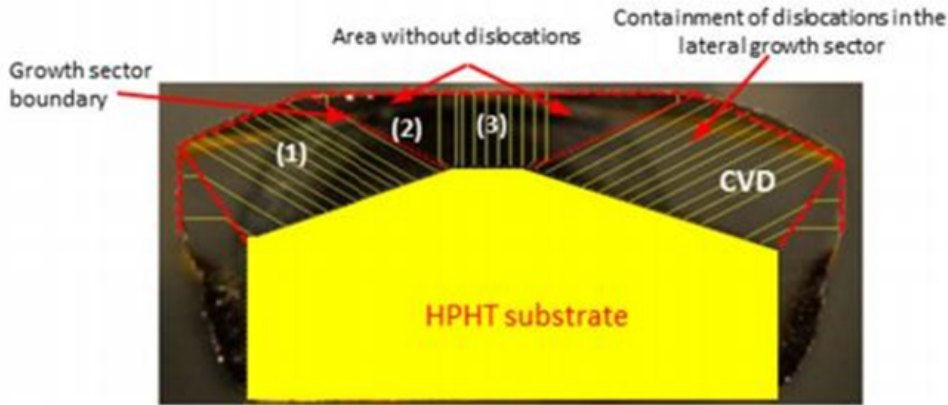


FIGURE 1.15 – Croissance CVD sur un substrat de forme pyramidale [109]

Une autre approche consiste à favoriser la croissance latérale par la création d'un trou macroscopique central découpé au laser dans le substrat. Le résultat conduit à une diminution de la densité de dislocations à $2 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ contre $10^4\text{-}10^6 \text{ cm}^{-2}$ pour des substrats classiques [110]. On peut trouver également d'autres méthodes qui emploient le dépôt de masques métalliques pour bloquer la propagation de certains types de dislocations dans la direction [100]. Cependant ces méthodes se sont révélées globalement moins efficaces que les précédentes stratégies citées sur l'arrêt des dislocations [111].

1.2.4 Mise en forme des substrats de diamant

Découpe de cristaux de diamant et désorientations

Suite à la synthèse du diamant par HPHT, le cristal obtenu a subi une croissance simultanée dans de multiples directions cristallines : [100], [110], [111], [113] à partir du germe. Il existe une différence de vitesse de croissance entre ces directions. Il est possible en modifiant les paramètres de croissance de favoriser une face cristalline par rapport à une autre. Les substrats HPHT (100) utilisés ensuite pour la croissance CVD sont issus d'une tranche de ce cristal découpée par laser parallèlement au plan (100). Des **secteurs de croissance** sont présents sur le substrat obtenu (Figure 1.16).

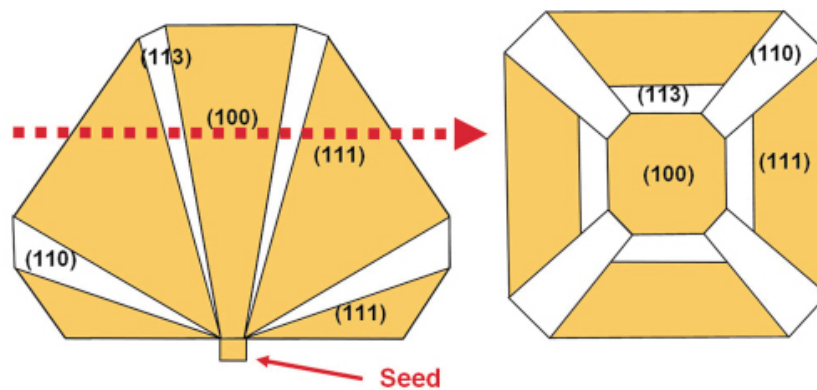


FIGURE 1.16 – Secteurs de croissance dans un cristal de diamant synthétisé par HPHT, à droite la vue en coupe correspondant à la ligne rouge sur l'image de gauche [112]

Ces secteurs peuvent alors être observés par Microscopie Optique ou par Topographie X (Figure 1.17). Sur les images de microscopie optique, on note une différence de couleur sur les substrats HPHT. Elle s'explique par une différence d'incorporation en azote dans les secteurs de croissance d'où la teinte jaune plus claire par rapport au centre de l'échantillon (Figure 1.17). Ces secteurs de croissance présentent une qualité cristalline moins bonne que le reste du substrat [113], ce qui est néfaste pour la qualité des couches CVD lors d'une croissance sur un tel substrat. Le choix du substrat avant croissance est donc primordial pour obtenir des couches avec la meilleure qualité cristalline. Les caractérisations des substrats en biréfringence et en topographie X permettent ainsi de sélectionner les meilleurs substrats.

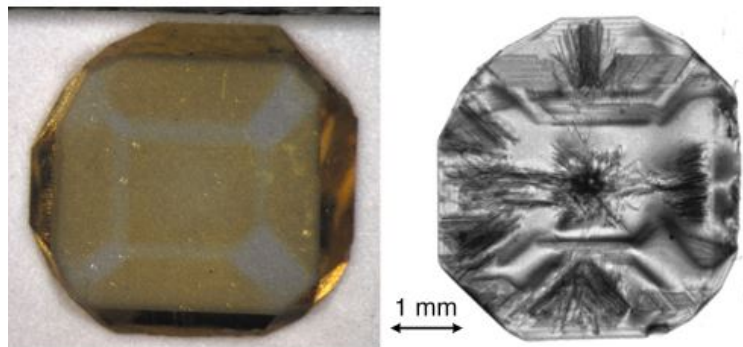


FIGURE 1.17 – Microscopie Optique (gauche) et Topographie X (droite) d'un substrat de diamant de type Ib présentant des secteurs de croissance, adapté de [107]

Une fois le substrat découpé puis poli, la face obtenue n'est pas parfaitement alignée au plan (100). Il existe en général une faible différence angulaire ($< 2^\circ$) qui est appelée **désorientation**. Celle-ci peut être mesurée par des méthodes comme la Diffraction des Rayons X. Plusieurs études montrent qu'à partir d'une valeur ($\theta_{off} > 1^\circ$) de désorientation, cela peut avoir une incidence sur la qualité de la croissance CVD. Elle permet de modifier le mode de croissance en passant d'une croissance classique en croissance latérale par formation de marches et ainsi d'améliorer la morphologie de surface tout en évitant l'apparition de défauts de surface pyramidaux [114]. Cela a aussi été constaté avec un rapport CH_4/H_2 de 0.3 %, des défauts apparaissent à la surface pour des ($\theta_{off} < 1^\circ$). Quand la désorientation est plus élevée, les défauts dépendent beaucoup plus de la qualité initiale et de l'homogénéité des substrats [113].

Cette évolution montre le contraire avec des très faibles rapports CH_4/H_2 (0.05 %) plus la désorientation est grande ($\theta_{off} > 1.5^\circ$), et plus la gravure H_2 appliquée au substrat avant la croissance donne une rugosité de surface élevée, la croissance à faible CH_4/H_2 après gravure H_2 suit la même évolution [115]. Il semble donc nécessaire de choisir des substrats ayant une excellente qualité initiale et une désorientation supérieure à 1° . Dans cette thèse il a été utilisé des substrats possédant une désorientation de l'ordre de $\pm 3^\circ$.

Polissage et défauts cristallins induits

Après la découpe, les substrats de diamant monocristallin synthétisés par la méthode HPHT sont mis majoritairement en forme par des procédés de polissage mécano-chimique de type « Scaife ».

Le principe de la méthode repose sur la rotation à haute vitesse d'un disque en fonte comprenant des particules de diamant et d'un bras articulé tenant le substrat l'appuyant contre le disque. L'élévation de la température due à la friction entre le disque et le substrat ainsi que le contact entre le fer et le diamant va créer une graphitisation superficielle de la surface facilitant l'élimination de matière [116].

Les forces mécaniques mises en jeu provoquent une déformation plastique sur la face polie. Dans le même temps, l'état de surface s'en trouve modifié. Il est possible de constater par des méthodes d'analyses surfaciques, telles que l'AFM (Microscope à Force Atomique) ou le MEB (Microscope Electronique à Balayage), des rainures dues aux particules de diamant utilisées lors du polissage (Figure 1.18).

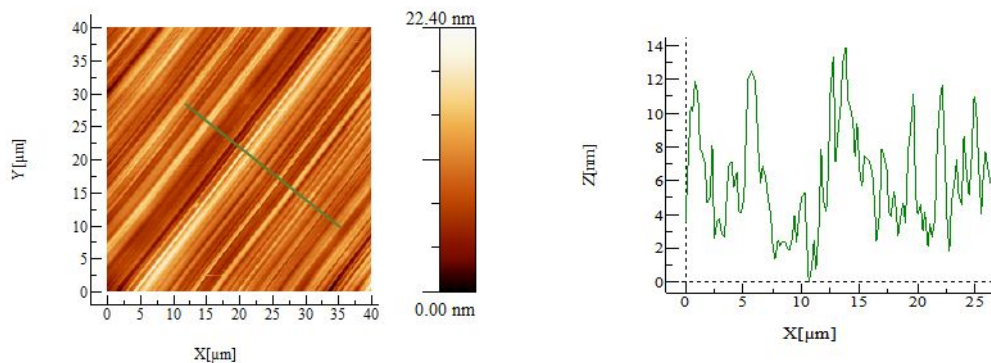


FIGURE 1.18 – Image AFM d'une zone de 40x40 μm² (gauche) et son profil (droite) d'un substrat de diamant Ib (100) Sumitomo après polissage "scaife"

L'augmentation de la rugosité de surface s'accompagne de la création de dislocations dans la zone sub-surfacique estimée par différentes équipes à quelques microns de profondeur [117-118]. Ce dernier point particulier a été étudié et estimé plus particulièrement sur deux types de substrats HPHT (Ib et IIa) dans le Chapitre 3.

L'élimination de ces défauts structuraux est nécessaire pour pouvoir obtenir des surfaces optimales pour l'épitaxie. Une propagation des dislocations du substrat à la couche épitaxiée lors de la croissance CVD [119] est couramment observée augmentant la densité de défauts structuraux dans cette couche mais aussi à la surface avec des défauts pyramidaux émergeant des dislocations [120]. Cela a une répercussion sur les propriétés électriques des diodes ou des transistors fabriqués à partir de ces substrats. La présence de ces défauts agit comme un piège pour les porteurs de charge [121], en fonction de leur densité, elle peut éventuellement diminuer la tension de claquage par deux et augmenter les courants de fuite des composants jusqu'à un facteur 10000 (Figure 1.19) [122, 123].

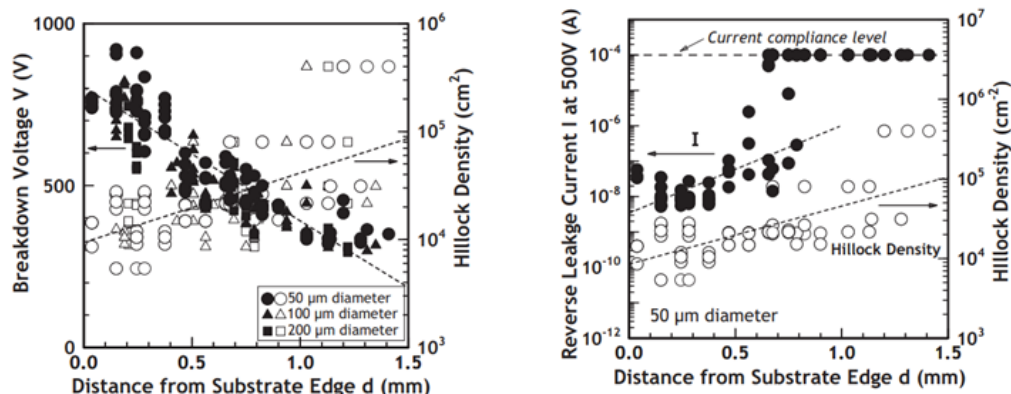


FIGURE 1.19 – Tension de claquage et courant de fuite d’une diode pin en fonction de la densité de défauts de croissance pyramidaux (hillocks) [123]

De plus, les défauts de croissance pyramidaux augmentent la rugosité de surface. Ceci peut être problématique lors de synthèse de multicouches durant la fabrication de composants électroniques. Il a été montré qu’il est primordial d’obtenir des surfaces parfaitement lisses, afin de diminuer la probabilité de créer de nouvelles dislocations à l’interface substrat/couche épitaxiée (Figure 1.20) [124-76]. Il est donc important de supprimer cette zone écrouie tout en conservant une rugosité de surface aussi faible que possible.

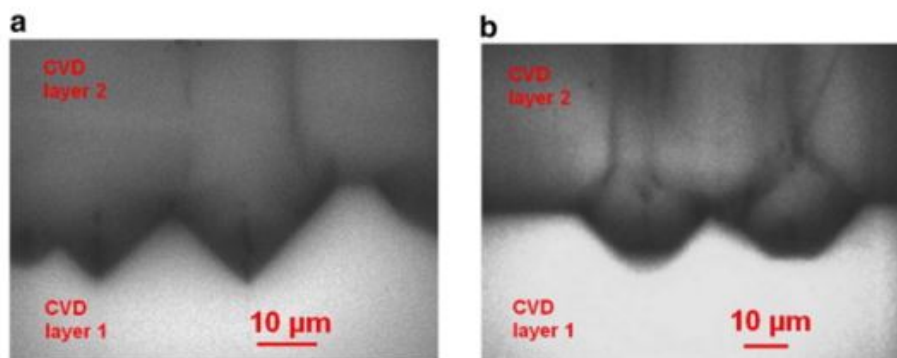


FIGURE 1.20 – Images de Cathodoluminescence (CL) de deux parties d’une même interface entre deux couches de diamant CVD après gravure H_2/O_2 , les lignes noires correspondent aux dislocations émergentes [76]

Préparation de surface des substrats

Plusieurs approches ont été proposées dans la littérature afin de graver la zone défectueuse et d’améliorer l’état de surface du substrat initial. On peut les classer en plusieurs catégories selon la méthode utilisée.

- *Gravure chimique* : Peu présentes dans la littérature, certaines méthodes par voie chimique permettent d’obtenir une surface lisse avec des vitesses élevées (plusieurs $\mu m.h^{-1}$). L’une de ces méthodes, réalisée par voie humide, consiste

à plonger l'échantillon dans un mélange de KCl fondu avec une solution de KOH (proportion 60 :1) chauffée à 1100 °C dans un creuset en céramique pendant 5h. La vitesse de gravure est de 2 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ et la rugosité moyenne de $R_a=87$ nm sur un profil AFM pris le long d'une ligne de 700 μm [125].

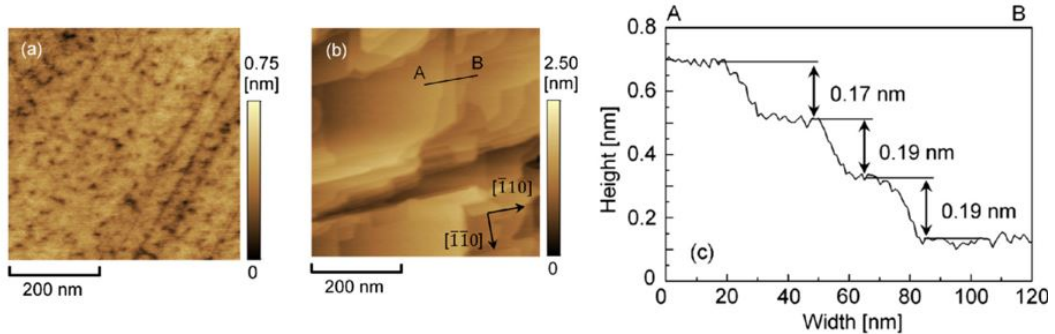


FIGURE 1.21 – Images AFM d'un échantillon de diamant (100) a) avant gravure, b) après gravure en dehors et en dessous du film de Ni après son recuit pendant 15 min puis sa suppression, c) profil en coupe du segment AB sur l'image b) [126]

En parallèle, des vitesses plus élevées ont été obtenues ($10 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$) en utilisant une méthode employant la réaction du carbone avec une solution solide de nickel sous recuit d'Argon à 900 °C. Une structure en marches de 0.18 nm de haut a été formée, la rugosité des zones situées en dehors des marches a été évaluée à 0.03 nm (Figure 1.21). [126]

Ces méthodes sont très rapides pour enlever la zone endommagée. Cependant, leur principal inconvénient est d'obtenir une rugosité plus élevée en comparaison avec d'autres méthodes détaillées par la suite.

- *Implantation ionique* : L'implantation ionique peut également être utilisée pour améliorer la qualité cristalline des substrats de diamant.

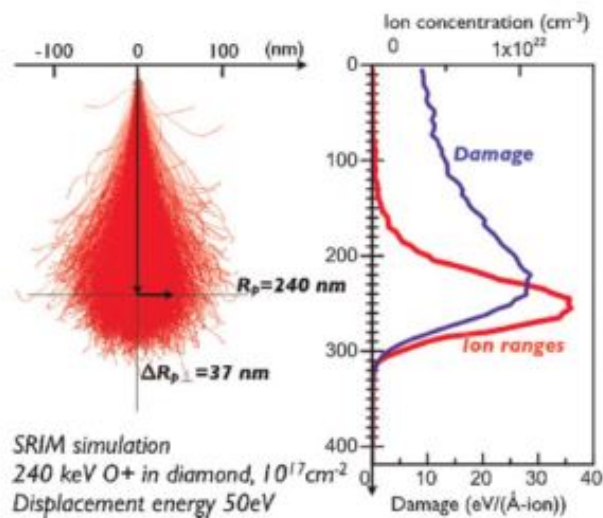


FIGURE 1.22 – Implantation Oxygène à 240 keV : simulation et expérience. (a) Simulations TRIM du profil de la profondeur des ions et des dommages créés [128]

Le but est de créer des défauts en profondeur en implantant des ions « neutres » (Figure 1.22), communément O^+ ou C^+ , puis d'enlever par gravure cette zone graphitisée subsurfacique. Avec cette méthode, Mer-Calfati et al. ont obtenu une RMS de 0.2 nm sur des zones de $2 \times 2 \mu m^2$ après une implantation d'ions oxygène (profondeur estimée à 170 nm) et un plasma H_2 [127]. Dans une autre étude, 500 nm ont pu être éliminés en combinant l'implantation à un recuit et à un procédé de « lift-off » par acide à haute température. La surface présente une rugosité RMS de 0.6 nm sur des zones de $25 \mu m^2$ [128].

Ces méthodes restent relativement contraignantes comportant plusieurs étapes, nécessitant un implantateur spécifique, la technique du lift-off reste une étape délicate à contrôler.

- *Gravures plasma* : Les méthodes plasma sont les plus utilisées pour préparer les surfaces avant l'épitaxie. Par exemple, les méthodes in-situ de gravure H_2/O_2 ou H_2 . La première a l'avantage d'être isotrope et donc de pouvoir graver les bords des substrats endommagés par la découpe laser. Mais, sa grande sélectivité mène à la formation de trous de gravure pyramidaux au niveau de l'émergence des dislocations (Figure 1.23) ce qui augmente considérablement la rugosité de surface.

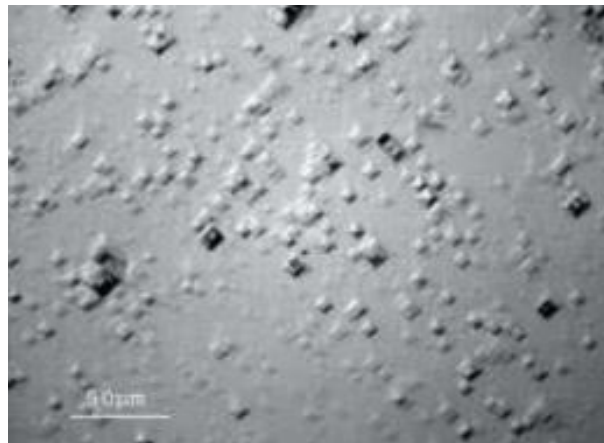


FIGURE 1.23 – Défauts de gravure pyramidaux (etch pits) après gravure plasma $H_2/Ar/O_2$ (88/10/2 %) pendant 4h [129]

Cette méthode peut être utilisée pour estimer la densité de dislocations présentes dans le substrat [130]. La deuxième gravure a une vitesse très faible (plusieurs nanomètres par heure [131]) et ne permet donc pas d'éliminer les quelques microns nécessaires. C'est pourquoi ces traitements sont souvent associés à d'autres techniques pour obtenir des surfaces très lisses [130, 132].

- *Combinaison de traitements et de gravures ioniques* : Par exemple, Tallaire et al. ont associé une gravure H_2/O_2 à un polissage mécanique puis enfin à une gravure ICP (Inductively Coupled Plasma) [130] (Figure 1.24). Les gravures ioniques (RIE-ICP [117, 133], ECR [134, 135]) avec typiquement des gaz à base d'oxygène ou d'argon sont très utilisées pour graver rapidement les substrats (plusieurs microns par heure) et atteindre des surfaces très lisses. C'est pourquoi nous avons décidé d'utiliser un système de gravure ionique dans cette thèse.

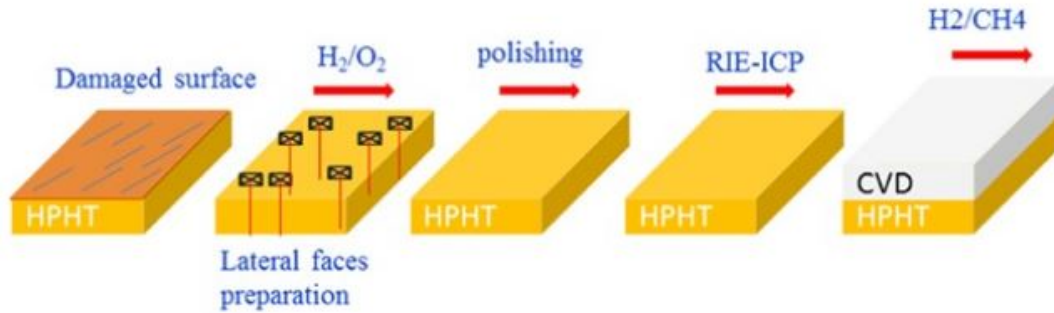


FIGURE 1.24 – Combinaison de prétraitements de surface pour l'élimination de défauts cristallins issus du polissage [129]

Parmi les études décrites ci-dessus, beaucoup se sont focalisées sur l'état de surface et sur l'amélioration cristalline du substrat après traitement. Relativement peu d'études ont cherché à mesurer l'amélioration des propriétés électriques des couches homoépitaxiées de diamant après le prétraitement de surface. Ce sujet sera abordé dans le Chapitre 3.

Les différentes techniques de gravure sont résumées dans le Tableau 1.3 qui suit avec les avantages et les inconvénients qu'elles peuvent présenter.

TABLE 1.3 – Avantages et inconvénients des différentes méthodes de prétraitement de surface des substrats de diamant HPHT

Méthode	Avantages	Inconvénients
Gravure chimique	Vitesse de gravure élevée	Surface encore rugueuse
Implantation ionique	Surface lisse	Plusieurs étapes/équipements spécifiques /étape délicate (lift-off)
Gravure plasma	Isotrope (gravure des faces latérales), <i>in situ</i>	Sélectivité
ICP-RIE	Vitesse de gravure élevée	Surface rugueuse (O ₂)
Combinaison de traitement	Vitesse de gravure élevée	Plusieurs méthodes impliquées
	rugosité finale faible	

1.3 Homoépitaxie par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

1.3.1 Description de la méthode

La méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) permet de faire croître des couches de diamant à partir d'un substrat HPHT. Contrairement à la méthode HPHT, la croissance se déroule hors équilibre selon une transformation métastable (voir diagramme de phase thermodynamique du carbone Figure 1.11). Elle permet également d'obtenir un diamant avec moins d'impuretés grâce à l'utilisation d'une enceinte sous vide et l'injection de gaz de très haute pureté (>99.99 %).

Pour la synthèse par CVD, la croissance du diamant se déroule en activant par apport d'énergie, un mélange gazeux composé majoritairement de dihydrogène (H_2) et d'une faible concentration de méthane (CH_4) sous un vide primaire (allant de quelques dizaines de millibar à une centaine). Une succession de réactions va avoir lieu en phase gaz et à la surface amorçant la croissance du cristal de diamant placé dans l'enceinte [136].

L'hydrogène atomique issu de la dissociation du dihydrogène joue un rôle essentiel dans la phase de croissance. Il va permettre d'une part d'éliminer les phases non-diamant (carbone sp^2) se co-déposant durant l'épitaxie [137] mais d'autre part d'amorcer les réactions chimiques successives dissociant les molécules de CH_4 en radicaux CH_3 participant à la croissance diamant (Figure 1.25).

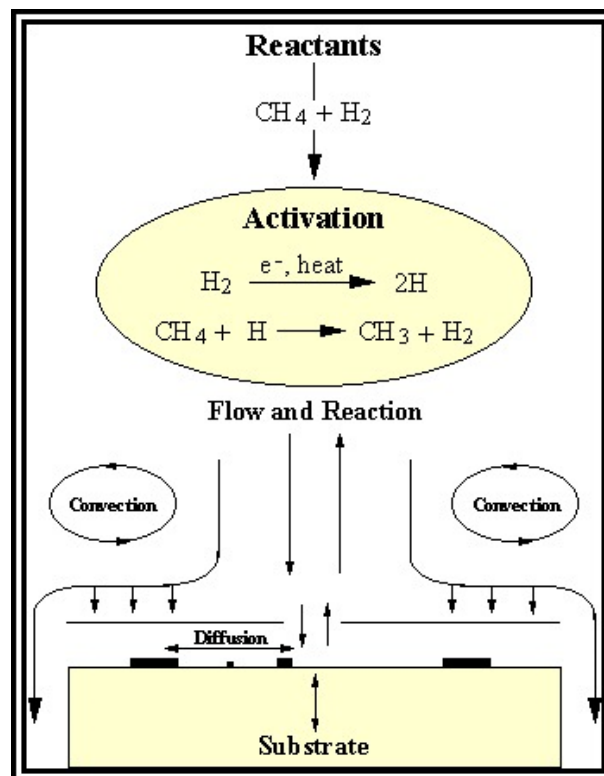


FIGURE 1.25 – Principe de la croissance diamant CVD [138]

Le rapport entre les deux gaz joue un rôle clé dans la vitesse de croissance et la qualité du matériau épitaxié. Son rôle ainsi que celui des autres gaz sera discuté plus

en détail dans les chapitres suivants.

Plusieurs techniques CVD existent en fonction de la méthode d'activation des gaz utilisée. L'apport d'énergie pour ioniser le mélange gazeux peut être de nature thermique (Hot Filament HFCVD) [139] ou peut utiliser un champ électrique : radiofréquence (RF plasma CVD) [140], électrique (DC plasma CVD) [141] ou bien micro-ondes (MPCVD) [142].

Parmi ces techniques, les plus couramment utilisées sont la HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition) et la MPCVD (Micro-Wave Chemical Vapor Deposition). Cependant, l'utilisation d'un filament de tungstène chauffé à plus de 2000 °C pour la HFCVD peut entraîner la contamination du diamant par des inclusions métalliques [143]. C'est pourquoi la MPCVD reste la méthode la plus appropriée pour la croissance de diamant homoépitaxié de haute qualité cristalline nécessaire pour la réalisation de composants électroniques. Cette technique a été utilisée tout le long de la thèse.

Plusieurs types de réacteurs MPCVD existent en fonction de la cavité dans laquelle le plasma prend forme (Figure 1.26). On retrouve les cavités en quartz dans des réacteurs de type « NIRIM ». L'enceinte est constituée de deux tubes concentriques en quartz alors que dans un réacteur bell-jar (« type ASTeX »), elle est sous forme de cloche en quartz. En effet, l'utilisation de forts rapports [B]/[C] pour atteindre des dopages élevés ($>10^{20}$ at.cm⁻³) contamine les parois du réacteur. Le niveau résiduel de bore dans l'enceinte rend les faibles dopages ($<10^{17}$ at.cm⁻³) plus compliqués [144]. En outre, l'utilisation de l'oxygène dans le plasma de croissance pour diminuer l'incorporation en bore lors des dopages faibles pourrait également perturber les forts dopages. Ces réacteurs ont l'avantage de pouvoir changer facilement leur cavité afin d'accéder à des gammes de dopage très larges dans un même réacteur. L'un des inconvénients majeurs de ces cavités en quartz est la probabilité d'avoir une gravure des parois par le plasma durant la croissance entraînant des contaminations dans la couche de diamant [145].

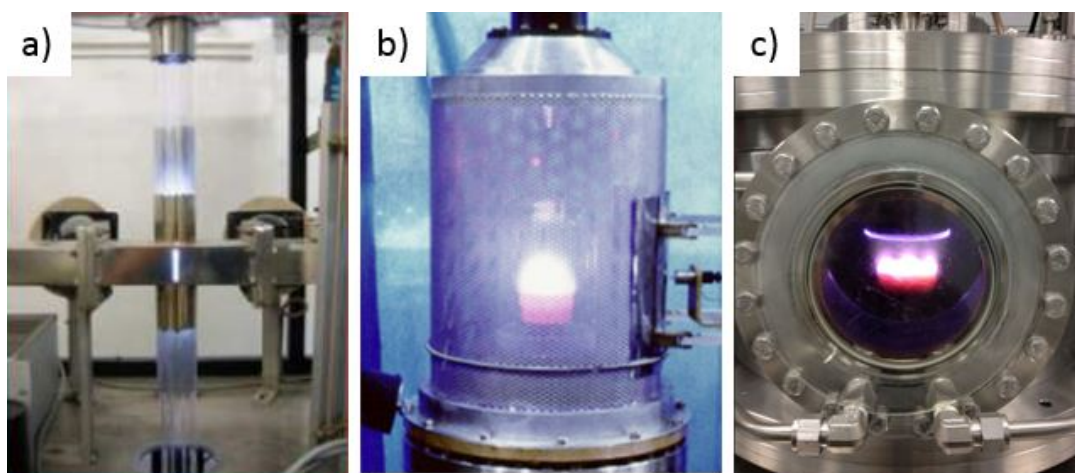


FIGURE 1.26 – Différents types de réacteurs MPCVD pour la croissance de diamant, a) NIRIM [147] b) jar-bell [148] c) à parois métalliques [149]

Pour pallier à ce problème, des réacteurs à parois métalliques de plus grandes

dimensions ont vu le jour [146] (Figure 1.26). Avec ces réacteurs, il n'est plus possible d'accéder à une gamme de dopage élargie dans la même cavité. Il est alors nécessaire de démonter entièrement la cavité, de la nettoyer par sablage puis de la plonger dans 3 bains (dégraissant, décapant, passivant) pour passer d'une extrémité de valeurs de dopage à une autre, ce qui reste contraignant.

Dans le cadre de cette thèse, un réacteur CVD à parois métalliques a été spécialement conçu pour l'utilisation exclusive de faibles dopages au bore (10^{16} at.cm⁻³). Pour atteindre des dopages plus élevés, un deuxième réacteur a été employé.

1.3.2 Défauts de croissance et cristallites non épitaxiés

Lors de la croissance CVD, il apparaît dans certaines conditions (i.e. à basse densité de puissance) des joints de macle. Ceux-ci croissent typiquement dans une direction [111] par rapport à la direction de croissance de la couche [100]. Au fur et à mesure de la croissance, les macles font apparaître des défauts macroscopiques à la surface qui prennent couramment la forme de **cristallites non épitaxiées** ou de pyramides (**pyramidal hillocks**).

— Cristallites non épitaxiés

L'origine de ces défauts a été étudiée par Tallaire et al. [120]. Après une croissance suivie d'une gravure H₂/O₂ puis d'une deuxième croissance, il apparaît que la nucléation des cristallites non épitaxiés se fait à des endroits différents et donc qu'ils croissent de façon aléatoire sur la surface du diamant. L'observation par Microscopie Electronique par Transmission (MET) a révélé que leur origine n'était pas liée à des dislocations ou des imperfections de surface (Figure 1.27).

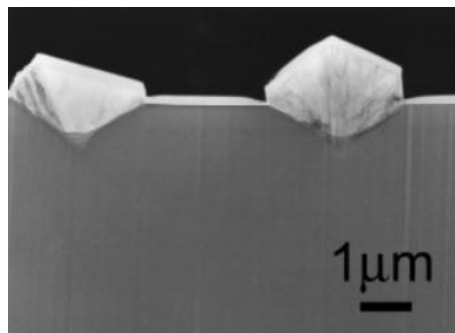


FIGURE 1.27 – Observation TEM d'une couche de diamant CVD vue en coupe montrant deux cristallites non épitaxiés [120]

Il est alors suggéré que des contaminations de surface peuvent catalyser leur nucléation. Une autre hypothèse serait que les cristallites prennent leur origine à partir de la nucléation d'une macle sur une facette (111) dans un trou de gravure [150].

— Défauts de croissance pyramidaux

Concernant les **défauts pyramidaux**, une distinction a été faite entre les défauts pyramidaux comprenant une cristallite à leur sommet (PH : *Pyramidal Hillocks*) et ceux sans cristallite (FH : *Flat Hillocks*). Après une révélation des défauts cristallins (dislocations, lacunes etc) par une gravure plasma H₂/O₂, on a constaté l'apparition systématique d'une gravure sélective au centre des *hillocks* (PH et FH) signifiant

qu'ils se développent au sommet d'un défaut. Les mesures MET ont démontré que les défauts pyramidaux semblaient émerger au sommet d'un ensemble de dislocations prenant origine à l'interface substrat /couche au niveau d'inclusions métalliques (Fe et Mo) (Figure 1.28) [120]. Il a été également observé qu'au cours de la croissance, les FH se transforment en PH.

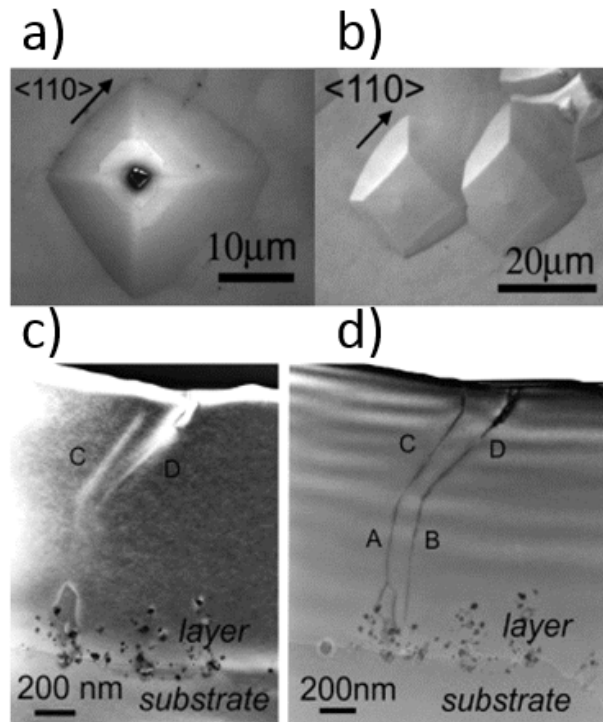


FIGURE 1.28 – Images MEB de défauts pyramidaux PH (a), FH (b). Deux images MET vues en coupe d'une interface substrat HPHT/couche CVD (c, d), les lignes noires représentent les dislocations à l'origine des défauts pyramidaux

Ces défauts de surface augmentent fortement la rugosité. Ils peuvent être réduits en choisissant minutieusement les conditions de croissance CVD. Plusieurs solutions ont été trouvées : faibles taux de méthane [151], haute densité de puissance [152] ajout d'azote [153-154].

Il est également possible de jouer directement sur le substrat en réduisant la densité de dislocations, premièrement durant la synthèse HPHT et deuxièmement en prétraitant les surfaces des substrats avant la croissance (cf 2.4.3).

1.3.3 Dopage du diamant monocristallin

Par la méthode de synthèse MPCVD, il est possible en incorporant un gaz précurseur dans le mélange gazeux H_2/CH_4 , de doper le diamant. Il s'agit d'incorporer des atomes en substitution possédant soit un électron de plus que les atomes de carbone (dopage de type n) ou un électron de moins (dopage de type p). De cette manière, on note l'apparition de niveaux accepteurs et ou donneurs d'électrons dans la structure de bande du diamant (Figure 1.29). Ces niveaux se situent entre la bande de valence et la bande de conduction dans le gap ou bande interdite (5.5 eV pour le diamant). Ainsi, l'énergie d'activation (E_a) donc l'énergie nécessaire pour faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction est diminuée.

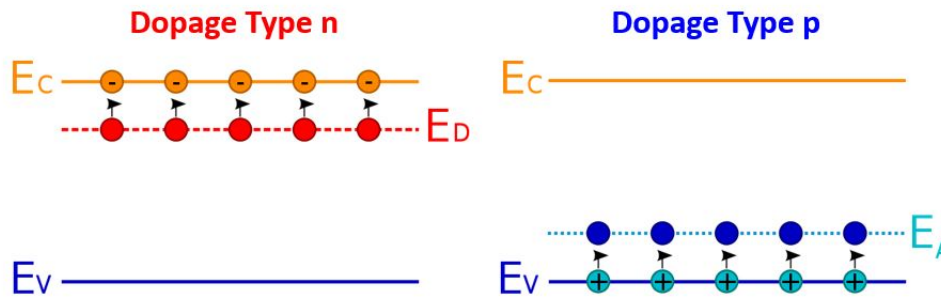


FIGURE 1.29 – Diagramme de bande d'un matériau dopé n ou p

Dopage de type p

Le dopage de type p du diamant se fait généralement à l'aide d'éléments tétravalents de la colonne IIIa possédant un électron de moins que le carbone. En premier lieu, l'aluminium a été déterminé à tort comme l'accepteur principal (E_a : 0.31 eV [155]). Cependant, il a été démontré par diverses mesures électriques que le bore est le seul accepteur donnant au diamant des propriétés semi-conductrices [156-157].

Le bore est une impureté déjà présente en grande quantité dans les diamants naturels de type IIIb ce qui démontre sa bonne solubilité dans le diamant. En effet, le rayon covalent du bore (0.088 nm) est proche de celui du carbone (0.077 nm). D'autre part, l'énergie d'activation de celui-ci est relativement faible (0.38 eV), ce qui place le bore comme l'accepteur naturel du diamant.

Pour incorporer le bore dans le diamant l'implantation ionique a été utilisée, l'inconvénient est la création de défauts structuraux générés durant le procédé [158, 159]. Les recuits à une température de 4000 K, permettent de restaurer la maille cristalline et de déplacer les atomes de bore dans les sites substitutionnels. A un certain niveau de dommage ($N_c \sim 1 \times 10^{22}$ lacunes.cm⁻³ [158]), le recuit mène à la graphitisation. Les défauts induits diminuent les propriétés électriques. Il est également difficile d'obtenir un supraconducteur par cette méthode de dopage [160].

La méthode de dopage de type p du diamant la plus employée reste la croissance CVD. Elle permet un bon contrôle dans une large gamme de concentrations allant de $\sim 10^{14}$ à $\sim 10^{22}$ at.cm⁻³ [161, 162, 163]. Les précurseurs de gaz les plus utilisés sont le diborane (B₂H₆) et le Triméthylbore (B(CH₃)₃). Ces deux gaz fournissent les atomes de bore dans la phase gazeuse ensuite incorporés sous forme solide dans le diamant. L'incorporation du bore dans la maille cristalline du diamant dépend de l'orientation cristalline. Le bore s'insère plus sur le plan (111) que le (100) [164,165], les mécanismes de croissance et de dopage sont différents entre les deux orientations, ce qui implique une différence de comportement lorsque le rapport CH₄/H₂ est modifié [166].

A partir d'un seuil de concentration de (10¹⁹ at.cm⁻³) [167, 168], une bande d'impuretés se forme dans le gap du diamant. Dans cette bande, le mécanisme de conduction dominant n'est plus la conduction par bande mais le hopping, qui est le « saut » des accepteurs neutres et ionisés entre deux sites. Au-delà d'une concentration de $\sim 5 \times 10^{20}$ at.cm⁻³ [169, 170, 171], l'énergie d'activation devient nulle, le diamant

passé de semi-conducteur à conducteur (transition de Mott).

Par un bon contrôle des conditions de dopage par CVD, il a été possible en utilisant différentes valeurs de concentration de bore de fabriquer des composants électroniques en diamant atteignant de hautes tensions de claquage (cf 1.2.2).

Dopage de type n

Les éléments de la colonne V du tableau périodique des éléments sont attendus comme donneurs dans le diamant. Parmi ces éléments, on retrouve l'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth. Le premier est déjà trouvé en grande quantité dans le diamant naturel. De nombreuses tentatives ont eu lieu par le passé afin de modifier les caractéristiques électriques de celui-ci [172-173]. Le problème majeur vient du fait que l'azote est un donneur profond ($E_n = 1.7$ eV), c'est pourquoi le diamant dopé azote reste un matériau isolant à température ambiante. May et al. ont essayé également de doper avec de l'arsenic et de l'antimoine par HFCVD à l'aide de gaz précurseurs AsH_3 et $Sb(Ph)_3$, il a été conclu que ces deux éléments sont peu miscibles dans la maille carbone et ne permettent pas d'être actifs électriquement [174, 175].

Des tests ont aussi été effectués avec le Lithium et le Sodium. Ces éléments ayant un seul électron sur leur bande de valence, il est suggéré qu'ils peuvent se comporter en tant que donneurs s'ils sont incorporés en sites interstitiels [176]. Leurs énergies d'activation ont été mesurées : 0.3 eV (Na) et 0.1 eV (Li) [177]. Malgré les différentes méthodes de dopage comme la croissance ou l'implantation, la résistivité du diamant reste beaucoup trop élevée.

Seul le phosphore a pu donner des résultats concluants en termes d'efficacité d'incorporation tout en étant le donneur montrant la plus grande conductivité électrique [65], bien qu'il possède une énergie d'activation élevée ($E_n : 0.57$ eV). Ainsi, la majorité des recherches sur le dopage n du diamant se fait aujourd'hui avec le phosphore en utilisant des gaz précurseurs comme la phosphine (PH_3) ou le tertiarybutylphosphine ($P(tBu)_3$). L'enjeu est de pouvoir augmenter l'incorporation de donneurs actifs dans la maille du diamant. Le phosphore s'insère difficilement en substitution dans l'orientation (100) [178-179] contrairement à l'orientation (111). En effet, le nombre de donneurs actifs sur la totalité des atomes incorporés n'est que de 8-10 % sur l'orientation (100) [180-181] contre 75 % sur l'orientation (111) [182] d'après les mesures C(V). Pourtant, l'orientation (100) possède plusieurs avantages. Pour une taille de substrat donnée, un substrat orienté (100) sera moins onéreux qu'un substrat (111). Deuxièmement, comme avec le bore, la mobilité des porteurs est plus élevée sur l'orientation (100) que sur (111) ($780 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [182] contre $660 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [183]).

Plus récemment, il a été démontré une activité électrique de 60 % sur l'orientation (100) [184], mais le nombre total d'atomes de phosphore est resté bas ($5.1 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$). Il est plus compliqué d'obtenir une activité électrique se rapprochant des 100 % pour de plus hauts taux de dopage ($2.3 \times 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$) [180].

On peut ainsi voir que le contrôle du dopage de type n reste une problématique encore très actuelle dans la recherche sur le diamant. Peu de laboratoires au monde arrivent en effet à incorporer et contrôler ce type de porteurs à l'heure actuelle.

1.4 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis de positionner le diamant en tant que matériau prometteur pour l'électronique de puissance vis-à-vis des autres semi-conducteurs à grand gap. Il a en effet été rappelé que les propriétés électroniques et thermiques du diamant sont supérieures pour des applications à hautes puissances/fréquences et hautes températures. De même, le contexte environnemental actuel et le besoin croissant de composants à hauts rendements dans la vie courante, a permis la mise en place du projet européen Greendiamond dans lequel une partie de cette thèse s'inscrit. Pourtant, il reste de nombreux progrès à accomplir pour en faire un matériau incontournable dans ce domaine. Les différentes étapes pour obtenir des wafers, notamment la synthèse du diamant puis le façonnage des substrats ont été présentés, il a été vu que plusieurs problématiques en découlent et constituent des freins au développement de ce matériau pour l'électronique. Par exemple, l'élimination des dislocations induit par le polissage mécanique des substrats, puis la maîtrise des défauts cristallins et du dopage de type p et n dans les couches lors de la croissance CVD sont des paramètres cruciaux pour la fabrication de composants électroniques industrialisables.

Dans le chapitre suivant, sont présentés les différents équipements qui ont été utilisés pour le traitement de surface des substrats, les réacteurs de croissance diamant mais aussi les divers moyens de caractérisation employés pour cette thèse pour déterminer les propriétés morphologiques et cristallines des couches diamant ainsi que les moyens de caractérisations électriques.

1.5 References

1. S. K. Tiwari, V. Kumar, A. Huczko, R. Oraon, A. De Adhikari & G. C. Nayak, *Magical Allotropes of Carbon : Prospects and Applications*, *Journal Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 41, 257-317 (2016)
2. <https://www.diamond-jewelry-pedia.com/hardness-of-diamond.html#.W3nLnJQVSM8>
3. F. Greuter and G. Blatter, *Electrical properties of grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors*, *Semiconductor Science and Technology* 5, 111-137 (1990)
4. M. Schreck, J. C. Arnault, "Heteroepitaxy of diamond on Ir/metal-oxide/Si substrates" in S. Koizumi, H. Umezawa, J. Pernot, M. Suzuki, *Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductor*, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Elsevier, 220-240 (2018)
5. H. Bensalah, I. Stenger, G. Sakr, J. Barjon, R. Bachelet, A. Tallaire, J. Achard, N. Vaissiere, K. H. Leed, S. Saada, J. C. Arnault, *Mosaicity, dislocations and strain in heteroepitaxial diamond grown on iridium*, *Diamond and Related Materials* 66, 188-195 (2016)
6. J. E. Field, *The mechanical and strength properties of diamond*, *Reports on Progress on Physics* 75, 35 (2012)
7. J. Che, T. C. Cagin, W. Deng, W. A. Goddard, *Thermal conductivity of diamond and related materials from molecular dynamics simulations*, *Journal of Chemical Physics* 113, 6888 (2000)
8. *Element 6, The Element 6 CVD Diamond Handbook* (2017)
9. C. J. H. Wort, R. S. Balmer, *Diamond as an electronic material*, *Materials Today* 11, 22-28 (2008)
10. 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, J. Isberg, *Modelling of single-crystal diamond Schottky diodes for high-voltage applications*, *Diamond & Related Materials* 15, 317 – 323 (2006)
11. P. May, *CVD diamond : a new technology for the future?*, *Endeavour* 19, 101-106 (1995)
12. L. Reggiani, S. Bosi, C. Canali, F. Nava, S. F. Kozlov, *Hole-drift velocity in natural diamond*, *Physical Review B* 23, 3050 (1981)
13. D. C. Harris, *Materials for Infrared Windows and Domes : Properties and Performance*, SPIE PRESS Monograph Vol. PM70 (1999)
14. J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikström, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, S. E. Coe, G. A. Scarsbrook, *High Carrier Mobility in Single-Crystal Plasma-Deposited Diamond*, *Science* 297, 1670-1672 (2002)
15. E. Gheeraert, S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, M. Nesládek, *Electronic States of Boron and Phosphorus in Diamond*, *physical status sol. (a)* 174, 39 (1999)
16. M. Pomorski, B. Caylar, P. Bergonzo, *Super-thin single crystal diamond membrane radiation detectors*, *Applied Physics Letters* 103, 112106 (2013)
17. Y. Einaga, J. S. Foord, G. M. Swain, *Diamond electrodes : Diversity and maturity, CVD Diamond—Research, Applications, and Challenges* 39, 525-532 (2014)

18. A.P. Malshe, B.S. Park, W.D. Brown, H.A. Naseem, A review of techniques for polishing and planarizing chemically vapor-deposited (CVD) diamond films and substrates, *Diamond and Related Materials* 8, 1198–1213 (1999)
19. F.K. de Theije, O. Roy, N.J. van der Laag, W.J.P. van Enckevort, Oxidative etching of diamond, *Diamond and Related Materials* 9, 929–934 (2000)
20. W. Smirnov, a J. J. Hees, D. Brink, W. Müller-Sebert, A. Kriele, O. A. Williams, C. E. Nebel, Anisotropic etching of diamond by molten Ni particles, *Applied Physics Letters* 97, 073117 (2010)
21. Junsha Wang, Long Wan, Jing Chen, Jiwang Yan, Anisotropy of synthetic diamond in catalytic etching using iron powder, *Applied Surface Science* 346, 388–393 (2015)
22. H. Yoshikawa, S. Shikata, N. Fujimori, N. Sato, T. Ikehata, Smooth surface dry etching of diamond by very high frequency Inductively Coupled Plasma, *New Diamond and Frontier Carbon Technology* 16, 97-106 (2006)
23. R. A. Khmelnsky, A. A. Gippius, Transformation of diamond to graphite under heat treatment at low pressure, *Phase Transitions A Multinational Journal* 87, 175-192 (2014)
24. R. Grall, H. A. Girard, L. Saad, T. Petit, C. Gesset, M. Combis-Schlumberger, V. Paget, J. Delic, J.C. Arnault, S. Chevillard, Impairing the radioresistance of cancer cells by hydrogenated nanodiamonds, *Biomaterials* 61, 290-298 (2015)
25. M. Kurzyp, H. A Girard, Y. Cheref, E. Brun, C. Sicard-Roselli, S. Saada, J.C. Arnault, Hydroxyl radical production induced by plasma hydrogenated nanodiamonds under X-ray irradiation, *Chem. Commun.* 53, 1237-1240 (2017)
26. T. Petit, H.A. Girard, M. Combis-Schlumberger, R. Grall, J. Delic, S. Morel-Altmeier, P. Bergonzo, S. Chevillard, J.C. Arnault, Nanodiamond as a multimodal platform for drug delivery and radiosensitization of tumor cells, *Proceedings of the 13th IEEE International Conference on Nanotechnology Beijing, China* (2013)
27. E.K. Chow, X.Q. Zhang, M. Chen, R. Lam, E. Robinson, H. Huang, D. Schaffer, E. Osawa, A. Goga, D. Ho, Nano diamond therapeutic delivery agents mediate enhanced chemoresistant tumor treatment, *Science Translational Medicine* 3, 73 (2011)
28. X. Chen, W. Zhang, Diamond nanostructures for drug delivery, bioimaging, and biosensing, *Chemical Society Review* 46, 734-760 (2017)
29. R. Lappalainen, M. Selenius, A. Anttila, Y. T. Konttinen, S. S. Santavirta, Reduction of wear in total hip replacement prostheses by amorphous diamond coatings, *Journal of Biomedical Materials Research* 66 B, 410-413 (2003)
30. G. Piret, C. Hébert, J. P. Mazellier, L. Rousseau, E. Scorsone. M.Cottance, G. Lis-sorgues, M. O.Heuschkel, S. Picaud. P.Bergonzo, B. Yvert, 3D-nanostructured boron-doped diamond for microelectrode array neural interfacing, *Biomaterials* 53, 173-183 (2015)
31. A. E. Hadjinicolaou, R. T. Leung, D. J. Garrett, K. Ganesan, K. Fox, D. A.X. Naya-gam, M. N. Shivdasani, H. Meffin, M. R. Ibbotson, S. Praver, B. J. O'Brien, Elec-trical stimulation of retinal ganglion cells with diamond and the development of an all diamond retinal prosthesis, *Biomaterials* 33, 5812-5820 (2012)
32. E.Woerner, C.Wild, W.Mueller-Sebert, P.Koidl, CVD-diamond optical lenses, *Diamond and Related Materials* 10, 557-560 (2001)

33. A. M.Khounsary, T.M.Kuzay, On diamond windows for high power synchrotron X-ray beams, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 319, 233-239 (1992)
34. C. Delfaure, J. P. Mazellier, N. Tranchant, P. Bergonzo, P. Ponard, S. Saada, Nanofocus diamond X-ray windows : Thermal modeling of nano-sized heat source systems, Diamond & Related Materials 59, 104–115 (2015)
35. P. Courtois, M. T. Fernandez-Diaz, G. Nenert, K. H. Andersen, A. K. Freund, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, P. Link and M. Meven The first prototype diamond monochromator at the Institut Laue-Langevin, Journal of Physics : Conference Series 528, conference 1 (2014)
36. Y.Yamamoto, T.Imai, K.Tanabe, T.Tsuno, Y.Kumazawa, N.Fujimori, The measurement of thermal properties of diamond, Diamond and Related Materials 6, 1057-1061 (1997)
37. R. F. Maminand, T. Inushima, Conductivity in boron-doped diamond, Physical Review B 63, 033201 (2001)
38. H. Kato, S. Yamasaki, H. Okushi, n-type conductivity of phosphorus-doped homoepitaxial single crystal diamond on (001) substrate, Diamond & Related Materials 14, 2007 – 2010 (2005)
39. K. Somogyi, Classical approximations for ionised impurity scattering applied to diamond monocrystals, Diamond and Related Materials 11, 686–691 (2002)
40. M. Kasu, Diamond Field-effect Transistors as Microwave Power Amplifiers, NTT Technical Review 8, 1-5 (2010)
41. H. Ye, M. Lin, C. Basaran, Failure modes and FEM analysis of power electronic packaging, Finite Elements in Analysis and Design 38, 601-612 (2002)
42. T. T. Pham, A. Maréchal, P. Muret, D. Eon, E. Gheeraert, N. Rouger, J. Pernot, Comprehensive electrical analysis of metal/Al₂O₃/O-terminated diamond capacitance, Journal of Applied Physics 123, 161523 (2018)
43. S. Heidger, S. Fries-Carr, J. Weimer, B. Jordan, R. WuCVD Diamond as Dielectric Material for Capacitor Applications, (Symposium F – Wide Bandgap Semiconductors for High Power, High Frequency) 512, 255 (1998)
44. <http://www4.unfccc.int/submissions/INDC/Submission>
45. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:52014SC0016>
46. <http://www.iea.org/statistics/statisticssearch/report/?country=FRANCE&product=electricityandheat&year=2015>
47. www.ndt.com
48. M. Willander, M. Friesel, Q. U. Wahab, B. Straumal, Silicon carbide and diamond for high temperature device applications, Journal of Materials Science : Materials in Electronics 17, 1 – 25 (2006)
49. W. Huang ; T.P. Chow ; J. Yang ; J.E. Butler, High-voltage diamond Schottky rectifiers, International Journal of High Speed Electronics and Systems World Scientific 14, 872-878 (2004)
50. J. E. Butler, M. W. Geis, K. E. Krohn, J. Lawless Jr, S. Deneault, T. M. Lyszczarz, D. Flechtner, R Wright, Exceptionally high voltage Schottky diamond diodes and low boron doping, Semiconductor Science and Technology 18, S67–S71 (2003)

51. P.N. Volpe, P. Muret, J. Pernot, F. Omnès, T. Teraji, Y. Koide, F. Jomard, D. Planson, P. Brosselard, N. Dheilily, B. Vergne, S. Scharnholz, Extreme dielectric strength in boron doped homoepitaxial diamond, *Applied Physics Letters* 97, 223501 (2010)
52. J. Yang, W. Huang, T.P. Chow, J. E. Butler, High Quality MPCVD Epitaxial Diamond Film for Power Device Application, *Material Research Society Symposium Proceeding* 829, B7.2 (2005)
53. H. Yuan, Q. Song, X. Tang, Y. Zhang, Y. Zhang, Y. Zhang, Design and experiment of 4H-SiC JBS diodes achieving a near-theoretical breakdown voltage with non-uniform floating limiting rings terminal, *Solid-State Electronics* 123, 58-62 (2016)
54. Mingda Zhu, Bo Song, Meng Qi, Zongyang Hu, Kazuki Nomoto, Xiaodong Yan, Yu Cao, Member, Wayne Johnson, Erhard Kohn, Debdeep Jena, Senior Member, Huili Grace Xing, 1.9-kV AlGaIn/GaN Lateral Schottky Barrier Diodes on Silicon, *IEEE Electron Device Letters* 36, Number 4, 37-377 (2015)
55. A.Nawawi, K.J. Tseng, Rusli, G.A.J. Amaratunga, H.Umezawa, S. Shikata, Design and optimization of planar mesa termination for diamond Schottky barrier diodes, *Diamond and Related Materials* 36, 51-57 (2013)
56. V.D. Blank, V.S. Bormashov, S.A. Tarelkin, S.G. Buga, M.S. Kuznetsov, D.V. Teteruk, et al., Power high-voltage and fast response Schottky barrier diamond diodes, *Diamond Related Materials* 57, 32-36 (2015)
57. H. Umezawa, Y. Kato, S.Shikata, 1 Ω On-Resistance Diamond Vertical-Schottky Barrier Diode Operated at 250 °C, *Applied Physics Express* 6, 011302 (2013)
58. K. Ramanujam, H. Umezawa, S. Shikata Vertical structure Schottky barrier diode fabrication using insulating diamond substrate, *Diamond and Related Materials* 19, 1324-1329 (2010)
59. M.I. Landstrass, M.A. Plano, M.A. Moreno, S. McWilliams, L.S. Pan, D.R. Kania, et al., Device properties of homoepitaxially grown diamond, *Diamond Related Materials* 2, 1033-1037 (1993)
60. A. Fiori, T. Teraji, Y. Koide, Diamond Schottky diodes with ideality factors close to 1, *Applied Physics Letters* 105, 133515 (2014)
61. K. Ueda, K. Kawamoto, H. Asano, Cu/diamond Schottky diodes, *Diamond Related Materials* 57, 28-31 (2015)
62. A. Traore, P. Muret, A. Fiori, D. Eon, E. Gheeraert, J. Pernot, Zr/oxidized diamond interface for high power Schottky diodes, *Applied Physics Letters* 104, 052105 (2014)
63. K. Oyama, S.Ri, H. Kato, M. Ogura, T. Makino, D. Takeuchi, N. Tokuda, H. Okushi, S. Yamasaki, High performance of diamond p + - i - n + junction diode fabricated using heavily doped p + and n + layers, *Applied Physics Letters* 94, 152109 (2009)
64. T. Makino, S. Tanimoto, H. Kato, N. Tokuda, M. Ogura, D. Takeuchi, K. Oyama, H. Ohashi, H. Okushi, and S. Yamasaki, Diamond Schottky p-n diode with high forward current density, *Physica Status Solidi A* 206, 2086-2090 (2009)
65. T. Makino, H. Kato, N. Tokuda, M. Ogura, D. Takeuchi, K. Oyama, S. Tanimoto, H. Okushi, S. Yamasaki, Diamond Schottky-pn diode without trade-off relationship between on-resistance and blocking voltage, *Physica Status Solidi A* 207, 2105-2109 (2010)
66. K. Hirama, K. Tsuge, S. Sato, T. Tsuno, Y. Jingu, S. Yamauchi, H. Kawarada, High-Performance P-Channel Diamond Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors on H-Terminated (111) Surface, *Applied Physics Express* 3, 044001 (2010)

67. H. Kawarada High-Current Metal Oxide Semiconductor Field-Effect Transistors on H-Terminated Diamond Surfaces and Their High-Frequency Operation, Japanese Journal of Applied Physics 51, 090111 (2012)
68. M. Kasu, M. Kubovic, A. Aleksov, N. Teofilov, Y. Taniyasu, R. Sauer, E. Kohn, T. Makimoto, N. Kobayashi, Influence of epitaxy on the surface conduction of diamond film, Diamond and Related Materials 13, 226–232 (2004)
69. K. Hirama, H. Sato, Y. Harada, H. Yamamoto M. Kasu, Thermally Stable Operation of H-Terminated Diamond FETs by NO₂ Adsorption and Al₂O₃ Passivation, IEEE Electron Device Letters 33, 1111 (2012)
70. Gauthier Chicot, Thu Nhi Tran Thi, Alexandre Fiori, François Jomard, Etienne Gheeraert, Etienne Bustarret, Julien Pernot, Hole transport in boron delta-doped diamond structures, Applied Physics Letters 101, 162101 (2012)
71. K. Hirama, S. Miyamoto, H. Matsudaira, K. Yamada, H. Kawarada, Characterization of diamond metal-insulator-semiconductor field-effect transistors with aluminum oxide gate insulator, Applied Physics Letters 88, 112117 (2006)
72. G. Chicot, A. Maréchal, R. Motte, P. Muret, E. Gheeraert, J. Pernot, Metal oxide semiconductor structure using oxygen-terminated diamond, Applied Physics Letters 102, 242108 (2013)
73. T. Matsumoto, H. Kato, K. Oyama, T. Makino, M. Ogura, D. Takeuchi, T. Inokuma, N. Tokuda, S. Yamasaki, Inversion channel diamond metal-oxide-semiconductor field-effect transistor with normally off characteristics, Scientific Reports 6, 31585 (2016)
74. H. Kawarada, T. Yamada, D. Xu, Y. Kitabayashi, M. Shibata, D. Matsumura, M. Kobayashi, T. Saito, T. Kudo, M. Inaba, A. Hiraiwa, Diamond MOSFETs using 2D Hole Gas with 1700V Breakdown Voltage, Proceedings of the 2016 28th International Symposium on Power Semiconductor Devices and ICs (ISPSD) (2016)
75. D. Eon, H. Umezawa, “Schottky diodes and MESFET” in S. Koizumi, H. Umezawa, J. Pernot, M. Suzuki, Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductor, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Elsevier, 295-311 (2018)
76. J. W. Palmour, L. Cheng, V. Pala, E. V. Brunt, D. J. Lichtenwalner, G-Y Wang, J. Richmond, M. O’Loughlin, S. Ryu, S. T. Allen, A. A. Burk, Silicon Carbide Power MOSFETs : Breakthrough Performance from 900 V up to 15 kV, Proceedings of the 26th International Symposium on Power Semiconductor Devices & IC’s, Waikoloa, Hawaii (2014)
77. A. Tallaire, J. Barjon, O. Brinza, J. Achard, F. Silva, V. Mille, R. Issaoui, A. Tardieu, A. Gicquel, Dislocations and impurities introduced from etch-pits at the epitaxial growth resumption of diamond, Diamond and Related Materials 20, 875-881 (2011)
78. G. Chicot, D. Eon, N. Rouger, Optimal drift region for diamond power devices, Diamond and Related Materials 69, 68-73 (2016)
79. S. Mase, T. Hamada, J. J. Freedman, T. Egawa Effect of Drift Layer on the Breakdown Voltage of Fully-Vertical GaN-on-Si p-n Diodes, IEEE Electron Device Letters 38, Issue 12 (2017)
80. K.-W. Lee, W. E. Pickett, Superconductivity in Boron-Doped Diamond, Physical Review Letters 93, 237003 (2004)
81. S. N. Polyakov, V. N. Denisov, B. N. Mavrin, A. N. Kirichenko, M. S. Kuznetsov, S. Yu. Martyushov, S. A. Terentiev, V. D. Blank, Formation of Boron-Carbon Nano-sheets and Bilayers in Boron-Doped Diamond : Origin of Metallicity and Superconductivity, Nanoscale Research Letters 11 :11 (2016)

82. J. E. Shigley, Identifying Lab-Grown Diamonds, JCK Las Vegas Show (2016)
83. G. Davies, The A nitrogen aggregate in diamond-its symmetry and possible structure, *Journal of Physics C : Solid State Physics* 9, L537-542 (1976)
84. S. Salustro, A. M. Ferrari, F. S. Gentile, J. K. Desmarais, M. Rerat, R. Dovesi, Characterization of the B-Center Defect in Diamond through the Vibrational Spectrum : A Quantum-Mechanical Approach, *J. Physical Chemistry A* 122, 594–600 (2018)
85. A. Gucsik, *Cathodoluminescence and its Application in the Planetary Sciences*, Springer, p.74 (2008)
86. R. Tappert, M. C. Tappert, *Diamonds in Nature : A Guide to Rough Diamonds*, Springer (2011)
87. J. B. Donnet, Les allotropes du carbone : une grande famille, *L'actualité chimique* n° 295-296, mars-avril (2006)
88. H. Kanda, Large diamonds grown at high pressure conditions, *Brazilian Journal of Physics* 30 number 3 (2000)
89. <https://www.popmech.ru/technologies/237923-kak-vyrashchivayut-krupneyshie-v-mire-almaz-y-sdelano-v-rossii/#part0>
90. H. Sumiya, S. Satoh, High-pressure synthesis of high-purity diamond crystal, *Diamond and Related Materials* 5, 1359-1365 (1996)
91. M. Wakatsuki, New Catalysts for Synthesis of Diamond, *Japanese Journal of Applied Physics* 5, 337 (1966)
92. H. Sumiya, K. Tamasaku, Large Defect-Free Synthetic Type IIa Diamond Crystals Synthesized via High Pressure and High Temperature, *Japanese Journal of Applied Physics* 51, 090102 (2012)
93. N. Dubrovinskaya, L. Dubrovinsky, N. Miyajima, F. Langenhorst, W. A. Crichton, H. F. Braun, High-pressure / High-temperature Synthesis and Characterization of Boron-doped Diamond, *Z. Naturforsch.* 61b, 1561 – 1565 (2006)
94. Y. N. Palyanov, I. N. Kupriyanov, A. F. Khokhryakov, Y. M. Borzdov, High-pressure crystallization and properties of diamond from magnesium-based catalysts, *CryStEngComm* 19, 4459 (2017)
95. <http://ndtcompany.com>
96. T. Fukui, Y. Doi, T. Miyazaki, Y. Miyamoto, H. Kato, T. Matsumoto, T. Makino, S. Yamasaki, R. Morimoto, N. Tokuda, Perfect selective alignment of nitrogen-vacancy centers in diamond, *Applied Physics Express* 7, 052201 (2014)
97. H. Sumiyaa,*, K. Haranoa, K. Tamasaku, HPHT synthesis and crystalline quality of large high-quality (001) and (111) diamond crystals, *Diamond and Related Materials* 58, 221-225 (2015)
98. M. Babamoradi, S. Asgari, A. Ranjbar, R. V. Belosludov, S. Yunoki, Many-electron states of the N₂ and N₃ color centers in diamond : A first- principles and many-body study, *Physica B : Condensed Matter* 505, 17-21 (2017)
99. A. Lenef, S. W. Brown, D. A. Redman, S. C. Rand, J. Shigley, E. Fritsch, Electronic structure of the N-V center in diamond : Experiments, *Physical Review B* 53, 13427-13440 (1996)
100. K. Wang, J.W. Steeds, Z. Li, Y. Tian, Photoluminescence Studies of Both the Neutral and Negatively Charged Nitrogen-Vacancy Center in Diamond, *Microscopy and Microanalysis* 22, 108-112 (2016)

101. I. Aharonovich, A. D. Greentree, S. Praver, Diamond photonics, *Nature Photonics* 5, 397–405 (2011)
102. L. Childress, R. Hanson, Diamond NV centers for quantum computing and quantum networks, *MRS Bulletin* 38, 134-138 (2013)
103. L. A. Romanko, Charge Carrier Trapping Center in Synthetic Diamond, *Diamond and Related Materials* 6, 1674-1679 (1997)
104. B. Willems, P. M. Martineau, D. Fisher, J. Van Royen, G. Van Tendeloo, Dislocation distributions in brown diamond, *physica status solidi* 203, 3076–3080 (2006)
105. M. Namoun, Développement de nouvelles stratégies de croissance pour réduire la densité de dislocations dans les monocristaux de diamant CVD, Thèse (2013)
106. G. Chicot, A. Fiori, P. N. Volpe, T. N. Tran Thi, J. C. Gerbedoen, J. Bousquet, M. P. Alegre, J. C. Piñero, D. Araújo, F. Jomard, A. Soltani, J. C. De Jaeger, J. Morse, J. Härtwig, N. Tranchant, C. Mer-Calfati, J. C. Arnault, J. Delahaye, T. Grenet, D. Eon, F. Omnès, J. Pernot, and E. Bustarret Electronic and physico-chemical properties of nanometric boron delta-doped diamond structures, *Journal of Applied Physics* 116, 083702 (2014)
107. R. C. Burns, A. I. Chumakov, S. H. Connell, D. Dube, H. P. Godfried, J. O. Hansen, J. Härtwig, J. Hoszowska, F. Masiello, L. Mkhonza, M. Rebak, A. Rommevaux, R. Setshedi, P. Van Vaerenbergh, HPHT growth and x-ray characterization of high-quality type IIa diamond, *Journal of Physics : Condensed Matter* 21, 364224 (2009)
108. A. Tallaire, J. Achard, O. Brinza, V Mille, M Naamoun, F Silva, A. Gicquel, Growth Strategy for Controlling Dislocation Densities and Crystal Morphologies of Single Crystal Diamond by Using Pyramidal-Shape Substrates, *Diamond and Related Materials* 33, 71–77 (2013)
109. A. Boussadia, A. Tallairea , M. Kasub , J. Barjonc , J. Acharda, Reduction of dislocation densities in single crystal CVD diamond by confinement in the lateral sector, *Diamond and Related Materials* 83, 162-169 (2018)
110. A. Tallaire, O. Brinza, V. Mille, L. William, J. Achard, Reduction of Dislocations in Single Crystal Diamond by Lateral Growth over a Macroscopic Hole, *Advanced material* 29, 1604823 (2017)
111. M. Naamoun, A. Tallaire, P. Doppelt, A. Gicquel, M. Legros, J. Barjon, J. Achard, Reduction of dislocation densities in single crystal CVD diamond by using self-assembled metallic masks, *Diamond and Related Materials* 58, 62-68 (2013)
112. J. Härtwig, P. Van Vaerenbergh, I. Gierz, J. Hoszowska, A. Rommeveaux, A. Chumakov, G. Carbone, S.H. Connell, M. Rebak, R. Setshedi, D. Dube, L. Mkhonza, R. Burns, J.O. Hansen. Diamonds For Modern Synchrotron Radiation Sources, <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Publications/Highlights/2005/Imaging/XIO5>
113. N. Habka, M. A. Pinault, C. Mer, F. Jomard, J. Barjon, M. Nesladek, P. Bergonzo, Substrate influence on MPCVD boron-doped homoepitaxial diamond, *Physica Status Solidi (a)* 205, 2169–2172 (2008)
114. N. Lee, A. Badzian, Effect of misorientation angles on the surface morphologies of (001) homoepitaxial diamond thin films, *Applied Physics Letters* 66, 2203 (1995)
115. S. G. Ri, H. Yoshida, S. Yamanaka, H. Watanabe, D. Takeuchi, H. Okushi, Misorientation angle dependence of surface morphology in homoepitaxial diamond film growth at a low CH₄/H₂ ratio, *Journal of Crystal Growth* 235, 300-306 (2002)

116. N. R. Comins, J. B. Clark, *Specialty Steels and Hard Materials*. Proceedings of the International Conference on Recent Developments in Specialty Steels and Hard Materials, Pergamon Press, 486 p. (2013)
117. I. Friel, S.L. Clewes, H.K. Dhillon, N. Perkins, D. J. Twitchen, G. A. Scarsbrook, Control of surface and bulk crystalline quality in single crystal diamond grown by chemical vapour deposition, *Diamond and Related Materials* 18, 808-815 (2009)
118. N. Tatsumi, K. Harano, T. Ito, H. Sumiya, Polishing mechanism and surface damage analysis of type IIa single crystal diamond processed by mechanical and chemical polishing methods, *Diamond and Related Materials* 63, 80-85 (2016)
119. M. P. Gaukroger, P. M. Martineau, M. J. Crowder, I. Friel, S. D. Williams, D. J. Twitchen, X-ray topography studies of dislocations in single crystal CVD diamond, *Diamond and Related Materials* 17, 262-269 (2008)
120. A. Tallaire, M. Kasu, K. Ueda, T. Makimoto, Origin of growth defects in CVD diamond epitaxial films, *Diamond and Related Materials* 17, 60-65 (2008)
121. A. Lohstroha, P. J. Sellin, S. G. Wang, A. W. Davies, J. Parkin, R. W. Martin, P. R. Edwards, Effect of dislocations on charge carrier mobility–lifetime product in synthetic single crystal diamond, *Applied Physics Letters* 90, 102111 (2007)
122. H. Umezawa, N. Tatsumi, Y.Kato, S. Shikata , Leakage current analysis of diamond Schottky barrier diodes by defect imaging, *Diamond and Related Materials* 40, 56-59 (2013)
123. M. Suzuki, T. Sakai, T. Makino, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, H. Okushi, S. Yamasaki, Electrical characterization of diamond PiN diodes for high voltage applications, *Phys. Status Solidi A* 210, 2035–2039 (2013)
124. Y. Kato, H. Umezawa, S. Shikata, M. Touge, Effect of an Ultraflat Substrate on the Epitaxial Growth of Chemical-Vapor-Deposited Diamond, *Applied Physics Express* 6, 025506 (2013)
125. Y.Yao, Y.Ishikawa, Y.Sugawara, H.Yamada, A.Chayahara, Y.Mokuno, Fast removal of surface damage layer from single crystal diamond by using chemical etching in molten KCl+KOH solution, *Diamond and Related Materials* 63, 86-90 (2016)
126. K. Nakanishi, H. Kuroshima, T. Matsumoto, T. Inokuma, N. Tokuda, Atomically flat diamond (100) surface formation by anisotropic etching of solid-solution reaction of carbon into nickel, *Diamond and Related Materials* 68, 127-130 (2016)
127. C. Mer-Calfati, N. Habka, A. Ben-Younes, M.-A. Pinault, J. Barjon, P. Bergonzo, High surface smoothening of diamond HPHT (100) substrates, *phys. status sol.* 206, 1955–1959 (2009)
128. T. N. Tran Thi, B. Fernandez, D. Eon, E. Gheeraert, J. Härtwig, T. Lafford, A. Perrat-Mabilon, C. Peaucelle, P. Olivero, E. Bustarret, Ultra-smooth single crystal diamond surfaces resulting from implantation and lift-off processes, *physica status solidi* 208, 2057–2061 (2011)
129. A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, R.S. Sussmann, A.Gicquel,E. Rzepka, Oxygen plasma pre-treatments for high quality homoepitaxial CVD diamond deposition, *physica status solidi* 201, 2419–2424 (2004)
130. J. Achard, A. Tallaire, V. Mille, M. Naamoun, O. Brinza, A. Boussadi, L. William, A. Gicquel, Improvement of dislocation density in thick CVD single crystal diamond films by coupling H₂/O₂ plasma etching and chemo-mechanical or ICP treatment of HPHT substrates, *physica status solidi* 211, 2264–2267 (2014)

131. O.A.Ivanov, A.B.Muchnikov, V.V.Chernov, S.A.Bogdanov, A.L.Vikharev, J.E.Butler, Experimental study of hydrogen plasma etching of (1 0 0) single crystal diamond in a MPACVD reactor, *Materials Letters* 151, 115-118 (2015)
132. V. Mortet, L. Fekete, P. Ashcheulov, A. Taylor, P. Hubik, D. Tremouille, E. Bedel-Pereira, (100) Substrate processing optimization for fabrication of smooth boron doped epitaxial diamond layer by PECVD, 6th NANOCON International Conference of 2014, Conference paper (2017)
133. Y. Konno, J. H. Kaneko, F. Fujita, H. Watanabe, K. Hara, K. Sato, A. Kakimoto, S. Shikata, A. Homma, M. Furasaka, Improvement of Crystal Quality of a Homoepitaxially Grown Diamond Layer Using Plasma Etching Treatment for a Diamond Substrate, *Progress in Nuclear Science and Technology* 1, 255-258 (2011)
134. M. Yamamoto, T. Teraji, T. Ito, Improvement in the crystalline quality of homoepitaxial diamond films by oxygen plasma etching of mirror-polished diamond substrates, *Journal of Crystal Growth* 285, 130-136 (2005)
135. P. N. Volpe, P. Muret, F. Omnes, J. Achard, F. Silva, O. Brinza, A. Gicquel, Defect analysis and excitons diffusion in undoped homoepitaxial diamond films after polishing and oxygen plasma etching, *Diamond and Related Materials* 18, 1205-1210 (2009)
136. J E Butler, Y A Mankelevich, A Cheesman, Jie Ma, M. N. R. Ashfold, Understanding the chemical vapor deposition of diamond : recent progress, *Journal of Physics : Condensed Matter* 21, 364201 (2009)
137. W. Piekarczyk, R. Messier, R. Roy and C. Engdahl, Diamond Deposition by Chemical Vapor Transport with Hydrogen in a Closed System, *Journal of Crystal Growth* 106, 279—293(1990)
138. J. E. Butler, R. L. Wood, Thin film diamond growth mechanisms, *The Royal Society A* 342, 15-30 (1993)
139. E.M.A. Fuentes-Fernandez, J.J.Alcantar-Peña, G.Lee, A.Boulom, H.Phan, B.Smith, T.Nguyen, S.Sahoo, F.Ruiz-Zepeda, M.J.Arellano-Jimenez, PabloGurman, C.A.Martinez-Perez, M.J.Yacaman, R.S.Katiyar, O.Auciello Synthesis and characterization of microcrystalline diamond to ultrananocrystalline diamond films via Hot Filament Chemical Vapor Deposition for scaling to large area applications, *Thin Solid Films* 603, 62-68, (2016)
140. D. E. Meyer, R. O. Dillon, J. A. Woollam, Radio-frequency plasma chemical vapor deposition growth of diamond, Faculty Publications from the Department of Electrical and Computer Engineering, University of Nebraska – Lincoln *J. Vac. Sci. Technol. A* 7 (1989)
141. R.H. Zhu, J.Y. Miao, J.L. Liu, L.X. Chen, J.C. Guo, C.Y. Hua, T. Ding, H.K. Lian, C.M. Li, High temperature thermal conductivity of free-standing diamond films prepared by DC arc plasma jet CVD, *Diamond and Related Materials* 50, 55-59 (2014)
142. A.P. Bolshakova, V.G. Ralchenko, V.Y. Yurov, A.F. Popovicha, I.A.Antonova, A.A. Khomicha, E.E. Ashkinazi, S.G. Ryzhkova, A.V. Vlasov, A.V. Khomich, High-rate growth of single crystal diamond in microwave plasma in CH₄/H₂ and CH₄/H₂/Ar gas mixtures in presence of intensive soot formation, *Diamond and Related Materials* 62, 49-57 (2016)
143. P.M. Menon, A.Edwards, C.S.Feigerle, R.W.Shaw, D.W.Coffey, L.Heatherly, R.E. Clausing, L.Robinson, D.C.Glasgow, Filament metal contamination and Raman spectra of hot filament chemical vapor deposited diamond films, *Diamond and Related Materials* 8, 101-109 (1999)

144. A. L. Vikharev, A. M. Gorbachev, M. A. Lobaev, Anatoly B. Muchnikov, D. Radishev, V. A. Isaev, V. Chernov, S. Bogdanov, M. N. Drozdov, J. E. Butler Novel microwave plasma-assisted CVD reactor for diamond delta doping, *Physica Status Solidi RRL* 10, 324–327 (2016)
145. M. Lesik, T. Plays, A. Tallaire, J. Achard, O. Brinza, L. William, M. Chipaux, L. Toraille, T. Debuisschert, A. Gicquel, J.F. Roch, V. Jacques, Preferential orientation of NV defects in CVD diamond films grown on (113)-oriented substrates, *Diamond and Related Materials* 56, 47-53 (2015)
146. F. Silva, K. Hassouni, X. Bonnin and A. Gicquel, Microwave engineering of plasma-assisted CVD reactors for diamond deposition, *Journal of Physics : Condensed Matter* 21, 364202 (2009)
147. Thèse P. N. Volpe, Réalisation de composants unipolaires en diamant pour l'électronique de puissance, Université Joseph Fourier – Grenoble, p. 85 (2009)
148. F. Silva, K. Hassouni, X. Bonnin and A. Gicquel, Microwave engineering of plasma-assisted CVD reactors for diamond deposition, *Journal of Physics : Condensed Matter* 21, 364202 (2009)
149. Russell J. Hemley Yu-Chun Chen Chih-Shiue Yan, *Growing Diamond Crystals by Chemical Vapor Deposition Elements* 1, 105-108 (2005)
150. T. Tsuno, T. Imai, N. Fujimori, Twinning structure and growth hillocks on diamond (100) epitaxial film. *Japanese Journal of Applied Physics* 33, 4039-4043 (1994)
151. H.Okushi, High quality homoepitaxial CVD diamond for electronic devices, *Diamond and Related Materials* 10, 281-288 (2001)
152. R. Issaoui, J. Achard, F. Silva, A. Tallaire, A. Tardieu, A. Gicquel, M. A. Pinault, F. Jomard, Growth of thick heavily boron-doped diamond single crystals : Effect of microwave power density, *Applied Physics Letters* 97, 182101 (2010)
153. J. Achard, F. Silva, O. Brinza, A. Tallaire, A. Gicquel, Coupled effect of nitrogen addition and surface temperature on the morphology and the kinetics of thick CVD diamond single crystals, *Diamond and Related Materials* 16, 685-689 (2007)
154. S. Karna, Y. Vohra, Effect of Nitrogen on the Growth of Boron Doped Single Crystal Diamond, *Journal of Materials Science Research* 3, 1927-0593 (2014)
155. Y. F. Tsay, K. P. Ananthanarayanan, P. J. Gielisse, S. S. Mitra, Electrical conductivity of heavily doped diamond, *Journal of Applied Physics* 43, 3677 (1972)
156. A. T. Collins and A. W. S. Williams, The nature of the acceptor centre in semiconducting diamond, *Journal of Physics C : Solid State Physics* 4, 1789 (1971)
157. R. M. Chrenko, Boron, the Dominant Acceptor in Semiconducting Diamond, *Physical Review B* 7, Number 10, 4560 (1973)
158. R. Kalish, A. Reznik, S. Praver, D. Saada J. Adler, Ion-Implantation-Induced Defects in Diamond and Their Annealing : Experiment and Simulation, *physica status solidi (a)* 174, 83 (1999)
159. J. F. Prins, Ion implantation of diamond for electronic applications, *Semiconductor Science and Technology* 18, S27–S33 (2003)
160. M.D. Ynsa, F. Agulló-Rueda, N. Gordillo, A. Maira, D. Moreno-Cerrada, M.A. Ramos, Study of the effects of focused high-energy boron ion implantation in diamond, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 404, 207-210 (2017)

161. H. Umezawa, T. Takenouchi, Y. Takano, K. Kobayashi, M. Nagao, I. Sakaguchi, M. Tachiki, T. Hatano, G. Zhong, M. Tachiki, H. Kawarada, Advantage on Superconductivity of Heavily Boron-Doped (111) Diamond Films (2005)
162. J. Pernot, G. Chicot, A. Fiori, A. Traore, T. N. Tran Thi, P. N. Volpe, D. Eon, F. Omnès, E. Bustarret, E. Gheeraert, Recent progress of diamond device toward power application, EXMATEC 2012 : 11th Expert Evaluation and Control of Compound Semiconductor Materials and Technologies conference, Porquerolles Islands, France (2012)
163. T. H. Borst, O. Weis, Boron-Doped Homoepitaxial Diamond Layers : Fabrication, Characterization, and Electronic Applications, *Physica Status Solidi* 154, 423 (1996)
164. K. Ushizawa, K. Watanabe, T. Ando, I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, Y. Sato, H. Kanda, Boron concentration dependence of Raman spectra on 100 and 111 facets of B-doped CVD diamond, *Diamond and Related Materials* 7, 1719–1722 (1998)
165. Haitao Ye, Niall Tumilty, Mose Bevilacqua, Stephane Curat, Milos Nesladek, Bertrand Bazin, Philippe Bergonzo, and Richard B Jackman, Electronic properties of homoepitaxial (111) highly boron-doped diamond films, *Journal of Applied Physics* 103, 054503 (2008)
166. S. G. Ri, H. Kato, M. Ogura, H. Watanabe, T. Makino, S. Yamasaki, H. Okushi, Electrical and optical characterization of boron-doped (111) homoepitaxial diamond films, *Diamond and Related Materials* 14, 1964-1968 (2005)
167. C. Nebel, J. Ristein, *Thin-Film Diamond I : (part of the Semiconductors and Semimetals Series)*, p. 230 (2003)
168. R. S. Sussmann, *CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors*, Wiley, p. 45 (2009)
169. E. Bustarret, P. Achatz, B. Sacépé, C. Chapelier, C. Marcenat, L. Ortéga, T. Klein, Metal-to-insulator transition and superconductivity in boron-doped diamond, *American Physical Society* 75, 165313 (2007)
170. T. Klein, P. Achatz, J. Kacmarcik, C. Marcenat, F. Gustafsson, J. Marcus, E. Bustarret, J. Pernot, F. Omnes, Bo E. Sernelius, C. Persson, A. Ferreira da Silva, and C. Cytermann, Metal-insulator transition and superconductivity in boron-doped diamond, *Physical Review B* 75, 165313 (2007)
171. J. Kačmarčík, C. Marcenat, C. Cytermann, A. Ferreira da Silva, L. Ortega, F. Gustafsson, J. Marcus, T. Klein, E. Gheeraert, Etienne Bustarret, Superconductivity in boron-doped homoepitaxial (001)-oriented diamond layers, *Physica Status Solidi a* 202, 2160–2165 (2005)
172. M. W. Geis, J. C. Twichell, N. N. Efremow, K. Krohn, T. M. Lyszczarz, Comparison of electric field emission from nitrogen-doped, type Ib diamond, and boron-doped diamond, *Applied Physics Letters* 68, 2294 (1996)
173. V. Baranauskas, B. B. Li, A. Peterlevitz, M. C. Tosin, and S. F. Durrant, Nitrogen-doped diamond films, *Journal of Applied Physics* 85, 7455 (1999)
174. P. W. May, M. Davey, K. N. Rosser, P. J. Heard, Arsenic and Antimony Doping : An Attempt to Deposit n-type CVD Diamond, *Materials Research Society Proceeding* 1039, P15-0 (2008)
175. G. Frangieh, M.-A. Pinault, J. Barjon, F. Jomard, and J. Chevallier Incorporation of arsenic in diamond grown by chemical vapor deposition, *physica status solidi (a)* 205, 2207–2210 (2008)

176. E. B. Lombardi, A. Mainwood, K. Osuch, Ab initio study of lithium and sodium in diamond, *Physical Review B* 76, 490-494 (2007)
177. S. A. Kajihara, A. Antonelli, J. Bernholc, R. Car, Nitrogen and potential n-type dopants in diamond, *Physical Review Letters* 66, 2010-2013 (1991)
178. H. Kato, S. Yamasaki, H. Okushi, n-type doping of (001)-oriented single-crystalline diamond by phosphorus, *Applied Physics Letters* 86, 222111 (2005) 179. G. Frangieh, F. Jomard, M.-A. Pinault, J. Barjon Influence of tertiarybutylphosphine (TBP) addition on the CVD growth of diamond, *Physics Status Solidi A* 206, 1996–1999 (2009)
179. H. Kato, J. Barjon, N. Habka, T. Matsumoto, D. Takeuchi, H. Okushi, S. Yamasaki, Energy level of compensator states in (001) phosphorus-doped diamond, *Diamond and Related Materials* 20, 1016-1019 (2011)
180. H. Kato, D. Takeuchi, N. Tokuda, H. Umezawa, S. Yamasaki, H. Okushi, Electrical activity of doped phosphorus atoms in (001) n-type diamond, *Physical Status Solidi a* 205, 2195–2199 (2008)
181. M. Suzuki, H. Yoshida, N. Sakuma, T. Ono, T. Sakai, Electrical characterization of phosphorus-doped n-type homoepitaxial diamond layers by Schottky barrier diodes, *Applied Physics Letters* 84, 2349 (2004)
182. M. Katagiri and J. Isoya, S. Koizumi, H. Kanda, Lightly phosphorus-doped homoepitaxial diamond films grown by chemical vapor deposition, *Applied Physics Letters* 85, 6365 (2005)
183. H. Kato, T. Makino, S. Yamasaki, H. Okushi, n-Type Diamond Growth by Phosphorus Doping, *Journal of Physics. D : Applied Physics* 40, 6189-6200 (2007)
184. M. A. Pinault-Thaury, I. Stenger, F. Jomard, J. Chevallier, J. Barjon, A. Traore, D. Eon, J. Pernot, Electrical activity of (100) n-type diamond with full donor site incorporation of phosphorus, *Physical Status Solidi A* 212, 2454– 2459 (2015)

Chapitre 2

Instruments et méthodes d'analyse employés

Dans ce chapitre sont présentés les différents équipements et méthodes utilisés et développés pour la préparation de surface des substrats et la croissance de couches homoépitaxiées de diamant plus ou moins dopées au bore. En particulier, le bâti de gravure PVD ou le réacteur de croissance de films faiblement dopés au bore qui a été assemblé et étalonné durant cette thèse.

Les caractérisations structurales et électriques des films de diamant ont nécessité des techniques très pointues (Rocking Curve Imaging, Diffraction à Incidence rasante...) voire non conventionnelles (imagerie MEB pour la caractérisation des défauts). Une grande partie de ces caractérisations ont été réalisées en étroite collaboration avec des partenaires du projet *Greendiamond* (Institut Néel, IAF Fraunhofer, ESRF...) et des partenaires hors consortium (GEMAC). Les principes de ces méthodes seront exposés et expliqués en détail dans ce Chapitre.

2.1 Prétraitement des substrats et croissance de films de diamant dopés au bore

2.1.1 La gravure ionique réactive

Comme mentionné dans le Chapitre 1 (sous partie 1.2.4), les substrats de diamant HPHT polis mécaniquement possèdent une zone écaillée jusqu'à une profondeur de quelques microns. Dans la littérature, diverses méthodes ont été évaluées pour éliminer rapidement la zone écaillée et améliorer l'état de surface des échantillons.

Dans le cadre de mes travaux, j'ai utilisé une méthode de pulvérisation cathodique agissant comme une gravure ionique réactive (RIE, Reactive Ion Etching). Comparée aux gravures réalisées in situ dans les réacteurs de croissance (plasma H_2 , H_2/O_2 ...), cette méthode présente l'avantage de graver rapidement les défauts surfaciques ($>5 \mu m \cdot h^{-1}$) tout en conservant une surface lisse. Plusieurs échantillons peuvent être traités en même temps grâce à la taille du plasma.

Principe de la Gravure Ionique Réactive

Un plasma est initié dans une enceinte sous vide (10^{-2} à 10^{-1} Torr) dans laquelle ont été injectés des gaz réactants. Un champ électromagnétique radiofréquence (RF) de plusieurs centaines de Watt à une fréquence de 13.6 MHz est appliqué. Le champ électrique oscillant, ionise les molécules des gaz en leur soutirant leurs électrons, créant un plasma (Figure 2.1).

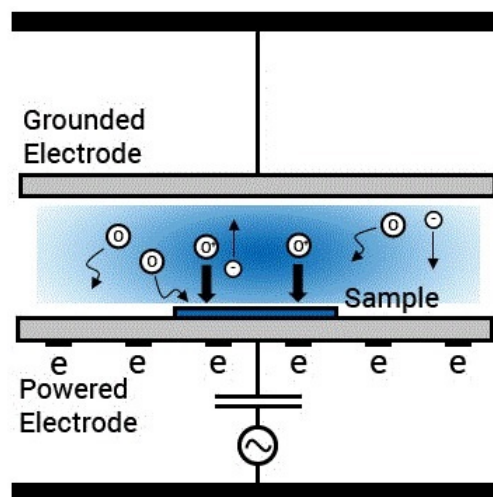


FIGURE 2.1 – Schéma de fonctionnement d'un appareil de gravure RIE

Sous l'effet du champ RF, les électrons issus du plasma sont accélérés de haut en bas dans la chambre. Lorsqu'ils frappent les parois de la chambre qui sont reliées à la masse, les électrons sont absorbés dans le circuit électrique. La cathode sur laquelle est posé l'échantillon à graver est isolée du reste de la chambre. Les électrons s'accumulent à sa surface, la polarisant négativement (auto-polarisation). Ceci crée une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre la cathode et le plasma qui est en majorité composé d'ions positifs. Cette différence de potentiel va accélérer

les ions vers la cathode et vont ainsi bombarder l'échantillon et graver sa surface.

Les gaz sont choisis en fonction du matériau à graver. Les ions vont réagir chimiquement avec celui-ci, mais également pulvériser les atomes de la surface en transférant une partie de leur énergie cinétique. On obtient alors une combinaison de **mécanismes de gravure physiques et chimiques**. En jouant sur la nature des gaz injectés, on peut favoriser l'un des deux types de gravure. L'ajout d'oxygène permet de rendre le plasma plus réactif chimiquement en générant plus d'ions et de radicaux réactifs et donc d'augmenter la vitesse de gravure. Au contraire, l'ajout d'un gaz inerte comme l'argon rend le plasma moins réactif chimiquement et augmente la gravure physique.

Il existe de multiples variantes à la méthode RIE, la plus connue reste l'ICP-RIE (ICP, Inductively Coupled Plasma). Deux sources RF indépendantes sont actionnées, l'une crée le plasma dans la chambre, la deuxième est directement utilisée sur la cible pour accélérer les ions du plasma vers celle-ci. Ainsi, on obtient un contrôle indépendant de la densité du plasma et de son énergie, il en résulte une vitesse de gravure accrue.

Bâti de PVD (Physical Vapor Deposition) pour la gravure ionique réactive

Le bâti de gravure (Figure 2.2) utilisé est un appareil développé par la société Plassys pour les besoins du laboratoire. Il est utilisé pour le dépôt de couches métalliques par pulvérisation cathodique d'une cible constituée du métal à déposer.

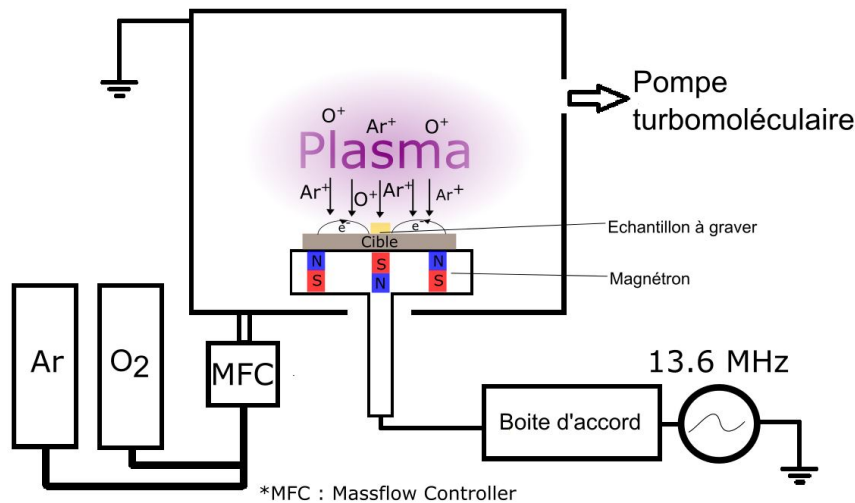


FIGURE 2.2 – Schéma du bâti de gravure PVD utilisé au LCD

Lorsque le bâti est utilisé en configuration de gravure, le substrat de diamant est placé sur la cible en métal (inox). Afin d'obtenir une gravure ionique réactive, de l'oxygène est ajouté à l'argon. Une attaque chimique des atomes de carbone du diamant par les ions oxygène s'ajoute à la pulvérisation physique par les ions argon (cf Chapitre 1, sous partie 1.1.1). Le masquage des échantillons pour évaluer la vitesse de gravure se fait en plaçant un autre échantillon monocristallin par-dessus.

Le bâti est équipé :

- D'un générateur RF de 600 W fonctionnant à une fréquence de 13.6 MHz
- D'une pompe turbo-moléculaire couplée à une pompe primaire permettant d'atteindre une pression de 10^{-7} mbar dans l'enceinte après 48h de pompage
- D'aimants disposés en dessous de la cible, le champ magnétique généré augmentant la densité des électrons près de la cible et donc le nombre d'ionisation des atomes de gaz.

La tension d'auto-polarisation de l'ensemble est dépendante de la valeur de puissance RF choisie. Le bâti ne possède pas de régulation de pression, celle-ci se fait en fonction du débit de gaz injecté.

2.1.2 Réacteurs de croissance de films de diamant dopés au bore par MPCVD

La réalisation d'un composant électronique nécessite des couches de diamant actives pouvant posséder des niveaux de dopages radicalement différents. C'est-à-dire des dopages faibles ($<10^{16}$ at.cm⁻³) pour la partie active du composant, et des dopages au-dessus de la transition métallique ($>4 \times 10^{20}$ at.cm⁻³). C'est pourquoi deux réacteurs de croissance, chacun dédié à des gammes de dopage au bore différentes, ont été utilisés dans mes travaux de thèse.

Bâti de croissance ENDORA pour les très faibles dopages au bore

Au Laboratoire Capteurs Diamant (LCD), il existe des réacteurs servant à la croissance de diamant intrinsèque. Cependant, l'utilisation de bore dans ces cavités impliquerait leur contamination définitive. Un autre réacteur MPCVD dédié au fort dopage au bore (BAOBAB, présenté dans la section suivante), possède un niveau de bore résiduel trop élevé pour atteindre de façon répétable des faibles et forts dopages dans la même cavité. C'est pourquoi dans le cadre de cette thèse, j'ai entièrement assemblé le réacteur à parois métalliques ENDORA (Figure 2.3).

Ce nouveau réacteur ne contient pas de contamination préalable au bore. Le niveau résiduel de bore quasi nul permet, avec des ajouts faibles de triméthylbore (TMB) et d'oxygène, d'atteindre un niveau de dopage au bore très bas.

Le réacteur comporte un **générateur micro-onde Sairem** allant jusqu'à une puissance de 2 kW avec un magnétron fonctionnant à une fréquence de 2.45 GHz. Le vide dans la cavité se fait par une **pompe turbo moléculaire** associée à une pompe primaire. Un vide secondaire de l'ordre de 10^{-8} Torr est obtenu après 24 h de pompage. Ainsi, une désorption efficace des espèces adsorbées sur les parois a lieu évitant la contamination des couches. La lecture de la pression dans la gamme de 10^{-3} à 10^{-9} mbar se fait grâce à des jauges de type *Penning*.

Un **pyromètre à disparition de filament** a été installé sur un hublot pour évaluer la température des substrats de diamant. Il est capable de lire des températures allant de 700 à 1400 °C. Son principe de mesure est présenté à la Figure 2.4. Ce pyromètre permet de mesurer avec plus de précision (± 10 °C) la température du diamant comparé au pyromètre infrarouge. L'émissivité du diamant est en effet négligeable

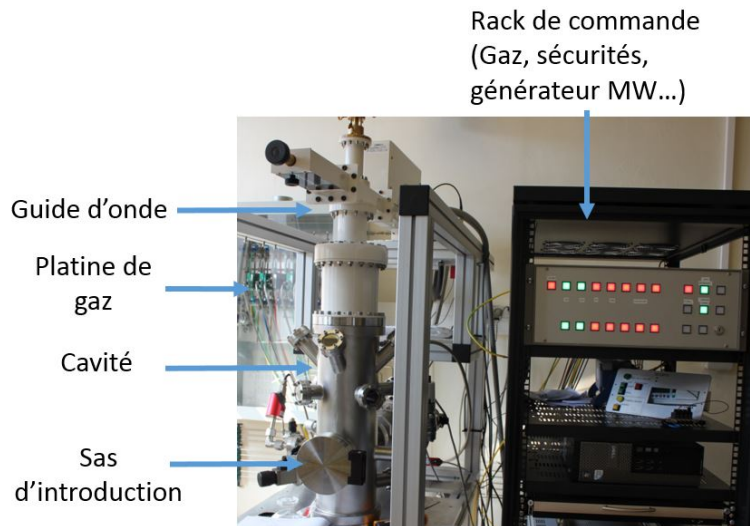


FIGURE 2.3 – Bâti de croissance ENDORA pour les couches de diamant faiblement dopées au bore

par rapport à celle du porte-substrat en molybdène. La température mesurée avec un pyromètre infrarouge serait celle du porte-substrat.

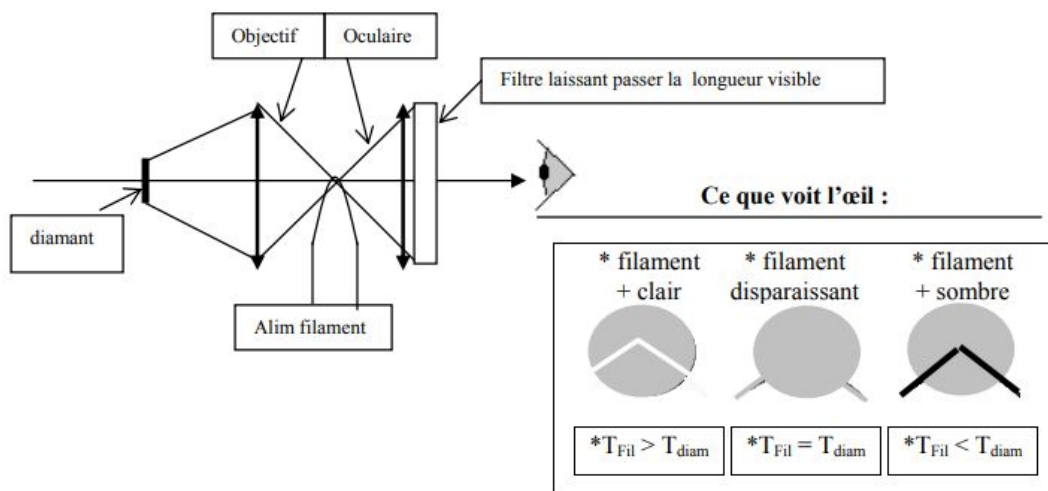


FIGURE 2.4 – Principe du pyromètre à disparition à filament [1]

L'introduction de l'échantillon et de son porte-substrat dans le réacteur se fait par un sas constitué d'une porte en acier inox (Figure 2.3). L'ensemble est transféré dans la cavité de croissance par un translateur en z.

Les espèces gazeuses sont acheminées des bouteilles à la cavité et leurs flux sont contrôlés par des débitmètres massiques MKS d'étendue propre à chaque gaz. Les gaz pouvant être injectés dans le réacteur ENDORA sont l'hydrogène (500 sccm), le méthane (20 sccm), le TMB (1 sccm) et l'oxygène (10 sccm). L'homoépitaxie des monocristaux de diamant se déroule dans des gammes de puissance et de pression de 300-1000 W et 30-150 mbar, respectivement.

Bâti de croissance pour les forts dopages au bore ($>4 \times 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$)

Le réacteur MPCVD BAOBAB est un bâti construit au laboratoire utilisé pour l'homoépitaxie de films de diamant monocristallin et polycristallin dopés au bore. Le type de la cavité est similaire à celui du réacteur ENDORA présenté précédemment. Les différents gaz injectables sont l'hydrogène, le méthane, l'oxygène et le TMB dilué à 100 ppm dans de l'hydrogène. Le générateur micro-onde peut aller jusqu'à une puissance de 2 kW et fonctionne à une fréquence de 2.45 GHz.

Un débitmètre massique ayant une étendue élevée de 100 sccm est utilisé pour le TMB. Ceci permet d'obtenir des concentrations de bore supérieures à $10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$ [2, 3]. A la suite de croissances répétées à fort dopage, la forte contamination des parois de la cavité par le bore donne un niveau résiduel supérieur à $10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$.

2.1.3 Nettoyage des substrats de diamant avant croissance

Avant la croissance homoépitaxiée, chaque substrat est minutieusement nettoyé. En effet, les contaminations de surface peuvent conduire à la formation de cristaux non épitaxiés ou de dislocations (cf Chapitre 1, sous partie 1.3.2). Le procédé de nettoyage comporte 5 étapes :

1. Immersion du substrat dans un **mélange de H_2SO_4 et KNO_3** chauffé pendant 1h dans un bac de sable chauffant à 250-280 °C, cette solution donne une réaction exothermique oxydant les matières organiques présentes à la surface des échantillons
2. Rinçage avec du **H_2SO_4 chaud** pendant 1 h, cette étape enlève les résidus de KNO_3 solide qui seraient restés après l'étape 1
3. Rinçage avec de **l'eau bouillante** pendant 15 min
4. **Séchage** avec de l'isopropanol sous azote comprimé
5. Insertion du substrat dans le réacteur de croissance et application d'un **plasma H_2 *in situ*** pendant 30 min dans le réacteur MPCVD, les conditions de puissance MW et la pression sont les mêmes que la croissance qui suit. Cette gravure permet de finaliser l'élimination de traces éventuelles après les différentes phases de traitements chimiques et peut éventuellement « lisser » la surface du substrat [4]. Cette étape permet également de stabiliser la température du substrat avant l'ajout des gaz de croissance (CH_4 , TMB et dans certaines conditions O_2).

2.2 Méthodes de caractérisation des échantillons de diamant

2.2.1 Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS)

Principe de la méthode

Lorsqu'un échantillon solide est pulvérisé par des ions primaires d'énergie de quelques keV, une fraction des particules émises par la cible est ionisée. La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) consiste à analyser ces ions secondaires avec un spectromètre de masse. Cette technique permet de détecter tous les éléments du tableau périodique avec des limites de détection allant jusqu'au ppb pour de nombreux éléments. Elle est destructive par sa nature (pulvérisation de matière) et peut être appliquée à tout type de matériau solide pouvant être maintenu sous vide.

L'émission d'ions secondaires par une surface solide sous bombardement ionique fournit des informations sur la composition élémentaire, isotopique et moléculaire de ses couches atomiques supérieures. La technique SIMS en mode dynamique permet d'étudier la composition en volume et la distribution en profondeur d'éléments chimiques avec une résolution allant du nm à des dizaines de nm [5]. L'énergie d'impact des ions primaires est ajustée en fonction de la profondeur, de l'intérêt de l'analyse et de la résolution requise. Une énergie élevée (jusqu'à 20 keV) est sélectionnée pour une étude en profondeur (quelques microns), en un temps raisonnable, et pour améliorer les limites de détection. L'une des principales applications du SIMS est l'analyse en profondeur de la distribution des éléments traces (comme les dopants ou les contaminants dans les semi-conducteurs).

Les équipements SIMS sont pourvus de sources d'ions primaires oxygène et césium (voir Figure 2.5) afin d'améliorer respectivement les intensités d'ions secondaires positives et négatives. Les ions secondaires sont triés dans le spectre de masse en fonction de leur rapport masse/charge. Après la pulvérisation des toutes premières couches atomiques, l'état stationnaire de pulvérisation est atteint et une quantification fiable est alors possible avec des échantillons standards de référence, en utilisant des facteurs de sensibilité relatifs (RSF).

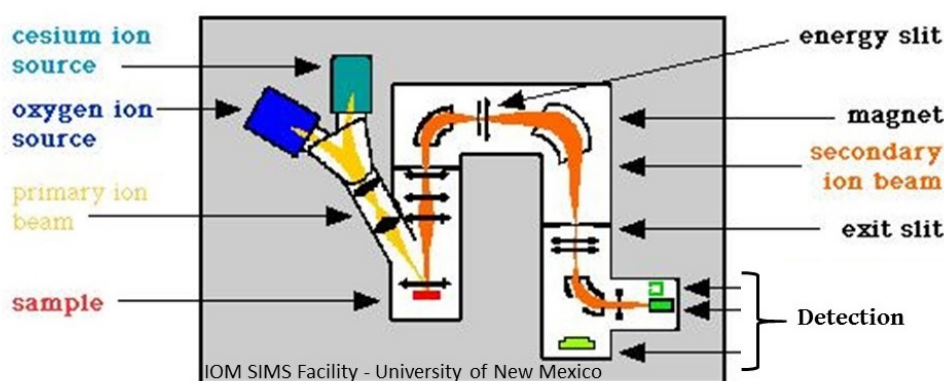


FIGURE 2.5 – Schéma de principe de la technique d'analyse SIMS en mode dynamique[6]

Equipements et méthodologie

Les analyses SIMS effectuées pendant cette thèse ont été réalisées sur l'équipement CAMECA IMS7f du Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMaC-CNRS/UVSQ) de Versailles. Pour s'affranchir des effets de charge pendant l'analyse, un film d'or d'environ 50 nm a été déposé sur la surface des échantillons isolants. Le faisceau d'ions primaires consiste en un faisceau d'ions Cs⁺ de 10 keV d'énergie et de 60 nA de courant. Les ions secondaires sont détectés en mode négatif portant à 15 keV l'énergie d'impact du faisceau primaire sur l'échantillon et menant à un angle d'incidence de 23.6° du faisceau primaire par rapport à la normale de l'échantillon. La vitesse de pulvérisation est de l'ordre de 0.4 nm.s⁻¹. Pour limiter les effets de bord du cratère SIMS (d'une surface de 150×150 μm²), la zone analysée est restreinte à un diamètre de 33 μm.

Les ions secondaires ¹H-, ¹¹B-, ¹²C-, ¹²C-¹¹B-, ¹²C-¹⁴N- ont été détectés. Lors d'une analyse de la distribution d'éléments, la détection des ions s'effectue en temps réel. L'intensité des différents éléments est enregistrée en fonction du temps. Pour procéder à la quantification du profil brut, l'échelle des temps sera transformée en échelle de profondeur grâce à la mesure de la profondeur du cratère résultant de la pulvérisation et l'échelle des intensités sera transformée en échelle de concentration grâce à l'application du RSF lié à l'élément quantifié (ex : RSF du bore dans le diamant).

Un profilomètre Dektak8 permet de mesurer la profondeur des cratères SIMS réalisés. La quantification de la concentration de bore dans nos échantillons a été obtenue grâce à un échantillon standard de diamant implanté avec une dose connue de bore (de 10 % d'incertitude relative). Dans ces conditions, la limite typique de détection pour le bore est de 1.7×10¹⁵ at.cm⁻³. La Figure 2.6 donne un exemple de profils brut (a) puis quantifié (b) réalisés pendant cette thèse. La détermination de la concentration de bore est établie par la détection de l'ion élémentaire :

- ¹¹B- pour des niveaux supérieurs à quelques 10¹⁶ B.cm⁻³
- ¹¹B-¹²C- pour des niveaux inférieurs à 10¹⁶ B.cm⁻³.

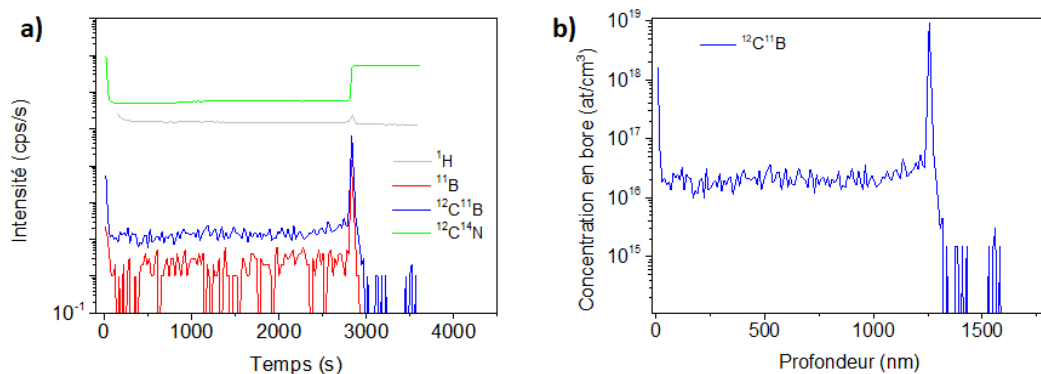


FIGURE 2.6 – Profils SIMS typiques (a) brut, obtenu lors de l'analyse, et (b) quantifié, obtenu transformation des échelles

Les analyses SIMS ont permis d'étalonner en bore le bâti de croissance présenté dans la sous partie 2.1.1 de ce chapitre, ainsi que de contrôler le dopage et l'épaisseur des couches épitaxiées durant cette thèse. Pour ce dernier point, l'épaisseur des

couches CVD est déterminée (Figure 2.7) :

- par la chute d'intensité du signal $^{12}\text{C}-^{14}\text{N}$ - entre le substrat et la couche CVD, pour les épitaxies réalisées sur substrats de classe Ib (contenant beaucoup d'azote) ;
- par la présence d'un pic d'intensité du signal ^1H (signature d'une reprise d'épitaxie) et/ou grâce à l'augmentation abrupte du signal $^{11}\text{B}-^{12}\text{C}$ - et/ou ^{11}B - (signature du bore intentionnellement incorporé) pour les épitaxies réalisées sur substrat de classe IIa (contenant peu d'azote).

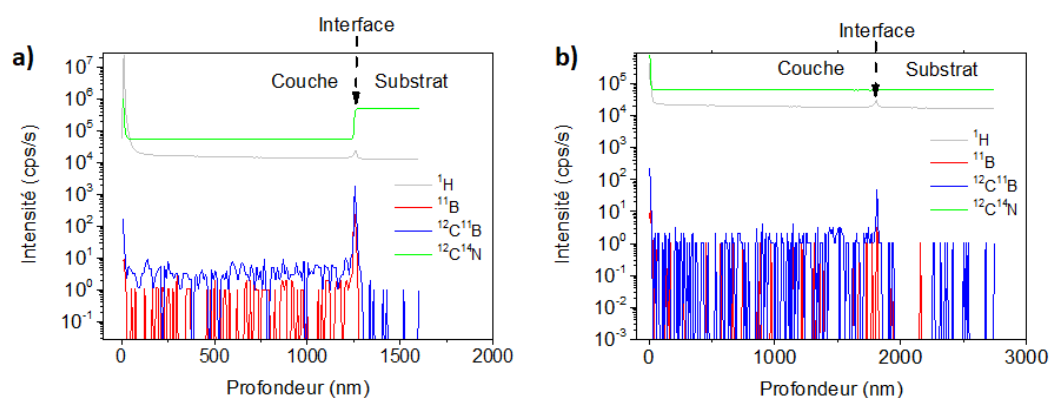


FIGURE 2.7 – Profils des signaux ^1H , ^{11}B , $^{12}\text{C}-^{14}\text{N}$, $^{11}\text{B}-^{12}\text{C}$ - en fonction de la profondeur pour des épitaxies réalisées (a) sur substrat de classe Ib et (b) sur substrat de classe IIa

NB : Les analyses SIMS effectuées dans le cadre de mes travaux de thèse ont été réalisées par Marie-Amandine Pinault-Thaury du Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMaC/CNRS) de Versailles.

2.2.2 Cathodoluminescence

Principe de la méthode

Le phénomène de luminescence intervient lorsqu'un matériau isolant ou semi-conducteur reçoit un apport d'énergie entraînant la création de paires électrons/trous (excitons). Ces excitons se recombinent en réémettant une énergie sous plusieurs formes (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger, rayons X, ...) dont des photons.

On distingue les différentes méthodes d'analyse basées sur la luminescence en fonction de la nature de l'excitation. Pour le diamant, les méthodes les plus couramment employées sont la photoluminescence pour laquelle l'excitation provient de photons et la cathodoluminescence (CL) qui est provoquée par un faisceau d'électrons. Cette dernière méthode est facile à mettre en place car elle peut être réalisée dans un Microscope Electronique à Balayage standard.

Lorsque le faisceau d'électrons primaire frappe la surface du matériau, les électrons incidents cèdent une partie de leur énergie cinétique aux électrons situés dans la bande de valence (BV). Ces derniers sont excités et sont transférés dans la bande de conduction (BC) laissant un trou dans la bande de valence. Il y a ensuite une

probabilité que ces paires électrons-trous se recombinent pour émettre un spectre lumineux qui donne des informations sur les différentes impuretés présentes dans le matériau et sur sa qualité cristalline [7].

Il existe les émissions intrinsèques et extrinsèques. Les **émissions intrinsèques** sont caractéristiques de la maille « hôte », ce sont les recombinaisons directes des électrons de la BC vers la BV ou les recombinaisons d'excitons libres (« Free Excitons », FE) (Figure 2.8). Ces derniers sont des excitons mobiles dans le réseau cristallin formés d'un électron et d'un trou non recombinaisonnés, liés par une énergie d'interaction coulombienne E_L .

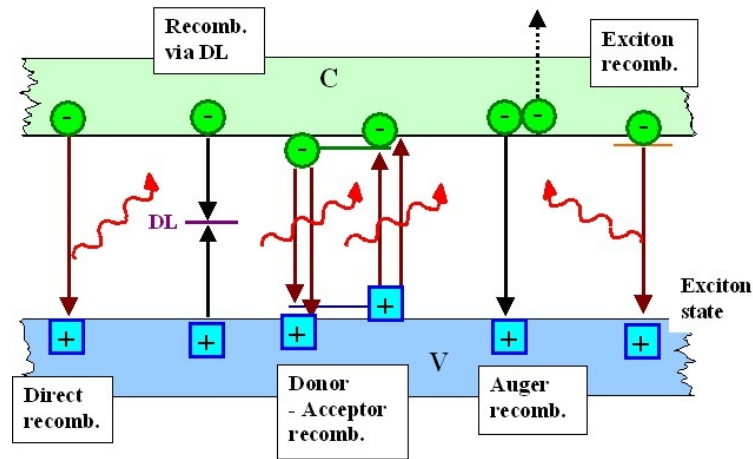


FIGURE 2.8 – Structure de bande avec les principales transitions de recombinaisons excitoniques [8]

Dans les semi-conducteurs à gap indirect comme le diamant, la recombinaison doit être assistée par un phonon qui peut être de plusieurs types : les phonons acoustiques et optiques transverses (TA et TO) ou les phonons optiques longitudinaux (LO). Les recombinaisons excitoniques assistées par un phonon (TO), « FE^{TO} » sont les plus probables, tandis que les « FE^{TA} » et « FE^{LO} » ont une probabilité d'apparition beaucoup plus faible (respectivement 1 et 5 % [9]).

Les émissions extrinsèques sont liées à certains défauts ponctuels ou à des impuretés chimiques (P, N, B,...) présentes dans le diamant. Lorsqu'elles sont dans le diamant, de nouveaux niveaux d'énergie apparaissent dans la bande interdite. S'il y a une transition entre des niveaux donneurs et accepteurs, on est en présence d'une recombinaison de type donneur-accepteur (Figure 2.8). Dans le cas du bore, une recombinaison peut avoir lieu entre le trou piégé dans le niveau accepteur et un électron libre. Comme pour les excitons libres, les transitions des excitons liés au bore (« Bound exciton », BE) sont assistés par des phonons de plusieurs types, on obtient les notations BE^{TO} , BE^{TA} , BE^{LO} .

Profondeur d'interaction des électrons primaires

La profondeur à laquelle les électrons interagissent avec le matériau dépend majoritairement de l'énergie des électrons incidents donc de la tension d'accélération. Pour plusieurs énergies du faisceau d'électron comprises entre 5 et 40 keV, des simulations Monte Carlo de l'énergie déposée par les électrons incidents dans le diamant ont été effectuées en fonction de la profondeur (Figure 2.9) [10]. Plus la tension d'accélération est élevée, plus il est possible de sonder en profondeur. Seulement, les

courbes ne permettent pas d'avoir une idée précise de la profondeur de pénétration des électrons. En effet, la différence de profondeur entre le pic correspondant au maximum d'énergie déposée et la profondeur maximale sondée est importante. Celle-ci peut varier de 50 à 75 % pour de faibles tensions (5 à 20 keV), de 25 % pour de plus hautes tensions (30 et 40 keV).

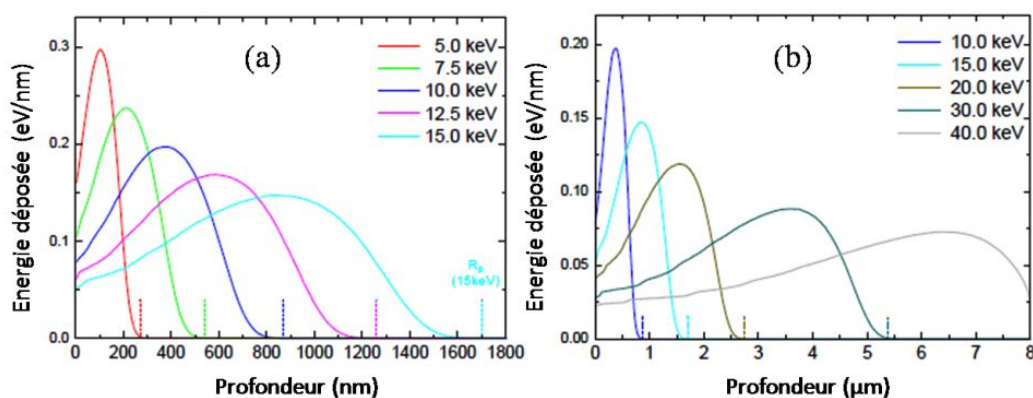


FIGURE 2.9 – Simulations Monte-Carlo de la profondeur d'interaction électrons-diamant en fonction de l'énergie incidente, a) de 5 à 15 keV b) de 10 à 40 keV [10]

On en déduit qu'il est particulièrement compliqué de définir une profondeur d'interaction exacte, ce qui rend difficile les études sur la partie superficielle des échantillons de diamant.

Analyse des défauts dans le diamant

Les spectres de CL peuvent également donner des informations sur la qualité cristalline d'un échantillon. Plusieurs équipes ont montré que les différents défauts cristallins ont une émission lumineuse spécifique. Par exemple, certaines impuretés telles que les centres colorés Si-V ou N-V-N (centre H3) ont des énergies de transition de 1.681 eV [11] et 2.643 eV [12], respectivement. D'autre part, les dislocations montrent une forte luminescence dans le bleu (bande A située vers 2.8-3 eV) [13, 14]. La présence de cette bande est une signature de la qualité cristalline de l'échantillon de diamant caractérisé.

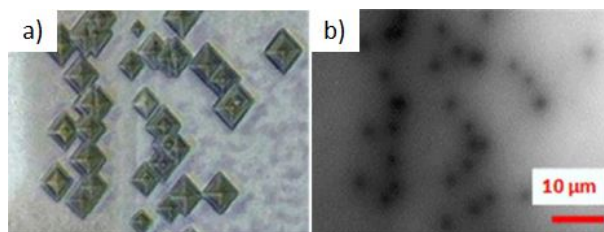


FIGURE 2.10 – Image de microscopie laser d'une surface de diamant après un plasma H₂/O₂, les dislocations sont révélées à l'emplacement des figures de gravure pyramidales b) Image CL de la même zone prise à 235 nm après polissage et gravure ICP, les dislocations apparaissent en noir [15]

Il est également possible de visualiser les dislocations en réalisant une imagerie par Cathodoluminescence. Il est nécessaire d'utiliser un filtre à 235 nm (zone excitonique). **Les dislocations étant des centres de recombinaison non radiatifs**, celles-ci apparaissent en contraste noir sur les images de CL (Figure 2.10).

Détermination de la concentration en accepteurs

En observant la zone excitonique d'un spectre CL (énergie comprise entre 5 et 5.5 eV) à basse température (5 K), il est possible de retrouver la concentration en accepteurs de bore d'un échantillon de diamant. A partir des premiers résultats de Karawada et al. [16] puis de Kasu et al. [17], l'équipe de F. Omnès à l'Institut Néel a pu mettre en évidence une relation linéaire existant entre le rapport des intensités du pic des excitons liés au bore et du pic des excitons libres avec la concentration totale en bore déterminée par SIMS (Figure 2.11) [18].

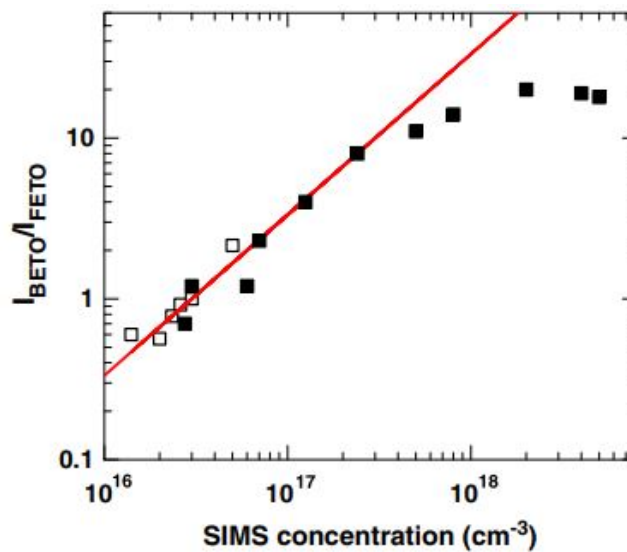


FIGURE 2.11 – Courbe d'étalonnage de la concentration en accepteurs de bore dans le diamant en fonction du rapport des intensités du pic des excitons liés au bore et de celui des excitons libres provenant du spectre de Cathodoluminescence en fonction de la concentration totale mesurée en SIMS [18]

A partir de la pente de cette courbe, une formule peut être utilisée pour déterminer la concentration en bore dans les échantillons de diamant dans la gamme de concentration inférieure à $3 \times 10^{17} \text{ at.cm}^{-3}$:

$$N_A(\text{cm}^{-3}) = 3.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3} \times \frac{I_{BETO}}{I_{FETO}} \quad (2.1)$$

Comme on peut le constater, cette relation s'applique seulement dans une gamme limitée de concentration en bore comprise entre 10^{16} et $3 \times 10^{17} \text{ at.cm}^{-3}$. Pour des valeurs plus élevées, le rapport d'intensité des pics subit une saturation et il n'est plus possible de déterminer la valeur de concentration par cette méthode, cela a été confirmé également par Barjon et al [19]. Pour les valeurs inférieures à $10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$, il est nécessaire de faire une extrapolation de la courbe sans savoir si cette relation demeure linéaire.

Alors que le SIMS permet de mesurer la concentration totale en bore, cette méthode conduit à déterminer le **nombre d'atomes de bore actifs électriquement** dans la maille cristalline du diamant. Si ces deux nombres sont proches, cela signifie que les atomes de bore sont majoritairement présents en substitution ce qui valide l'efficacité d'incorporation des dopants.

Suivant les différentes études que nous avons pu aborder, les mesures de cathodoluminescence ont été faites au sein de deux laboratoires. Les analyses des densités d'accepteur des différents échantillons ainsi que les mesures de spectres CL présentées dans le Chapitre 3 ont été effectuées en collaboration avec Oluwasayo Loto à l'Institut Néel à Grenoble.

Pour l'étude des contrastes des défauts par MEB (sous partie 2.2.4 de ce chapitre), les mesures ont été réalisées au GEMAC de Versailles par Julien Barjon et Solange Temgoua.

2.2.3 Réflectométrie par rayons X

La réflectométrie par rayons X est une méthode analytique permettant de caractériser une couche ou une multicouche (épaisseur, rugosité, densité électronique...). C'est une méthode pouvant être employée sur des matériaux cristallins ou amorphes. Lorsque des rayons X sont envoyés sur une surface plane avec un angle rasant, leur réflexion totale se produit à un angle critique θ_c ou en dessous. Cet angle varie en fonction de la densité électronique du matériau. Plus l'angle du rayon incident sera grand par rapport à l'angle critique, plus les rayons X iront profondément dans le matériau. Si la surface est idéalement lisse, la réflectivité décroît soudainement et proportionnellement à θ^{-4} à un angle incident supérieur à θ_c . Par contre, si le matériau est rugueux, une baisse encore plus significative de la réflectivité est observée. A partir de la pente de cette atténuation, il est possible de remonter à la valeur de rugosité.

Si à la surface d'un matériau donné servant de substrat est déposé un autre matériau possédant une densité électronique différente, les rayons X réfléchis par les interfaces substrat/couche ou couche/air interféreront de manière constructive ou destructive, résultant en une oscillation (Figure 2.12). L'épaisseur du film déposé peut être déterminée à partir de la période de l'oscillation. La différence de densité électronique entre les matériaux à l'interface se mesure grâce à l'amplitude de l'oscillation.

Dans ce travail, les mesures ont été effectuées en collaboration avec Lutz Kirste de l'IAF Fraunhofer à Freiburg. Un appareil Panalytical MRD à monochromateur de Ge (220) à double rebond et un analyseur en Ge (220) à triple axe a été utilisé. Les radiations proviennent d'une source Cu k-alpha-1 (longueur d'onde 154.059 pm). Pour l'analyse des données, les courbes de réflectivité en fonction de l'angle sont ensuite "fittées" avec des courbes provenant de simulations disponibles avec le logiciel du diffractomètre (i.e. logiciel constructeur *Bruker*) afin d'obtenir les différentes informations sur la rugosité de la surface, l'épaisseur des couches et leur densité.

Cette méthode a été employée pour déterminer la rugosité d'échantillons de diamant avant et après gravure. A contrario de la Microscopie à Force Atomique, la

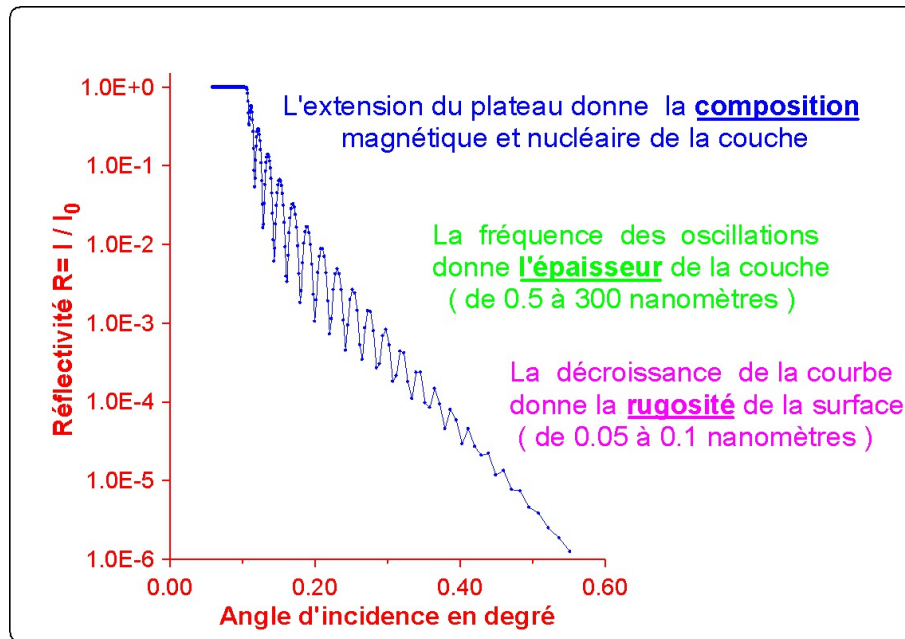


FIGURE 2.12 – Réflectivité du rayon X en fonction de son angle d'incidence sur un échantillon, l'oscillation résultante peut donner plusieurs informations sur la surface [20]

réflectométrie à RX ne permet pas de faire d'images de la topographie des échantillons, mais permet d'analyser la rugosité sur de plus grandes surfaces (plusieurs mm^2).

2.2.4 Evaluation de la qualité cristalline du diamant

Spectroscopie Raman

Durant une analyse en spectroscopie Raman, l'échantillon est excité par une source lumineuse monochromatique (laser) de fréquence ν_0 et d'énergie $h\nu_0$. Lorsque le matériau se désexcite, il réémet une radiation collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation provient de plusieurs mécanismes de désexcitation (Figure 2.13). Si le photon diffusé possède la même énergie et donc la même longueur d'onde que le photon incident, alors il y a diffusion de Rayleigh, c'est le mécanisme majoritaire.

Il existe une plus faible probabilité que le photon interagisse avec le matériau, ce dernier peut soit absorber l'énergie des photons incidents et avoir une fréquence $\nu_{RS} = \nu_0 - \nu_v$ (diffusion Raman Stokes) ou céder de l'énergie et avoir une fréquence $\nu_{RS} = \nu_0 + \nu_v$ (diffusion Raman Anti-Stokes) où ν_v est la fréquence des transitions entre différents niveaux vibrationnels. Le système ne revient pas à son niveau vibrationnel initial, on parle alors de diffusion inélastique. La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

La fluorescence (cf paragraphe 2.2.1) peut interférer voire noyer l'effet Raman. Cependant, le risque qu'un échantillon inconnu soit fluorescent est fortement dépendant de la longueur d'onde du laser utilisé pour l'excitation. Il est possible de réduire la contribution de la fluorescence en utilisant des lasers ayant des longueurs

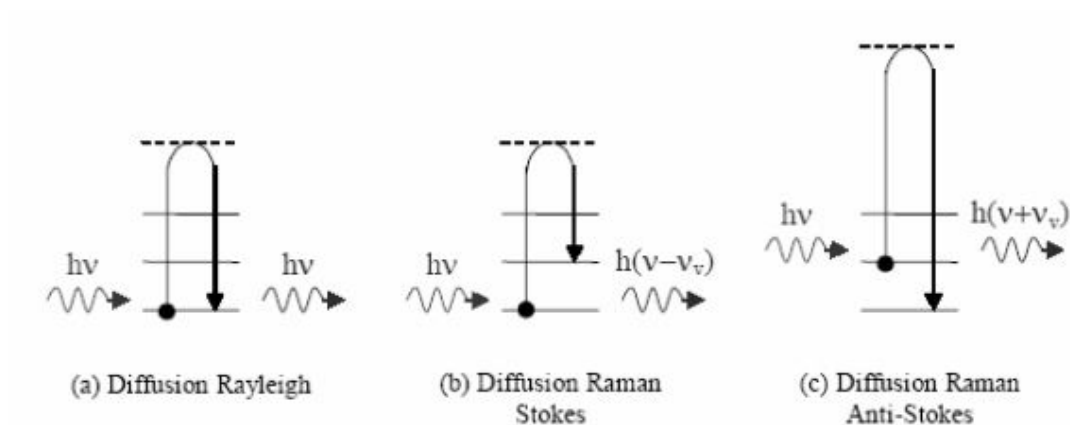


FIGURE 2.13 – Diagramme de Perrin-Jablonski, (a) création d'un photon diffusé et (b) création ou (c) annihilation d'un phonon (processus Stokes et anti-Stokes) [21]

d'onde le plus proche possible de l'infrarouge.

Pour un monocristal de diamant, le spectre Raman obtenu est principalement caractérisé par la raie de premier ordre située à 1332 cm^{-1} (Figure 2.14a) qui indique la présence indubitable de diamant cubique.

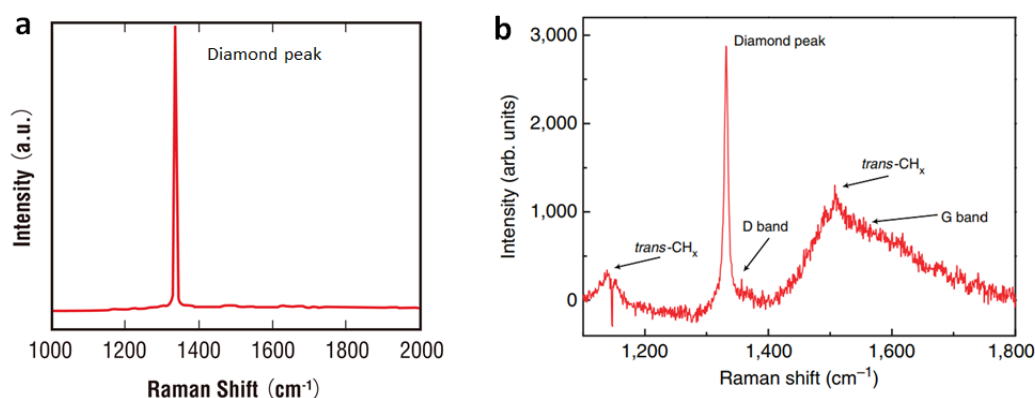


FIGURE 2.14 – Spectres Raman d'échantillons de films de diamant a) monocristal CVD (spectre typique de diamant) [22] b) microcristal (on observe en plus du pic de diamant les bandes G et D liées au graphite et carbone amorphe) [23]

Cette raie nous donne plusieurs informations, sa largeur de pic à mi-hauteur (FWHM) informe sur la qualité cristalline de l'échantillon. Plus celle-ci sera basse, plus la **qualité cristalline sera haute**. Celle-ci est très variable en fonction des substrats, les gammes de valeurs de la FWHM ont été déterminées pour des échantillons HPHT de différentes qualités [24]. Pour les substrats de type Ib, elle est comprise entre 1.8 et 2.6 cm^{-1} , pour les substrats de type IIa de meilleure qualité, elle est proche de $1.6 - 1.8\text{ cm}^{-1}$.

Le déplacement de cette raie signifie que le matériau est contraint, un décalage vers des valeurs inférieures à 1332 cm^{-1} démontre des contraintes en tension et vers

des valeurs supérieures des contraintes compressives.

En plus de la raie diamant, il est possible d'identifier d'autres raies pouvant être présentes Figure 2.14b. Par exemple, la bande à 1582 cm^{-1} liée au carbone hybridé sp^2 nommée bande G, mais aussi la bande D à 1350 cm^{-1} correspondant au carbone amorphe [25]. Une liste plus complète et détaillée des différentes raies Raman et de luminescence a été rapportée par Zaitsev [26].

NB : Les mesures Raman ont été effectuées par Ingrid Stenger du Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMaC/CNRS) de Versailles. Un Spectromètre Raman de haute résolution Labram HR800 de Horiba Jobin-Yvon en mode rétrodiffusion a été utilisé.

Microscopie électronique à balayage

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une méthode universellement utilisée pour caractériser la morphologie des surfaces des échantillons de diamant, son principe ne sera pas détaillé. Ici, j'ai développé dans le cadre de cette thèse une nouvelle méthode basée sur l'imagerie MEB à de hautes tensions d'accélération permettant de visualiser les défauts présents dans les couches faiblement dopées au bore et d'évaluer leur qualité cristalline.

Dans cette partie, les différentes conditions expérimentales et les limites de la méthode sont exposées. Les mécanismes permettant d'observer ces défauts cristallins sont explorés.

a) Description de la méthode

Sur un échantillon HPHT (100) Sumitomo Ib, une couche de diamant (épaisseur $1\text{ }\mu\text{m}$) ayant un dopage au bore estimée à $5 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ (conditions de croissance étalonnée par SIMS) a été épitaxiée. En utilisant une tension d'accélération élevée, il est possible de mettre en évidence un contraste inhabituel sur la surface de l'échantillon. La Figure 2.15 montre des images MEB prises sur la même zone, avec un faisceau d'électrons incidents d'énergie (E_0) 1 kV et 20 kV.

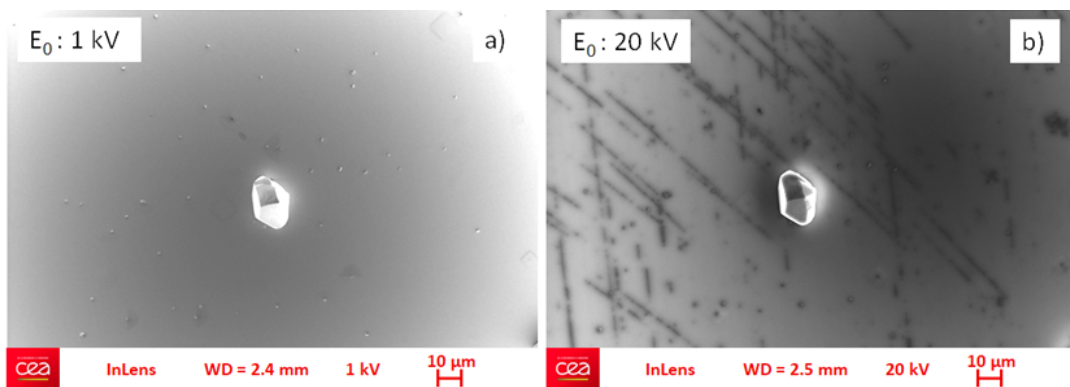


FIGURE 2.15 – Images MEB d'une couche de diamant faiblement dopée au bore à 1 kV et 20 kV

A 1 kV, différentes contaminations et cristallites non épitaxiées sont visibles sur la surface. Quand l'énergie du faisceau d'électrons est de 20 kV, un contraste sombre

apparaît sur la même zone observée. Contrairement aux basses énergies où seule la morphologie de surface est visible, le volume d'interaction des électrons dans l'échantillon est plus grand à haute énergie et va donc sonder plus profondément dans le matériau [10]. En effet, cette profondeur va de quelques dizaines de nanomètres à 2.7 μm d'après les simulations Monte Carlo (Figure 2.9). De ce fait, les différentes lignes et points noirs qui sont apparus sont attribués, dus à leur arrangement, à des défauts cristallins comme des dislocations provenant du procédé de polissage.

Des contrastes d'apparence similaire peuvent être observés par des techniques d'imagerie comme la Cathodoluminescence [27]. Afin de démontrer que ces contrastes sont en grande partie liés à la présence de dislocations, une gravure plasma H_2/O_2 a été effectuée dans le réacteur ENDORA (MPCVD) sur la surface de l'échantillon. Il est en effet connu que cette méthode permet d'obtenir une gravure très anisotrope où les défauts sont préférentiellement gravés, laissant des aspérités de gravure pyramidales [28]. Les conditions du plasma H_2/O_2 utilisé sont 800 W, 100 Torr et 25 %vol d' O_2 pendant 20 min à 1000 $^\circ\text{C}$, la profondeur de gravure est estimée par la pesée à 0.8 μm .

La Figure 2.16 montre des images MEB de la même zone. La première prise avant gravure à 20 kV montre des lignes noires contrastées. La seconde prise après gravure à 1 kV afin de sonder seulement la surface et faire ressortir la morphologie montre des lignes de défauts de gravure pyramidaux. Ces derniers se situent aux mêmes positions que les contrastes de la première image. Ceci démontre que les contrastes révélés à 20 kV peuvent être liés aux dislocations provenant de la subsurface.

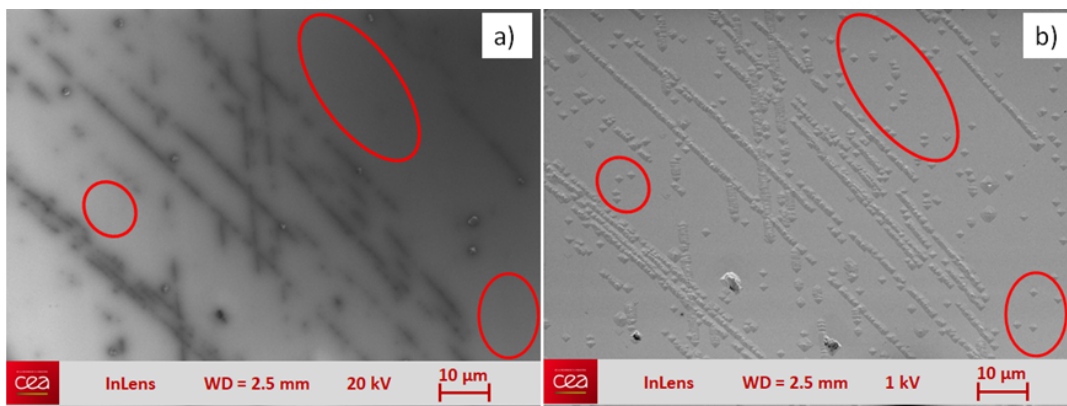


FIGURE 2.16 – Images MEB d'une couche de diamant faiblement dopée au bore observée à 20 kV (a) et à 1 kV après gravure H_2/O_2 (b), dans les cercles rouges sont indiquées les dislocations révélées non visibles avant gravure

On peut également remarquer que la gravure a révélé des défauts pour lesquels aucun contraste n'était observé. La plupart d'entre eux sont isolés et éloignés des lignes, nous pouvons attribuer cette observation à une éventuelle plus faible densité de défauts dans ces zones. Puisque l'épaisseur de matière gravée (0.8 μm) est relativement élevée par rapport à l'épaisseur de la couche, une autre hypothèse serait que ces défauts provenant du substrat ne se sont pas propagés entièrement dans la couche (1 μm) et se sont arrêtés durant la croissance. La gravure H_2/O_2 permettrait de révéler la présence de dislocations profondes, mais celles-ci ne sont pas visibles par MEB. Toutefois, cette hypothèse a peu de crédit car à une tension d'accélération

de 20 kV, les simulations Monte-Carlo montrent une pénétration des électrons supérieure à 2.5 μm qui est plus profonde que la couche homoépitaxiée dont l'épaisseur avait été évaluée à 1 μm .

b) Rôle de la terminaison de surface

Afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans cette technique originale d'observation des défauts dans les couches diamant, plusieurs paramètres ont été étudiés. Dans un premier temps, les effets des terminaisons de surface ont été étudiés. L'hydrogénation de surface joue un rôle dans le contraste des défauts. En effet, des images MEB ont été prises sur le même échantillon (concentration en bore mesurée par SIMS à $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) après nettoyage acide (surface oxydée) puis après un plasma d'hydrogène (surface hydrogénée). Aucun contraste n'est visible sur la surface oxydée, alors qu'un contraste est observé sur une surface hydrogénée (Figure 2.17).

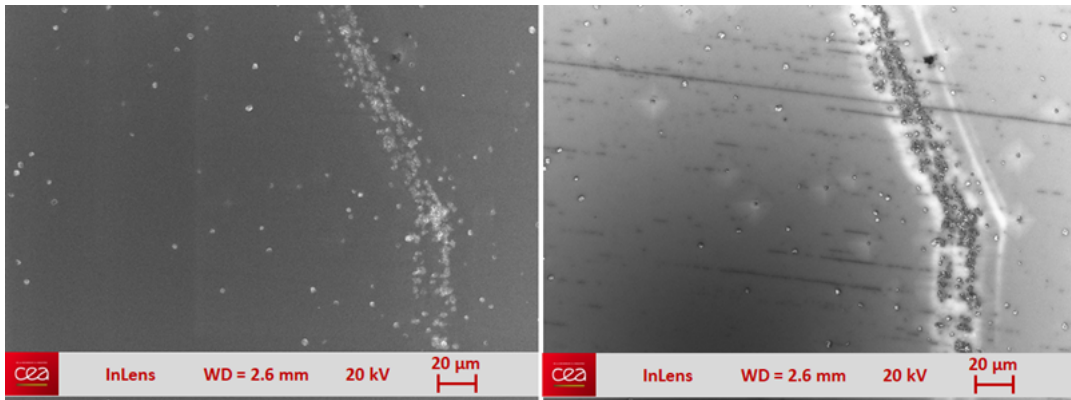


FIGURE 2.17 – Images MEB d'une couche de diamant faiblement dopée au bore observée à 20 kV après nettoyage acide ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3$) à gauche puis après plasma H_2 à droite

Ce comportement peut être expliqué par les propriétés électroniques différentes des surfaces de diamant terminées oxygène et hydrogène. Une surface de diamant oxydée va avoir une Affinité Electronique Positive (PEA) pour laquelle le niveau du vide se situe au-dessus du minimum de la bande de conduction rendant l'extraction des électrons difficile. En favorisant la formation de liaisons entre l'hydrogène et la surface du diamant, le minimum de la bande de conduction se retrouve positionné au-dessus du niveau du vide. La surface hydrogénée va favoriser l'extraction des électrons provenant de la bande de conduction dans le vide (Affinité Electronique Négative) (Figure 2.18) [29].

Dans une autre étude, il a été démontré que le diamant dopé au bore avec une surface terminée hydrogène possède un rendement d'émission secondaire presque trois fois supérieur qu'après un simple nettoyage acide [30]. A partir de ces deux affirmations, on peut supposer que le rendement et le courant d'émission secondaire sont des paramètres clés pour observer les défauts. Cela rejoint le fait de devoir utiliser une énergie élevée (20 kV) pour obtenir des images des dislocations.

c) Rôle du dopage au bore

Plusieurs substrats sur lesquels des couches de diamant ont été déposées avec différentes concentrations en bore mesurées en SIMS (de 5×10^{15} to $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)

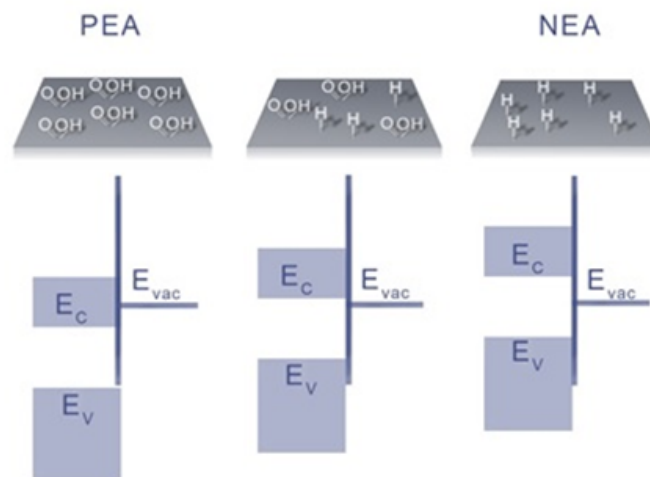


FIGURE 2.18 – Affinité Electronique Positive (PEA) et Affinité Electronique Négative (NEA) d’une surface de diamant en fonction de ses terminaisons de surface

ont été caractérisés par MEB. Avec une énergie de 20 kV, aucun contraste ne pouvait être observé pour les concentrations en bore supérieures à 10^{18} cm^{-3} . Dans un matériau intrinsèque (substrat initial ou couche intrinsèque), aucun contraste n’est apparu. Par conséquent, il semble que la présence d’atomes de bore participe au mécanisme donnant un contraste sur les images MEB. D’autre part, il est connu que la qualité initiale des substrats ainsi que les conditions de croissance ont un impact sur la propagation des dislocations [31, 32]. C’est pourquoi plusieurs couches avec différentes concentrations en bore ont été déposées sur un même substrat afin de déterminer si la concentration en bore, elle seule, a une influence sur l’observation des défauts.

Une première couche a été épitaxiée avec une épaisseur de $0.8 \mu\text{m}$ et une concentration en bore de $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Aucun contraste n’était visible sur cette première couche (Figure 2.19). Une seconde croissance a donné une couche de diamant d’une épaisseur de $1 \mu\text{m}$ également avec un dopage en bore de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Les images issues de cette seconde couche ont montré des lignes noires caractéristiques de défauts induits par le polissage mécanique (Figure 2.19).

A partir de cette observation, on déduit que les défauts se sont propagés du substrat jusqu’à la dernière couche. Cela signifie qu’ils étaient déjà présents dans la couche fortement dopée mais n’étaient pas observables. Par conséquent, une gamme de concentration de bore ($10^{15} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) est requise pour observer les défauts par MEB.

Afin de donner une explication plus précise de cet effet de contraste, quatre échantillons ayant des couches de diamant dopées de différentes épaisseurs (allant de 600 nm à $3 \mu\text{m}$) ont été analysées séparément par MEB à 20 kV. Les concentrations totales en bore ont été mesurées en SIMS. Pour ces observations MEB, la distance de travail (2.5 mm), le grandissement ($\times 100$), le contraste (25 %) et la luminosité (50 %) ont été gardés constants.

Le niveau de gris moyen de chaque image a été déterminé avec le logiciel Images

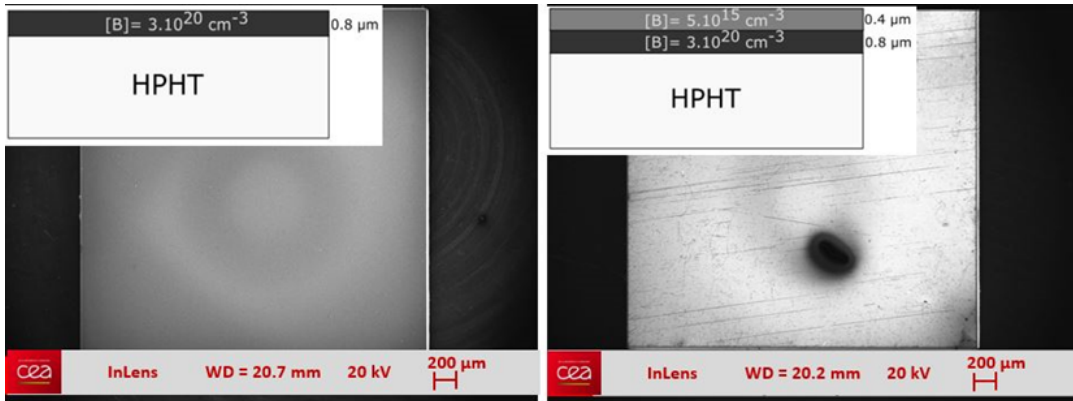


FIGURE 2.19 – Images MEB à 20kV d'un même substrat de diamant après le dépôt d'une couche fortement dopée au bore ($3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, à gauche) puis après le dépôt d'une seconde couche faiblement dopée au bore ($5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, à droite)

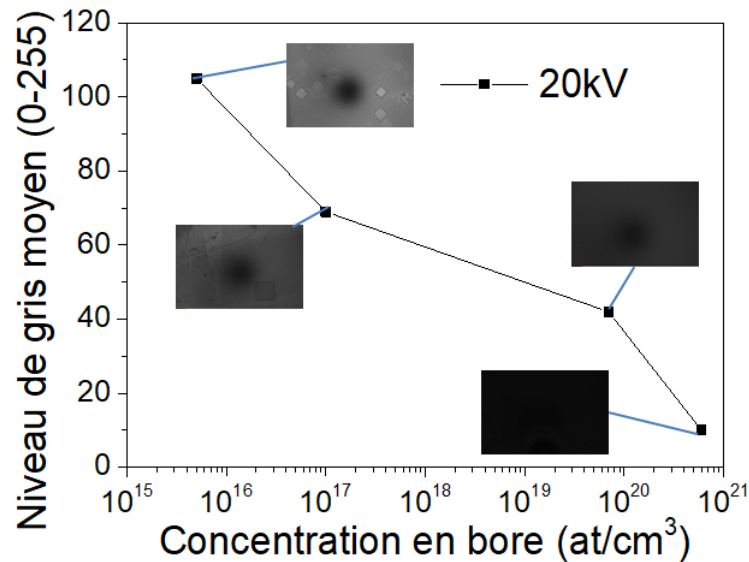


FIGURE 2.20 – Niveaux de gris moyen des images MEB obtenues à 20 kV en fonction de la concentration en atomes de bore mesurée par SIMS

J et tracé en fonction de la concentration en bore (Figure 2.20). Le niveau de gris diminue et devient plus sombre en augmentant le dopage dans la couche. On suppose que le taux d'impuretés chimiques (dopants) présent dans la matière va diminuer la profondeur d'échappement des électrons et le rendement d'émission secondaire. Ceci est lié à la plus grande probabilité pour les électrons de faible énergie de subir une perte d'énergie provenant de la diffusion des électrons [33].

Dans cette même étude, l'écart entre les rendements d'émission secondaire de deux échantillons ayant des concentrations en bore différentes est plus prononcé pour des énergies élevées du faisceau d'électrons incidents (Figure 2.21). Ceci confirme que l'imagerie des défauts/dislocations n'est possible qu'à des tensions suffisamment élevées.

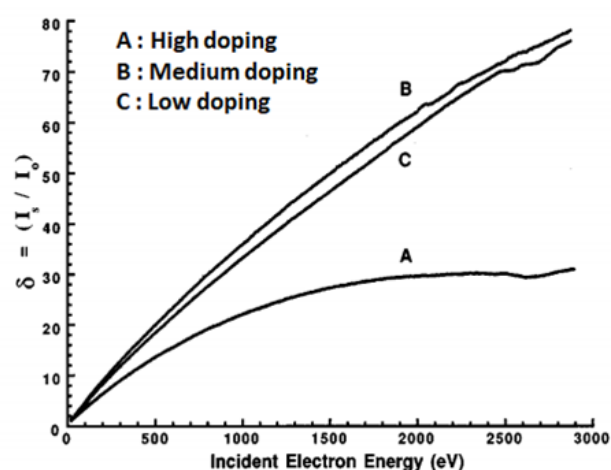


FIGURE 2.21 – Rendement d'émission secondaire d'échantillons de diamant avec différentes concentrations de bore en fonction de l'énergie incidente des électrons [30]

Sachant que les dislocations apparaissent plus sombres sur les images MEB enregistrées à 20 kV, on peut supposer qu'elles contiennent plus de bore que la concentration moyenne de la couche. Turner et al. ont démontré par HR-MET (Microscope électronique à Transmission) et STEM-EELS (Spectroscopie des pertes d'énergie des électrons résolue spatialement), un enrichissement en bore dans les dislocations. Il est suggéré que la contrainte mécanique au niveau de ces défauts conduise à l'incorporation d'atomes de bore en substitution ou en interstitiel dans la maille carbone [34]. Un niveau minimum en concentration en bore est nécessaire pour induire un contraste au MEB, mais avec une concentration trop élevée, les atomes de bore sont dispersés de manière plus homogène dans la couche. La différence de [B] à l'intérieur et hors des défauts/dislocations devient négligeable et pourrait expliquer l'absence de contraste pour des dopages supérieurs à 10^{18} cm^{-3} .

d) Cartographie CL

Pour s'assurer de cette hypothèse, des cartographies CL ont été effectuées au GEMAC de Versailles en collaboration avec Julien Barjon et Solange Tengoua. Nous avons décidé d'étudier une concentration de bore proche de 10^{17} cm^{-3} afin d'avoir un signal conséquent pour favoriser les analyses CL sans dépasser la valeur limite de 10^{18} cm^{-3} qui nous permet de visualiser les dislocations par MEB. Les spectres CL ont révélé une valeur $N_A = 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Cette couche de diamant dopée au bore a été déposée dans le réacteur ENDORA sans ajout d'oxygène.

Après croissance, trois zones distinctes de l'échantillon ont été analysées par MEB à 20 kV puis par CL. Avec cette dernière méthode, des images à 235 nm ont été prises, puis des cartographies de l'intensité du pic FETO et de la densité d'accepteurs NA ont complété l'étude. Les mesures ont été effectuées avec une tension d'accélération de 7 kV (pénétration 500 nm), un courant d'électrons de 22.6 nA et une température proche de 75-80 K.

Les mesures faites sur la première zone (Figure 2.22) montrent qu'avec des images

MEB prises à 20 kV, on obtient des informations identiques qu'avec l'imagerie par CL à 235 nm. Comme dit précédemment, les dislocations sont des centres de recombinaison non radiatifs et apparaissent en contraste noir en CL. Cela confirme une nouvelle fois, que les contrastes observés au MEB à 20 kV correspondent à des dislocations.

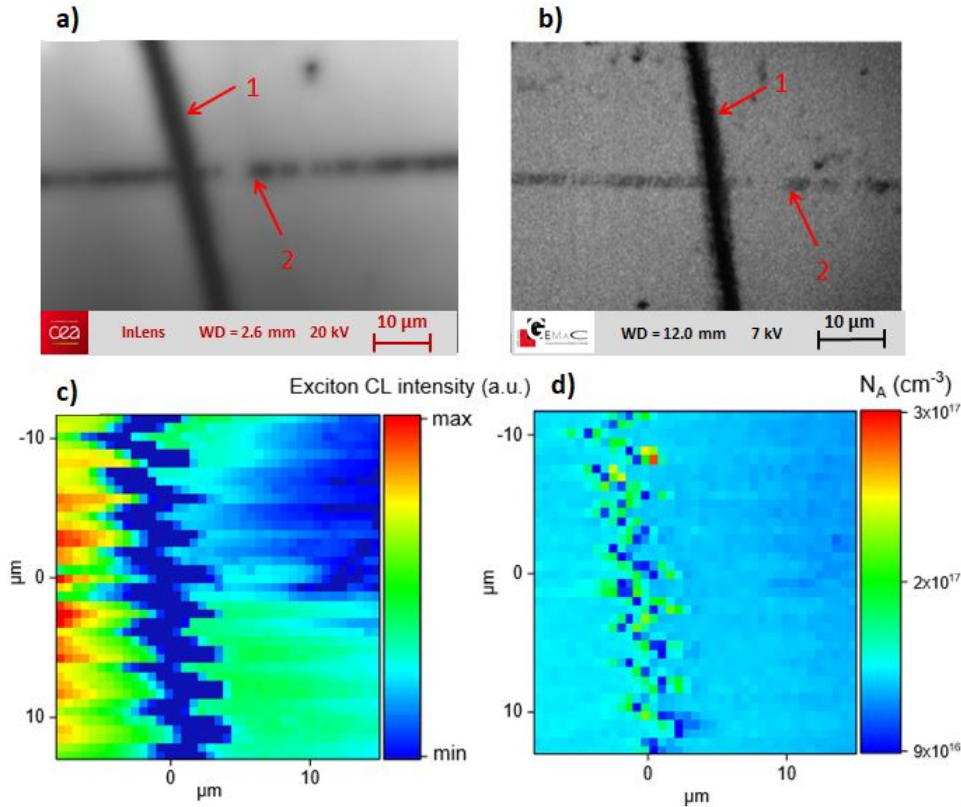


FIGURE 2.22 – a) Image MEB à 20 kV b) Image CL à 235 nm c) cartographie CL de l'intensité des excitons d) cartographie CL de la densité d'accepteurs N_A , prises sur une zone d'une couche de diamant de 2.7 μm dopée au bore ($4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)

Avec la cartographie de l'intensité des excitons, l'une des lignes de dislocation reste visible. Il n'y a pas d'émission de luminescence aux alentours des dislocations lors de la recombinaison des excitons libres, on retrouve une intensité minimale sur la première ligne sur la cartographie. Cependant, il est surprenant de constater l'absence de la deuxième ligne de dislocation. La même observation est faite sur la deuxième cartographie montrant la densité d'accepteurs (mesurée à partir du ratio de l'intensité des pics [BETO]/[FETO]).

Deuxièmement, ces cartographies ne nous donnent pas de corrélation claire entre les contrastes observés et la concentration en bore dans les dislocations. La densité d'accepteurs est homogène en dehors des dislocations. On constate toutefois que cette densité devient inhomogène sur les dislocations, elle est plus ou moins élevée par rapport au reste de la couche. Il est à noter que la CL ne nous donne pas la concentration totale de bore mais seulement le bore actif en tant qu'accepteur. Si par exemple, l'activité électrique du bore est altérée par les défauts structuraux, une méthode comme la CL ne permettra pas de constater une ségrégation du bore au sein des dislocations. Dans ce cas, d'autres méthodes comme la nano SIMS ou la Spectroscopie de perte d'Énergie des Electrons (STEM-EELS) permettraient d'obtenir des

cartographies de la concentration en bore en dedans et en dehors des dislocations.

NB : Les autres zones mesurées en CL sont visibles en Annexe.

Pour conclure cette étude, une nouvelle méthode d'imagerie basée sur le MEB-FEG permettant de mettre en évidence les défauts présents dans les couches de diamant dopées au bore a été mise au point. Les différentes limitations d'utilisation de cette technique ont été déterminées, le contraste des défauts est d'autant plus fort que la tension d'accélération est élevée (20 kV). La terminaison hydrogène a une importance particulière (hydrogène). De même, la méthode reste confinée à une certaine gamme de dopage (10^{15} à 10^{18} at.cm⁻³) afin de pouvoir observer les défauts.

La cartographie CL a permis de valider que les défauts en présence sont des dislocations, toutefois il n'a pas été possible de conclure sur une éventuelle différence de concentration en bore dans les zones plus contrastées. Il est alors nécessaire d'utiliser d'autres techniques de caractérisation sondant la composition chimique de l'échantillon (STEM-EELS) afin d'aller plus loin dans l'étude.

Analyses structurales par rayons X (Synchrotron)

Les méthodes présentées dans cette partie ont toutes été réalisées au Synchrotron de Grenoble (European Synchrotron Radiation Facility-ESRF). Comparé à d'autres sources de RX classiques, le synchrotron comporte de nombreux avantages (forte intensité du faisceau donnant un gain de plusieurs ordres de grandeur par rapport aux installations classiques de laboratoire, spectre blanc d'émission, excellente collimation du faisceau dans le plan vertical... [35]).

a) Principe de la diffraction X

Une grande majorité de méthodes d'analyses utilisant des rayons X sont basées sur les principes de la diffraction qui repose sur la diffusion élastique (Rayleigh) des rayons X interagissant avec les atomes d'un cristal. L'onde sera diffractée seulement si la longueur d'onde λ du RX incident est du même ordre de grandeur que la distance d entre les plans réticulaires constituant le cristal. Cependant, les rayons frappant chaque atome n'ont pas le même chemin optique et possèdent une phase différente. Il y a interférence constructive si la différence de marche est égale à un nombre entier n de la longueur d'onde et que l'angle du rayon incident est égal à l'angle de Bragg θ_B c'est la loi de Bragg (Figure 2.23) :

$$n\lambda = 2d\sin\theta_B \quad (2.2)$$

b) Diffractométrie des rayons X à incidence rasante

Pour l'analyse des couches minces, l'utilisation des méthodes de diffraction X conventionnelles donnent un signal faible provenant du film par rapport à celui du substrat. Dans la diffractométrie X à incidence rasante, le rayon incident frappe un cristal avec un angle très faible. De cette manière, la diffraction est très sensible à la surface. Cette méthode est spécialement utilisée pour étudier les surfaces des couches minces car la pénétration des ondes est limitée à quelques nanomètres [34]. La profondeur irradiée diminue proportionnellement avec l'angle d'incidence du

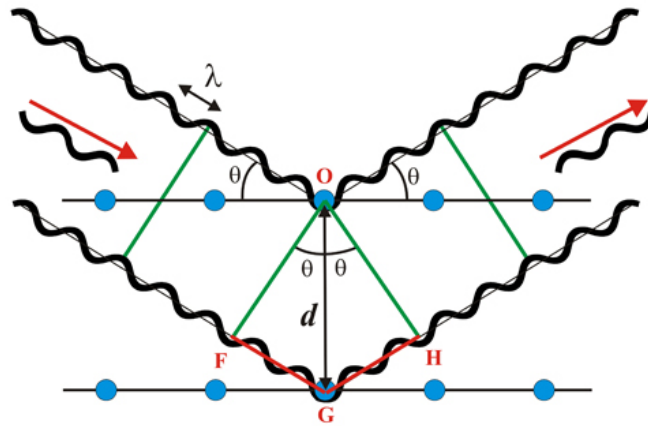


FIGURE 2.23 – Principe de la diffraction de Bragg

faisceau de rayons X (Figure 2.24). Celui-ci est choisi proche de l'angle critique pour avoir une réflexion presque totale.

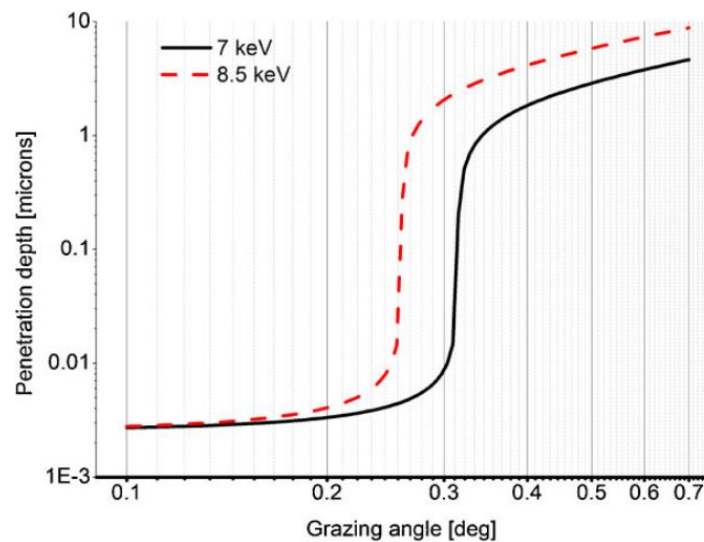


FIGURE 2.24 – Profondeur de pénétration des RX en fonction de l'angle incident pour deux énergies de faisceau, 7 et 8.5 keV, pour une masse volumique de 3.53 g.cm^{-3} (diamant) [36]

Cette méthode est analogue à la diffraction X à haute résolution. La position et la largeur des pics de diffraction sont mesurées en enregistrant l'intensité du rayon diffracté pendant la rotation de l'échantillon autour d'un angle ou le changement de position du détecteur. En fonction des informations souhaitées, plusieurs types de balayages sont possibles :

- **Radial scan** : ce mode correspond à un balayage $\theta/2\theta$. Une source RX immobile envoie un faisceau de RX faisant un angle θ avec la surface de l'échantillon (Figure 2.25). L'échantillon subit une rotation selon un angle Ω dans la direction transversale par rapport à la source RX. Le rayon est diffracté suivant un angle 2θ par rapport à l'angle incident (balayage asymétrique), le détecteur se déplace en conséquence selon cet angle pendant l'inclinaison de l'échantillon.

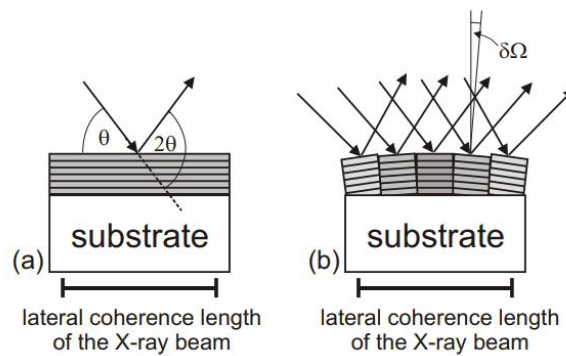


FIGURE 2.25 – Diffraction des rayons X en mode scan $\theta/2\theta$ (scan asymétrique) sur un cristal a) avec une mosaïcité faible b) avec une mosaïcité élevée

Ce mode permet d'évaluer la mosaïcité d'un cristal (dispersion angulaire des cristallites composant le cristal par rapport à celui-ci). Pour un angle d'inclinaison $\delta\Omega$ de l'échantillon durant la mesure, un cristal avec une grande mosaïcité diffractera un rayon plus large, le pic de l'intensité du rayon diffracté sera ainsi plus large (FWHM plus grande). Ainsi, on accède à la qualité cristalline du cristal.

- **Rocking scan** : la source de RX et le détecteur sont à des positions fixes (Figure 2.26), l'échantillon subit une rotation d'une valeur ω à l'approche de l'angle de Bragg, l'intensité I du rayon diffracté reçu par le détecteur varie. On obtient une courbe $I=(\omega)$ appelée *rocking curve*. La FWHM du pic de diffraction donne la déformation $\Delta a/a$ de la maille cristalline.

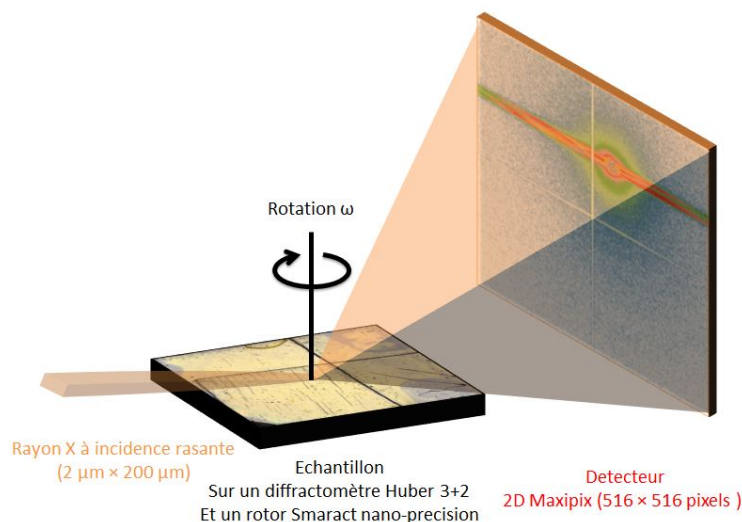


FIGURE 2.26 – Diffraction X à incidence rasante (*Rocking scan*)

Pour chaque scan, il est possible d'obtenir grâce au détecteur 2 D, des cartographies dans l'espace réciproque (Figure 2.27a), au fur et à mesure des scans (à différents angle d'incidence), ceux-ci sont superposés.

Ensuite, ces cartographies sont utilisées pour générer à partir de la taille des « grains » de diffraction les lignes de profil des radial et rocking scans pour analyser la mosaïcité et les contraintes via des "fits" de Gaussienne (Figure 2.27b

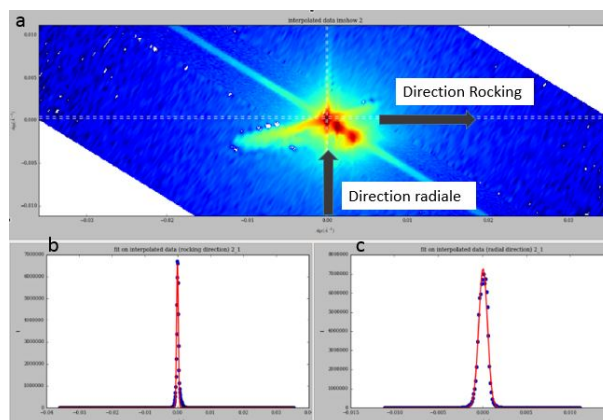


FIGURE 2.27 – a) Cartographie dans l'espace réciproque b) Courbe de diffraction dans la direction rocking issue de la cartographie c) Courbe de diffraction dans la direction radiale issue de la cartographie (les échelles en x des deux courbes sont différentes)

& c).

c) Topographie par rayons X

Les méthodes présentées ici reposent également sur la diffraction X, elles permettent d'obtenir de façon non destructive des cartographies qui visualisent la distribution des défauts cristallins dans les substrats de diamant. Deux variantes de topographie X sont présentées qui ont été menées par Thu Nhi Tran à l'ESRF : la White Beam Topography et la Rocking Curve Imaging.

- **White Beam Topography** : La formation de contraste dans la White Beam Topography est basée sur la différence de l'intensité du rayon X diffracté par les déformations autour d'un défaut par rapport à l'intensité diffractée provenant de zones cristallographiquement parfaites. Un rayon X polychromatique (blanc) ayant une énergie de 6 keV à 50 keV (longueur d'onde de 2.2 Å à 0.25 Å) frappe le cristal. Le rayon est alors diffracté dans plusieurs directions, créant des tâches de diffraction (de Laue) (Figure 2.28) dont la position respecte la loi de Bragg.

Chaque tache contient une intensité uniforme si le cristal est parfait. Cependant, si le cristal est contraint, des traînées apparaissent au lieu des taches dues aux variations du paramètre de maille. De ce fait, chaque tache de Laue contient une distribution spatiale de l'intensité diffractée imputable à la présence de défauts dans le cristal.

Les données résultantes sont un réseau de tâches de Laue provenant de plusieurs plans cristallins (Figure 2.29). Les informations principales obtenues à partir de ces images sont **la position des dislocations, des secteurs de croissance et des défauts d'empilement** qui sont visibles en contraste noir. C'est une méthode rapide et simple à mettre en œuvre permettant de comparer la qualité des substrats de diamant. Cependant, cette méthode sonde le volume de l'échantillon en transmission, il n'est pas possible de déterminer la position des défauts visibles en profondeur.

- **Rocking Curve Imaging** : Cette méthode plus difficile à réaliser permet d'obtenir des cartographies en volume et en tranche des échantillons. La qualité

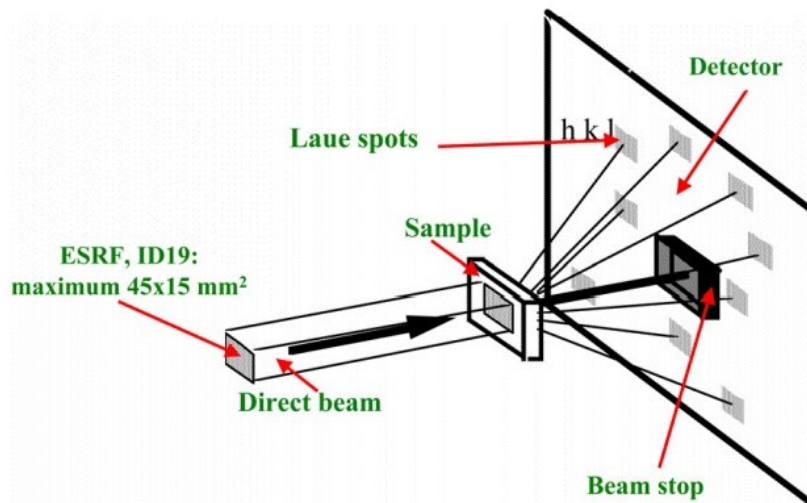


FIGURE 2.28 – Schéma de principe de la *White Beam Topography* [37]

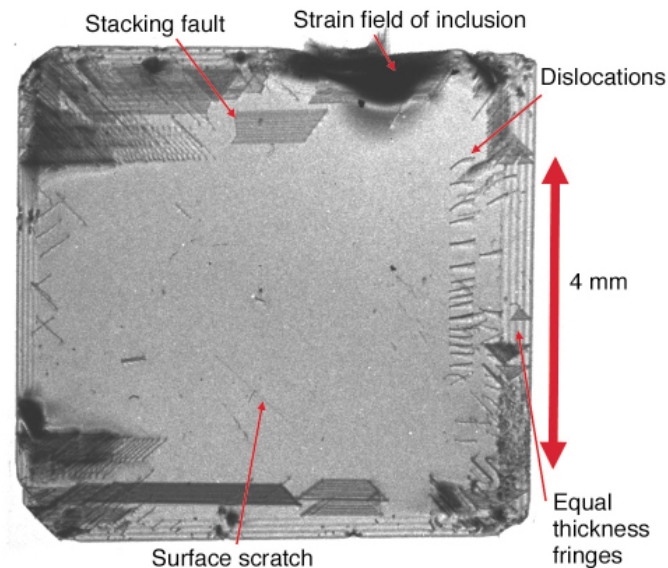


FIGURE 2.29 – Image de *White Beam Topography* d'un monocristal de diamant HPHT IIa [35]

crystalline des interfaces entre les substrats et les couches épitaxiées est alors étudiée quantitativement. Le principe consiste à envoyer un rayon X incident sur un cristal, ce dernier subit une rotation progressive sur quelques secondes d'arc (ω scan) le long de l'angle de Bragg pour un nombre donné de plans cristallins (Figure 2.30a). Le rayon de Bragg diffracté est enregistré sur un détecteur pixelisé à deux dimensions. Chaque pixel dans la superposition d'images enregistre sa propre courbe de diffraction (*rocking curve*) « locale ». A l'ESRF, où les analyses ont été effectuées à l'aide d'une caméra, la distribution spatiale des distortions de la maille peut être obtenue pixel par pixel. Un logiciel d'analyse pour la *Rocking Curve Imaging* a été développé en interne et utilisé pour analyser les *rocking curves* collectées. Chacune d'elles est ensuite "fittée" indépendamment en utilisant une fonction Gaussienne :

$$f[A, \sigma(\theta)] = A \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\theta - \theta_{BRAGG}}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (2.3)$$

Avec A l'intensité du pic diffracté observé, θ_{Bragg} l'angle où l'intensité est maximale (l'angle local de Bragg dans ce pixel) et θ l'angle entre le RX incident et la surface de l'échantillon qui varie durant la mesure.

De cette manière, la carte de la zone de diffraction entière peut être reconstituée. Trois types de cartographies sont obtenus : INT (*Integrated Intensity*), FWHM (*Full Width at the Half Maximum*) et PPOS (*Peak Position*). Elles donnent respectivement des informations **sur le niveau de perfection du cristal, le degré de déformation et la rotation de la maille cristalline** (Figure 2.30b).

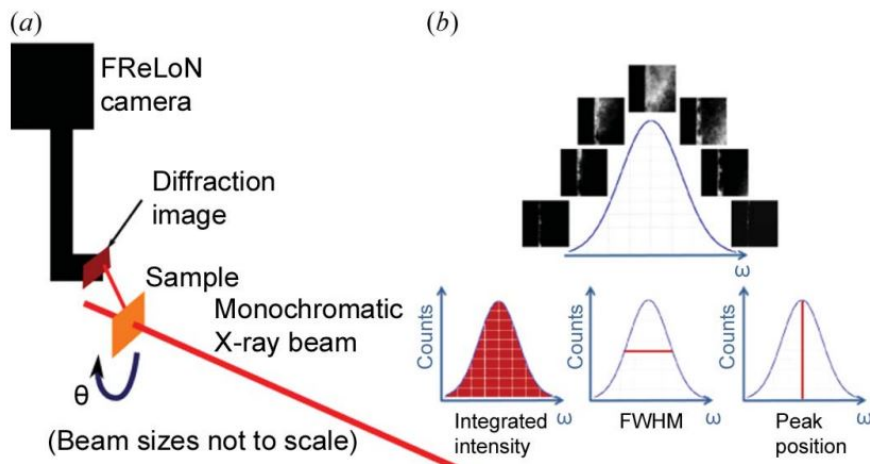


FIGURE 2.30 – a) Schéma de principe de la *Rocking Curve Imaging* (RCI), b) trois courbes peuvent être obtenues : INT, FWHM et PPOS [36]

Comme pour la *White Beam Topography*, il faut être prudent dans l'interprétation des résultats de cette méthode en transmission car ils proviennent de l'intégration de l'intensité diffractée des RX traversant entièrement l'épaisseur du cristal. Plus d'informations sur la qualité cristalline de l'échantillon sont obtenues en mode section.

La topographie en mode section est basée sur le même principe. La seule différence réside dans la largeur du rayon incident qui est réduit par une fente étroite. Par conséquent, le rayon diffracté correspond à une tranche à travers l'épaisseur de l'échantillon (Figure 2.31). Cette technique est détaillée dans la littérature [38, 39].

2.2.5 Caractérisations électriques des films de diamant dopés au bore et des composants

Mesures de Hall par la configuration de Van der Pauw

Les mesures de Hall par la configuration Van der Pauw permettent de déterminer les propriétés électriques et de transport de matériaux semi-conducteurs. Cette méthode de caractérisation est basée sur l'effet Hall (Figure 2.32). On considère un cristal parallélépipédique d'épaisseur t et de longueur l baigné dans un champ magnétique B ($0; 0; B_z$) perpendiculaire à la surface. En injectant un courant électrique d'intensité I ($0; I_y; 0$) dans l'échantillon dans une direction perpendiculaire

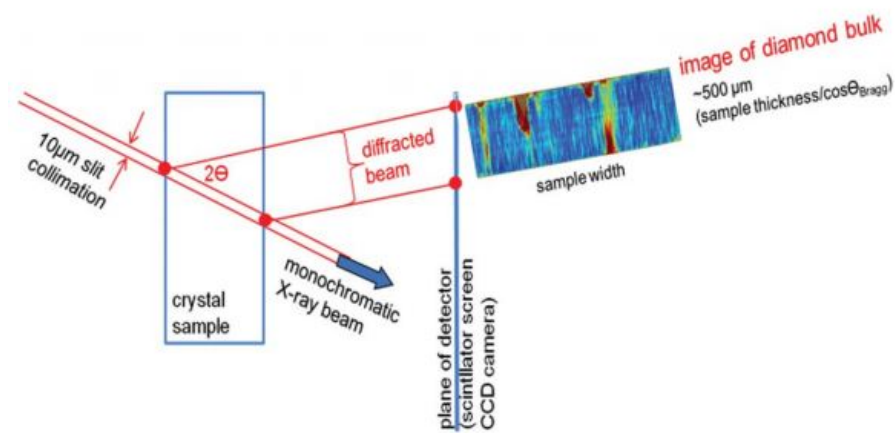


FIGURE 2.31 – Mode Section de la *Rocking Curve Imaging*, en utilisant un faisceau X très fin ($10\ \mu\text{m}$), une cartographie d'une coupe en tranche de l'échantillon est possible [38]

au champ magnétique, une force électromagnétique est induite (force de Lorentz). Cette force s'exerce sur les charges électriques contenues dans le matériau. L'accumulation des charges de signe opposé sur les parois du matériau crée une différence de potentiel E ($-E_x; 0; 0$) appelée aussi tension de Hall E_H .

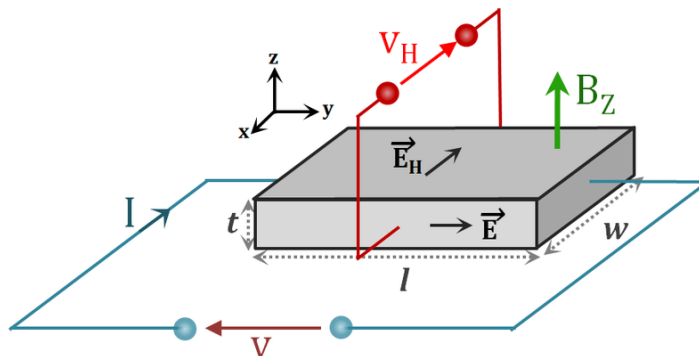


FIGURE 2.32 – Principe de l'effet Hall dans un semi-conducteur [40]

Les mesures de Hall dans cette thèse ont été réalisées en collaboration avec Nicola Lang (IAF Fraunhofer), il a été utilisé la configuration de Van der Pauw (VdP). C'est une méthode simple à mettre en place puisqu'elle consiste en quatre contacts ohmiques disposés en carré ou en losange sur les coins ou en bordure de l'échantillon (Figure 2.33). Une mesure optimale doit satisfaire à plusieurs conditions : l'épaisseur de l'échantillon doit être bien inférieure à la largeur et à la longueur de l'échantillon lui-même, les contacts doivent être proches du bord de l'échantillon et les plus petits possibles afin de limiter les erreurs de mesure [41].

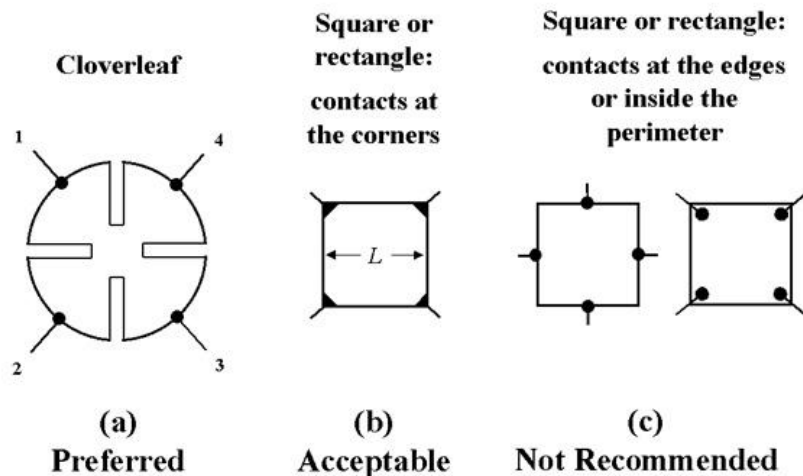


FIGURE 2.33 – Différentes géométries de contacts pour une mesure de Hall en configuration Van der Pauw [42]

Avec cette méthode on peut mesurer :

- La résistivité du matériau
- Le type de porteurs dans le cas de semi-conducteurs (type p ou type n)
- La densité des porteurs
- La mobilité des porteurs majoritaires.

En utilisant ce motif, on suppose que l'échantillon a une cristallinité et un dopage homogène. Il a en effet été démontré que l'utilisation de contacts VdP avec des échantillons inhomogènes donnait des résultats erronés sur le type de porteurs ou des incertitudes de mesure importantes [43, 44].

Si l'échantillon n'est pas homogène ou si l'on recherche des mesures plus précises, la principale alternative au motif VdP, est le barreau de Hall. Le principal inconvénient de ce dernier est la fabrication du motif qui passe par la création d'une structure méso isolée du reste de la couche par gravure plasma. Chaque contact relié au barreau central est joint par des canaux de jonction de quelques microns de large.

La taille des canaux et des barreaux de Hall étant réduite, on obtient une mesure locale des propriétés de transport en s'affranchissant des éventuelles inhomogénéités de l'échantillon.

Mesure par temps de vol (Transient Current Technique)

La mesure par temps de vol permet de déterminer les propriétés de transport d'un matériau. La méthode est basée sur la **création de paires électrons/trous dans le matériau lorsque celui-ci interagit avec un rayonnement incident**. Le champ électrique E appliqué aux contacts déposés sur l'échantillon permet le déplacement des charges, les trous vers la borne négative et les électrons vers la borne positive. Ainsi, un courant est induit au sein de l'échantillon. On peut alors mesurer le temps de transit de ces charges, donc le temps qu'elles mettent pour sortir de l'échantillon

et ce pour chaque impulsion de la source. Ainsi, on peut déterminer si le matériau contient des pièges de charges réduisant ses propriétés de transport.

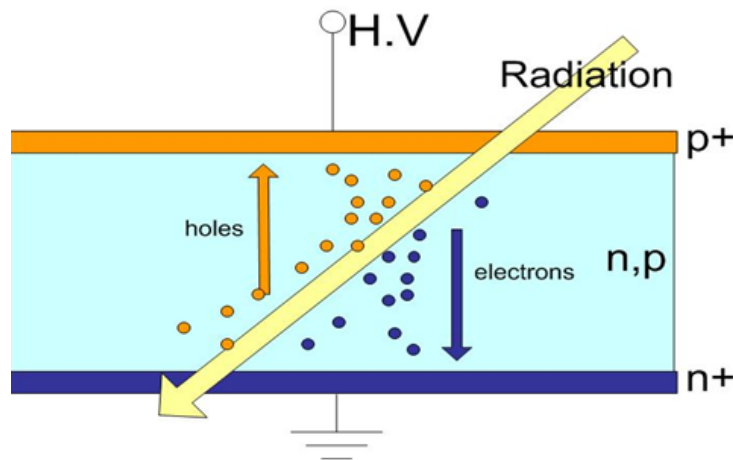


FIGURE 2.34 – Structure "sandwich" typique d'un détecteur de diamant, sous irradiation il y a création de paires électrons-trous, qui ensuite dérivent sous la différence de potentiel appliqués aux bornes

La source d'excitation est en général un laser ou une source radioactive (alpha, beta...). Dans notre cas, une source ^{241}Am Alpha est utilisée, la profondeur à laquelle les paires électrons/trous sont créées dépend de l'énergie de la source. Son énergie étant de 5.486 MeV, l'énergie déposée dans le diamant pour un angle incident de 90° suit une distribution montrée Figure 2.35. On constate que pour cette source, les paires électrons/trous sont créées jusqu'à une profondeur de 15 μm .

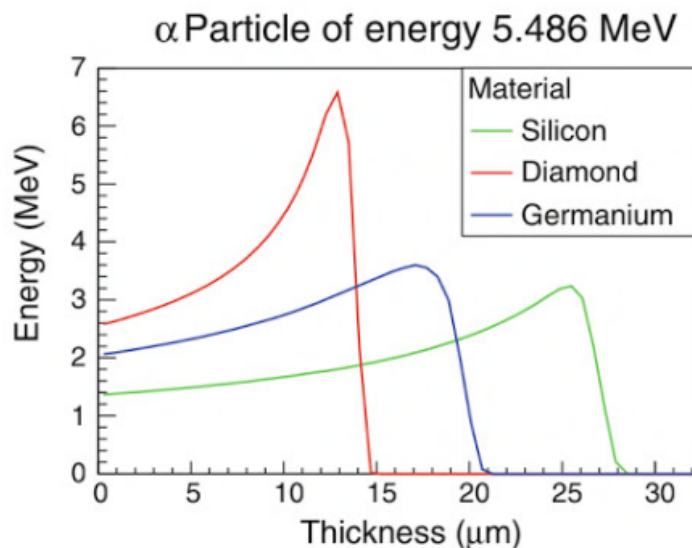


FIGURE 2.35 – Energie déposée par les particules alphas provenant d'une source ^{241}Am (5.486 MeV) dans trois matériaux différents (Simulations FLUKA) [45]

Deux modes de fonctionnement ont été utilisés durant la thèse, le premier consiste à mesurer le courant induit par le mouvement des charges dans le matériau pour chaque interaction rayonnement/matière. Ainsi on obtient le temps de transit des

charges (électrons ou trous) dans le matériau en mesurant le temps pendant lequel le courant est non nul (Figure 2.36).

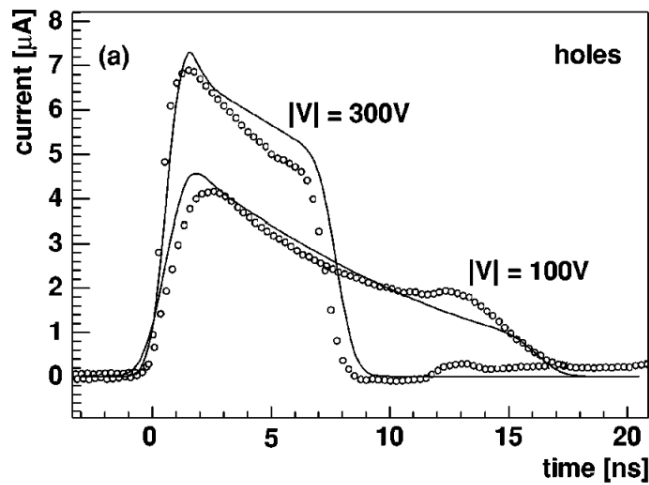


FIGURE 2.36 – Pulsations de courant mesurées (marqueurs) et simulées (lignes) lors du transit de trous [46]

Selon la forme du signal, il est possible de déterminer si l'échantillon contient des pièges de porteurs, l'énergie de ces pièges et de connaître le temps de piégeage.

Dans le second mode, chaque impulsion générée lors de l'interaction particules / matière est mesurée et intégrée. Connaissant le gain et l'impédance de l'amplificateur, on obtient directement les charges collectées en Coulomb. Elles sont ensuite converties en paires électrons/trous connaissant la charge élémentaire (1.6×10^{-19} C). Il a été reporté plusieurs fois que l'énergie nécessaire pour créer une paire électron-trou dans le diamant est d'environ 13 eV/-h [47, 48, 49]. En utilisant cette valeur on accède à la distribution en énergie des porteurs traversant l'échantillon (Figure 2.37).

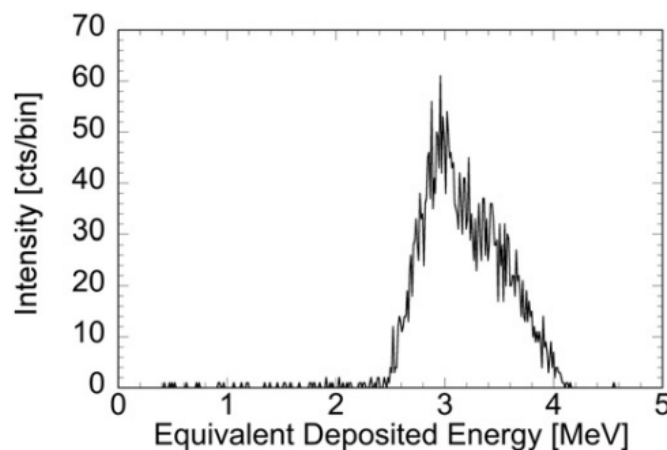


FIGURE 2.37 – Spectre d'énergie des charges collectées dans un échantillon de diamant sous une source ^{241}Am [50]

Connaissant l'épaisseur des échantillons et l'énergie déposée par la source, on peut la comparer avec l'énergie des charges collectées, déterminer si l'intégralité des

porteurs traversent l'échantillon et ainsi évaluer **de façon qualitative la qualité cristalline du matériau**.

En effet, la distance des porteurs dérivants dans le matériau est limitée par leur durée de vie et leur vitesse. Si le temps de vie des porteurs est plus grand que leur temps de dérive, alors l'énergie totale des charges collectées correspondra à celle des paires électrons/trous créées. Il a été reporté que le temps de vie des porteurs est diminué par la densité de dislocations et l'azote dans le matériau [51]. C'est-à-dire qu'un cristal sans défaut peut conduire sur son épaisseur, l'intégralité des porteurs créés. On aura alors une distribution en énergie des excitons centrée sur l'énergie de la source d'excitation.

2.3 Conclusion du chapitre

Ce deuxième chapitre a permis d'introduire les différents équipements utilisés au travers de la thèse. C'est-à-dire les appareils employés dans la fabrication d'échantillons de diamant, comme le bâti de gravure (RIE) des substrats HPHT mais aussi les différents réacteurs de croissance CVD pour le dopage au bore du diamant.

De nombreuses méthodes de caractérisation ont été nécessaires tout au long de cette thèse afin de caractériser chaque étape d'optimisation des films homoépitaxiés : de l'étude de la qualité cristalline des substrats, en passant par la gravure de la zone écrouie et jusqu'au contrôle des propriétés cristalline et électriques de films épais de diamant de haute qualité cristalline. Le principe, l'intérêt et les limites de chaque méthode ont été expliqués en détail.

Les prochains chapitres porteront sur les études qui ont été menées dans cette thèse, c'est à dire dans un premier temps l'amélioration de l'état de surface des substrats de diamant HPHT par gravure ionique réactive (Chapitre 3). Ensuite, l'optimisation et l'étude des paramètres de croissance de couches de diamant faiblement ou fortement dopées au bore pour leur utilisation dans des composants de puissance (Chapitre 4).

2.4 Références

1. C. Tavares Russo, Etude et Réalisation de jonctions p/n en diamant, Manuscrit de thèse, Université Joseph Fourier – Grenoble (2006)
2. C. Mer-Calfati, N. Tranchant, P. N. Volpe, F. Jomard, S. Weber, P. Bergonzo, J. C. Arnault, Sharp interfaces for diamond delta-doping and SIMS profile modelling, *Materials Letters* 115, 283-286 (2014)
3. P. N. Volpe, J. C. Arnault, N. Tranchant, G. Chicot, J. Pernot, F. Jomard, P. Bergonzo, Boron incorporation issues in diamond when TMB is used as precursor : Toward extreme doping levels, *Diamond & Related Materials* 22, 136–141 (2012)
4. C. Mer-Calfati N. Habka A. Ben-Younes M.-A. Pinault J. Barjon P. Bergonzo, High surface smoothing of diamond HPHT (100) substrates, *Physica Status Solidi A* 206, 1955–1959 (2009)
5. M.-A. Pinault-Thaury, F. Jomard, C. Mer-Calfati, N. Tranchant, M. Pomorski P. Bergonzo, J.-C. Arnault, Front and back side SIMS analysis of boron-doped delta-layer in diamond, *App. Surf. Sci.* 410, 464-469 (2017)
6. <https://www.probion.fr/en/tutorials/sims/sims-physicaldescription.html>
7. H. Umezawa, Y. Kato, H. Watanabe, A. M.M. Omer, H. Yamaguchi, S. Shikata, Characterization of crystallographic defects in homoepitaxial diamond films by synchrotron X-ray topography and cathodoluminescence, *Diamond & Related Materials* 20, 523–526(2011)
8. https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semi_en/kap_5/backbone/r5_1_2.html
9. L. H. Robins, L. P. Cook, E. N. Farabaugh, A. Feldman, Cathodoluminescence of defects in diamond films and particles grown by hot-filament chemical-vapor deposition, *Phys. Rev. B* 39 (1989)
10. P. J. Dean, E. C. Lightowers, D. R. Wight, Intrinsic and Extrinsic Recombination Radiation from Natural and Synthetic Aluminum-Doped Diamond, *Physical Review* 140, A352 (1965)
11. P. N. Volpe, Réalisation de composants unipolaires en diamant pour l'électronique de puissance, Manuscrit de thèse, Université de Joseph Fourier Grenoble (2009)
12. A. Bolshakov, V. Ralchenko, V. Sedov, A. Khomich, I. Vlasov, A. Khomich, N. Trofimov, V. Krivobok, S. Nikolaev, R. Khmel'nitskii, V. Saraykin, Photoluminescence of SiV centers in single crystal CVD diamond in situ doped with Si from silane, *Physica Status Solidi A* 212, 2525–2532 (2015)
13. A. T. Collins, The characterisation of point defects in diamond by luminescence spectroscopy, *Diamond and Related Materials* 1, 457 469 (1992)
14. J. Ruan, Koji Kobashi, W. J. Choyke, On the "band-A" emission and boron related luminescence in diamond, *Applied Physics Letters* 60, 3138 (1992)
15. R. J. Graham, T. D. Moustakas, M. M. Disko, Cathodoluminescence imaging of defects and impurities in diamond films grown by chemical vapor deposition, *Journal of Applied Physics* 69, 3212 (1991)
16. A. Tallaire, T. Ouisse, A. Lantreibecq, R. Cours, M. Legros, H. Bensalah, J. Barjon, V. Mille, O. Brinza, J. Achard Identification of Dislocations in Synthetic Chemically Vapor Deposited Diamond Single Crystals, *Crystal Growth Design* 16, 2741-2746 (2016)

17. H. Kawarada, H. Matsuyama, Y. Yokota, T. Sogi, A. Yamaguchi, A. Hiraki, Excitonic recombination radiation in undoped and boron-doped chemical-vapor-deposited diamonds, *Physical Review B* 47, 3633 (1993)
18. M. Kasu, M. Kubovic, A. Aleksov, N. Teofilov, Y. Taniyasu, R. Sauer, E. Kohn, T. Makimoto, N. Kobayashi, Influence of epitaxy on the surface conduction of diamond film, *Diamond and Related Materials* 13, 226–232 (2004)
19. F. Omnès, P. Muret, P. N. Volpe, M. Wade, J. Pernot, F. Jomard, Study of boron doping in MPCVD grown homoepitaxial diamond layers based on cathodoluminescence spectroscopy, secondary ion mass spectroscopy and capacitance–voltage measurements, *Diamond & Related Materials* 20, 912–916 (2011)
20. J. Barjon, T. Tillocher, N. Habka, O. Brinza, J. Achard, R. Issaoui, F. Silva, C. Mer, P. Bergonzo, Boron acceptor concentration in diamond from excitonic recombination intensities, *Phys. Rev. B* 83 (2011)
21. http://www-llb.cea.fr/industrie/reflectivite/00-07-Fiche-ni-reflecto2_test.html
22. T. Kociniewski, Homoépitaxie et dopage de type n du diamant, Manuscrit de thèse, Université de Versailles Saint-Quentin-en Yveline (2009)
23. <http://sekidiamond.com/microwave-plasma-cvd-systems/>
24. P. Rath, S. Khasminskaya, C. Nebel, C. Wild, W. H. P. Pernice, Diamond-integrated optomechanical circuits. *Nature Communications* 4, 1690 (2013).
25. H. Sumiya, N. Toda, Y. Nishibayashi, S. Satoh, Crystalline perfection of high purity synthetic diamond crystal, *Journal of Crystal Growth* 178, 485–494 (1997)
26. M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio, R. Saito, Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9, 1276–1291 (2007)
27. A. M. Zaitsev, *Optical properties of diamond : a data handbook*, Springer, 502 p. (2001)
28. H. Bensalah, I. Stenger, G. Sakr, J. Barjon, R. Bachelet, A. Tallaire, J. Achard, N. Vaissiere, K. H. Lee, S. Saada, J. C. Arnault, Mosaicity, dislocations and strain in heteroepitaxial diamond grown on iridium, *Diamond and Related Materials* 66, 188–195 (2016)
29. M. Naamoun, A. Tallaire, F. Silva, J. Achard, P. Doppelt, A. Gicquel, Etch-pit formation mechanism induced on HPHT and CVD diamond single crystals by H₂/O₂ plasma etching treatment, *Physica Status Solidi A* 209, 1715–1720 (2012)
30. J. Van Der Weide, Z. Zhang, P. K. Baumann, M. G. Wensell, J. Bernholc, R. J. Nemanich, Negative-electron-affinity effects on the diamond (100) surface, *Physical Review B* 50, 5803–5806 (1994)
31. A. Shih, J. Yater, P. Pehrsson, J. Butler, C. Hor, and R. Abrams, Secondary electron emission from diamond surfaces, *Journal of Applied Physics* 82, 1860 (1997)
32. A.B. Muchnikov, A.L. Vikharev, A.M. Gorbachev, D.B. Radishev, V.D. Blank, S.A. Terentiev Homoepitaxial single crystal diamond growth at different gas pressures and MPACVD reactor configurations, *Diamond & Related Materials* 19, 432–436 (2010)
33. M. Hamada, T. Teraji and T. Ito, Hillock-Free Homoepitaxial Diamond (100) Films Grown at High Methane Concentrations, *Japanese Journal of Applied Physics* 44, L 216–L 219 (2005)
34. A. Shih, J. Yater, C. Hor, R. Abrams Natal, Secondary electron emission studies, *Applied Surface Science* 111, 251–258 (1997)

35. S. Turner, H. Idrissi, A.F. Sartori, S. Korneychuck, Y. G. Lu, J. Verbeeck, M. Schreck, G. Van Tendeloo, Direct imaging of boron segregation at dislocations in B : diamond heteroepitaxial films, *Nanoscale* 8, 2212-2218 (2016)
36. M. Bessière, Introduction au rayonnement synchrotron et à ses avantages, *Journal de Physique IV France* 06, C4-511-C4-535 (1996)
37. G. Bussone , T. A. Lafford , F. Masiello , A. Gibaud, G. Carbone , T. U. Schulli , S. H. Connell, A. V. Rommeveaux, M. Wormington, J. Hartwig, Investigation of surface and sub-surface damage in high quality synthetic diamonds by X-ray reflectivity and grazing incidence in-plane diffraction, *Physica Status Solidi A* 208, 2612–2618 (2011)
38. R.C. Burns, A. I. Chumakov, S. H., Connell, D. Dube, H.P. Godfried, J.O. Hansen, J. Härtwig, J. Hoszowska, F. Masiello, L. Mkhonza, M. Rebak, A. Rommeveaux, R. Setshedi, P. Van Vaerenbergh, HPHT growth and x-ray characterization of high-quality type IIa diamond, *Journal of Physics : Condensed Matter* 21, 364224 (2009)
39. T.-N. Tran Thi, J. Morse, D. Caliste, B. Fernandez, D. Eon, J. Hartwig, C. Barbay, C. Mer-Calfati, N. Tranchant, J. C. Arnault, T. A. Lafford, J. Baruchel, Synchrotron Bragg diffraction imaging characterization of synthetic diamond crystals for optical and electronic power device applications, *Journal of Applied Crystallography* 50, 561–569 (2017)
40. M. G. Tsoutsouva, V. A. Oliveira, J. Baruchel, D. Camel, B. Marie, T. A. Lafford, Characterization of defects in mono-like silicon for photovoltaic applications using X-ray Bragg diffraction imaging, *Journal of Applied Crystallography* 48, 645–654 (2015)
41. L. Arbenz, Caractérisation des propriétés électromagnétiques des matériaux magnétiquement doux : application aux roues polaires de machine à griffes, *Manuscrit de thèse, Université ParisTech* (2016)
42. L. J. van der Pauw, A method of measuring specific resistivity and Hall Effect of discs of arbitrary shape, *Philips Research Reports* 13, 1-9, (1958)
43. <https://warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpagswarwick/ex5/techniques/electronic/hall-effect/>
44. O. Bierwagen, T. Ive, C. G. Van de Walle, J. S. Speck, Causes of incorrect carrier-type identification in Van der Pauw–Hall measurements, *Appl. Phys. Lett.* 93, 242108 (2008)
45. A. Kumar, J. Pernot, F. Omnes, P. Muret, A. Traore, L. Magaud, A. Deneuille, N. Habka, J. Barjon, F. Jomard, M. A. Pinault, J. Chevallier, C. Mer-Calfati, Boron-deuterium complexes in diamond : How inhomogeneity leads to incorrect carrier type identification, *Journal of Applied Physics* 110, 119905 (2011)
46. S. Biswas, S. Das, S. K. Ghosh, *Advanced Detectors for Nuclear, High Energy and Astroparticle Physics*, Springer, 232 p. (2007)
47. H. Pernegger, S. Roe, P. Weilhammerb, V. Eremin, H. Frais-Kölbl, E. Griesmayer, H. Kagan, S. Schnetzer, R. Stone, W. Trischuk, D. Twitchen, A. Whitehead, Charge-carrier properties in synthetic single-crystal diamond measured with the transient-current technique, *Journal of App. Phys.* 97, 073704 (2005)
48. M. Pomorski, E. Berdermann, M. Ciobanu, A. Martemyanov, P. Moritz, M. Rebisz, B. Marczevska, Characterisation of single crystal CVD diamond particle detectors for hadron physics experiments, *physics status solidi (a)* 202, 2199-2205 (2005)

49. S.F. Kozlov, R. Suck, M. Hage-Ali, P. Siffert, Preparation and characteristics of nuclear diamond nuclear radiation detector, *IEEE Transaction on Nuclear Science* 22, 160-170 (1975)
50. C. Canali, E. Gatti, S. F. Kozlov, P. F. Manfredi, C. Manfredotti, F. Nava, A. Quirini, Electrical properties and performances of natural diamond nuclear radiation detectors, *Nuclear Instruments and Methods* 160, 73-77 (1979)
51. M. Rebai, A. Fazzi, C. Cazzaniga, G. Croci, M. Tardocchi, E. Perelli Cippo, C.D. Frost, D. Zaccagnino, V. Varoli G. Gorini, Time-stability of a Single-crystal Diamond Detector for fast neutron beam diagnostic under alpha and neutron irradiation, *Diamond & Related Materials* 61, 1–6 (2016)
52. A. Lohstroha, P. J. Sellin, S. G. Wang, A. W. Davies, J. Parkin, R. W. Martin, P. R. Edwards, Effect of dislocations on charge carrier mobility–lifetime product in synthetic single crystal diamond, *Applied Physics Letter* 90, 102111 (2007)

Chapitre 3

Préparation de surface des substrats HPHT de diamant (100) par gravure ionique

Dans ce chapitre, un traitement de surface a été développé et mis au point pour éliminer la sub-surface défectueuse située à quelques microns de profondeur induite par le polissage sur les substrats HPHT (Haute Pression Haute Température) avant épitaxie. Les conditions de gravure ionique Ar/O₂ ont été dans un premier temps optimisées afin d'atteindre une grande vitesse de gravure et des rugosités de surface faibles. Ces conditions ont été appliquées à des substrats de qualités et de provenances différentes afin d'évaluer la pertinence du prétraitement sur ces différents types de substrats (Ib et IIa).

L'efficacité de ce prétraitement a été validée d'une part par une caractérisation poussée de la qualité cristalline des substrats et de leur rugosité de surface. Dans un second temps, les propriétés électriques de couches faiblement dopées au bore (p⁻) épitaxiées nécessaires à la fabrication du transistor MOS du projet *Greendiamond* ont été mesurées sur deux types de substrats prétraités ou non.

3.1 Optimisation d'un procédé de gravure des défauts cristallins surfaciques des substrats HPHT

3.1.1 Caractérisation des substrats HPHT Ib et IIa « as received »

A travers ce chapitre, deux types de substrats HPHT (100) provenant de fournisseurs différents sont utilisés, leurs caractéristiques sont reportées dans la Table 3.1.

TABLE 3.1 – Caractéristiques des substrats de diamant HPHT (100) étudiés

Substrat	Type	Dimension (mm ³)	Fournisseur
SUMITOMO	Ib	3 × 3 × 0.5	Sumitomo
NDT	IIa	4 × 4 × 0.7	New Diamond Technology

Deux substrats de chaque type sont utilisés dans la suite de l'étude et ont été caractérisés par Topographie X à l'ESRF (Figure 3.1) et par Cathodoluminescence (CL) à l'Institut NEEL de Grenoble (Figure 3.2) pour déterminer leur qualité cristalline initiale.

La topographie des rayons X permet d'obtenir une cartographie de l'emplacement des dislocations dans les substrats massifs (visibles en noir), c'est une méthode qui traverse l'échantillon entier (cf Chapitre 2). Il est donc difficile de déterminer si ces dislocations se trouvent à la surface ou non. Sur les images de la Figure 3.1, on peut observer que le réseau de dislocation est spécifique à chaque substrat et que celui-ci est hétérogène. Ces défauts sont très présents partout et plus particulièrement dans la partie supérieure de l'échantillon Sumitomo. Dans le cas de l'échantillon New Diamond Technology (NDT), la majorité des dislocations se trouvent dans le coin supérieur droit.

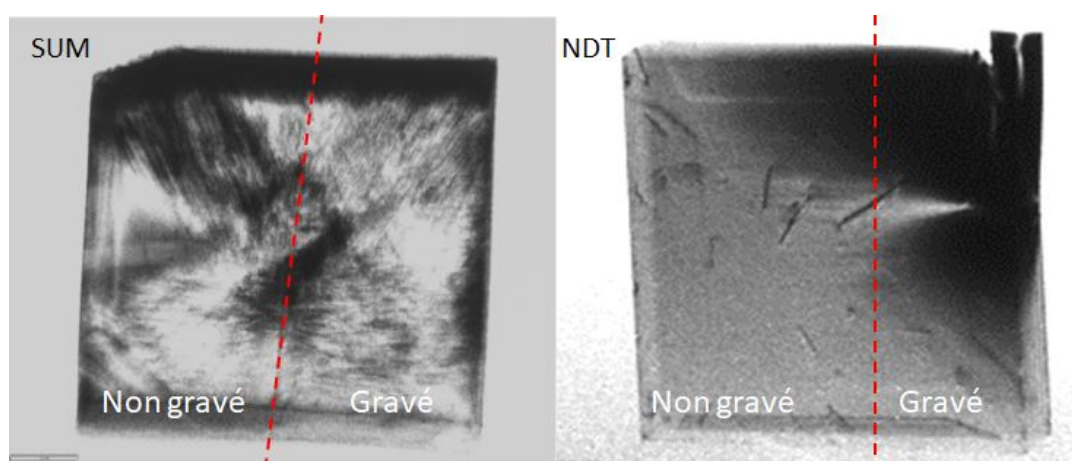


FIGURE 3.1 – Images de Topographie X des substrats HPHT (100) Ib de Sumitomo (gauche) et IIa de NDT (droite)

Deuxièmement, la Cathodoluminescence a été utilisée à une température de 5 K avec des électrons d'énergie incidente de 10 keV permettant de sonder les défauts présents dans les substrats à environ 800 nm de profondeur [1]. Six points ont été

mesurés par type de substrat. Des informations sur les dislocations localisées dans la subsurface sont collectées en mesurant l'intensité de la bande A située à 3 eV (longueur d'onde 440 nm) [2]. Sa présence dans le cas de l'échantillon Ib (100) provenant de Sumitomo, démontre que la surface du substrat comporte de nombreuses dislocations. Toutefois, cette bande A est absente pour l'échantillon IIa (100) de NDT, car la densité de dislocations à la surface reste trop faible (limite de détection 10^2 dislocation/cm⁻² [3]) pour obtenir une fluorescence dans le bleu caractéristique de celles-ci. La zone endommagée par le polissage semble alors relativement faible pour ces substrats IIa.

Le pic situé à 2.5 eV représente les centres H3 [4], c'est-à-dire une lacune entourée de deux atomes d'azote. Il n'est pas étonnant de le retrouver dans le spectre de l'échantillon Sumitomo, ce substrat de qualité Ib comporte beaucoup d'impuretés d'azote (des dizaines de parties par millions selon le fournisseur [5]). Le substrat IIa de NDT est supposé avoir une grande pureté avec un taux d'impureté d'azote inférieur à 2 ppm, et donc ne possède pas ce pic H3.

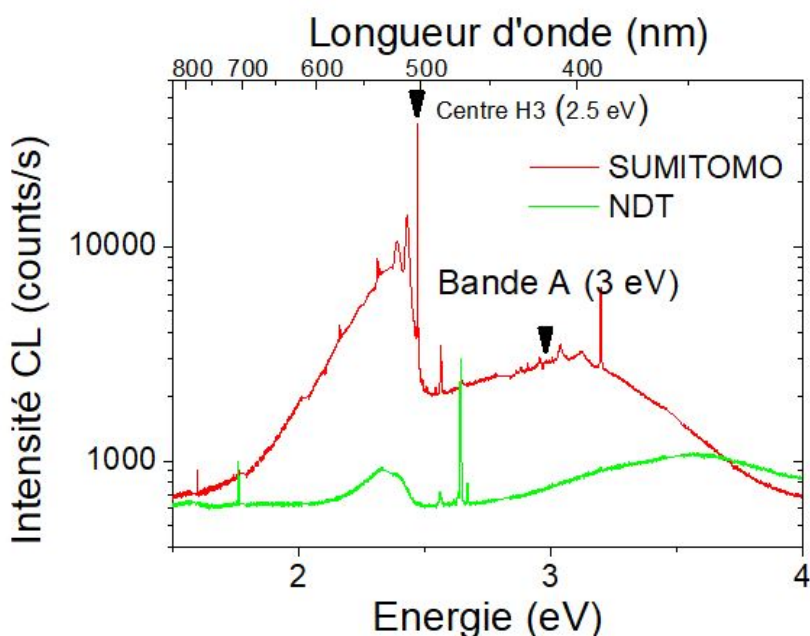


FIGURE 3.2 – Spectre de Cathodoluminescence des échantillons Ib (100) SUMITOMO et IIa (100) NDT réalisé à 5K avec des électrons d'énergie 10 keV

L'analyse en Cathodoluminescence a cependant révélé la présence d'impuretés de bore dans le substrat NDT, elles sont présentes de façon hétérogène dans le matériau. Parmi les trois zones analysées dans la zone excitonique (5 à 5.5 eV), on peut clairement identifier dans la Figure 3.3 les pics des excitons liés au bore (BE^{TO}) notamment à 5.24 eV pour deux zones. Comme expliqué dans le Chapitre 2, en prenant en compte le rapport des pics BE^{TO} (excitons liés au bore) et FE^{TO} (excitons libres), il est possible d'estimer la concentration d'accepteurs liés au bore [6]. On a pu ainsi estimer une concentration de l'ordre de 2.10^{16} at.cm⁻³ dans les zones 2 et 3, tandis que la zone 1 ne présente pas de pic BE^{TO} , ce qui indique que la concentration est relativement faible voire inexistante dans cette dernière zone.

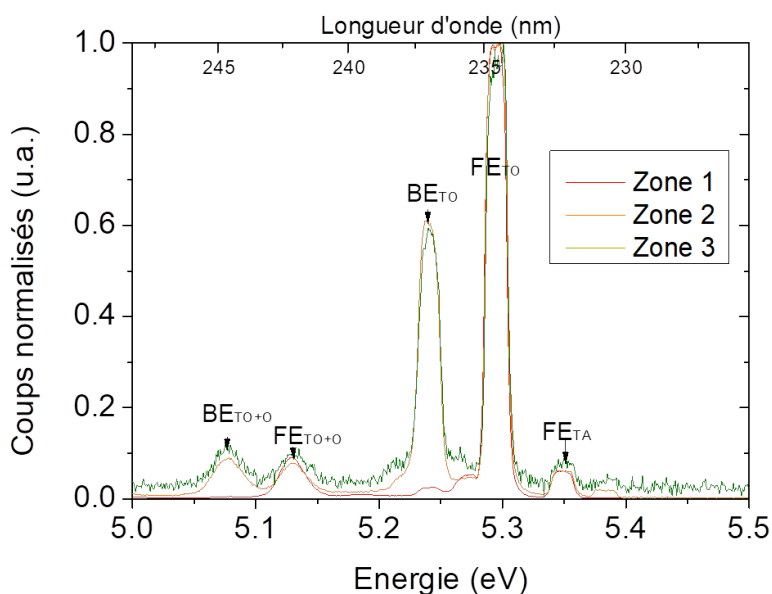


FIGURE 3.3 – Spectre de cathodoluminescence de plusieurs zones d'un échantillon NDT (100) dans la gamme excitonique (spectre normalisé selon FE^{TO})

3.1.2 Evaluation de l'efficacité de gravure par PVD

La gravure ionique par RIE ou par ICP semble être le prétraitement idéal pour éliminer rapidement la surface défectueuse tout en réduisant la rugosité de surface [7]. Durant cette thèse, le bâti de pulvérisation PVD (Dépôt Physique en phase Vapeur) décrit dans le Chapitre 2 a été utilisé. L'optimisation des conditions de gravure a été réalisée sur des monocristaux de diamant HPHT ($3 \times 3 \times 0.5 \text{ mm}^3$) Ib (100) provenant de *Sumitomo Inc.* moins coûteux que les substrats IIa (100) de *New Diamond Technology*. Les conditions optimales ont ensuite été appliquées sur ces derniers.

Dans un premier temps, deux prétraitements différents ont été comparés. Sur un même substrat Ib (*Sumitomo*), deux gravures ont été effectuées : une avec de l'argon uniquement, puis une deuxième avec un mélange d'argon et d'oxygène (50/50 %) en conservant les mêmes valeurs de puissance radiofréquence (RF) et de pression. Les conditions utilisées sont répertoriées dans la Table 3.2. Avant chaque gravure, le substrat a été recouvert sur sa moitié par un autre échantillon HPHT pour masquer une partie de la surface et éviter les contaminations induites par un éventuel masque métallique. Cela a permis de comparer la rugosité avant et après traitement et d'évaluer la vitesse de gravure par profilométrie sur la marche ainsi créée.

La Figure 3.4 montre une image prise en microscopie optique des différentes zones d'un substrat Sumitomo $3 \times 3 \text{ mm}^2$ après les deux gravures effectuées avec des images en microscopie à force atomique (AFM) $40 \times 40 \text{ }\mu\text{m}^2$ enregistrées dans chaque zone. Chacune a subi une gravure différente : zone masquée (A), zone gravée à l'Ar pendant 3h (B), zone gravée à l'Ar/O₂ pendant 3h (C) et une zone issue des deux gravures successives Ar et Ar/O₂ (D). La moyenne quadratique de la rugosité (RMS) ainsi que l'écart entre la vallée la plus profonde et le pic le plus haut sur le profil AFM mesuré (Rt) sont également données. Ces valeurs de RMS et de Rt sont représentatives de la topographie de l'échantillon car elles sont obtenues sur des grandes surfaces de $40 \times 40 \text{ }\mu\text{m}^2$.

3.1. Optimisation d'un procédé de gravure des défauts cristallins surfaciques des substrats HPHT

TABLE 3.2 – Conditions initiales de gravure

Zone	Gravure	Puissance RF (W)	Pression (mTorr)	Ar (sccm)	O ₂ (sccm)	Durée (min)
A	Masqué	/	/	/	/	/
B	Ar	260	9.5	42	0	180
C	Ar/O ₂	260	12	33	33	180
D	Ar + Ar/O ₂	260	B+C	B+C	B+C	360

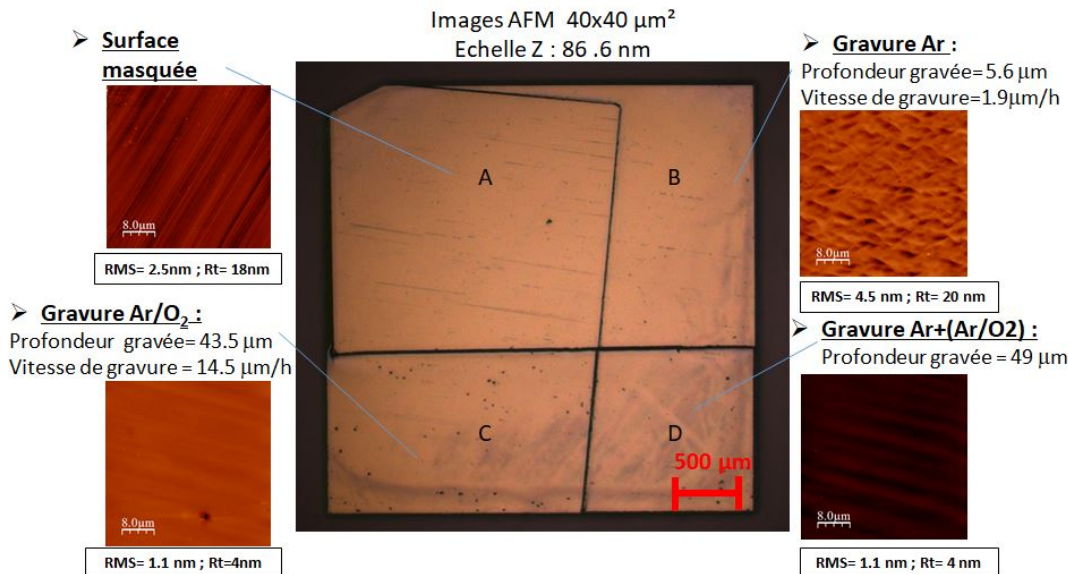


FIGURE 3.4 – Gravures Ioniques Ar et Ar/O₂ masquée sur un substrat diamant HPHT

On constate sur les images AFM, que le bombardement ionique par des ions argon a éliminé totalement les lignes de polissage, en contrepartie cela a augmenté la rugosité RMS de 2.5 nm à 4.5 nm. La gravure Ar/O₂ a donné de meilleurs résultats, c'est à dire une élimination des lignes de polissage et une amélioration de la rugosité de surface. Il est observé que l'ajout d'oxygène permet d'une part d'atténuer les lignes de polissage de 18 nm à 4 nm pour le paramètre Rt, et de diminuer la RMS de 2.5 nm à 1.1 nm. D'autre part, la vitesse de gravure augmente considérablement pour la gravure Ar/O₂, celle-ci est en effet multipliée par plus d'un facteur 7 par rapport à l'Ar seul. Cela s'explique par le fait que le bombardement par les ions argon provoque une graphitisation superficielle du diamant, l'ajout d'oxygène va amorcer une gravure chimique préférentielle des phases carbonées graphitiques. Cet aspect sera discuté plus en détail dans la suite du chapitre.

Afin d'évaluer l'amélioration de la qualité cristalline en surface après chaque traitement, la diffraction des rayons X à incidence rasante (0.05°) a été employée à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) sur l'échantillon. Cette technique est présentée en détails dans le Chapitre 2 (sous partie 2.2.4) La largeur de pic à mi-hauteur (Full Width at the Half Maximum, FWHM) du pic de diffraction du diamant dans les plans de réflexion de Bragg (400) & (040) (Figure 3.5) reflète la qualité cristalline du matériau. Plus celui-ci est étroit, plus la qualité cristalline est élevée.

Pour les mesures, il a été utilisé un rayon d'énergie 8 keV permettant de sonder à des profondeurs allant de 2.6 nm à 22.5 nm pour des angles incidents respectifs de 0.05° et 2° .

En temps normal, il est nécessaire d'obtenir les résultats provenant de la réflexion de deux directions cristallines afin de distinguer la contribution de la mosaïcité ou des contraintes. Toutefois il est supposé que le domaine de mesure (grain) est suffisamment grand et donc une seule direction est nécessaire pour obtenir la FWHM dans les différents modes de mesure. Les réflexions mesurées pour chaque zone sont les suivantes : A (400), B (040), C (-400) & (040), D (0-40) & (-400).

Deux types de données ont été obtenues en fonction du mode de mesure : celles provenant du mode radial vont nous donner des informations sur les contraintes ($\delta a/a$) dans la maille, pour obtenir la contrainte sans unité il faut diviser la valeur en \AA^{-1} par 7. Le mode rocking va plutôt indiquer un changement de la mosaïcité du cristal, sa conversion en seconde d'arc demande de multiplier le résultat en \AA^{-1} par 29466.

La profondeur de pénétration est inférieure à 3 nm, cela rend cette méthode très sensible à la qualité cristalline de la surface.

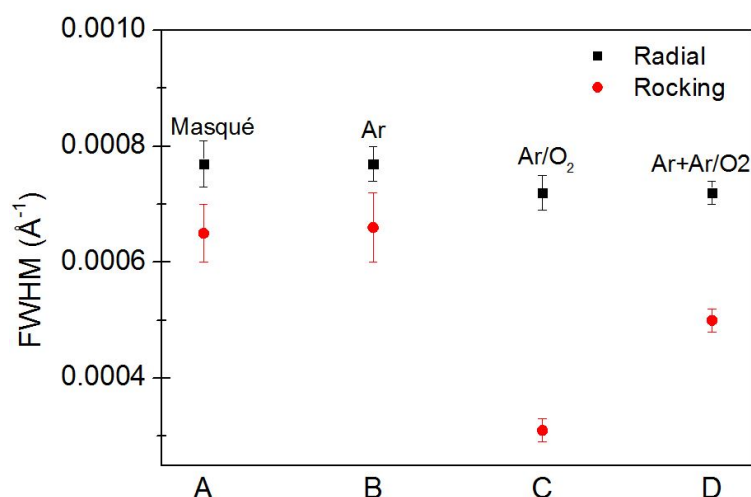


FIGURE 3.5 – Largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction des rayons X du diamant (400) et (040) en incidence rasante dans la direction radiale et rocking pour chaque zone de l'échantillon présentée à la Figure 3.4

Dans le mode rocking, la FWHM est de $6.5 \times 10^{-4} \text{\AA}^{-1}$ après gravure par l'argon (zone B) et non gravée (zone A). Alors que la FWHM est réduite d'un facteur 2 à $3 \times 10^{-4} \text{\AA}^{-1}$ après la gravure Ar/O₂. Cela signifie qu'enlever la surface défectueuse provenant du polissage mécanique améliore plutôt la mosaïcité dans le cristal que les contraintes. Dans le cas de la gravure argon, la FWHM est inchangée, ce qui montre que, malgré l'élimination de matière, la zone gravée a pu être détériorée par le bombardement ionique.

La valeur de FWHM mesurée pour la zone D ($5 \times 10^{-4} \text{\AA}^{-1}$) correspondant aux deux gravures successives Ar puis Ar/O₂, se situe également en dessous de la zone

masquée. De ce fait, même avec une surface très détériorée, notamment après la gravure physique sous Ar, il est possible avec un mélange Ar/O₂ d'améliorer la qualité cristalline du diamant. Cependant, les résultats issus de cette combinaison n'égalent pas ceux obtenus par une gravure unique Ar/O₂.

Pour conclure, **le mélange Ar/O₂ donne la meilleure qualité de surface du substrat avec une vitesse de gravure élevée (14.5 μm.h⁻¹)**, cette dernière caractéristique ainsi que le lissage de la surface sont autant de critères permettant de choisir cette méthode pour la suite de l'étude.

Choix des conditions de gravure

— Effet de la durée de gravure sur la rugosité de surface

L'influence de la durée de gravure Ar/O₂ a également été analysée. Différents substrats HPHT Sumitomo Ib provenant d'un même lot et possédant la même rugosité RMS initiale (2.5 nm sur 40 × 40 μm²) ont été gravés (toujours les mêmes conditions que la zone C, Table 3.2) selon différents temps de gravure, à savoir : 30, 60, 90 et 180 min (correspondants à des profondeurs de gravure : 6.4, 14.6, 21 et 43.5 μm).

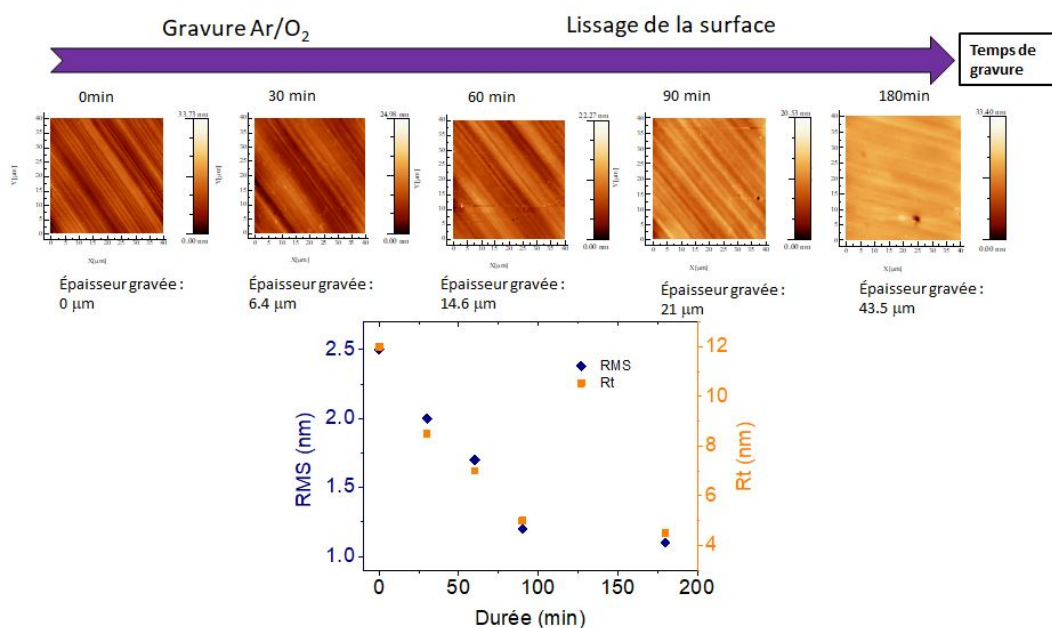


FIGURE 3.6 – Lissage de la surface de plusieurs substrats de diamant HPHT (100) par gravure ionique Ar/O₂ en fonction du temps de gravure

Des images AFM de surfaces de 40 × 40 μm² ont été prises après traitement. Au fur et à mesure de la gravure, les lignes de polissage sont atténuées et le paramètre Rt (l'écart entre le pic maximal et le creux maximal) subit une décroissance presque linéaire (Figure 3.6) entre 0 et 90 min de gravure.

Au bout de 180 min (gravure de 43 μm), les valeurs de rugosité RMS et Rt sont respectivement de 4.5 et 1.1 nm et se révèlent très proches de celles obtenues après

90 min qui sont de 5 et 1.2 nm. A partir de cette durée, la courbe de lissage subit une cassure et atteint un palier. De ce fait, il y a une durée de traitement limite où il n'est plus possible de lisser davantage. En extrapolant la première partie de la courbe (0 à 90 min), on peut estimer ce temps à environ 110 min. Compte-tenu de cette amélioration de rugosité minimale entre 90 et 180 min, cela démontre qu'une gravure supérieure à 90 min (c'est à dire 20 μm de profondeur) n'est pas nécessaire pour obtenir une surface lisse. Cependant, le choix d'une durée optimale de gravure doit aussi prendre en compte l'amélioration de la qualité cristalline, ce qui est présenté dans la sous-partie suivante.

— Détermination de la profondeur de la zone défectueuse des 2 types de substrats

A. Substrats Ib Sumitomo

La profondeur de la zone écrouie a été estimée par Diffraction des rayons X (XRD) à haute résolution à l'IAF Fraunhofer de Freiburg. Une anode de Cu k-alpha-1 (longueur d'onde 154.059 pm) a été utilisée pour caractériser la réflexion de Bragg du diamant (004). Comparée à la diffraction à incidence rasante de la partie 1.2, cette méthode est moins sensible à la surface (plusieurs microns sondés). Cependant cette méthode est moins lourde et permet facilement d'analyser un échantillon entre les étapes successives de gravure. Un substrat Ib a été gravé séquentiellement par gravure Ar/O₂ (50 % O₂) avec les mêmes conditions que précédemment (conditions de la zone C, Table 3.2) sur une profondeur de 10 μm puis de 5 μm supplémentaires (au total 15 μm). Les mesures de DRX et de réflectométrie des rayons X (XRR) ont été répétées avant et après chaque étape afin d'évaluer la qualité cristalline du substrat ainsi que la rugosité de la surface de l'échantillon entier. (Figure 3.7). Un angle de 0 à 6° a été utilisé pour les rayons X incidents en XRR. Avec un angle de mesure si faible, le rayon couvre l'échantillon entier, ce qui reste une excellente alternative aux mesures AFM.

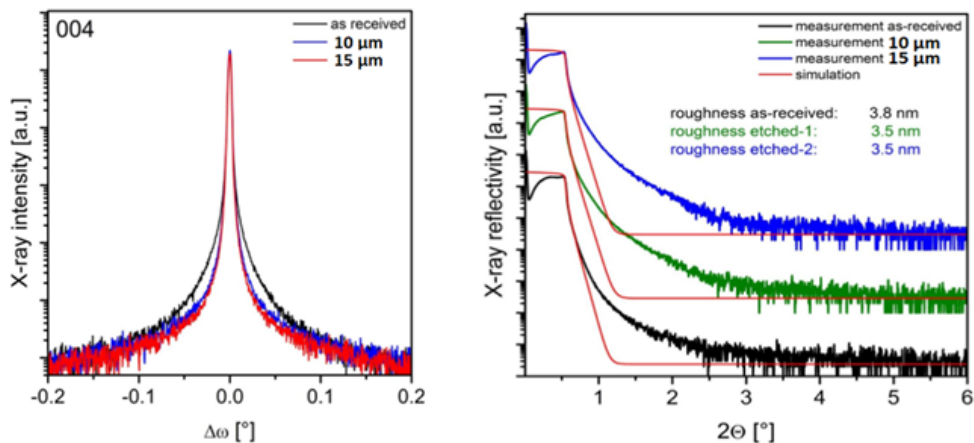


FIGURE 3.7 – Courbes DRX et XRR d'un substrat HPHT (100) Ib avant et après deux gravures ioniques successives Ar/O₂ à 10 μm puis 5 μm

Il est à noter qu'ici, la largeur de pic à mi-hauteur n'est pas le paramètre qui permet d'accéder au dommage que la surface a subi. L'endommagement de la surface est visualisé en HXRD par la diffusion des RX sur les flancs de la courbe (dans

les basses intensités). Après une gravure de 10 μm , le pic de diffraction du diamant (sur la réflexion de Bragg 004) montre une diffusion moindre, cela démontre une amélioration significative de la qualité cristalline de la surface. Une gravure supplémentaire de 5 μm ne semble pas donner d'amélioration, il ne semble donc pas nécessaire de graver plus que 10 μm . De façon similaire, la rugosité a pu être analysée en mesurant la diminution de la réflectivité des rayons X (XRR), une surface plus rugueuse verra sa réflectivité diminuer plus rapidement. Les résultats de XRR ont été comparés avec des simulations obtenues avec un logiciel provenant de la société *Brucker* (*Brucker AXS*). Ils révèlent une légère diminution de la rugosité de 3.8 nm à 3.5 nm après la première gravure. Ensuite, cette valeur demeure inchangée après la seconde gravure. Cette mesure de rugosité sonde la totalité de la surface et non une zone limitée à $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ comme en AFM. C'est pourquoi, la diminution de la rugosité peut paraître moins prononcée. Ce dernier point démontre que la gravure n'est pas totalement homogène sur l'entièreté de la surface du substrat.

En résumé, la gravure de 10 μm de matière semble donc suffisante pour diminuer de façon significative les défauts induits par le polissage, tout en lissant légèrement la surface sur les substrats Ib provenant de la société Sumitomo.

B. Substrats Ila NDT

Comme pour les substrats Sumitomo, la mesure précédente a été faite sur un substrat HPHT Ila provenant de New Diamond Technology. Les analyses par DRX et XRR ont été effectuées à l'IAF Fraunhofer avant puis après gravure Ar/O₂ sur 5 μm de profondeur en utilisant les conditions de la zone C (Table 3.2). Ces résultats sont représentés dans la Figure 3.8, on remarque que l'aspect des pics de diffraction (400) reste le même avant et après gravure.

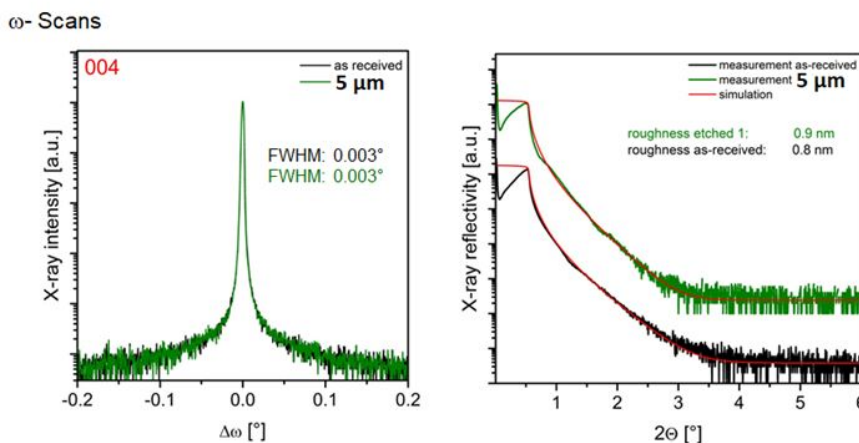


FIGURE 3.8 – Courbes DRX et XRR d'un substrat HPHT (100) Ila avant et après gravure ionique Ar/O₂ de 5 μm

Suivant cette observation, on peut affirmer que la gravure de 5 μm n'améliore pas la qualité cristalline de la surface du substrat. Cela montre que la couche défectueuse issue du polissage, normalement située à quelques microns de profondeur, comporte relativement peu de défauts pour le substrat NDT. Il en découle que le polissage initial a créé peu de dislocations dans le matériau, preuve d'un polissage efficace. Cette constatation est confirmée par les mesures de XRR. La rugosité initiale de l'échantillon entier est déjà très faible (0.8 nm), c'est pourquoi le traitement par

Ar/O₂ n'a pas pu réduire celle-ci après gravure (0.9 nm). Avec cette première approche de caractérisation sur ce type de substrat, on peut avancer que les substrats NDT IIa ont un polissage de meilleure qualité que les substrats Sumitomo Ib en plus de leur plus grande pureté et qualité cristalline.

— *Effet des paramètres de gravure (Puissance RF, pression, rapport volumique des gaz Ar/O₂)*

Dans cette étape, nous cherchons à optimiser les conditions de gravure pour éliminer de manière efficace les défauts structuraux présents dans la sub-surface et obtenir des surfaces lisses. L'influence de la puissance radiofréquence (PRF), de la pression dans la cavité (P) et du pourcentage volumique d'O₂ (% O₂) sur le lissage de surface et la vitesse de gravure ont été étudiés. Afin d'obtenir cette vitesse de gravure, plusieurs substrats de diamant HPHT (100) Sumitomo Ib ont été gravés sur leur moitié suivant différentes conditions pendant 60 min. En partant des conditions initiales de la Table 3.2, deux paramètres ont été gardés constants tandis que le troisième était changé, les conditions de chaque gravure sont données dans la Table 3.3.

TABLE 3.3 – Les différentes conditions de gravure ionique Ar/O₂ utilisées

Echantillons	P _{RF} (W)	P (mTorr)	O ₂ (%vol.)	Vitesse de gravure (µm.h ⁻¹)
1	100	12	50	11.1
2	180	12	50	13.8
3	260	12	50	15.9
4	350	12	50	18.8
5	260	7	50	8.1
6	260	12	50	15.9
7	260	15	50	18.7
8	260	12	0	1.6
9	260	12	25	7.3
10	260	12	50	10.9
11	260	12	60	15.7
12	260	12	75	17.8

Connaissant la vitesse de gravure, de nouveaux substrats Ib ont été gravés de 10 µm sur leur moitié. Des mesures AFM ont été effectuées sur les zones de 40 × 40 µm² masquées et gravées. Afin d'avoir une meilleure précision sur la mesure de rugosité, 4 à 6 images ont été prises pour chaque zone.

Dû à l'hétérogénéité du lot d'échantillons au niveau de la rugosité initiale (dispersion de la rugosité RMS de 1.3 à 3.5 nm, (Figure 3.9), les différentes conditions de gravure ont été comparées en évaluant le lissage de la surface après gravure.

Un paramètre de lissage a été calculé en prenant en compte la rugosité moyenne (Ra). Celle-ci a été extraite des images AFM obtenues sur des surfaces de 40x40 µm² avant et après traitement :

3.1. Optimisation d'un procédé de gravure des défauts cristallins superficiels des substrats HPHT

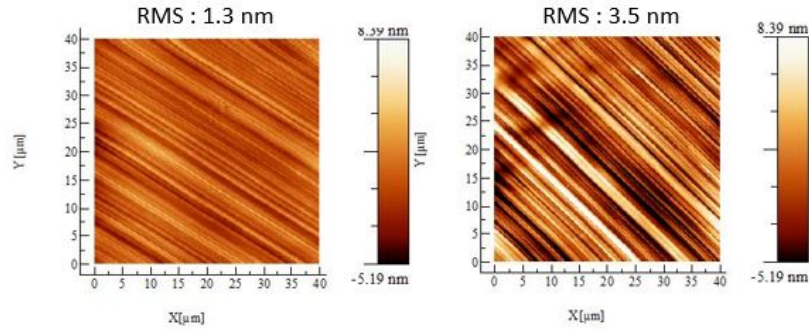


FIGURE 3.9 – Images AFM $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ de deux substrats HPHT Sumitomo provenant du même lot

$$Lissage(\%) = 100 \times \left(1 - \frac{\overline{Ra}_{fin}}{\overline{Ra}_{ini}} \right) \quad (3.1)$$

A partir de l'équation ci-dessus, une **valeur positive** aussi élevée que possible est attendue lors d'un lissage efficace de la surface. Dans le cas contraire, une rugosité finale plus grande après gravure entraînera une **valeur négative**.

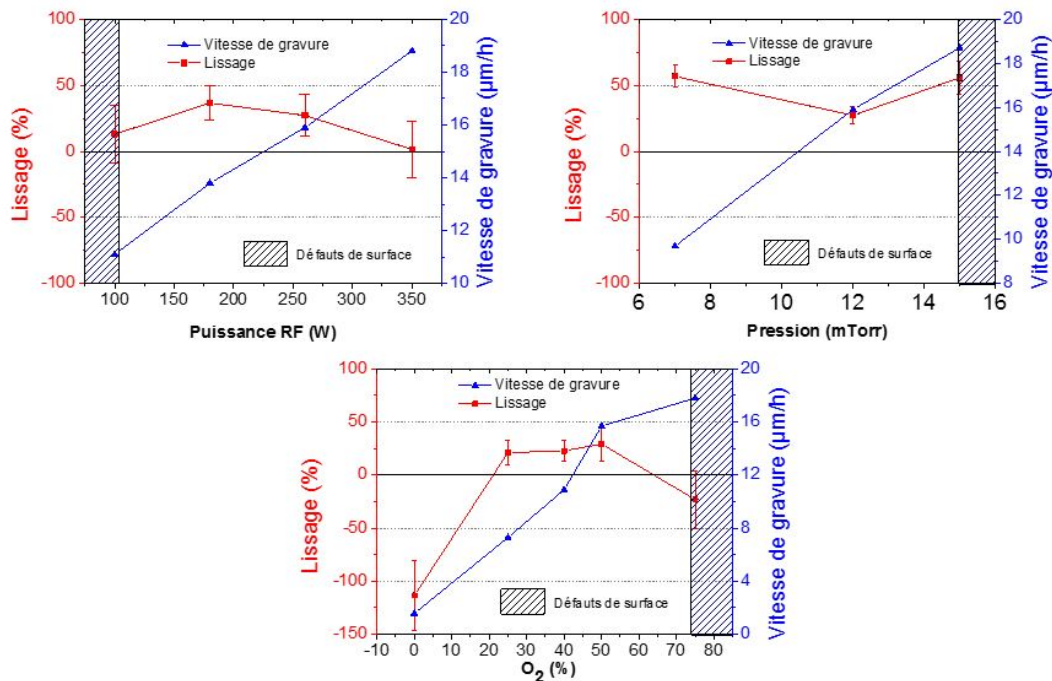


FIGURE 3.10 – Lissage et vitesse de gravure de substrats de diamant HPHT Ib (100) après gravure ionique Ar/ O_2 en fonction de la puissance RF, de la pression et de la quantité d'oxygène, les zones hachurées correspondent à l'apparition de défauts de gravure sur la surface

L'influence des différents paramètres de gravure (Puissance RF, Pression, et quantité d'oxygène) sur la vitesse de gravure et le lissage, exprimés en $\mu\text{m.h}^{-1}$ et %, respectivement, est illustrée sur la Figure 3.10. L'ajout d'oxygène dans le gaz réactif a un impact très important sur le lissage ainsi que sur la vitesse de gravure qui varie

de 1.8 à 17.8 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$. Cette dernière augmente en même temps que la teneur en oxygène, comme observé dans la littérature [9, 10, 11, 12]. Avec de l'argon pur, le mécanisme de gravure est majoritairement physique. L'ionisation des atomes d'Ar dans le plasma, suivie d'une accélération de ces ions par la tension d'auto-polarisation (VDC supérieure à 900 V) vers la cible négativement chargée, mène à un bombardement de la surface de l'échantillon. En ajoutant de l'oxygène, une gravure chimique se déroule simultanément avec la pulvérisation par les ions Ar^+ et augmente la vitesse de gravure.

Ceci est également démontré par Zhang et al. [13]. Dans leur étude, une gravure dans un réacteur MPCVD sous une tension de polarisation jusqu'à -150 V a été utilisée. Le bombardement ionique par les ions issus d'une atmosphère Ar/ H_2 a causé une graphitisation partielle de la surface, puis il a été constaté qu'un apport d'oxygène dans l'hydrogène a permis d'éliminer plus efficacement les phases non-diamant de la surface.

Dans notre cas, l'augmentation du rapport volumique O_2/Ar , permet aussi d'améliorer la rugosité de la surface gravée. Cependant, quand la teneur en O_2 atteint 75 %, cette rugosité s'accroît après gravure. Ceci rejoint les résultats de S. Wang et al. qui montrent que la rugosité de surface décroît jusqu'à atteindre un minimum pour un rapport O_2/Ar de 3/2 puis augmente au-delà de cette teneur en oxygène [10]. Il est possible qu'à une certaine concentration d'oxygène, la gravure chimique des phases non-diamant soit beaucoup plus rapide que leur formation par le bombardement ionique. De ce fait, le diamant est alors majoritairement attaqué par l'oxygène ce qui diminue l'effet de lissage de la surface.

Dans certaines conditions de gravure, des aspérités de surface peuvent être observées au MEB (Figure 3.11). Elles apparaissent à une faible puissance RF (100 W), à une haute pression (15 mTorr) ou à un rapport volumique O_2/Ar élevé (75 %). Elles sont probablement le résultat d'une gravure anisotrope amorcée à partir de défauts structuraux comme des dislocations présentes dans la sub-surface. En effet, il a été observé que ces aspérités sont dans certains cas, disposées en lignes parallèles (Figure 3.11), ce qui pourrait provenir de dislocations créées lors du polissage. La sélectivité de gravure élevée pour une haute teneur en O_2 pourrait expliquer ce phénomène, révélant la présence de ces défauts.

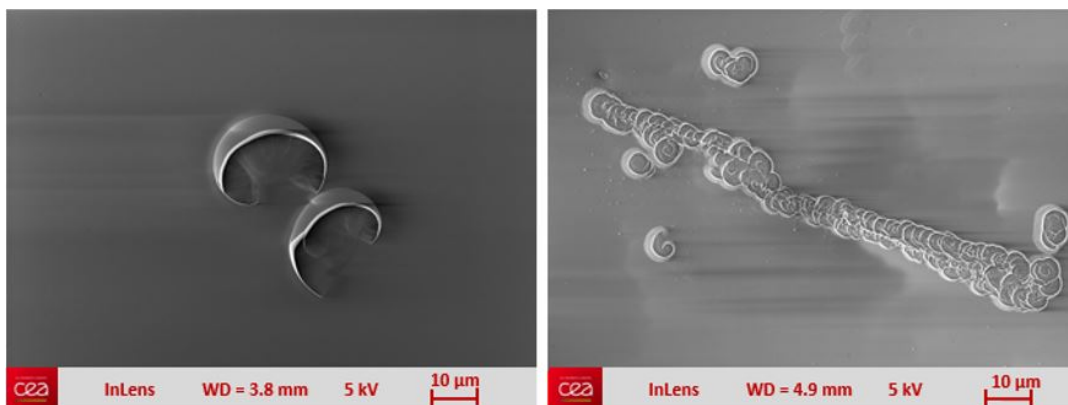


FIGURE 3.11 – Aspérité visibles après une gravure Ar/ O_2 sous certaines conditions (faible puissance RF ou haute pression)

3.1. Optimisation d'un procédé de gravure des défauts cristallins surfaciques des substrats HPHT

Il a été observé que la tension d'auto-polarisation V_{DC} évolue proportionnellement avec la puissance RF et inversement avec la pression (Figure 3.12).

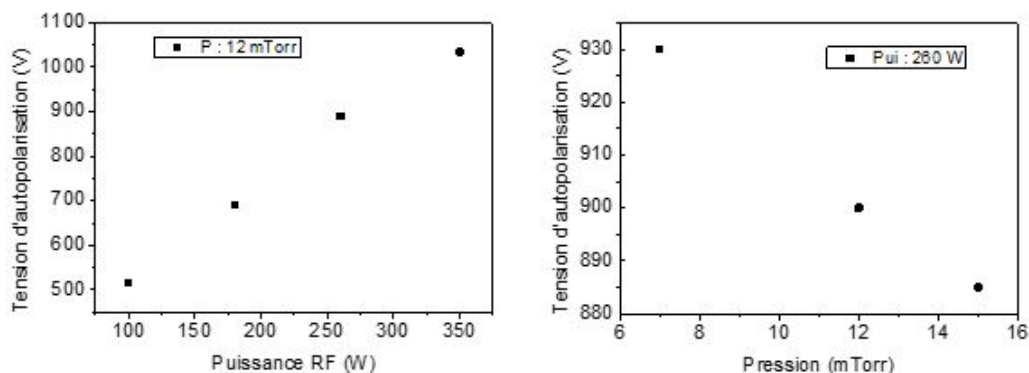


FIGURE 3.12 – Influence de la puissance RF et de la pression sur la tension d'auto polarisation

Dans le cas de plus basses puissances RF (100 W), la tension d'auto-polarisation est voisine de 500 V, ce qui est relativement faible par rapport à 900 V (à 260 W). On pourrait alors expliquer l'apparition de défauts de gravure par un effet prédominant de la gravure chimique liée à l' O_2 (pour des concentrations supérieures à 50 %vol.) par rapport à la pulvérisation physique provenant des ions Ar^+ . Il reste à considérer le poids du bombardement ionique par rapport à la gravure chimique dans ces conditions.

Cette hypothèse ne permet pas de trouver une explication plausible dans le cas des hautes pressions (15 mTorr) V_{DC} reste relativement élevé (880 V comparé à 930 V).

Ces trois paramètres de gravure (puissance RF, pression et % O_2) sont interdépendants. L'étude de toutes les combinaisons de ces 3 facteurs sur 4 niveaux de valeurs différentes aurait demandé un plan d'expérience avec 32 possibilités, ce qui représente beaucoup de temps et d'échantillons. Nous avons décidé de réduire le nombre de manipulations expérimentales à 12 échantillons afin de déterminer les conditions de gravure optimales donnant des surfaces prêtes pour l'épitaxie. L'objectif était d'atteindre une vitesse de gravure élevée donnant une rugosité finale la plus faible possible afin d'éliminer les 10 μm déterminés par XRD. Les conditions optimales choisies pour respecter ces critères, d'après la Figure 3.5, ont été répertoriées dans la Table 3.4.

TABLE 3.4 – Conditions optimales de gravure

Puissance RF W	Pression (mTorr)	Ar/ O_2 ratio (%)	Durée (min)	Vitesse de gravure ($\mu m.h^{-1}$)	Lissage %
260	7	50	90	8	40

Ces conditions ont été déterminées et optimisées sur des substrats Sumitomo de type Ib et ont également été appliquées sur des substrats de type IIa (New Diamond Technology) dans les études suivantes.

3.2 Evaluation de l'efficacité de la gravure Ar/O₂ sur des substrats HPHT (100) de qualités différentes (Ib et IIa)

3.2.1 Evaluation de la qualité cristalline et morphologie de la surface gravée

Deux substrats, l'un de type Ib (100) Sumitomo et le second IIa (100) NDT ont été gravés par Ar/O₂ sur leur moitié suivant les conditions optimisées (Table 3.4). Les hauteurs des marches obtenues ont été mesurées à 9.5 et 9.6 μm respectivement d'après les analyses par profilométrie (résolution inférieure à 0.1 μm). Dans un deuxième temps, la morphologie de surface des substrats avant et après gravure a été évaluée par AFM. La qualité cristalline des deux zones (masquée et gravée) a également été analysée par spectroscopie Raman au Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMAC) et par Cathodoluminescence (CL) à l'Institut Néel. Sur chaque zone, 2 ou 3 images AFM sur des surfaces de 40 \times 40 μm^2 ont été enregistrées (Figure 3.13).

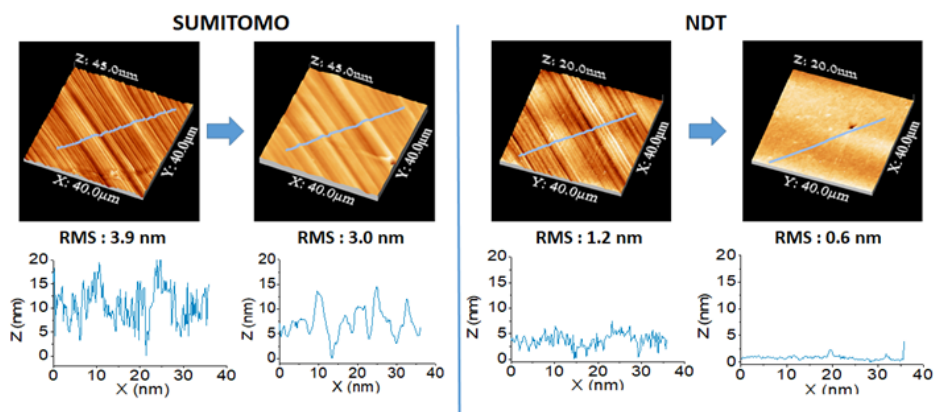


FIGURE 3.13 – Images AFM des échantillons Sumitomo et NDT avant et après gravure ionique Ar/O₂

Comme le montrent les profils AFM, les lignes de polissage sont fortement atténuées après gravure dans le cas du substrat Ib Sumitomo et ont pratiquement disparu sur le substrat NDT. La rugosité RMS du Sumitomo est passée de 3.9 à 3.0 nm ce qui montre une amélioration notable. Le substrat NDT possède une rugosité RMS initiale beaucoup plus faible (1.2 nm). Cette mesure confirme les résultats de XRR présentés dans la partie 1.2.1.2. La gravure Ar/O₂ a aussi permis un lissage significatif avec une rugosité de 0.6 nm.

De façon à corrélérer cette évolution de la rugosité avec la qualité cristalline de ces deux types de substrats, plusieurs points situés sur une ligne de la zone masquée à la zone gravée ont été analysés par spectroscopie Raman.

Pour chaque mesure, deux informations ont pu être extraites : la position du pic Raman du premier ordre du diamant ainsi que sa largeur à mi-hauteur (FWHM). La position indique l'état de contrainte du matériau. Le diamant monocristallin totalement relaxé a un pic situé à 1332 cm^{-1} , un décalage de sa position indique un matériau contraint. La FWHM va de son côté être une signature de la qualité cristalline de l'échantillon caractérisé. Plus le pic est fin (et donc FWHM faible) plus la

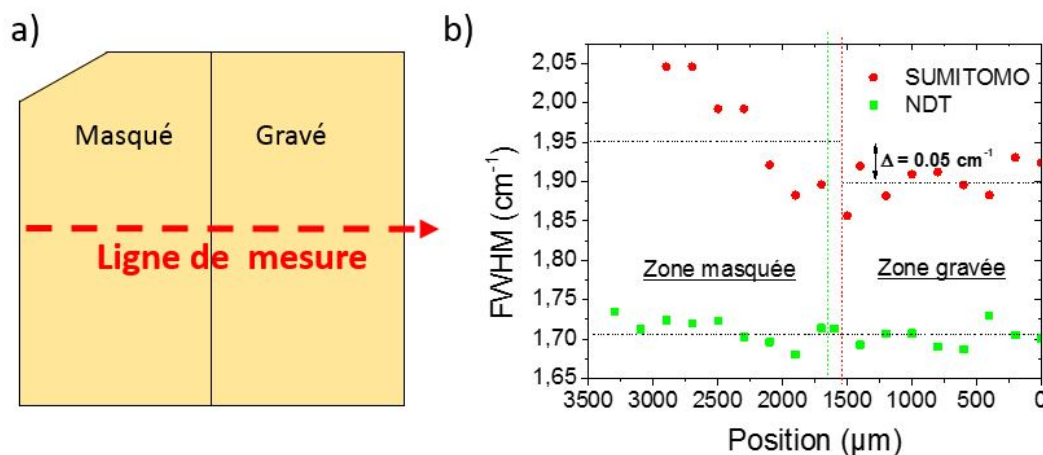


FIGURE 3.14 – a) Schéma des mesures Raman effectuées sur les substrats HPHT, b) Largeur à mi-hauteur du pic Raman du premier ordre en fonction de la position sur l'échantillon (longueur d'onde d'excitation 633nm) pour les deux substrats HPHT à moitié gravés.

qualité est élevée. Dans le cas des échantillons étudiés, la position du pic Raman reste localisée à 1332 cm^{-1} avant et après gravure. L'absence d'un décalage du pic Raman du diamant, montre que la gravure n'a pas généré de contrainte. Par conséquent, seule la largeur de pic à mi-hauteur (FWHM) du pic Raman du diamant du premier ordre a été tracée afin de montrer l'influence de la gravure Ar/O₂ (Figure 3.14).

Sur la surface masquée, la FWHM moyenne de l'échantillon NDT est proche de 1.7 cm^{-1} ce qui est inférieur à la valeur de l'échantillon Sumitomo autour de $1.8\text{--}2.0\text{ cm}^{-1}$ démontrant la meilleure qualité cristalline du substrat de type IIa par rapport au Ib. Les deux valeurs sont dans la même gamme que celle d'un monocristal de diamant CVD de qualité électronique utilisé comme référence par Bensalah et al. ayant une FWHM de 1.9 cm^{-1} [14].

Comme le montre la Figure 3.14, la FWHM du substrat IIa (100) de NDT est homogène sur les 18 zones analysées. Le traitement de gravure Ar/O₂ ne semble pas améliorer la cristallinité de la surface. Par conséquent, ces observations suggèrent que la zone défectueuse de ce substrat est très fine, ce qui rejoint les résultats de XRD et CL présentés dans les parties 1.1 et 1.2.1.2.B.

Dans le cas du substrat Ib Sumitomo, on peut constater qu'en moyenne, le pic du diamant de la zone gravée est plus fin que celui de la zone masquée. Sachant que la résolution spectrale du laser à la longueur d'onde de 633 nm est estimée à 0.05 cm^{-1} , ces résultats montrent une amélioration significative de la qualité cristalline après gravure. En prenant en compte la valeur moyenne de la FWHM sur la zone gravée, la différence avec la surface initiale est de 0.05 cm^{-1} , cette différence est assez significative pour montrer une amélioration de la qualité cristalline. La figure montre également que la FWHM sur la zone masquée est hétérogène. Près de la marche de gravure, sa valeur est similaire à celle de la zone gravée. Elle augmente ensuite progressivement en approchant du bord de l'échantillon jusqu'à atteindre une valeur de 2.05 cm^{-1} . Cela pourrait être lié à la qualité initiale du substrat où l'on peut voir sur la Figure 3.1 que les dislocations sont présentes près du bord de la

3.2. Evaluation de l'efficacité de la gravure Ar/O₂ sur des substrats HPHT (100) de qualités différentes (Ib et IIa)

zone non gravées. Ainsi la gravure Ar/O₂ permettrait d'homogénéiser la qualité de la surface.

3.2.2 Influence du prétraitement sur la qualité cristalline de couches épitaxiées de diamant faiblement dopées

Dans la continuité de l'étude, des couches de diamant faiblement dopées au bore (p⁻) ont été épitaxiées sur les deux substrats à moitié gravés (Figure 3.15), les propriétés structurales et électriques de celles-ci ont été caractérisées puis comparées pour la zone gravée et non gravée des substrats.

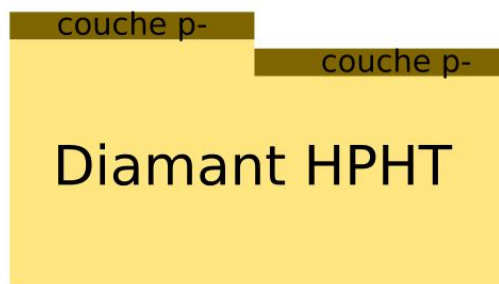


FIGURE 3.15 – Schéma de la couche p⁻ épitaxiée sur substrat à moitié gravé

Caractéristiques des couches p⁻

Sur ces deux substrats, une croissance simultanée a été réalisée dans le bâti de croissance MPCVD calibré pour des très faibles dopages en bore décrit dans le Chapitre 2. Les conditions de croissance sont données dans la Table 3.5.

Afin d'obtenir un dopage faible et contrôlé, de l'oxygène a été incorporé au mélange H₂/CH₄/TMB. Comme vu précédemment, l'oxygène permet d'améliorer la qualité cristalline en gravant les phases non diamant tout en diminuant l'incorporation en bore [15]. Cela permet d'accéder à de très faibles dopages de manière reproductible.

TABLE 3.5 – Conditions de croissance simultanée des couches p⁻ sur des substrats SUMITOMO et NDT

Puissance MW (W)	Pression Torr	H ₂ (sccm)	CH ₄ (sccm)	TMB (sccm)	O ₂ (sccm)	Durée (min)
600	70	400	2	0.8	2	300

Des images de microscopie optique des échantillons ont été prises avant et après croissance avec un grossissement x2.5 (Figure 3.18). Elles permettent d'obtenir une première comparaison de la couche épitaxiée sur les deux zones (masquée et gravée) au niveau des défauts de surface tels que les cristallites non épitaxiés (points noirs visibles sur les images). Sur le substrat Ib Sumitomo, on peut observer une plus grande densité de cristallites non épitaxiés sur l'ensemble de la zone masquée

comparé à la zone gravée. La gravure Ar/O₂ a permis de réduire très significativement l'apparition de ce type de défauts. Pour le substrat IIa NDT, la densité de cristallites reste comparable sur les deux zones, excepté sur le bord de l'échantillon côté gravé où l'on retrouve une densité plus élevée qui pourrait être attribuée à un effet de bord lors de la croissance. En effet, les bords des échantillons contiennent plus de défauts. D'une part à cause de la découpe laser des substrats, d'autre part il a été démontré que la température est plus élevée près des bords des substrats par rapport au centre lors de la croissance CVD [16, 17].

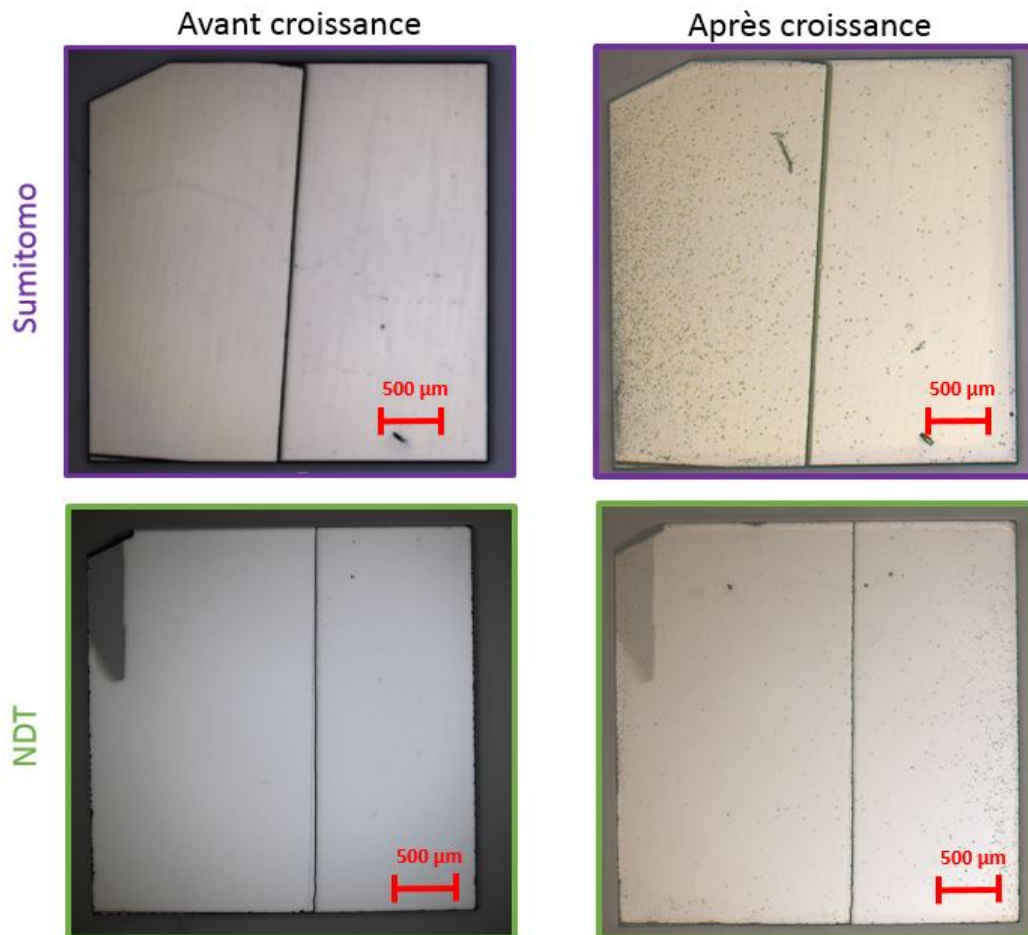


FIGURE 3.16 – Images de microscopie optique (grossissement x2.5) des échantillons HPHT (100) Sumitomo et NDT avant et après croissance des couches p⁻

Des analyses SIMS ont été effectuées au GEMAC sur ces couches p⁻ afin de connaître leur épaisseur et leur concentration totale de bore. Une mesure a été réalisée sur chaque zone (masquée/gravée) afin d'étudier l'influence de la gravure Ar/O₂ sur l'incorporation du bore sur la couche épitaxiée. La concentration est très faible ($<10^{16}$ atomes.cm⁻³) et est proche de la limite de détection du SIMS située aux alentours de 1.7×10^{15} atomes.cm⁻³ [6, 18, 19]. L'incorporation totale en bore a été déterminée en regardant le profil de concentration de l'ion moléculaire ¹¹B¹²C [20] afin d'augmenter la sensibilité de détection dans les basses concentrations.

L'interface entre la couche épitaxiée et le substrat de diamant HPHT est difficile à déterminer dans cette configuration car la concentration de bore est très faible et

3.2. Evaluation de l'efficacité de la gravure Ar/O₂ sur des substrats HPHT (100) de qualités différentes (Ib et IIa)

donc très proche de celle du substrat. Connaissant le taux élevé d'azote initial dans le cas du substrat Ib Sumitomo (dizaine de ppm [4]), le profil de concentration en azote a été enregistré. Pour le substrat NDT qui est plus pur, le profil de l'hydrogène permet de déterminer l'épaisseur des couches.

D'après les profils SIMS effectués (Figure 3.17), la concentration en atome de bore est en moyenne de 4×10^{15} atomes.cm⁻³ et l'épaisseur des couches est de 1.6 μ m pour le Sumitomo et 1.8 μ m pour le NDT. L'incorporation de bore est sensiblement la même pour les deux échantillons au vu des incertitudes de mesure à ces faibles concentrations. La concentration totale de bore a été mesurée jusqu'à l'interface en prenant en compte la valeur résiduelle en bore de l'enceinte du SIMS. On peut noter que le profil de la concentration en bore du NDT n'excède pas la valeur de la limite de détection.

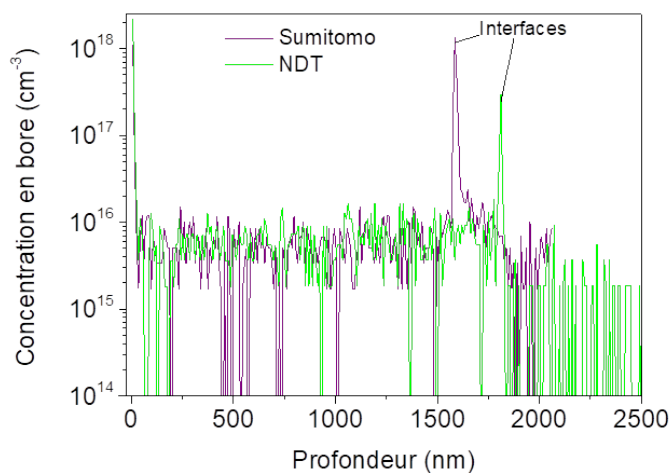


FIGURE 3.17 – Profils SIMS de la couche de type p⁻ des échantillons SUMITOMO et NDT

Deux points de chaque zone ont été mesurés par CL à l'institut Néel (Table 3.6) à 10 kV pour sonder 800 nm de profondeur. Les densités d'accepteurs ont été obtenues en calculant le rapport des intensités des pics BE^{TO} et FE^{TO}. La précision de la mesure n'est pas optimale, il y a une incertitude pour des dopages faibles car la détermination de la densité d'accepteurs par CL se fait en utilisant une courbe de calibration [6] qui est extrapolée à partir de très faibles dopages (<10¹⁶ atomes.cm⁻³). On retrouve une cohérence dans le cas de l'échantillon Ib Sumitomo, le nombre d'accepteurs compris entre 3×10^{15} et 6×10^{15} atomes.cm⁻³ s'est révélé homogène et dans la même gamme que la concentration totale d'atomes de bore donnée par le SIMS (4×10^{15} atomes.cm⁻³). Cela démontre que la grande majorité des atomes de bore présents sont actifs électriquement, illustrant la bonne qualité de la couche p⁻. Dans le cas du substrat IIa NDT, le nombre d'accepteurs déterminé par CL se retrouve plus élevé d'un facteur allant jusqu'à 10 par rapport à la concentration totale en bore mesurée en SIMS. Ces valeurs démontrent qu'il est compliqué de déterminer avec précision le nombre d'accepteurs pour des faibles dopages (<10¹⁶ cm⁻³) par la CL.

TABLE 3.6 – Concentrations totales de bore et densité d’accepteurs des couches faiblement dopées

Echantillon	Zone	SIMS (cm ⁻³)	CL (cm ⁻³)
p- sur substrat SUMITOMO	Masquée	4.1x10 ¹⁵	3.2x10 ¹⁵
			3.9x10 ¹⁵
	Gravée	3.6x10 ¹⁵	3.5x10 ¹⁵
			5.8x10 ¹⁵
p- sur substrat NDT	Masquée	4.7x10 ¹⁵	2.2x10 ¹⁶
			1.9x10 ¹⁶
	Gravée	≤1.7x10 ¹⁵	1.5x10 ¹⁶
			1.0x10 ¹⁶

Observation des dislocations dans les couches diamant faiblement dopées par MEB

La méthode d’imagerie au MEB mise au point et décrite dans le Chapitre 2 (sous partie 2.2.4) a pu être appliquée aux couches p⁻ épitaxiées sur les deux échantillons à moitié gravés Sumitomo Ib et NDT Ia. La Figure 3.18 montre les images MEB enregistrées à 3 kV (A & B) et à 20 kV (C & D). On peut observer la présence de défauts/dislocations dus au polissage mécanique sur les zones masquées qui se sont propagées dans la couche p⁻. Pour l’échantillon Ib Sumitomo, ces défauts sont organisés en plusieurs lignes denses parallèles entre elles (image C). Pour l’échantillon Ia NDT, les défauts correspondant au polissage sont agencés de manière plus désordonnée et ne correspondent pas à un polissage unidirectionnel (voir image D).

La densité de dislocations sur la surface initiale du substrat NDT est relativement faible comparée à celle du Sumitomo, ce qui démontre un procédé de polissage mieux maîtrisé et donc une surface initiale de meilleure qualité cristalline. Nous l’avons montré par des analyses structurales en spectroscopie Raman et en Cathodoluminescence où il n’était pas observé de claire différence entre les zones masquées et gravées.

Le résultat le plus probant de ces analyses MEB est l’absence complète de contraste pour les deux échantillons au niveau de la couche p⁻ épitaxiée sur la surface gravée (images C & D). Cela peut être expliqué par la réduction des lignes de dislocations dû au polissage qui se sont propagées dans la couche dopée. La gravure de 10 µm semble donc avoir permis d’éliminer une grande parties des dislocations issues du polissage mécanique et par conséquent de réduire drastiquement la densité de défauts dans la couche de diamant faiblement dopée au bore.

Comptage des défauts surfaciques

Une cartographie de plusieurs images MEB (3x5 images faisant une zone totale de 4.6 mm² pour le Sumitomo et 5x7 images d’une superficie totale de 10 mm² pour le NDT) a été prise au centre de la zone masquée et de la zone gravée des deux échantillons afin d’éviter les effets de bord. La croissance de défauts de surface comme les défauts pyramidaux ou les cristallites non épitaxiés (Figure 3.19) dépendent des conditions de croissance en marche (paramètres de croissance, désorientation du substrat), mais ils sont aussi influencés par la rugosité de surface et la

3.2. Evaluation de l'efficacité de la gravure Ar/O₂ sur des substrats HPHT (100) de qualités différentes (Ib et IIa)

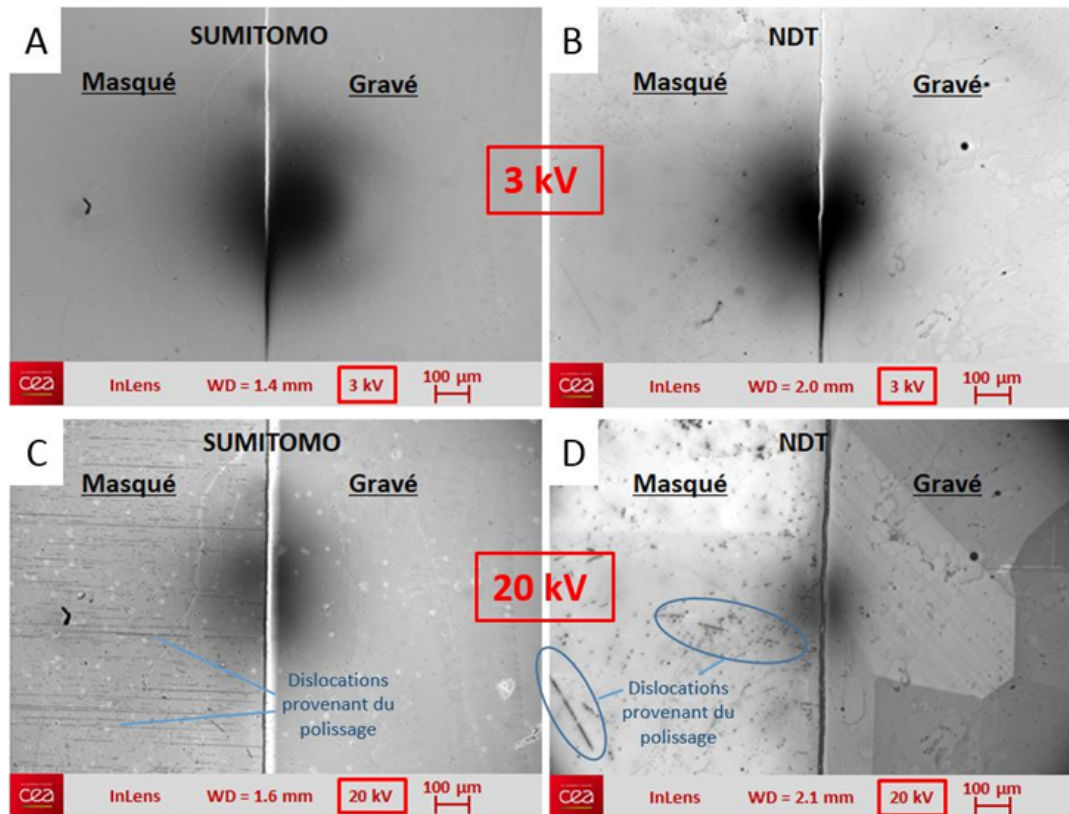


FIGURE 3.18 – Images MEB enregistrées à 3 kV et 20 kV révélant la présence des défauts et des dislocations sur les couches CVD faiblement dopées au bore sur les substrats Sumitomo (A, B) et NDT (C, D) à moitié gravés

densité de dislocations desquelles ils émergent. C'est pour cela que les défauts de surface (défauts pyramidaux et cristallites non épitaxiés) ont été comptés manuellement avec l'aide du logiciel *Image J* pour obtenir le nombre de défauts sur chaque image. La somme totale des défauts a été ensuite divisée par la surface cartographiée complète afin d'obtenir la densité de défauts.

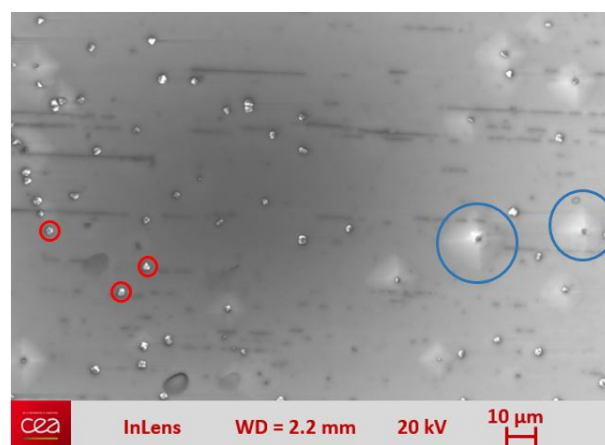


FIGURE 3.19 – Défauts pyramidaux (cercles bleus) et cristallites non épitaxiés (cercles rouges) sur la couche CVD p- déposée sur substrat Ib Sumitomo

Les valeurs de densité de surface pour chaque défaut sur les zones masquées et gravées sont répertoriées dans la Table 3.7. Sur la zone gravée de l'échantillon Sumitomo, les densités de défauts pyramidaux et de cristallites non épitaxiés ont été réduits par des facteurs 2.5 et 5 respectivement par rapport à la zone masquée.

Pour l'échantillon NDT, la densité de cristallites non épitaxiés est resté similaire avant et après gravure ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$). Toutefois, la valeur de densité de ces défauts reste inférieure à celle obtenue sur le Sumitomo gravé. Des défauts pyramidaux sont présents sur la zone gravée (densité $3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$) alors qu'aucun n'était visible sur la zone non gravée. Cependant, cette valeur reste trois fois plus faible par rapport à l'échantillon Sumitomo gravé. Pour expliquer la formation des défauts pyramidaux, plusieurs hypothèses sont à considérer : la zone gravée étant plus petite sur l'échantillon NDT, il pourrait y avoir un effet de bord ; plus de défauts étaient initialement présents dans le substrat au niveau de la zone gravée comme le montre la Topographie X (Figure 3.1). En effet, il a été démontré que la température au niveau du bord du substrat de diamant est plus élevée et ce changement de condition de croissance pourrait induire des défauts de surface.

TABLE 3.7 – Densités de défauts cristallins surfacique sur les échantillons Sumitomo et NDT à moitié gravés

Sumitomo				NDT			
Zone Masquée		Zone Gravée		Zone Masquée		Zone Gravée	
Densité de Cristallites (cm^{-2})	Densité de Défauts pyramidaux (cm^{-2})	Densité de Cristallites (cm^{-2})	Densité de Défauts pyramidaux (cm^{-2})	Densité de Cristallites (cm^{-2})	Densité de Défauts pyramidaux (cm^{-2})	Densité de Cristallites (cm^{-2})	Densité de Défauts pyramidaux (cm^{-2})
10^5	$2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^3$	$9 \cdot 10^3$	0	10^4	$3 \cdot 10^3$

Evaluation des propriétés électriques des couches de diamant faiblement dopées au bore épitaxiées sur des substrats pré-traités

L'impact des défauts/dislocations sur les propriétés électriques des couches p^- (épaisseurs de $1.6 \mu\text{m}$ et $1.8 \mu\text{m}$) sur les deux substrats à demi gravés a été étudié par mesures de Hall à l'IAF Fraunhofer de Freiburg en utilisant des contacts de type Van der Pauw (VdP). Plusieurs couches métalliques Au/Pt/Ti d'épaisseurs respectives 100/50/50 nm ont été déposées par photolithographie et pulvérisation cathodique sur les deux échantillons afin de mesurer sur différentes zones. Les dimensions de ces contacts sont $625 \times 625 \mu\text{m}^2$ pour l'échantillon Sumitomo et $1000 \times 1000 \mu\text{m}^2$ pour l'échantillon NDT. Les mesures électriques ont été effectuées sur six zones : a1, a2, a3 pour la surface masquée du substrat et b1, b2, b3 sur la surface gravée du substrat (Figure 3.20).

La position des contacts VdP peut être une importante source d'erreur sur la mesure de la mobilité de Hall ou sur la nature des porteurs dans le cas d'une forte inhomogénéité dans l'échantillon. Il est donc nécessaire de placer ces contacts au plus près des coins de l'échantillon afin de minimiser ces effets [21, 25]. Dans le cas de notre étude, il est compliqué de placer les contacts aux coins des zones tout en

3.2. Evaluation de l'efficacité de la gravure Ar/O₂ sur des substrats HPHT (100) de qualités différentes (Ib et IIa)

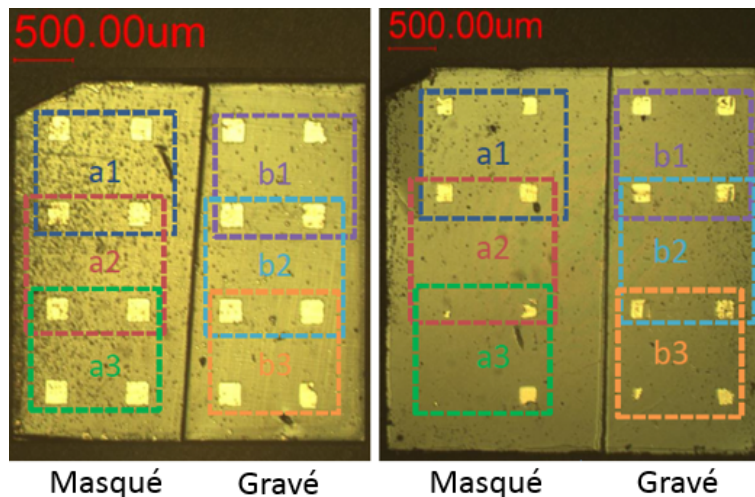


FIGURE 3.20 – Positions des contacts Van Der Pauw réalisés sur les échantillons Ib Sumitomo (à gauche) et IIa NDT (à droite)

conservant un motif carré. Les couches p⁻ sont donc considérées suffisamment homogènes pour que les résultats soient significatifs.

Dans la Table 3.8 sont listées les valeurs de densité de porteurs et les mobilités de Hall mesurées à 300 K pour les couches p⁻ épitaxiées sur les substrats HPHT (100) Sumitomo et NDT. Certains contacts VdP sont endommagés sur l'échantillon NDT, ceci explique le nombre moins important de mesures.

TABLE 3.8 – Mobilités de Hall et densités de porteurs mesurées à 300 K pour les couches p⁻ épitaxiées sur les échantillons SUMITOMO et NDT

Zone de mesure	Sumitomo		NDT	
	Mobilité Hall à 300 K (cm ² /V.s)	Densité de porteur à 300 K (cm ⁻³)	Mobilité Hall à 300 K (cm ² /V.s)	Densité de porteur à 300 K (cm ⁻³)
a1 zone masquée	119	1.9 x 10 ¹⁴	/	6.6 x 10 ¹⁶
a2 zone masquée	203	1.9 x 10 ¹⁴	1784	5.7 x 10 ¹⁵
a3 zone masquée	233	2.3 x 10 ¹⁴	1180	4.2 x 10 ¹⁵
b1 zone gravée	656	9.3 x 10 ¹³	/	/
b2 zone gravée	478	1.4 x 10 ¹⁴	/	/
b3 zone gravée	399	2.0 x 10 ¹⁴	/	/

Pour la couche p⁻ épitaxiée sur l'échantillon Ib **Sumitomo**, une bonne homogénéité est observée sur toute la surface pour la densité de porteurs comprise entre 9.3 x 10¹³ trous.cm⁻³ et 2.3 x 10¹⁴ trous.cm⁻³.

Les mesures de Hall ont été faites à plusieurs températures allant de 300 K à 600 K. La densité de porteurs a été calculée en prenant en compte la zone de charge d'espace créée à l'interface du substrat Ib et de la couche p⁻. En effet, la concentration élevée en azote du substrat Ib (dizaines de parties par million) conduit à la formation de cette zone de charge d'espace. L'azote est un donneur profond dans le diamant [26]. L'épaisseur de la zone de charge d'espace dépend du taux d'accepteurs dans

la couche p^- . Dans notre cas, le niveau d'accepteurs mesuré par CL est en moyenne de $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, l'épaisseur de la zone de charge d'espace est estimée à 600 nm (Figure 3.21) [27]. L'épaisseur d (en cm) de la couche p^- utilisée pour le calcul de la mobilité dans l'équation 3.2 est donc de $6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$. La densité de porteur n (cm^{-3}) s'exprime en fonction de B_z le champ magnétique utilisé (T), I_x le courant traversant le matériau (A), e la charge élémentaire (C) et V_h (V) la tension issue de l'effet Hall :

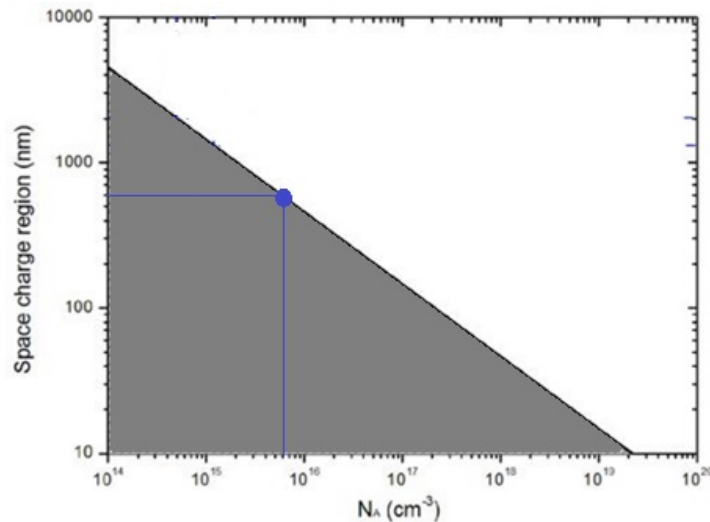


FIGURE 3.21 – Epaisseur de la zone de charge d'espace en fonction de la concentration d'accepteurs, adapté de la thèse de A. Fiori, Institut Néel (2012) [27]

$$n = - \left(\frac{B_z \times I_x}{dV_h e} \right) \quad (3.2)$$

Les valeurs de mobilité de Hall et de conductivité concernant la couche p^- sur **Sumitomo Ib** sont tracées à la Figure 3.22. L'effet du prétraitement sur les propriétés de transport de la couche faiblement dopée au bore est clairement visible. A température ambiante (300 K), la mobilité de Hall est améliorée passant d'une moyenne de $185 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ sur la zone masquée à $511 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ sur la zone gravée. A plus haute température, cet effet s'estompe et les mobilités deviennent similaires.

Cependant cela contraste avec les résultats obtenus par Volpe et al. [22]. Ils ont déterminé une plus basse mobilité des trous dans des couches dopées p^- sur des substrats prétraités ($\sim 850 \text{ cm}^2 \cdot \text{Vs}^{-1}$ contre $1870 \text{ cm}^2 \cdot \text{Vs}^{-1}$ à 292 K), il y est suggéré que les défauts provenant du polissage n'induisent pas de forts mécanismes de diffusion limitant la mobilité. Ce serait les défauts ponctuels observés par imagerie CL et produits durant leur gravure ECR O_2 qui impacterait la mobilité. Il est possible que la présence de ces défauts ponctuels de gravure masque l'influence de l'élimination des dislocations sur la mobilité des porteurs.

Dans notre cas, ces défauts ponctuels n'ont pas été observés par MEB après gravure Ar/O_2 . De cette manière il est possible de déterminer l'influence seule des dislocations sur les propriétés électriques des couches dopées.

Malgré le prétraitement, les valeurs sont plutôt faibles comparées aux mobilités mesurées dans la littérature ($850\text{-}1870 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [22] ou $1620 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [23]).

3.2. Evaluation de l'efficacité de la gravure Ar/O₂ sur des substrats HPHT (100) de qualités différentes (Ib et IIa)

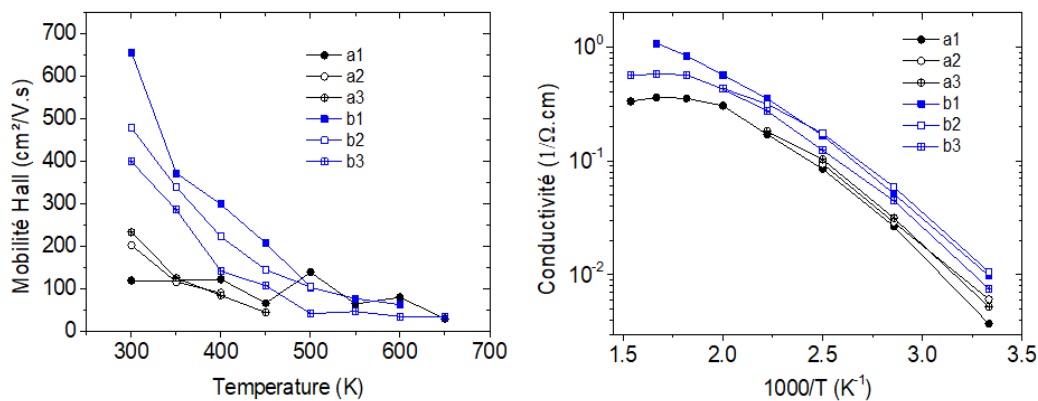


FIGURE 3.22 – Mobilités de Hall et conductivités de la couche faiblement dopée au bore épitaxiée sur l'échantillon Ib Sumitomo en fonction de la température (zone a : masquée, zone b : gravée)

Dans ces études, de telles valeurs ont été atteintes sur des substrats non prétraités, ils ont alors conservés leurs défauts de polissage. Dans la publication [23], l'échantillon ne contient pas de défauts pyramidaux, alors que dans notre cas, l'échantillon Sumitomo possède quelques défauts de surface sur la couche p⁻. De telles faibles valeurs de mobilités ne peuvent être dues aux dislocations issues du polissage dans la couche puisqu'elles ont été en grande partie supprimées après prétraitement. Il peut être supposé que la surface sur laquelle le contact métallique a été déposé ne possède pas une interface parfaite (défauts pyramidaux). Il a été en effet reporté que ce type de défauts est critique pour les propriétés électriques [24].

En outre, la présente étude a été menée sur un échantillon dont la qualité cristalline a été pleinement caractérisée. Comme on peut le voir, trois valeurs de mobilité sur la zone masquée de l'échantillon ont été obtenues. Celui-ci a présenté de fortes inhomogénéités, avec des valeurs pouvant varier d'un facteur de 2.5 selon la zone mesurée (Table 3.8). Dans les autres études seulement une zone était reportée pour chaque échantillon, par conséquent les valeurs de mobilités ne sont pas vraiment représentatives de l'échantillon entier. De même, il est fortement possible que la dispersion de la qualité cristalline au sein des substrats d'un même lot soit élevée, ainsi cela peut mener à des comparaisons erronées.

La conductivité des couches p⁻ est aussi améliorée après gravure comme le montrent les valeurs de la mobilité de Hall. L'ordre de grandeur du facteur est d'environ 2-3 sur la plage de température 300-600 K par rapport à la zone non gravée. Les valeurs sont en accord avec la littérature pour cette gamme de dopage ($\sim 10^{16}$ atomes.cm⁻³) avec 0.5-1 Ω⁻¹.cm⁻¹ pour un 1000/T de 3.5 K⁻¹ [28]. Dans le cas d'une mesure de Hall par contacts VdP, la direction du courant mesuré est latérale, donc perpendiculaire aux dislocations qui se propagent verticalement. Or, les dislocations ont une bonne conductivité électrique dans une dimension (sens de leur propagation) [29, 30]. Il en résulte une plus haute conductivité sur la zone gravée où la densité de dislocations est plus faible. Cela rejoint les résultats déjà constatés dans d'autres études où la conductivité décroît lorsque la densité de dislocations augmente [31].

Contrairement au substrat Ib Sumitomo, le substrat **Ila NDT** contient une concentration d'azote négligeable. Par conséquent, il n'y a pas de zone de charge d'espace qui pourrait isoler électriquement la couche p^- du substrat. Il y a donc une forte probabilité que la mobilité mesurée (Table 3.8) inclut celle du substrat qui présente des mobilités élevées du fait de sa très bonne qualité initiale. Le substrat Ia est partiellement dopé au bore (voir mesures en CL, 1.1) avec une concentration élevée par rapport à la couche p^- . Cela peut également perturber les mesures de mobilité de la couche p^- . Ces derniers points pourraient en partie expliquer ces valeurs aberrantes de densité de porteurs obtenues à 300 K (en moyenne 3.10^{16} trous.cm⁻³) qui sont plus élevées que les valeurs de concentration totale en bore mesurées au SIMS ($\sim 4.10^{15}$ atomes.cm⁻³). Ces résultats signifieraient que la totalité des atomes de bore sont actifs électriquement à température ambiante, ce qui est impossible. La mobilité de Hall mesurée est très élevée (1200-1800 cm².V⁻¹.s⁻¹) proche de la mobilité du diamant intrinsèque (2000 cm².V⁻¹.s⁻¹) Il n'est donc pas possible à ce stade de conclure sur l'influence de la gravure du substrat Ia NDT sur la qualité des couches minces faiblement dopées. Afin d'avoir des mesures électriques d'une couche p^- de quelques microns, il serait nécessaire d'isoler le substrat par rapport à la couche p^- soit en insérant une couche fortement dopée au bore (p^+) entre le substrat et la p^- soit en faisant croître une couche p^- beaucoup plus épaisse (>20 μ m) pour des futures mesures.

Afin de mesurer uniquement la mobilité de ce type de substrat, une autre série de contacts VdP a été déposée sur la face arrière du substrat Ia NDT. Des mesures de Hall ont été réalisées, il s'avère que le substrat seul n'est pas assez conducteur et ne possède pas une densité de porteurs suffisante pour obtenir des résultats exploitables, et ce même en appliquant le champ magnétique maximum (1.2 T) avec l'installation utilisée. De plus, les mesures CL ont montré une répartition inhomogène des impuretés de bore jusqu'à 3×10^{16} at.cm⁻³. La valeur de mobilité est erronée à cause du courant traversant la couche ainsi que le substrat. La conductivité du substrat dû au dopage de bore semble donc altérer les mesures et contribue aux mesures de Hall dans l'équation 3.2. Par conséquent il n'a pas été possible de conclure au sujet des propriétés électriques de la couche p^- épitaxiée sur le substrat Ia NDT.

3.3 Conclusion du chapitre

A travers ce Chapitre 3, nous avons pu étudier la gravure ionique Ar/O₂ et en conclure que ce prétraitement est une méthode de choix pour éliminer efficacement et rapidement (8 μm.h⁻¹) les défauts provenant du polissage mécanique (sur une profondeur caractérisée et estimée à 10 μm) tout en lissant les lignes issues de celui-ci. Les paramètres de gravure optimisés (206 W, 7 mTorr et 50 % d'O₂) ont été reportés sur deux substrats de diamant HPHT(100) de qualités différentes (Ib et IIa). D'après les analyses CL, DRX et Raman, la méthode de polissage mécanique utilisée pour ces deux substrats a été particulièrement différente. La zone endommagée du substrat NDT IIa est relativement faible comparée à celle du substrat Sumitomo Ib. Il en résulte que l'effet de la gravure par Ar/O₂ a eu peu d'influence sur la qualité cristalline du substrat de qualité supérieure (IIa) et notamment sur la couche p⁻ épitaxiée sur l'échantillon gravé tandis que pour le Sumitomo Ib, la qualité cristalline a été améliorée et les dislocations issues du polissage présentes dans la couche épitaxiée p⁻ ont été largement éliminées (imagerie MEB).

Enfin, les propriétés électriques déterminées par effet Hall des couches p⁻ ont été étudiées. Concernant le substrat Ib, la mobilité des porteurs ainsi que la conductivité au sein de la couche p⁻ épitaxiée sur la zone prétraitée se sont vu accrues, montrant qu'un prétraitement est essentiel à l'amélioration des performances des composants en diamant pour l'électronique de puissance. Malgré la meilleure qualité intrinsèque du substrat IIa et de son polissage, les impuretés initiales de bore dans le substrat déterminé par CL ainsi que l'absence de zone de déplétion isolante entre le substrat et la couche p⁻ ont rendu impossible les mesures électriques sur celui-ci.

L'élimination d'une grande partie des défauts de surface par gravure est une étape cruciale permettant de diminuer drastiquement la densité de dislocations dans les couches CVD de diamant dopées. La prochaine étape consistera maintenant à contrôler la qualité cristalline ainsi que le dopage de ces couches en optimisant les conditions du procédé de croissance CVD, cette étude sera abordé dans le Chapitre 4 qui suit.

3.4 Références

1. P. N. Volpe, Réalisation de composants unipolaires en diamant pour l'électronique de puissance, p. 57 (2009)
2. P. N. Volpe, P. Muret, F. Omnes, J. Achard, F. Silva, O. Brinza, A. Gicquel, Defect analysis and excitons diffusion in undoped homoepitaxial diamond films after polishing and oxygen plasma etching, *Diamond and Related Materials* 18, 1205-1210 (2009)
3. Y. Kato, T. Teraji, "Characterization methods of defects in single crystalline diamond for power device application" in S. Koizumi, H. Umezawa, J. Pernot, M. Suzuki, *Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductor*, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Elsevier, 58-80 (2018)
4. H. Kanda, X. Jia, Change of luminescence character of Ib diamonds with HPHT treatment, *Diamond and Related Materials* 10, 1665-1669 (2001)
5. <http://www.sumitomoelectricusa.com/products/heatsinks/sumicrystal>
6. F. Omnès, P. Muret, P. N. Volpe, M. Wade, J. Pernot, F. Jomard, Study of boron doping in MPCVD grown homoepitaxial diamond layers based on cathodoluminescence spectroscopy, secondary ion mass spectroscopy and capacitance-voltage measurements, *Diamond and Related Materials* 20, 912-916 (2011)
7. H. Yoshikawa, S. Shikata, N. Fujimori, N. Sato, T. Ikehata, Smooth Surface Dry Etching of Diamond by Very High Frequency Inductively Coupled Plasma, *New Diamond and Frontier Carbon Technology* 16, 97-106 (2006)
8. https://www.chess.cornell.edu/macchess/hp_techniques/hp_whatcan/reducedisorder
9. P. W. Leech, G. K. Reeves, A. Holland, Reactive ion etching of diamond in CF₄, O₂, O₂ and Ar-based mixtures, *Journal of Materials Science* 36, 3453-3459 (2001)
10. S. Wang, K. Zhang, Z. Taofeng, J. Rend, Effect of O₂/Ar ratio on Etching of Diamond Films by MPCVD, *ECS Transactions* 34, 383-388 (2011)
11. N. Toyoda, N. Hagiwara, J. Matsuo, I. Yamada, Surface treatment of diamond films with Ar and O₂ cluster ion beams, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 148, 639-644 (1999)
12. J. Enlunda, J. Isberga, M. Karlsson, F. Nikolajeff, J. Olsson, D. J. Twitchen, Anisotropic dry etching of boron doped single crystal CVD diamond, *Carbon* 43, 1839-1842 (2005)
13. W. J. Zhang, C. Sun, I. Bello, C. S. Lee, and S. T. Lee, Bias-assisted etching of polycrystalline diamond films in hydrogen, oxygen, and argon microwave plasmas, *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 17, 763 (1999)
14. H. Bensalah, I. Stenger, G. Sakr, J. Barjon, R. Bachelet, A. Tallaire, J. Achard, N. Vaissiere, K.H. Lee, S. Saada, J.C. Arnault, Mosaicity, dislocations and strain in heteroepitaxial diamond grown on iridium, *Diamond & Related Materials* 66, 188-195 (2016)
15. N. Volpe, J. C. Arnault, N. Tranchant, G. Chicot, J. Pernot, F. Jomard, P. Bergonzo, Boron incorporation issues in diamond when TMB is used as precursor : Toward extreme doping levels, *Diamond and Related Materials* 22, 136-141 (2012)

16. H. Yamada, Y. Mokuno, A. Chayahara, Y. Horino, S. Shikata, Predominant physical quantity dominating macroscopic surface shape of diamond synthesized by microwave plasma CVD, *Diamond and Related Materials* 16, 576-580 (2007)
17. H.D. Li, G. T. Zou, Q. L. Wang, S. H. Cheng, B. Li, J. N. Lu, X. Y. Lu, Z. S. Jin, High-Rate Growth and Nitrogen Distribution in Homoepitaxial Chemical Vapour Deposited Single-crystal Diamond, *Chinese Physics Letters* 25, 1803 (2008)
18. J. Barjon, T. Tillocher, and N. Habka, O. Brinza, J. Achard, R. Issaoui, F. Silva, C. Mer, P. Bergonzo, Boron acceptor concentration in diamond from excitonic recombination intensities, *Physical Review B* 83, 073201 (2011)
19. A. Tallaire, A. Valentin, V. Mille, L. William, M.A. Pinault-Thaury, F. Jomard, J. Barjon, J. Achard, Growth of thick and heavily boron-doped (113)-oriented CVD diamond films, *Diamond and Related Materials* 66, 61-66 (2016)
20. E. Bustarret, J. Kacmarcik, C. Marcenat, E. Gheeraert, C. Cytermann, J. Marcus, T. Klein, Dependence of the superconducting transition temperature on the doping level in single crystalline diamond films, *Physics Review Letters* 93, 237005 (2004)
21. O. Bierwagen, T. Ive, C. G. Van de Walle, J. S. Speck, Causes of incorrect carrier-type identification in Van der Pauw–Hall measurements, *Applied Physics Letter* 93, 242108 (2008)
22. P. N. Volpe, J. Pernot, P. Muret, F. Omnès, High hole mobility in boron doped diamond for power device applications, *Applied Physics Letters* 94, 092102 (2009)
23. T. Teraji, H. Wada, M. Yamamoto, K. Arima, T. Ito, Highly efficient doping of boron into high-quality homoepitaxial diamond films, *Diamond and Related Materials* 15, 602-606 (2006)
24. M. Suzuki, T. Sakai, T. Makino, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, H. Okushi, S. Yamasaki, Electrical characterization of diamond PiN diodes for high voltage applications, *Physica Status Solidi A*, 1–5 (2013)
25. A. Kumar, J. Pernot, F. Omnes, P. Muret, A. Traore, L. Magaud, A. Deneuville, N. Habka, J. Barjon, F. Jomard, M. A. Pinault, J. Chevallier, C. Mer-Calfati, Boron-deuterium complexes in diamond : How inhomogeneity leads to incorrect carrier type identification, *Journal of Applied Physics* 110, 119905 (2011)
26. R.G. Farrer, On the substitutional nitrogen donor in diamond, *Solid State Communications* 7, 685-688 (1969)
27. A. Fiori, Nouvelles générations de structures en diamant dopé au bore par technique de delta-dopage pour l'électronique de puissance : croissance par CVD et caractérisation, p. 229 (2012)
28. R. F. Mamin and T. Inushima, Conductivity in boron-doped diamond, *Physical Review B* 63, 033201 (2001)
29. M. Reiche, M. Kittler, W. Erfurth, E. Pippel, K. Sklarek, H. Blumtritt, A. Haehnel, H. Uebensee, On the electronic properties of a single dislocation, *Journal of Applied Physics* 115, 194303 (2014)
30. M. Reiche, M. Kittler, H. Uebensee, E. Pippel, A. Haehnel, S. Birner, Electronic properties of dislocations, *Solid State Phenomena* 242, 141-142 (2015)
31. S. N. Samsonenko, N. D. Samsonenko, Dislocation Electrical Conductivity of Synthetic Diamond Films, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov* 43, 621–626 (2009)

Chapitre 4

Croissance CVD de couches homoépitaxiées dopées au bore (p^- et p^+) et multicouches sur substrats de diamant (100) HPHT pour la fabrication de composants de puissance

Dans ce quatrième chapitre, la croissance CVD de diamant monocristallin dopé au bore (de type p) est le sujet clé. C'est une étape incontournable dans la fabrication de composants unipolaires et bipolaires en diamant. Dans un premier temps, l'optimisation des couches de diamant fines ($1.5 \mu\text{m}$) dopées au bore et le contrôle des faibles dopages ou " p^- " ($\sim 10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$) seront abordés. Comme je l'ai présenté dans le Chapitre 1, cette thèse se déroule dans le cadre du projet européen Greendiamond qui vise à fabriquer des MOS en diamant pouvant fonctionner à des tensions de plusieurs kVolts. Pour augmenter la tenue en tension des composants électroniques, l'épaississement de ces couches p^- faiblement dopées ($>4 \mu\text{m}$) est essentiel tout en préservant leur qualité cristalline. C'est pourquoi cette étude constitue une partie importante de ce chapitre. Ces couches présentées dans ce chapitre 4, seront utilisées pour la fabrication de MESFET/MOSFET en diamant, les caractéristiques électriques (I-V, C-V) d'un MESFET seront mesurées et discutées.

Par la suite, je présenterai une étude de la synthèse de films épitaxiés de diamant fortement dopés au bore (couches " p^+ ", $[\text{B}] > 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$) en faisant varier les différents paramètres de croissance CVD, tels que les rapports des atomes dans les gaz $[\text{B}]/[\text{C}]$, CH_4/H_2 et la densité de puissance du plasma. Les couches p^+ sont nécessaires dans la fabrication de composants tels que des MESFET ou des MOSFET. Ces couches présentent aussi un intérêt pour obtenir des propriétés de supraconductivité [1, 4]. L'influence des paramètres cités ci-dessus sur l'incorporation du bore dans les couches épitaxiées sera discutée.

4.1 Optimisation des paramètres de croissance de films homoépitaxiés faiblement dopés au bore de haute qualité cristalline (couches p^- , 1-5 microns)

4.1.1 Caractérisation de films minces de diamant (1.5 μm) faiblement dopés au bore et étalonnage du dopage d'un réacteur de croissance

La première étape de l'étude a été d'obtenir des couches de diamant possédant une bonne qualité cristalline et une concentration en bore proche de $10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$ afin de les utiliser comme couche active dans la structure des transistors du projet Greendiamond (cf Chapitre 1, sous partie 1.1.2). Pour cette étude, j'ai assemblé et mis au point un nouveau réacteur de croissance CVD à parois métalliques dédié au faible dopage en bore (cf Chapitre 2). Le gaz précurseur utilisé est le Triméthylbore (TMB). Afin de contrôler le niveau de dopage voulu ($[\text{B}] \sim 10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$), il a été au préalable nécessaire d'étalonner ce réacteur. Pour cela, des substrats HPHT (100) Ib non prétraités de la société Sumitomo ont été utilisés. Il est connu dans la littérature que l'incorporation d'oxygène dans le mélange gazeux de croissance permet d'améliorer la qualité cristalline en gravant les phases non diamant lors de la synthèse. De plus, l'ajout d'oxygène conduit à une incorporation de bore inférieure à la concentration résiduelle en bore de la cavité du réacteur [1, 6].

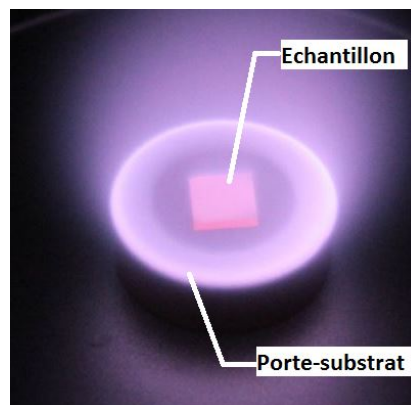


FIGURE 4.1 – Porte-substrat pour l'homoépitaxie de diamants monocristallins

Deux recettes de mélanges de gaz (1 % CH_4/H_2 avec $[\text{B}]/[\text{C}]$: 500 ppm, et 0.5 % CH_4/H_2 sans TMB) avec différentes teneurs en oxygène ont été utilisées pour ajuster la concentration totale de bore dans les couches épitaxiées. Pour commencer, un porte-substrat (Figure 4.1) ayant subi plusieurs croissances dans un réacteur dédié aux forts dopages a été utilisé, le bore qu'il contient dû à la contamination permet également d'incorporer les dopants dans les couches. Cette solution a été choisie pour pouvoir étalonner rapidement le réacteur en attendant la fabrication d'un porte substrat neuf. Les premières couches ont été épitaxiées à une puissance micro-onde de 600 W, une pression de 90 mbar, un flux total de 400 sccm et une température de 940 °C. Pour ces paramètres, deux concentrations en méthane ont été utilisées : 0.5 et 1.0 %. Il est en effet convenu que l'utilisation de taux de méthane faibles (<1.0 % CH_4/H_2) permet de faire croître des couches de diamant avec une meilleure qualité cristalline [1, 2], ce qui nécessite également une densité de puissance modérée (800 W, 25 Torr [2]). La concentration totale en bore des multicouches a été mesurée par

4.1. Optimisation des paramètres de croissance de films homoépitaxiés faiblement dopés au bore de haute qualité cristalline (couches p^- , 1-5 microns)

SIMS, les résultats sont reportés sur la Figure 4.2.

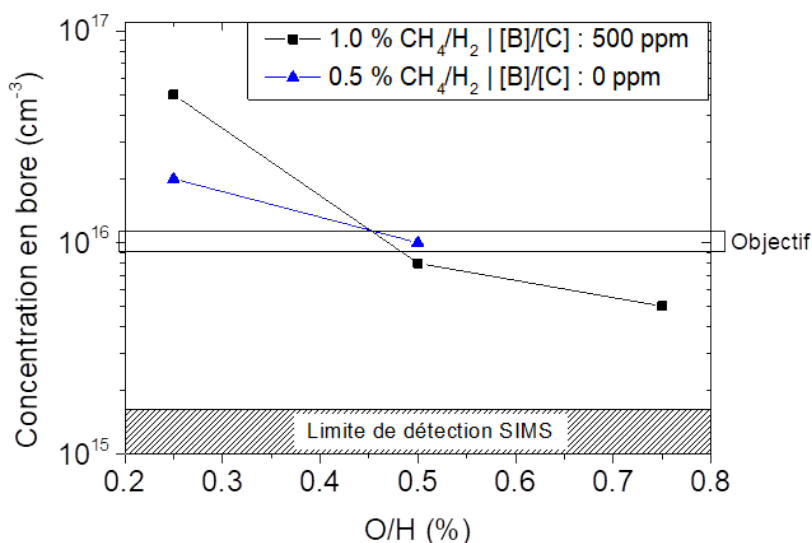


FIGURE 4.2 – Evolution de la concentration totale en bore (mesurée par SIMS) en fonction du pourcentage d'oxygène pour deux valeurs de concentration de méthane, avec ou sans addition de TMB (Puissance micro-onde : 600 W, Pression 90 mbar)

L'augmentation du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux diminue de façon significative l'incorporation en bore jusqu'à $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-3}$. Sans ajout intentionnel de TMB (bore résiduel du porte substrat), l'utilisation de 0.5 % de O/H dans le mélange H_2/CH_4 permet de réduire la concentration en bore d'un facteur 2, de $2 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$ à $10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$ pour une concentration en méthane de 0.5 % (Figure 4.2). La concentration totale en bore est donc inférieure à $10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$ pour un rapport O/H supérieur à 0.5 %. L'objectif en terme de concentration totale en bore a pu être atteint.

La qualité cristalline d'une couche épitaxiée faiblement dopée au bore (@3303) dont les conditions de croissance sont données dans la Table 4.1. Celle-ci a été caractérisée par SIMS, Raman et Cathodoluminescence (CL) au GEMAC de Versailles. Sur l'image de microscopie optique de l'échantillon après croissance (Figure 4.3), on remarque que la couche semble homogène, de plus on n'observe pas de défauts pyramidaux dû à la faible épaisseur de la couche.

TABLE 4.1 – Conditions de croissance d'une couche de diamant CVD faiblement dopée au bore @3303

Ech.	Pui. MW (W)	Pression (mbar)	CH_4/H_2 (%)	[B]/[C] (ppm)	O/H (%)	[B] (at.cm^{-3})	Epaisseur (μm)	Durée (min)
@3303	600	90	0.5	0	0.25	2.1×10^{16}	1.3	300

Les spectres Raman UV de l'échantillon @3303 ont été comparés à celui d'un substrat HPHT Ib Sumitomo de référence (Figure 4.4). En comparant les largeurs à mi-hauteur (FWHM) des pics du premier ordre du diamant, on peut constater

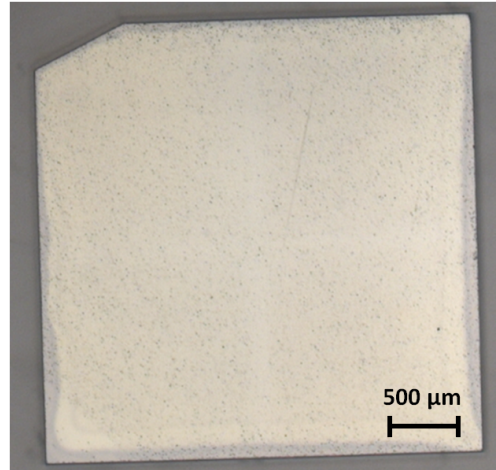


FIGURE 4.3 – Image de microscopie optique x2.5 de l'échantillon @3303

qu'il n'y a pas ou peu de détérioration de la qualité cristalline après croissance. Les FWHM de l'échantillon de référence et de l'échantillon @3303 sont proches de 3.38 cm^{-1} . Ceci démontre une bonne qualité cristalline. Après épitaxie, on n'observe pas de nouvelles bandes liées par exemple à la formation de graphite ni de contribution dû à la luminescence de centres colorés comme les centres N-V ou Si-V.

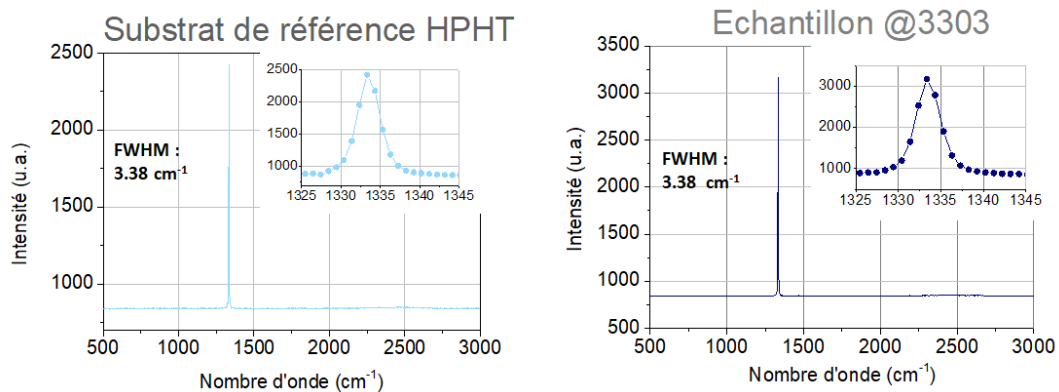


FIGURE 4.4 – Spectres Raman (laser UV) d'un substrat de diamant HPHT de référence et de l'échantillon @3303

Toutefois, ces valeurs de FWHM peuvent paraître élevées comparées à celles données dans le Chapitre 3 (inférieures à 2 cm^{-1}). La valeur de FWHM dépend de la longueur d'onde du laser utilisée. Ces échantillons ont été analysés par un laser UV qui sonde une profondeur inférieure à un laser opérant dans le visible mais qui possède en revanche une résolution spectrale moindre (quelques nanomètres). Avec cette longueur d'onde, les gammes des FWHM du pic Raman du diamant monocristallin sont en général proches de 3 cm^{-1} [8].

Le profil de concentration en bore de la couche @3303 a également été mesuré par SIMS (Figure 4.5). Les mesures indiquent que l'épaisseur est de 1.3 µm avec une concentration totale de bore de $2.1 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$. Un spectre de Cathodoluminescence (CL) enregistré dans la zone excitonique a été obtenu sur la même couche (Figure 4.5). La concentration d'atomes de bore actifs électriquement issue du rapport

4.1. Optimisation des paramètres de croissance de films homoépitaxiés faiblement dopés au bore de haute qualité cristalline (couches p^- , 1-5 microns)

des intensités du pic des excitons liés au bore (BXTO) et du pic des excitons libres (TO) a permis d'estimer celle-ci à $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (cf courbe d'étalonnage Chapitre 2, sous partie 2.2.2). Cette dernière valeur est très proche de la concentration totale d'atomes de bore mesurée auparavant par SIMS. En tenant compte de l'incertitude de mesure de N_A par CL, cela signifie que la quasi-totalité % des atomes de bore présents dans la couche sont actifs électriquement et donc situés en substitution dans la maille cristalline du diamant. Ceci confirme la bonne qualité cristalline de ces premières couches et permet la validation de ces conditions de croissance dans le nouveau réacteur CVD.

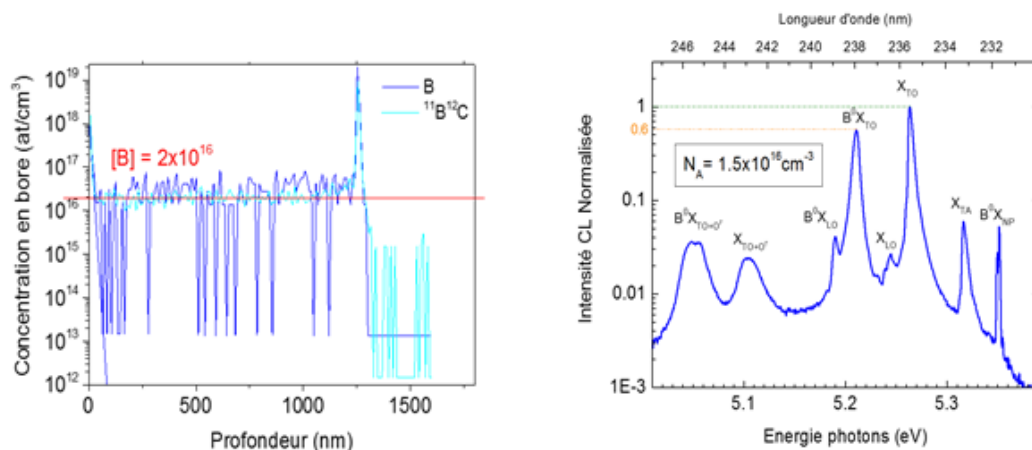


FIGURE 4.5 – Profil SIMS de la concentration totale en bore et spectre de Cathodoluminescence enregistré dans la zone excitonique pour une couche de diamant faiblement dopée au bore (échantillon @3303)

Après avoir validé la qualité des premières couches de diamant faiblement dopées au bore, il est nécessaire d'atteindre de façon répétable une certaine gamme de dopage ($< 5 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$). En effet, en utilisant un porte substrat préalablement contaminé au bore, on s'expose à un épuisement du bore qu'il contient au fil des croissances et donc à un mauvais contrôle du dopage. Il est donc essentiel d'utiliser un porte substrat neuf tout en injectant un gaz précurseur comme le TMB dans la cavité du réacteur. A réception du nouveau porte-substrat, il a été entrepris un étalonnage en dopage du réacteur de croissance en utilisant plusieurs rapports de CH_4/H_2 et de $[\text{B}]/[\text{C}]$.

Une multicouche a été épitaxiée à partir du même substrat Ib (100) HPHT en utilisant différents pourcentages d'oxygène dans la phase gazeuse. Les concentrations en bore et les vitesses de croissance extraites des profils SIMS ont été reportées pour chaque couche sur la Figure 4.6. Pour ces couches, la puissance micro-onde et la pression ont été gardées constantes à 600 W et 90 mbar avec un flux de 400 sccm et une température de 940 °C, le rapport $[\text{B}]/[\text{C}]$ est de 200 ppm et le rapport (CH_4/H_2) de 0.5 %.

L'augmentation de l'incorporation d'oxygène dans le mélange gazeux de 0.25 à 0.75 %, diminue drastiquement la concentration totale en bore dans les couches de $3.4 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$ à $7.0 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-3}$. Il a en effet été avancé que l'oxygène réagit avec les précurseurs de bore pour former des espèces non réactives []. Le pourcentage d'oxygène le plus élevé correspond à une vitesse de croissance plus lente, 0.25

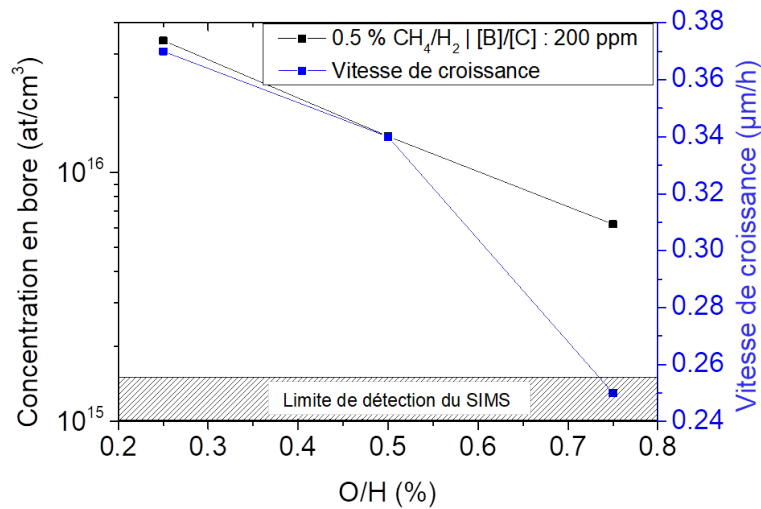


FIGURE 4.6 – Evolution de la concentration totale en bore (gauche) et de la vitesse de croissance (droite) mesurées en SIMS pour la multicouche en fonction du pourcentage d'oxygène dans la phase gazeuse

$\mu\text{m.h}^{-1}$ au lieu de $0.37 \mu\text{m.h}^{-1}$. Cette diminution de la vitesse de croissance en fonction de la teneur en oxygène a déjà été reportée pour des O/H supérieures à 0.05 % [6], on peut suggérer qu'à partir d'une certaine concentration en oxygène la gravure du diamant par celui-ci contrebalance l'épitaxie. En outre, l'addition d'une faible quantité de TMB (200 ppm) dans le mélange gazeux est suffisante pour compenser le bore provenant du précédent porte-substrat. Pour des conditions de croissance correspondant à 0.5 % de O/C et 0.5 % de CH₄/H₂, une concentration totale de bore de $\sim 1.5 \times 10^{16}$ at.cm⁻³ a été obtenue.

Cette première étude d'étalonnage du réacteur CVD a donc permis de déterminer des conditions de croissance reproductibles. Ces différentes couches p^- ont pu être caractérisées et la synthèse de couches de diamant faiblement dopées de $1.5 \mu\text{m}$ d'épaisseur avec une concentration totale de bore de 10^{16} at.cm⁻³ a pu être validé. De plus, des analyses complémentaires SIMS et CL ont montré que le bore incorporé dans ces couches était à 75 % actif et donc en substitution. Les résultats concernant des couches faiblement dopées plus épaisses seront présentées dans la sous partie 4.1.2.

4.1.2 Epaisseur de couches p^- de diamant faiblement dopées au bore

L'objectif de cette sous-partie est de maîtriser la croissance de couches p^- de diamant faiblement dopées au bore d'épaisseur supérieure à $5 \mu\text{m}$. L'enjeu est d'obtenir des couches ayant une haute qualité cristalline (electronict grade) et une surface exempte de défauts surfaciques comme les cristallites non épitaxiés ou les défauts pyramidaux (cf Chapitre 1, sous partie 1.3.2). Dans le précédent chapitre, il a été énuméré différentes stratégies provenant de la littérature afin de prévenir l'apparition de tels défauts (injection d'azote, substrats désorientés, haute densité de puissance, faible taux de méthane...).

4.1. Optimisation des paramètres de croissance de films homoépitaxiés faiblement dopés au bore de haute qualité cristalline (couches p^- , 1-5 microns)

Dans notre cas, l'utilisation d'azote serait préjudiciable pour des couches dopées p électriquement actives. Les atomes d'azote agissant comme donneurs compenseraient les atomes de bore rendant donc le diamant résistif et diminuant la mobilité des trous [9].

Les faibles taux de méthane ($< 0.15\%$) donnent une vitesse de croissance très faible ($< 0.1 \mu\text{m.h}^{-1}$) [1], ce qui implique des croissances longues si l'on souhaite des couches de plusieurs microns d'épaisseur. Les substrats qui ont été utilisés dans cette thèse possèdent une désorientation au maximum de $\pm 3^\circ$, il n'est donc pas judicieux de jouer sur ce paramètre (cf Chapitre 1, sous partie 1.2.4).

Le dernier levier disponible concerne la densité de puissance du plasma qui est imposée par le couple puissance micro-onde/pression. Plusieurs équipes ont montré qu'en augmentant la densité de puissance du plasma c'est-à-dire le rapport entre la puissance micro-onde injectée et le volume du plasma, les surfaces des couches obtenues étaient particulièrement lisses [10, 11, 12, 13, 14]. Ces conditions permettent de combiner une vitesse de croissance élevée ($> 2 \mu\text{m.h}^{-1}$) avec une meilleure qualité cristalline du diamant épitaxié [15, 16].

Dans cette étude, différents couples puissance micro-onde/pression ont été utilisés dans le bâti de croissance dédié aux faibles dopages au bore.

En partant des conditions de croissance déterminées dans la sous-partie 1.1 (densité de puissance 130 W.cm^{-3}), deux couples puissance micro-onde/pression ont été choisis de sorte à augmenter la densité de puissance du plasma (Figure 4.7) tout en conservant la même température de 940°C (mesurée avec un pyromètre à filament) à la surface de l'échantillon. Les densités de puissance ont été estimées en mesurant le volume du plasma (considéré comme sphérique) sur les images prises en prenant comme étalon de mesure le porte substrat, puis la puissance micro-onde utilisée a été divisée par ce volume. La mesure du volume reste imprécise, ces valeurs seront utilisées pour une comparaison qualitative.

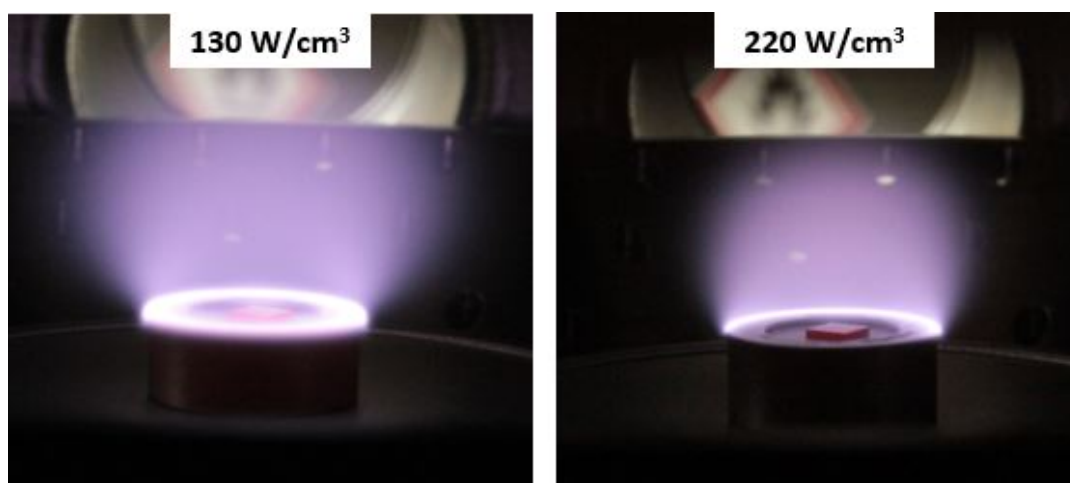


FIGURE 4.7 – Deux plasmas de croissance ayant des densités de puissance différentes en fonction du couple puissance micro-onde/pression, ils correspondent respectivement aux conditions de croissance 1a et 2a de la Table 4.2

Les conditions expérimentales sont répertoriées dans la Table 4.2. En parallèle, une valeur plus élevée de CH_4/H_2 (2 %) a été utilisée. Dans la littérature, l'augmentation de la densité de puissance s'accompagne généralement d'une valeur de concentration en méthane plus élevée pour atteindre des couches plus épaisses sans défauts. Enfin il a été étudié l'influence de la température en même temps que la densité de puissance en passant de 940 °C à 1020 °C (température fixée par le plasma) dans les conditions 3b et 4b. Les substrats Sumitomo Ib (100) ont été au préalable pré-traités en éliminant 10 μm par gravure Ar/ O_2 afin d'améliorer leur qualité cristalline et de prévenir l'apparition de défauts pyramidaux à la surface (Cf optimisation de la gravure du substrat Chapitre 3. Les épaisseurs des couches épitaxiées obtenues varient de 1.7 à 7.9 μm .

TABLE 4.2 – Conditions de croissance des couches de diamant épaisses

Condi- tions	dMW (W.cm^{-3})	P (mbar)	PMW (W)	CH_4/H_2 (%)	[B]/[C] (ppm)	T (°C)	Vitesse ($\mu\text{m.h}^{-1}$)	Epaisseur (μm)	Durée (h)
1a	130	90	600	0.5	0	$\sim 940 \pm 10$	0.33	4.6	15
2a	220	145	540	0.5	0	$\sim 940 \pm 10$	0.27	4	15
3a	265	145	650	0.5	0	$\sim 1020 \pm 10$	0.11	1.7	15
1b	130	90	600	2	0	$\sim 940 \pm 10$	1	7.9	8
2b	220	145	540	2	200	$\sim 940 \pm 10$	1.1	5.5	5
3b	265	145	650	2	200	$\sim 1020 \pm 10$	0.9	2.2	2.5
4b	325	145	800	2	200	$\sim 1020 \pm 10$	0.71	3.6	5

Les images de microscope optique et de MEB des échantillons ont été regroupées dans la Figure 4.8. L'augmentation de la densité de puissance permet de réduire le nombre de défauts pyramidaux. Pour une concentration de CH_4 plus faible (0.5 %), cette observation est encore plus visible alors qu'avec une plus haute densité de puissance et une faible concentration de CH_4 (conditions 3a), on observe presque plus de défauts de surface.

Des analyses en spectroscopie Raman à une longueur d'onde de 633 nm ont été effectuées au GEMAC sur les échantillons (sauf conditions 3b). La largeur à mi-hauteur du pic Raman du premier ordre du diamant et la vitesse de croissance (estimée par pesée) ont été tracées à la Figure 4.9.

Malgré l'absence de défauts de surface pour les conditions 3a à 0.5 % de méthane, les images MEB montrent une plus grande rugosité. Une très faible vitesse de croissance ($0.11 \mu\text{m.h}^{-1}$) est obtenue dans ces conditions ce qui rend la croissance de couches épaisses ($>5 \mu\text{m}$) trop longue.

Comme attendu, la vitesse de croissance est plus élevée à 2 % de méthane qu'à 0.5 %. Pour les deux concentrations en méthane, l'augmentation de la densité de puissance diminue significativement la vitesse de croissance. Pour 0.5 % de CH_4 , la largeur de pic à mi-hauteur (FWHM) du pic Raman du diamant augmente avec la densité de puissance de 1.8 cm^{-1} pour les conditions 1a à 2.1 cm^{-1} pour les conditions 3a. La couche épitaxiée réalisée avec une plus grande concentration de méthane (2 % CH_4) montre, exceptée pour les conditions 1a, une meilleure qualité cristalline (Figure 4.9) mais une plus grande densité de défauts de surface.

4.1. Optimisation des paramètres de croissance de films homoépitaxiés faiblement dopés au bore de haute qualité cristalline (couches p^- , 1-5 microns)

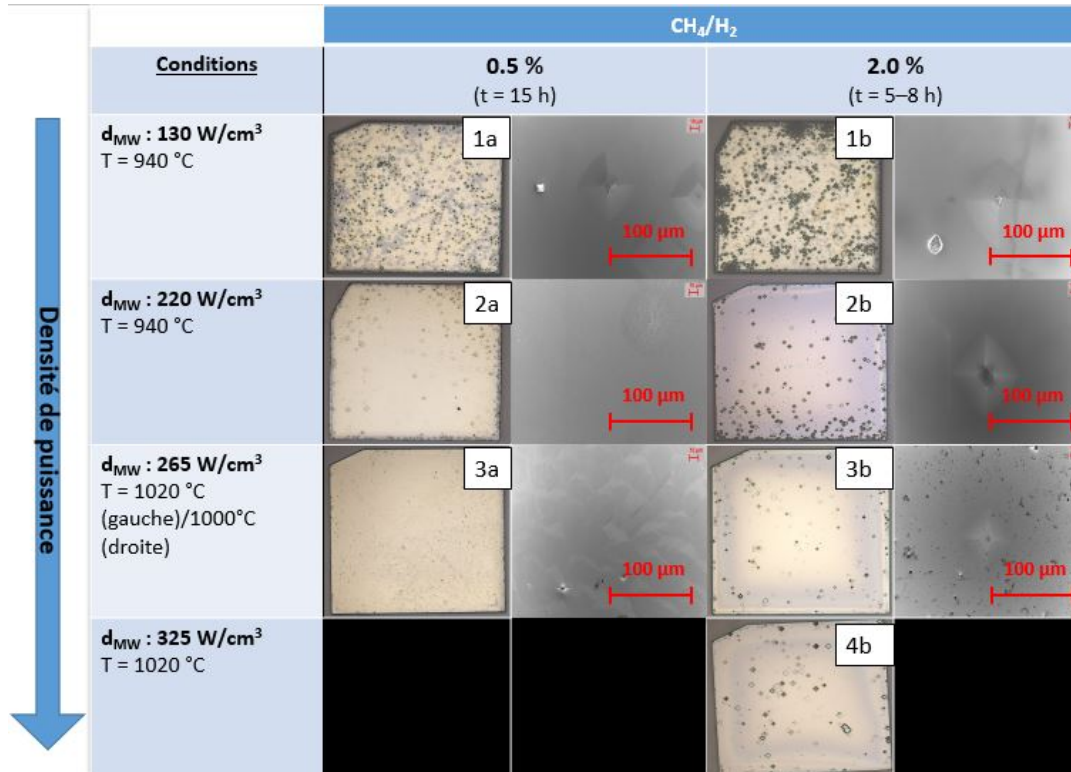


FIGURE 4.8 – Observations par microscopie optique et par MEB des différentes couches de diamant épitaxiées suivant les densités de puissance (1 à 4) pour deux teneurs en méthane

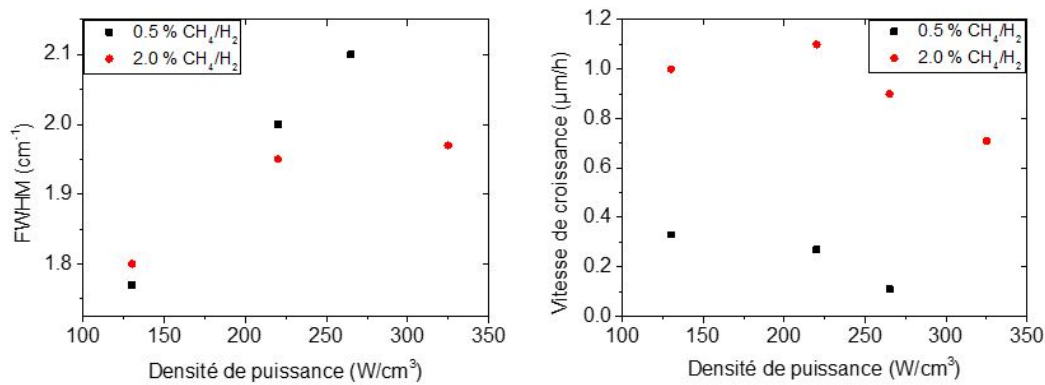


FIGURE 4.9 – Influence de la densité de puissance sur la qualité cristalline (largeur à mi-hauteur du pic diamant du 1er ordre) et la vitesse de croissance des couches de diamant épaisses pour deux concentrations en méthane (cf Table 4.2)

A partir de ces observations, les conditions de croissance 2a avec une concentration de méthane de 0.5 % ont été retenues. Elles donnent le meilleur compromis entre la qualité cristalline, la rugosité de surface et une vitesse de croissance de $0.27 \mu m \cdot h^{-1}$ suffisante pour obtenir des couches faiblement dopées d'épaisseur $5 \mu m$.

Avec une plus faible concentration de méthane (0.5 %), l'augmentation de la densité de puissance de 130 à $220 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-3}$ rend l'incorporation en bore plus difficile d'après les mesures SIMS faites sur d'autres échantillons ayant eu une croissance

avec du TMB. En effet, en gardant un rapport $[B]/[C]$ constant (200 ppm), la concentration en bore se rapproche de la limite de détection du SIMS ($<1.7 \times 10^{15}$ at.cm $^{-3}$) (Figure 4.10).

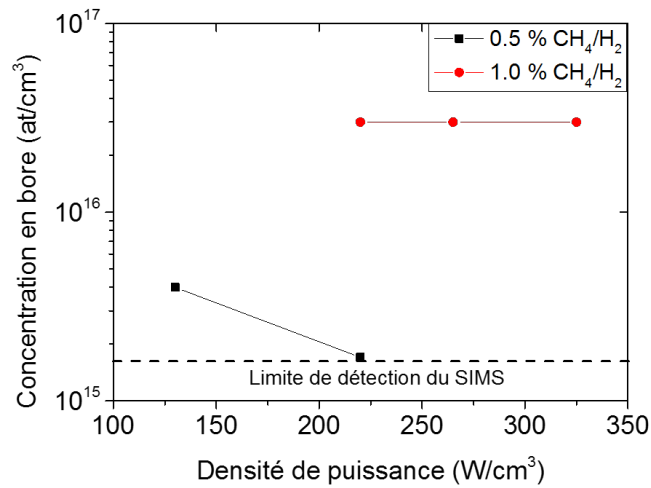


FIGURE 4.10 – Concentration totale en bore mesurée en SIMS dans les couches de diamant obtenues à différentes densités de puissance pour deux concentrations en méthane (0.5 % et 2.0 %) et $[B]/[C]$: 200 ppm

Dans l'objectif d'obtenir une concentration en bore détectable par le SIMS et proche de 10^{16} at.cm $^{-3}$, le rapport $[B]/[C]$ a été doublé (400 ppm) avec les mêmes conditions CVD. Les valeurs de concentration en accepteurs de bore atteintes sont de 7×10^{15} cm $^{-3}$ avec les conditions 2a à 0.5 % de CH $_4$ /H $_2$ d'après les mesures CL.

4.2 Caractérisation des couches épaisses de diamant faiblement dopées au bore

4.2.1 Influence du prétraitement de surface sur la qualité cristalline de couches épaisses

Des couches p^- plus épaisses ont été épitaxiées sur des échantillons IIa (100) de la société New Diamond Technology (NDT). L'effet du prétraitement des substrats optimisé dans le Chapitre 3 a été étudié sur ces couches. Pour cela, un substrat IIa NDT a été gravé de $8.9 \mu\text{m}$ sur une face (Face A) avec les conditions de gravure déterminées au Chapitre 3. Dans un deuxième temps, des couches p^- ont été épitaxiées sur les deux faces A et B (Figure 4.11) selon les conditions déterminées dans la sous partie 4.1.2 (conditions 2a). La qualité cristalline des deux couches a été comparée par Topographie X à l'ESRF en collaboration avec des partenaires du projet Greendiamond, Thu Nhi Tran et Oluwasayo Loto (Institut Néel/CNRS). Cette étude, effectuée sur un même substrat, permet de comparer directement l'influence du prétraitement sur les films de diamant tout en s'affranchissant de l'hétérogénéité de la qualité des substrats d'un même lot.

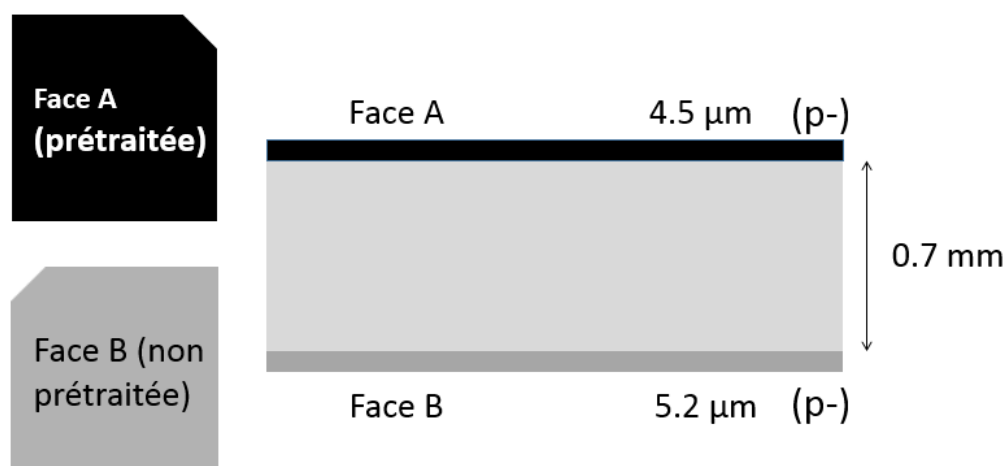


FIGURE 4.11 – Schéma en coupe du substrat HPHT (100) IIa NDT ayant une couche diamant CVD faiblement dopée au bore sur chaque face, la Face A a subi une gravure Ar/O_2 avant croissance la Face B n'a pas été prétraitée

L'épaisseur de la couche p^- déposée sur la face A a été estimée à $4.3 \mu\text{m}$ en pesant l'échantillon avant et après croissance (résolution de la microbalance : 0.001 mg , incertitude sur l'épaisseur : $\pm 0.015 \mu\text{m}$). Cette même couche a été caractérisée par SIMS, son épaisseur est mesurée à $4.5 \mu\text{m}$, démontrant la bonne précision de l'étalonnage de la méthode par pesée. L'incorporation en bore est située en dessous de la limite de détection du SIMS ($< 1.7 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-3}$, conditions avec 200 ppm de bore dans le gaz).

La couche B a été épitaxiée selon les mêmes conditions que la couche A. On peut donc faire l'hypothèse que la concentration totale en bore est similaire. La méthode de double pesée a donné une épaisseur de $5.2 \mu\text{m}$.

Par la méthode Rocking Curve Imaging [17] (cf Chapitre 2 sous partie 2.2.4) au synchrotron de l'ESRF, 30 « tranches » ont été balayées dans une zone délimitée de $2 \times 2 \text{ mm}^2$ (Figure 4.12).

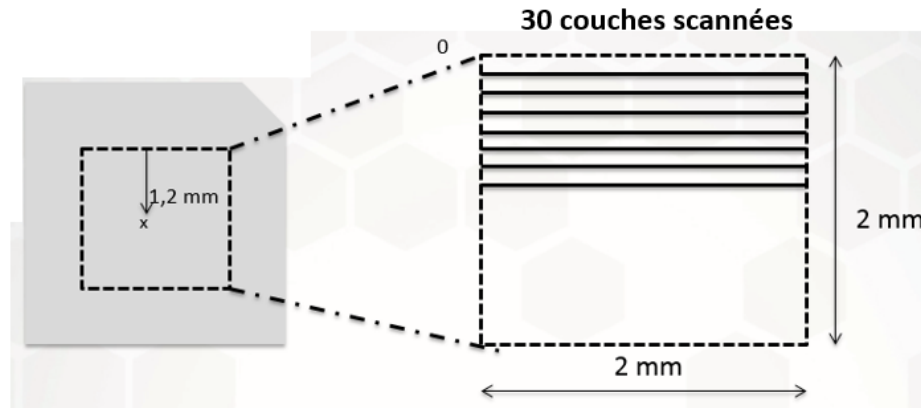


FIGURE 4.12 – Zone de mesure des 30 balayages par Topographie X sur le substrat NDT, celle-ci s'étend jusqu'à 1.2 mm du bord supérieur de l'échantillon

L'image de cette zone par topographie X est visible sur la Figure 4.13 (gauche), on remarque des lignes parallèles ainsi que des figures formant des cercles concentriques par rapport au centre de l'échantillon. On remarque sur l'autre face ce qui s'apparente être des secteurs de croissance.

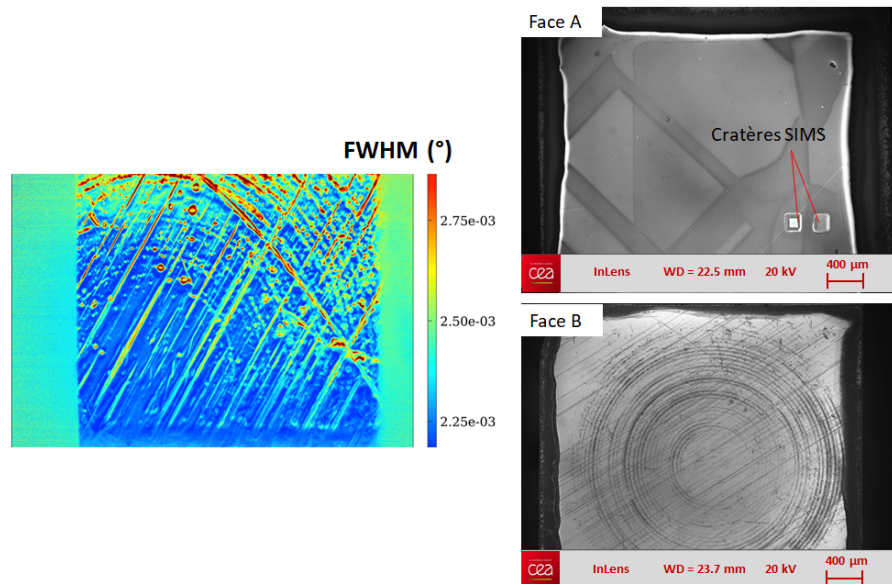


FIGURE 4.13 – Cartographie de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction de la rocking curve obtenue par topographie X de la zone de mesure de $2 \times 2 \text{ mm}^2$ sur le substrat NDT (gauche), images MEB des faces A et B obtenues à une tension de 20 kV (droite)

Ceux-ci possèdent une largeur de pic à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction de la rocking curve supérieure au reste de l'échantillon (2.75×10^{-3} arcsec contre 2.25×10^{-3} arcsec). Ceci est attribué à la présence de défauts cristallins. Cependant,

la topographie X est une méthode sondant en épaisseur le substrat. Il n'est alors pas possible de déterminer où se situent ces défauts. L'imagerie MEB développée dans le Chapitre 2, a été utilisée sur les deux faces de l'échantillon. Cette technique montre la localisation des défauts exclusivement sur la face B non prétraitée, à 20 kV une profondeur de 2.7 μm est sondée. Ces défauts sembleraient être des dislocations imputées au polissage mécanique du substrat qui serait apparemment circulaire en plus de transversal. A l'opposé, on peut constater que la face A traitée ne possède pas de défauts visibles, confirmant l'efficacité du prétraitement du substrat sur la qualité cristalline des couches de diamant dopées. On remarque toutefois des zones plus ou moins sombres sur cette face, qui s'apparentent à la présence de secteurs de croissance.

La Figure 4.14 montre l'image de l'échantillon vu en coupe pour l'un des 30 balayages. On remarque que les défauts sont situés au niveau du substrat lui-même et sont concentrés au niveau de l'interface entre le substrat et la couche B où l'on mesure une FWHM particulièrement élevée. Les défauts de polissage observés précédemment ont créé des contraintes lors de la croissance et affectent la qualité cristalline de la couche de diamant épitaxiée. La même observation a pu être faite sur les 29 autres balayages, l'exemple montré ci-dessous est donc représentatif de l'échantillon.

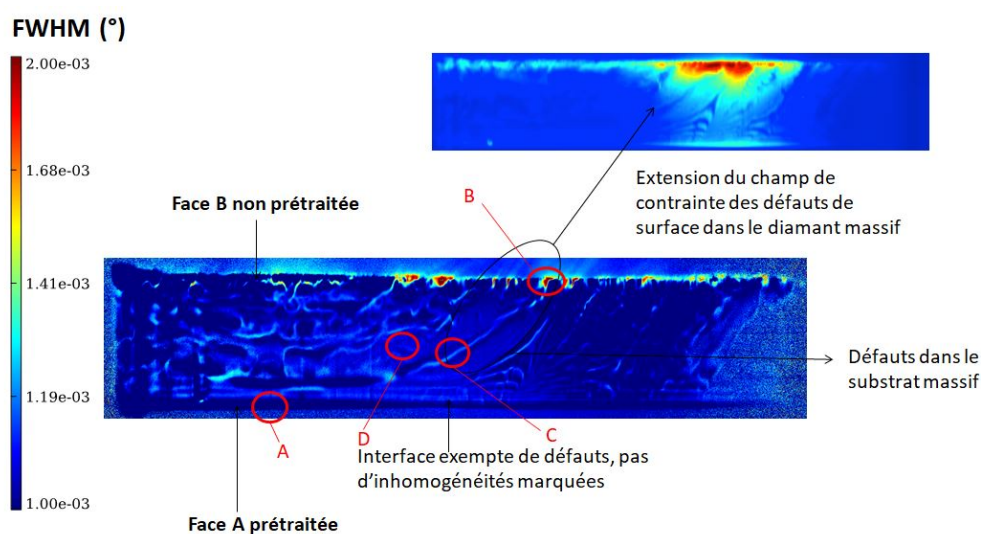


FIGURE 4.14 – Image de topographie X d'un balayage en tranche du substrat NDT

Contrairement à la face B, l'interface de la face A avec le substrat prétraité est homogène en FWHM, aucun défaut ne semble visible. La gravure de 10 μm semble être efficace et a permis d'éliminer la majorité des défauts de polissage conformément à ce qui était conclu dans le Chapitre 3. Les méthodes conventionnelles (DRX, Raman, CL...) n'ont pas permis d'observer de zone endommagée provenant du polissage pour les substrats NDT. La Topographie X est donc un outil de choix pour caractériser plus finement la présence de défauts structuraux.

Sur cette image, quatre zones notées A, B, C, D ont été choisies en fonction de leur emplacement dans l'échantillon, une rocking curve a pu être enregistrée pour chacune d'entre elles pour en extraire la valeur de FWHM du pic de diffraction du

diamant (Table 4.3). Si l'on compare la qualité cristalline des zones, le substrat "sans défaut" (zone D) possède une excellente qualité cristalline (FWHM = 3.42 arcsec), les défauts présents dans le substrat (zone C) augmentent légèrement les distorsions dans le matériau avec une FWHM de peu supérieure (3.94 arcsec). Concernant les couches diamant, la couche A possède la meilleure qualité cristalline (3.42 arcsec), celle-ci est en effet supérieure à celle du substrat sans défaut (zone D). L'interface entre le substrat et la couche A est homogène en FWHM, aucun défaut n'est observable. Au contraire, la couche B possède beaucoup de défauts au niveau de l'interface (FWHM = 7.42 arcsec). De manière générale, la FWHM de la couche B est inférieure au substrat, ceci est probablement lié aux contraintes créées par le polissage.

TABLE 4.3 – Largeur de pic à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction des rocking curves obtenues sur différentes zones de la tranche indiquées à la Figure 4.14

Zone de mesure	FWHM (arcsec)
A (Couche p^- avec prétraitement)	3.42
B (Couche p^- sans prétraitement)	7.42
C (Défauts dans le substrat)	3.94
D (Substrat sans défaut)	3.79

Ces mesures démontrent que les défauts de polissage de la face A ont été efficacement supprimés par le prétraitement, résultant en une amélioration de la qualité cristalline de la couche. Cette étude a donc permis de mettre en évidence l'importance du prétraitement sur la qualité des couches p^- quel que soit le type de substrat. Contrairement au Chapitre 3 où il était observé un impact uniquement sur un substrat Sumitomo Ib (100), dans ce cas présent, **la gravure semble être tout aussi importante sur des substrats de qualité supérieure NDT IIa (100).**

4.2.2 Caractérisations électriques sur des couches de diamant faiblement dopées épaisses

Préparation de l'échantillon

Les propriétés électroniques des couches de diamant faiblement dopées obtenues dans les conditions de croissance déterminées précédemment ont été évaluées. Pour cela, des mesures de collection de charges et des caractéristiques I(V) ont été mesurées au sein du LCD sur l'une de ces couches. Un substrat HPHT IIa (100) NDT a été utilisé. L'échantillon (@3664) a subi un procédé en 7 étapes, afin d'obtenir la structure pseudo verticale finale illustrée dans la Figure 4.15

1. Prétraitement du substrat par gravure ionique Ar/O₂ (conditions du Chapitre 3, sous partie 3.1), profondeur gravée estimée par la pesée : 11.9 μm (CEA / LCD)
2. Dépôt d'une couche de diamant fortement dopée au bore (p^+), $N_A = 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (CL) et d'épaisseur = 400 nm (ellipsométrie), croissance effectuée à l'Institut Néel à Grenoble par Oluwasayo Loto sous les conditions suivantes : 200 W, 33 Torr, 2 % CH₄/H₂, 1200 ppm [B]/[C] à 850 °C.
3. Dépôt d'une couche de diamant faiblement dopée au bore (p^-), concentration totale en bore estimée par étalonnage SIMS à $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-3}$, épaisseur = 4.7

4.2. Caractérisation des couches épaisses de diamant faiblement dopées au bore

μm (ellipsométrie), les conditions de croissance sont celles déterminées dans la sous-partie 1.2 (CEA/LCD)

4. Grattage sur un morceau de diamant polycristallin de deux coins opposés de l'échantillon pour pouvoir accéder à la couche p^+ enfouie après la croissance de la couche p^- (recouvrement par croissance latérale) : contacts arrière (CEA/LCD)
5. Dépôt par PVD d'un contact Schottky aluminium (contact avant) d'épaisseur 50 nm (CEA/LCD)
6. Dépôt d'une pâte d'argent sur les coins grattés (étape 4) pour permettre un contact métallique sur la couche p^+ (CEA/LCD)
7. Microsoudure de fils d'or sur les contacts Ag (CEA/LCD)

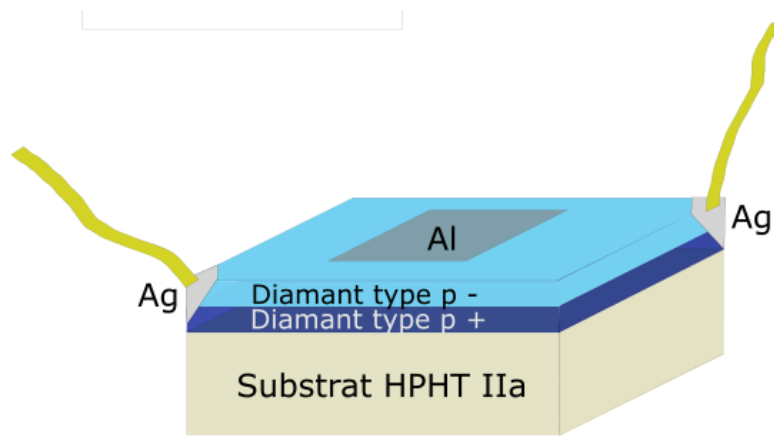


FIGURE 4.15 – Structure pseudo-verticale utilisée pour les mesures électrique de la couche épaisse p^- ($4.7 \mu\text{m}$)

Caractéristiques I(V)

Pour obtenir la caractéristique I(V), cette structure a été testée de -1.4 à 5 V entre le contact Al et la couche p^+ . Nous n'avons pas cherché à augmenter la tension jusqu'au claquage, cet échantillon a en effet été utilisé par la suite pour la fabrication de MOSFETs dans le cadre du projet Greendiamond. L'évolution du courant passant dans l'échantillon en fonction de la tension appliquée est tracée à la Figure 4.16. On constate un comportement redresseur. Compte-tenu des valeurs de courant mesurées à -1.4 V et 1.4 V, le rapport de rectification est de 10^3 , cela reste peu par rapport à d'autres composants avec des rapports ayant 9 ordres de grandeurs [18].

Le courant de fuite est élevé et supérieur à $1 \mu\text{A}$. Cela peut être expliqué par le contact aluminium qui peut ne pas être totalement redresseur. Le dépôt a été effectué par pulvérisation cathodique, il est possible que les atomes propulsés provoquent une amorphisation à la surface du diamant et confèrent un comportement un peu plus ohmique au contact. Cela reste toutefois à vérifier.

TCT par particules alpha

L'installation utilisée est présentée sur la Figure 4.17. Une source $\alpha^{241}\text{Am}$ d'énergie 5.48 MeV est placée en face de l'échantillon afin d'irradier la multicouche p^-/p^+

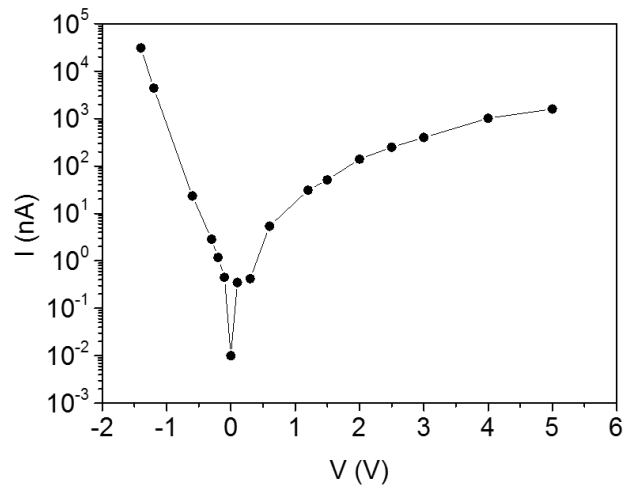


FIGURE 4.16 – Caractéristique I(V) de la diode Schottky réalisée sur l'échantillon @3664

pour créer des paires électrons/trous dans le substrat. Un contact de l'échantillon a été relié à un connecteur coaxial (l'autre contact est à la masse) pour polariser l'échantillon en appliquant une tension. Ainsi, les charges vont migrer dans l'échantillon grâce au champ électrique appliqué. Le signal correspondant sera lu directement sur l'écran de l'oscilloscope. Les analyses ont été effectuées sous vide primaire afin d'éviter les pertes d'énergie déposée dues à la couche d'air entre la source et l'échantillon.

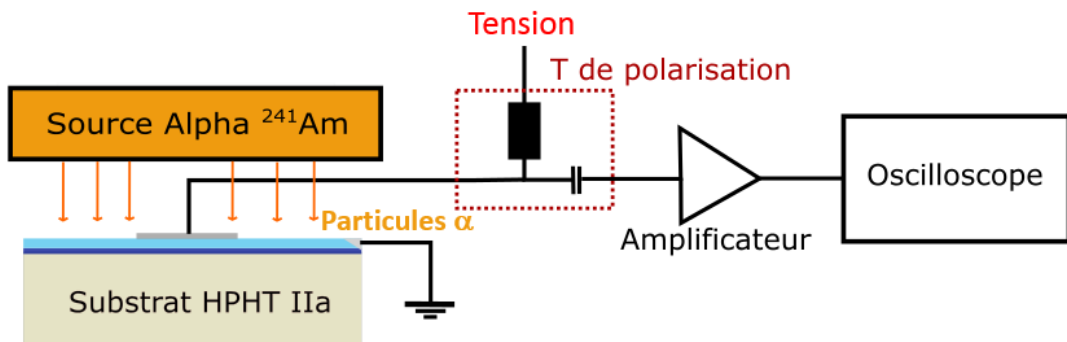


FIGURE 4.17 – Schéma du montage permettant la mesure TCT sur l'échantillon @3664

Les mesures effectuées ici ne permettent pas une analyse quantitative puisque la source alpha émet des particules ayant une énergie de 5.48 MeV. A cette énergie et à un angle incident de 90° , les paires électrons/trous se forment linéairement à environ $14 \mu\text{m}$ de profondeur dans le substrat (Simulation SRIM), donc en dessous de la couche p^- ($5 \mu\text{m}$). Mais ces analyses permettent d'avoir un avis qualitatif sur la qualité de la couche en permettant de déterminer si les couches contiennent des pièges de porteurs.

4.2. Caractérisation des couches épaisses de diamant faiblement dopées au bore

L'échantillon @3664 a été comparé avec un substrat CVD de référence d'épaisseur 300 μm provenant de la société Element 6 (electronic grade), les contacts métalliques ont été déposés en configuration sandwich. Ce dernier étant intrinsèque, une tension de 400 V lui a été appliquée pour obtenir un courant (Figure 4.18). Pour l'échantillon, la différence de potentiel dû à la jonction p^+/p^- (tension de diffusion) de la couche p^- n'a pas nécessité de polarisation durant la mesure.

Si l'on regarde la courbe de la référence Element 6, on constate la création de paires électrons/trous. Leur déplacement sous le champ électrique va induire un courant constant (plateau) jusqu'à leur sortie du substrat (retour à 0). Cette caractéristique montre une absence de pièges de charge et donc une très haute qualité cristalline du substrat de référence.

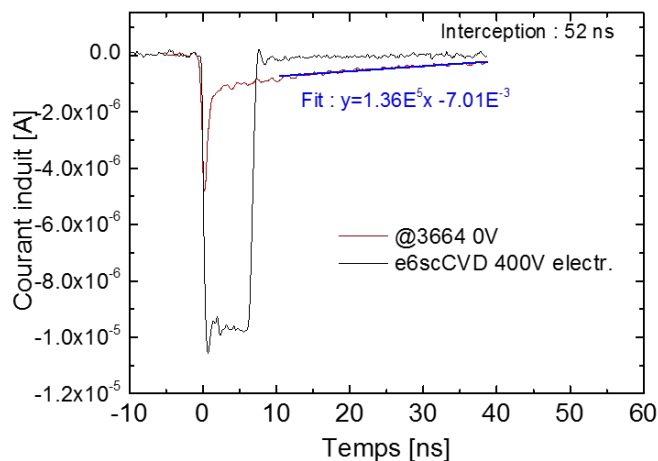


FIGURE 4.18 – Courant induit provenant du déplacement des paires électrons/trous en fonction de leur temps de transit dans l'échantillon @3664 et dans un substrat CVD de référence Element 6, les substrats ont été irradiés par une source Alpha ^{241}Am

Concernant l'échantillon @3664, on obtient un pic défini, puis une diminution progressive du courant jusqu'à un temps estimé par extrapolation linéaire à 52 ns. Il est à noter que le pic initial provenant de l'échantillon est en partie masqué par la bande passante de l'appareillage utilisé. En effet, le signal TCT est rapide dû à la fine épaisseur de la couche de 5 μm , de ce fait peu de conclusions peuvent être faites. Au vu de la diminution du signal, on peut supposer un piégeage d'une partie des porteurs durant leur transport suivi d'un dépiégeage lent. Dans la Figure 4.19, on peut constater que la durée de 52 ns déterminée, correspond à un piège ayant une énergie d'activation d'environ 0.3-0.4 eV [19].

L'énergie d'activation de 0.38 eV des atomes de bore en substitution présents dans la couche épitaxiée se situe dans cette gamme. On peut alors supposer qu'ils ont une probabilité d'agir comme pièges accepteurs, puis de rémettre les porteurs sur une durée située vers 52 ns. Cela n'est pas surprenant, des pièges avec une énergie d'activation de 0.36 eV dans des couches de diamant dopées au bore ont déjà été reportés dans la littérature [20], il était supposé qu'ils étaient associés à des centres liés au bore. Si l'on garde cette hypothèse, cela signifierait que la couche de type p^-

ne comporte pas de pièges supplémentaires par rapport aux atomes de bore présents.

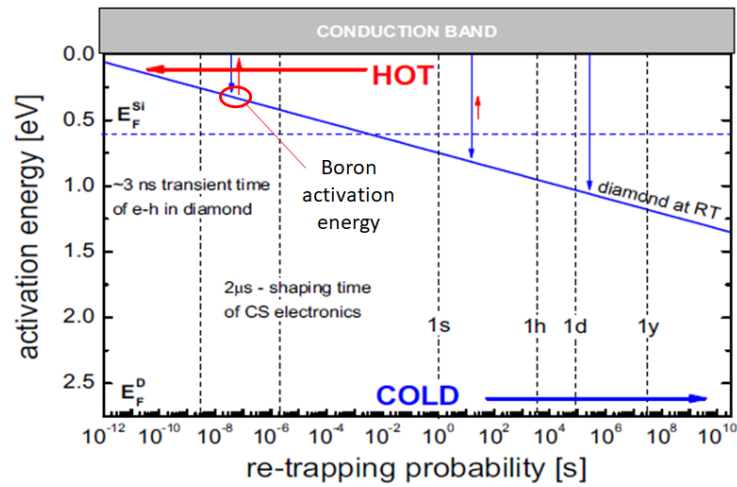


FIGURE 4.19 – Durée de repiégeage des porteurs en fonction de l'énergie d'activation des défauts présents dans le diamant à température ambiante [19]

Le spectre d'énergie des paires électrons/trous en transit dans les deux échantillons @3364 et Element 6 est retranscrit à la Figure 4.20. Les mesures ont été effectuées pendant une nuit afin d'avoir un échantillonnage assez grand pour évaluer la stabilité en énergie des impulsions collectées. Les porteurs traversant l'échantillon référence ont une énergie répartie en moyenne à 5.41 MeV, ce qui se rapproche de la valeur d'énergie de la source.

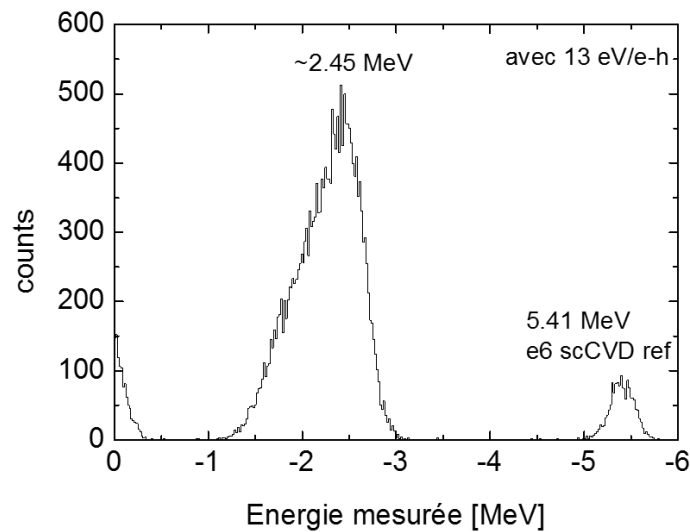


FIGURE 4.20 – Spectre en énergie des paires électrons/trous collectées dans l'échantillon @3664 et dans le substrat CVD de référence Element 6

4.2. Caractérisation des couches épaisses de diamant faiblement dopées au bore

Pour l'échantillon, la majorité des impulsions enregistrées se situent à une énergie déposée moyenne de 2.45 MeV. Cela correspond à une épaisseur de 7 μm , cela reste plus élevé que l'épaisseur de la couche p^- que l'on analyse (5 μm). Par exemple, si l'échantillon n'est pas totalement centré par rapport à la source alpha, notamment en l'absence de collimateur pour diriger les particules alpha, il est possible qu'elles n'aient pas de trajectoires parallèles par rapport à la normale du substrat et donc elles parcourraient une distance plus longue. Si l'on prend en compte cette hypothèse et suppose que les porteurs ont parcouru l'épaisseur de la couche, cela signifierait que presque l'intégralité des paires électrons/trous parcourent l'épaisseur de la couche p^- et que sa qualité cristalline est suffisante pour ne pas réduire le temps de vie des porteurs.

En résumé, ces mesures ont mis en avant l'excellente qualité électronique de la couche p^- a été ainsi prouvée, on a révélé la faible présence de défauts critiques pour des applications électroniques. En effet toutes les charges sont collectées avec une possibilité de piégeage supposément dû aux accepteurs de bore situés dans la couche. Cette limitation rend difficile l'utilisation de telles couches dans des composants opérant à haute fréquence en raison du temps de transit des charges plus élevé. Cependant, ces résultats sont prometteurs pour l'utilisation de ces couches dans des composants électroniques.

4.3 Fabrication de composants de puissance unipolaires (MESFET)

Les couches épaisses faiblement dopées au bore ont été utilisées pour la fabrication de MOSFETs dans le cadre du projet Greendiamond. A ce moment de la thèse, la caractérisation électrique des composants fabriqués n'a pas été effectuée. La difficulté réside dans l'empilement des couches épitaxiées à différents types de dopage (p et n) sans détériorer l'état de surface pour les étapes suivantes (gravures, contacts métalliques...). Dans le but de tester davantage la qualité des couches de diamant développées dans ce chapitre, une couche p^- de $1.5 \mu\text{m}$ d'épaisseur a pu être intégrée à la fabrication de composants MESFET avec la participation de plusieurs partenaires du projet Greendiamond (Institut Néel, UCL) puis caractérisées électriquement par différentes méthodes.

4.3.1 Réalisation du composant MESFET

Pour cette étude, un substrat HPHT Ib (100) Sumitomo a été utilisé. Les différents paramètres du composant (dimensions, dopage...) ont été choisis en fonction des simulations réalisées par les partenaires de l'Université de Cambridge. La définition du masque a été faite à l'University College of London (UCL).

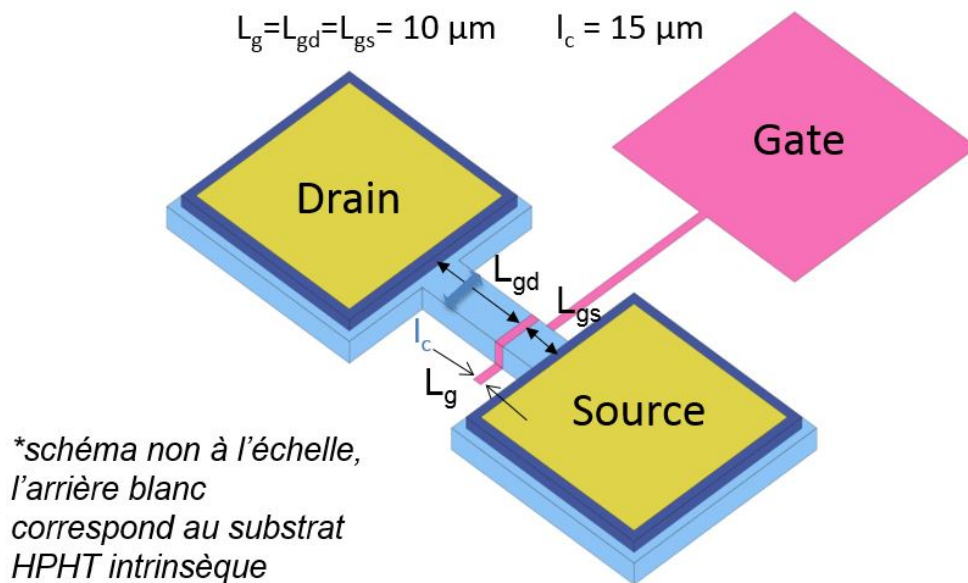


FIGURE 4.21 – Structure du MESFET en diamant, les différents paramètres du transistor y sont inscrits (L_g : longueur de grille, L_{gd} : distance grille-drain, L_{gs} : distance grille-source et l_c : largeur du canal)

La réalisation du MESFET en diamant (Figure 4.21) a nécessité 7 étapes :

1. Prétraitement de surface du substrat par gravure ionique Ar/ O_2 (CEA/LCD)
2. Croissance d'une couche de type p- (épaisseur $1.5 \mu\text{m}$ (ellipsométrie) / $[\text{B}] = 10^{16} \text{at.cm}^{-3}$ (estimation par étalonnage SIMS) selon les conditions de la sous partie 4.1.2 (CEA/LCD)

3. Croissance d'une couche de type p⁺ (épaisseur 100 nm (ellipsométrie) / [B] = 5×10^{20} at.cm⁻³), dans les conditions de croissance : 200 W, 33 Torr, 2 % CH₄/H₂, 1200 ppm [B]/[C] à 850 °C (Institut Néel)
4. Gravure avec masquage par ICP de la couche p⁺ pour isoler le canal, profondeur : 2 μm (Institut Néel)
5. Plasma H₂ pour obtenir une terminaison hydrogène de la surface du diamant (Institut Néel)
6. Dépôt du drain et de la source : multicouche Ti/Pt/Au (30/40/50 nm) (Institut Néel)
7. Dépôt de la grille (gate) : multicouche Mo/Pt/Au (20/30/20 nm) (Institut Néel)

4.3.2 Mesures électriques du composant

Le composant MESFET a été testé dans plusieurs configurations à température ambiante. La Figure 4.22a représente l'évolution du courant drain-source (IDS) en fonction de la tension appliquée entre les deux (V_{DS}). Pour cette mesure, trois pointes ont été placées respectivement sur le drain, la source et la grille. Dans un premier temps, aucune tension n'a été appliquée sur la grille ($V_{GS} = 0$ V). On constate une première zone linéaire entre 0 et -2.5 V puis, une zone non-linéaire entre -2.5 et -20 V qui montre une saturation du courant et donc une saturation de la vitesse des porteurs dans la couche de type p⁻. Si l'on prend en compte seulement la zone linéaire et que l'on extrait sa pente, on peut obtenir la valeur de résistance dans le sens passant (R_{on}) en utilisant la loi d'Ohm. Celle-ci a été estimée à 0.58 MΩ (résistance spécifique 4.35 kΩ.cm). Si l'on compare avec les MESFET en diamant à appauvrissement de la littérature, la valeur obtenue reste élevée ($R_{on} = 1.4$ kΩ.cm [21]). Cependant, cette valeur dépend également des caractéristiques du composant et de ses dimensions et non seulement des propriétés électriques des couches elles-mêmes.

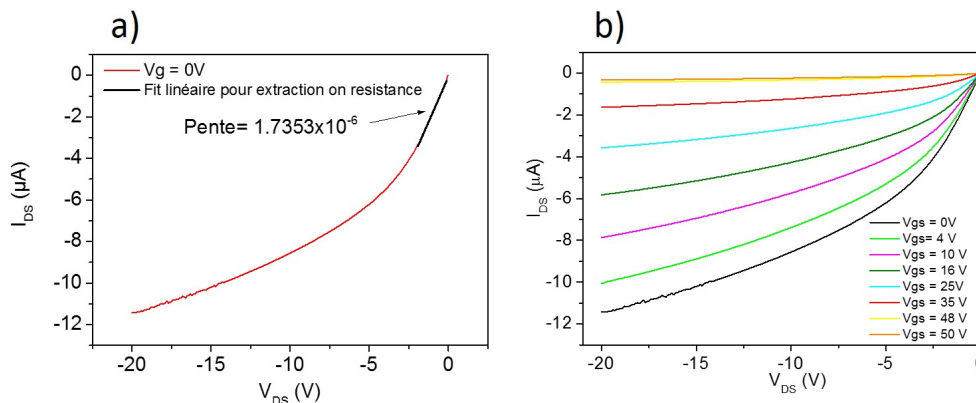


FIGURE 4.22 – Caractéristiques IDS(V_{DS}) du MESFET en diamant a) tension de grille à 0 V avec fit linéaire pour l'extraction de la résistance dans le sens passant (on resistance) b) avec une tension de grille évoluant de 0 à 50 V

Ensuite, la même mesure a été reproduite en appliquant une tension sur la grille (V_{GS}) de 0 à 50 V avec plusieurs pas différents (Figure 4.22b). Pour chaque valeur de V_{GS} , V_{DS} a été balayée de 0 à -20 V. Le composant est au départ normalement ouvert.

En augmentant progressivement la tension de la grille, on appauvrit le canal et on ferme progressivement ce dernier. Pour des valeurs de V_{GS} de 48 et 50 V, on n'observe plus de courant passant, le canal est alors complètement fermé et ne montre pas de courant de fuite.

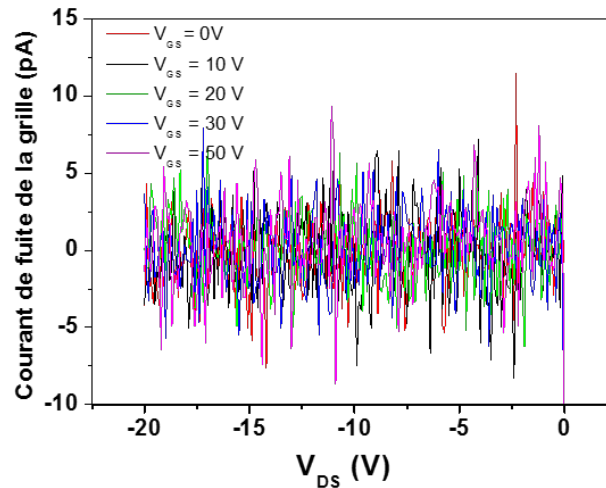


FIGURE 4.23 – Courant de fuite de la grille en fonction de la tension du drain suivant plusieurs valeurs de tension de grille (0 à 50 V) du MESFET en diamant

Pour s'en assurer, le courant de fuite de la grille en fonction de la tension du drain pour différentes valeurs de V_{GS} est représenté à la Figure 4.23. Il est en général suggéré que les courants de fuite proviennent de défauts présents au sein des couches actives [22] ou bien du claquage de la grille [23]. D'une part, on note des valeurs de l'ordre du pA jusqu'à $V_{GS} = 50$ V ce qui est négligeable. Dans notre cas, on n'observe pas de fluctuation des courants de fuite en fonction de V_{GS} . L'absence de courant de fuite démontre la faible densité de défauts dans la couche p^- et atteste de sa bonne qualité électronique.

La tension à laquelle le canal est totalement appauvri (et donc fermé) est appelée tension de seuil V_{TH} . Celle-ci peut être obtenue par cette équation :

$$I_{D,sat} = \mu_n \frac{\epsilon_S W}{\omega} \frac{(V_G - V_{TH})^2}{2} \quad (4.1)$$

Avec la μ_n la mobilité, ϵ_S la permittivité du diamant, ω l'épaisseur moyenne de la zone de déplétion dans le canal et W la largeur du canal.

Dans le but de déterminer sa valeur, la racine carrée de I_{DS} a été tracée en fonction de V_{GS} (Figure 4.24) avec une valeur constante V_{DS} de -20 V. En extrapolant la partie linéaire de la courbe, on peut retrouver V_{TH} [24] qui est égale à 45.5 V, cela reste cohérent avec la Figure 4.22b où le transistor n'est plus en régime de saturation pour des tension de grille égale à 48 et 50 V.

Enfin, la caractéristique $1/C_{GS}^2(V_{GS})$ du MESFET a été tracée (Figure 4.25). Le but de cette mesure est de déterminer l'épaisseur de la zone de déplétion ainsi que la concentration en accepteurs (N_A) dans la couche de type p^- en extrayant la pente de la courbe [25] et en l'injectant dans la formule suivante :

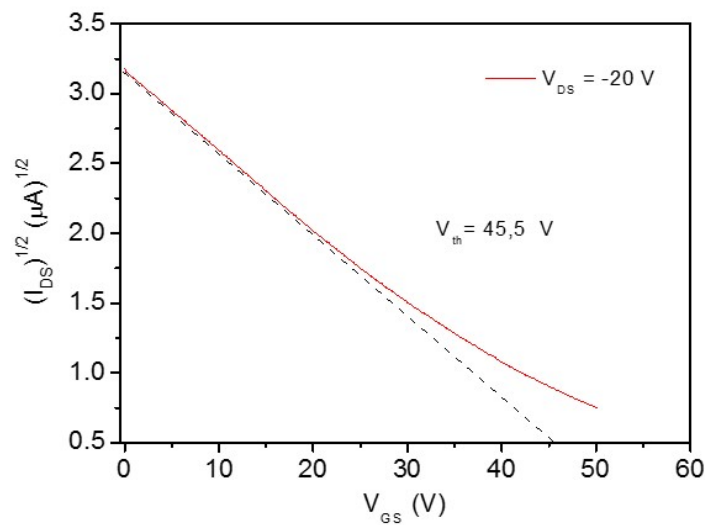


FIGURE 4.24 – Caractéristique $I_{DS}^{1/2}(V_{GS})$ du composant MESFET en diamant, l'extrapolation de la partie linéaire (en pointillés noirs) permet de retrouver la tension de seuil V_{TH}

$$N_A = \frac{2}{q\epsilon_s A^2 \left(\frac{\Delta \frac{1}{C^2}}{\Delta V} \right)} \quad (4.2)$$

Avec q la charge élémentaire (1.6×10^{-19} C), ϵ_s la permittivité du diamant, et A l'aire du canal ($L_g \times l_c = 150 \mu\text{m}^2$). Le dopage au bore est mesuré à $5.36 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. ce qui est dans l'ordre de grandeur attendu pour la densité d'accepteurs dans la couche p^- .

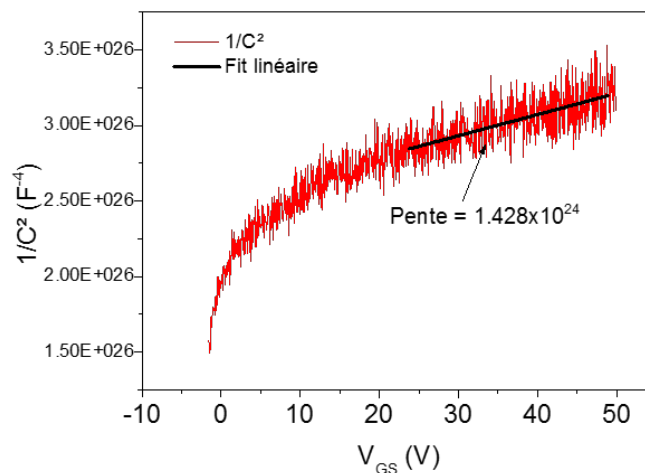


FIGURE 4.25 – Caractéristique $1/C^2(V_{GS})$ du composant MESFET en diamant

Pour conclure, ce MESFET fabriqué à partir des couches p^- d'épaisseur de $1.5 \mu\text{m}$ a démontré un comportement de transistor normalement ouvert avec une fermeture complète du canal sans courant de fuite. Les mesures C-V ont pu confirmer la densité d'accepteurs estimée de la couche p^- . Cela valide la possibilité d'utiliser ces couches dans d'autres composants comme par exemple des MOSFET.

4.4 Etude de l'influence des différents paramètres de croissance sur l'incorporation du bore pour atteindre la transition métallique du diamant

Dans cette sous-partie, l'étude des différents paramètres de croissance sur l'incorporation en bore a été déterminée. L'objectif est de mieux comprendre les mécanismes de croissance permettant d'obtenir des dopages très élevés ($>10^{20}$ at.cm⁻³). Ces couches de diamant fortement dopées sont utilisées dans les structures verticales des composants de puissance.

En effet, le contrôle des forts dopages au bore (p⁺) dans le diamant reste actuellement un enjeu. Jusqu'à récemment, un dopage de type p supérieur à la transition métallique a été obtenu seulement quand le gaz précurseur diborane était utilisé dans des réacteurs de type NIRIM [26-27]. En parallèle, plusieurs groupes ont montré une saturation de la concentration en bore en dessous de la transition métallique lorsque le diborane était utilisé dans un réacteur à parois métalliques [28-29]. Ces deux dernières études suggèrent une influence provenant du type de réacteur NIRIM/métallique sur l'incorporation en bore. Des études précédentes utilisant du TMB comme précurseur dans des réacteurs NIRIM [30] ou à parois métalliques [31] ont conclu à une saturation de l'incorporation en bore suggérant un rôle important de la nature du précurseur. Plus récemment, il a été démontré qu'il est possible de dépasser la transition métallique en utilisant le TMB comme précurseur dans un réacteur métallique [5]. Sachant que le diborane est plus toxique que le TMB et demande donc plus de mesures de sécurité, l'incorporation du bore a été étudiée en utilisant le TMB comme précurseur dans un réacteur à parois métalliques. L'influence des différents paramètres de croissance comme le rapport des gaz et le couple puissance MW/pression est étudiée dans la suite de ce chapitre.

4.4.1 Influence des rapports de gaz (B/C et CH₄/H₂) sur l'incorporation du bore

Ici, trois rapports CH₄/H₂ (0.2, 0.5 et 1.0%) et plusieurs rapports [B]/[C] (0, 10000, 20000, 30000 ppm) ont été utilisés dans le réacteur de croissance Baobab (cf Chapitre 2 sous partie 2.1.2) dédié aux forts dopages. Les couches p⁺ épitaxiées ont été synthétisées sur des substrats Sumitomo Ib (100). Les conditions de croissance de ces différentes couches sont détaillées dans la Table 4.4.

Les couches obtenues ont été par la suite analysées par SIMS dans le but d'obtenir la vitesse de croissance mais surtout la concentration totale de bore (Figure 4.26). On remarque que l'augmentation du rapport [B]/[C] dans la phase gazeuse donne une concentration en atomes de bore plus élevée, cela est cohérent avec le travail de plusieurs autres équipes [1, 32, 33, 34, 35].

Le pourcentage de méthane dans le dihydrogène influe également sur l'incorporation du bore. A 0.2 % de CH₄/H₂, la concentration de bore est bien plus faible ($<10^{19}$ at.cm⁻³) que celle obtenue avec de plus hauts pourcentages ($4 \times 10^{19} - 3 \times 10^{20}$ at.cm⁻³). Pourtant, on remarque qu'il n'y a pas de forte différence entre 0.5 % et 1.0 % de CH₄/H₂. La similitude entre les deux est la forte évolution de la concentration en bore en fonction de l'injection de TMB. On remarque pour les deux courbes un seuil limite situé à 3×10^{20} at.cm⁻³. A partir d'un certain rapport [B]/[C] dans

TABLE 4.4 – Conditions de croissance des couches de diamant fortement dopées au bore

Conditions	Puissance MW (W)	Pression (mbar)	CH ₄ /H ₂ (%)	[B]/[C] (ppm)	Durée (min)	Vitesse de croissance ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)
1	530	115	0.2	10000	160	0.11
2	530	115	0.2	20000	160	0.12
3	530	115	0.2	30000	160	0.12
4	530	115	0.5	0 (résiduel)	75	0.52
5	530	115	0.5	10000	75	0.47
6	530	115	0.5	20000	75	0.3
7	530	115	0.5	30000	75	0.14
8	530	115	1	10000	40	0.71
9	530	115	1	20000	40	0.48
10	530	115	1	30000	40	0.35

la phase gazeuse (30000 ppm), il semble que la saturation intervient dès 0.5 % de CH₄/H₂ et que l'augmentation de la concentration de méthane ne permet plus d'incorporer davantage d'atomes de bore. Cette saturation a déjà été observée plusieurs fois [10, 36]. A partir d'une certaine valeur de [B]/[C], il a été supposé qu'il peut y avoir la formation d'inclusions graphitiques ou de suie ne contenant généralement pas de bore [37].

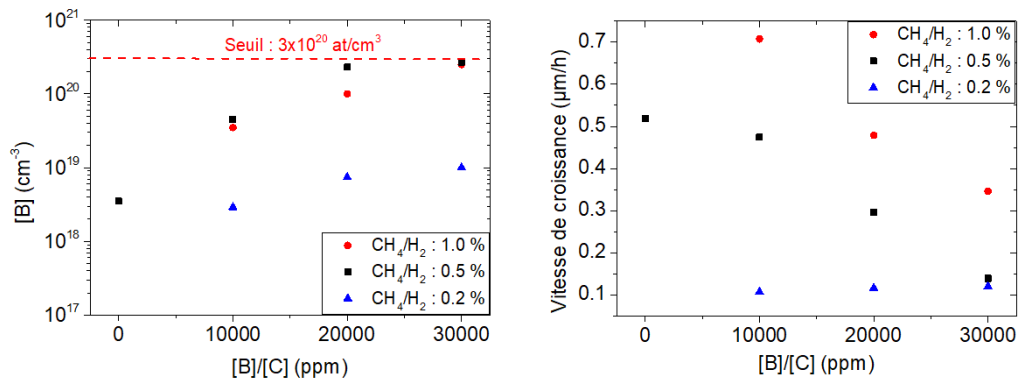


FIGURE 4.26 – Evolution de la concentration totale de bore (gauche) et de la vitesse de croissance mesurées par SIMS en fonction du rapport ([B]/[C]) dans la phase gazeuse

On observe aussi une diminution de la vitesse de croissance en fonction du rapport [B]/[C] pour une même valeur de CH₄/H₂. Cette tendance a été reportée précédemment [35,39].

Cette évolution est plus prononcée pour des pourcentages de méthane de 0.5 et 1.0 %, alors qu'à 0.2 %, le rapport B/C a peu d'influence sur la vitesse de croissance. La vitesse de croissance mais aussi le rapport CH₄/H₂ ont tous les deux une influence sur l'incorporation du bore dans la maille cristalline du diamant.

4.4.2 Influence de la densité de puissance sur l'incorporation du bore

Lors de son stage postdoctoral au laboratoire, P.N. Volpe a montré qu'en utilisant une densité de puissance plus élevée, il était possible d'accroître l'incorporation du bore dans le diamant [1]. D'autres études ont déterminé le contraire, c'est-à-dire qu'une densité de puissance élevée réduisait le rendement d'incorporation des atomes de bore dans le diamant [36; 37]. Cependant, l'ordre de grandeur des puissances micro-ondes et des pressions que ces dernières équipes ont utilisées (1.2-3.6 kW et 70-220 mbar) reste très élevé par rapport aux valeurs employées dans notre réacteur de croissance (<800 W et <115 mbar). Nos conditions se rapprochant plus de celles utilisées par P. N. Volpe, nous avons décidé d'augmenter la densité de puissance. L'utilisation d'une pression supérieure à 115 mbar dans notre réacteur entraîne un décrochement du plasma du porte-substrat. Il n'a donc pas été possible de choisir des pressions au-delà de cette limite. Afin d'augmenter la densité de puissance, nous avons décidé d'augmenter seulement la puissance micro-onde à 580, 600 et 650 W.

Les autres paramètres de la croissance CVD choisis pour favoriser l'incorporation de bore selon les derniers résultats (Figure 4.27) ont été maintenus constants (Table 4.5).

TABLE 4.5 – Conditions de croissance correspondant à des densités de puissance croissantes

Puissance MW (W)	Pression (mbar)	CH ₄ /H ₂ (%)	[B]/[C] (ppm)	Vitesse de croissance (µm.h ⁻¹)
530	115	1	30000	0.53
580	115	1	30000	0.62
600	115	1	30000	0.44
650	115	1	30000	0.5

Les résultats des mesures SIMS pour les couches effectuées à différentes densités de puissance sont rassemblés à la Figure 4.27. On remarque que les valeurs de concentration totale de bore se situent dans une gamme resserrée (1×10^{20} à 3×10^{20} at.cm⁻³). Aucune tendance notable de la concentration de bore et de la vitesse de croissance n'est observée lorsque l'on modifie la puissance micro-onde. Contrairement aux autres études dans lesquelles la densité de puissance a été modifiée en augmentant la pression et la puissance micro-ondes. Dans notre cas elle a été augmentée en faisant évoluer la puissance tandis que pression est restée inchangée. On peut considérer que ce n'est peut-être pas la densité de puissance qui influe sur l'incorporation de bore mais éventuellement le volume du plasma.

Ces résultats suggèrent que la vitesse de croissance et l'incorporation du bore pourraient être liées. Mais les faibles écarts observés, ne peuvent permettre de conclure sur cette hypothèse.

En résumé, plusieurs paramètres de croissance comme le rapport [B]/[C] ou la concentration de méthane CH₄/H₂ ont été étudiés pour tenter de dépasser la transition métallique du diamant (5×10^{20} at.cm⁻³) dans un réacteur à parois métalliques et avec le TMB comme précurseur. Cette étude a mis en avant une saturation en bore du réacteur située à 3×10^{20} at.cm⁻³, pour des valeurs de [B]/[C] jusqu'à 30000

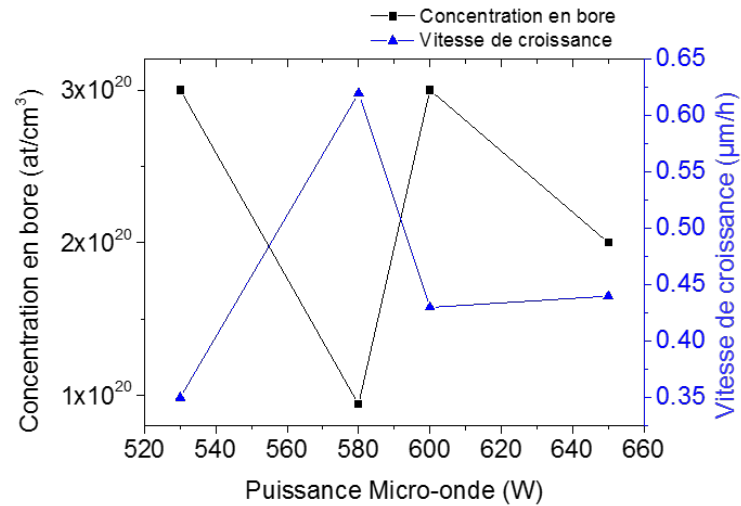


FIGURE 4.27 – Evolution de la concentration totale en bore et de la vitesse de croissances mesurées en SIMS en fonction de la puissance micro-onde

ppm. Contrairement aux attentes, l'augmentation de la concentration de méthane (0.2 à 1.0 %) ou/et de la densité de puissance n'a pas permis d'aller au-delà de cette valeur limite. Une autre étude intéressante pour atteindre de plus forts dopages, serait de tester dans la même cavité le diborane à la place du TMB. Ainsi il serait possible de déterminer si le précurseur joue un rôle dans la saturation du dopage.

4.5 Conclusion du chapitre

Au début de ma thèse, j'ai assemblé et calibré un réacteur MPCVD de croissance diamant dédié aux faibles dopages en bore ($<10^{16}$ at.cm⁻³). La qualité cristalline des premières couches de diamant d'épaisseur 1.5 μ m a pu être validée par différentes méthodes de caractérisation (SIMS, Cathodoluminescence, spectroscopie Raman). Après croissance, il n'y a pas de détérioration de la qualité cristalline du diamant par rapport à celle du substrat d'origine. D'après les mesures de CL, la majorité des atomes de bore incorporés sont actifs électriquement. En parallèle, l'incorporation du bore dans les couches a été étalonnée en ajoutant de petites quantités de TMB ([B]/[C] = 400 ppm) et d'oxygène (O/C = 2 %) dans le mélange gazeux. La gamme de dopage souhaitée, c'est-à-dire 10^{16} at.cm⁻³, a été atteinte de façon reproductible.

Afin de pouvoir être utilisées pour des composants de puissance de type MOS-FET, il a été nécessaire d'épaissir ces couches de type p⁻ jusqu'à une épaisseur de 5 μ m. L'augmentation de la densité de puissance de 130 à 220 W.cm⁻³ du plasma en gardant une teneur en méthane de 0.5 % a permis d'obtenir des couches p⁻ d'épaisseur 4-5 μ m sans défauts de surface sur les substrats de diamant IIa (100) de New Diamond Technology. Ces couches épitaxiées ont été par la suite caractérisées par Topographie X et TCT. D'après ces mesures, très peu de défauts cristallins sont présents lorsque le substrat a subi le prétraitement de surface mis au point au Chapitre 3. En effet, les mesures de topographie X démontrent que les défauts de polissage ont été efficacement supprimés par le prétraitement. Une amélioration de la qualité cristalline de la couche p⁻ est observée par rapport à celle déposée sur le substrat non prétraité. En TCT, les porteurs de charge sont relativement peu piégés.

Des couches plus fines (épaisseur 1.5 μ m) réalisées dans les mêmes conditions de croissance ont pu être intégrées dans des composants MESFET en diamant, des résultats prometteurs ont été obtenus. Par les mesures I(V), une fermeture complète du canal entre le drain et la source a pu être obtenue en modulant la tension de la grille, aucun courant de fuite n'a pu être détecté. Les mesures C(V) ont permis de déterminer la concentration d'accepteurs de la couche p⁻, qui reste dans les gammes attendues (5×10^{16} cm⁻³).

Le contrôle de la croissance cristalline de couches de diamant fortement dopées au bore (au-dessus de la transition métallique [B] $\sim 5 \times 10^{20}$ at.cm⁻³) est aussi un enjeu important pour réaliser des composants de puissance à structure verticale. Les fortes incorporations de bore ont été étudiées dans l'objectif d'atteindre la transition métallique avec le TMB comme précurseur de bore dans un réacteur à cavité métallique. L'effet de différents paramètres de croissance tels que les rapports [B]/[C], [C]/[H] et la puissance micro-onde sur l'incorporation de bore a été déterminée.

Une limite d'incorporation du bore située à 3×10^{20} at.cm⁻³ a été observée, légèrement inférieure à la transition métallique (5×10^{20} at.cm⁻³), ce qui laisse au diamant un comportement encore isolant puisque qu'il a été déterminé que le diamant change radicalement de 4 à 5^{20} at.cm⁻³ pour obtenir un comportement totalement conducteur [40]. Ces résultats semblent démontrer qu'il est essentiel de faire varier d'autres paramètres comme la pression par exemple ou la désorientation des substrats pour tenter d'atteindre des concentrations de bore plus élevées dans ce type de réacteur.

En résumé, ce chapitre a permis d'optimiser les conditions de croissance CVD de couches de diamant épitaxiées dopées au bore en maîtrisant différentes gammes de dopage :

- Des couches p^- faiblement dopées ($[B] < 10^{16}$ at.cm $^{-3}$) d'épaisseur comprise entre 1.5 et 5 μm
- Des couches p^+ fortement dopées ($[B] > 10^{20}$ at.cm $^{-3}$).

L'utilisation des couches p^- pour la fabrication de composants électroniques comme des diodes Schottky ou des MESFET a permis de valider leur qualité cristalline et leurs propriétés électroniques. Ces résultats sont prometteurs pour le développement des composants du type MOSFET dans le cadre du projet *Greendiamond*.

4.6 References

1. D. Takeuchi, H. Watanabe, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, Defects in Device Grade Homoepitaxial Diamond Thin Films Grown with Ultra-Low CH_4/H_2 Conditions by Microwave-Plasma Chemical Vapor Deposition 174, 101-115 (1999)
2. H. Okushi, High quality homoepitaxial CVD diamond for electronic devices, *Diamond and Related Materials* 10, 281-288 (2001)
3. E. Bustarret, P. Achatz, B. Sacépé, C. Chapelier, C. Marcenat, L. Ortéga, T. Klein, Metal-to-insulator transition and superconductivity in boron-doped diamond, *Philosophical Transaction Royal Society A* 366, 267-279 (2008)
4. K.-W. Lee, W. E. Pickett, Superconductivity in Boron-Doped Diamond, *Physics Review Letters* 93, 237003 (2004)
5. P.-N. Volpe, J.-C. Arnault, N. Tranchant, G. Chicot, J. Pernot, F. Jomard, P. Bergonzo, Boron incorporation issues in diamond when TMB is used as precursor : Toward extreme doping levels, *Diamond & Related Materials* 22, 136-141 (2012)
6. I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, K.P. Loh, K. Yamamoto, H. Haneda, T. Ando, Effect of oxygen addition on boron incorporation on semiconductive diamond CVD, *Diamond and Related Materials* 7, 1144-1147 (1998)
7. J. Ruan, K. Kobashi, W. J. Choyke, Effect of oxygen on boron doping in chemical vapor deposition of diamond as deduced from cathodoluminescence studies, *Applied Physics Letter* 60, 1884 (1992)
8. V. Popov, V. A. Antonov, L. Safronov ; L. Safronov, S. Rubanov, S. Rubanov, Fabrication of Ultra-Thin Diamond Films Using Hydrogen Implantation and Lift-off Technique, *AIP Conference Proceedings* 1496, 261 (2012)
9. S. Sonoda, J. H. Won, H. Yagi, A. Hatta, T. Ito, and A. Hiraki, Effect of nitrogen incorporation on electrical properties of boron-doped diamond films, *Applied Physics Letters* 70, 2574 (1997)
10. J. Achard, F. Silva, R. Issaoui, O. Brinza, A. Tallaire, H. Schneider, K. Isoird, H. Ding, S. Koné, M.A. Pinault, F. Jomard, A. Gicquel, Thick boron doped diamond single crystals for high power electronics, *Diamond & Related Materials* 20, 145-152 (2011)
11. A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, R.S. Sussmann, A. Gicquel, Homoepitaxial deposition of high-quality thick diamond films : effect of growth parameters, *Diamond & Related Materials* 14, 249-254 (2005)
12. T. Teraji, K. Arima, H. Wada, T. Ito, High-quality boron-doped homoepitaxial diamond grown by high-power microwave-plasma chemical-vapor deposition, *Journal of Applied Physics* 96, 5906 (2004)
13. T. Teraji, S. Mitani, T. Ito, High rate growth and luminescence properties of high-quality homoepitaxial diamond (100) films, *phys. stat. sol. (a)* 198, 395-406 (2003)
14. M. Hamada, T. Teraji, T. Ito, Hillock-Free Homoepitaxial Diamond (100) Films Grown at High Methane Concentrations, *Japanese Journal of Applied Physics* 44, pp. L 216-L 219 (2005)
15. T. Teraji, M. Hamada, H. Wada, M. Yamamoto, T. Ito, High-quality homoepitaxial diamond (100) films grown under high-rate growth condition, *Diamond and Related Materials* 14, 1747-1752 (2005)
16. F. Silva, K. Hassouni, X. Bonnin, A. Gicquel, Microwave engineering of plasma-assisted CVD reactors for diamond deposition, *Journal of Physics : Condensed Matter* 21, 364202 (2009)

17. T.-N. Tran Thi, J. Morse, D. Caliste, B. Fernandez, D. Eon, J. Hartwig, C. Barbay, C. Mer-Calfati, N. Tranchant, J. C. Arnault, T. A. Lafford, J. Baruchel, Synchrotron Bragg diffraction imaging characterization of synthetic diamond crystals for optical and electronic power device applications, *Journal of Applied Crystallography* 50, 561–569 (2017)
18. D. Eon, A. Traoré, J. Pernot, E. Gheeraert, Recent progress on diamond Schottky diode, *Proceedings of the 2016 28th International Symposium on Power Semiconductor Devices and ICs (ISPSD)* (2016)
19. M. Pomorski,, Electronic Properties of Single Crystal CVD Diamond and its Suitability for Particle Detection in Hadron Physics Experiments, *Manuscrit de these, Université de Frankfort* (2008)
20. O. S. Elsheri, K. D. Vernon-Parry, J. H. Evans-Freeman, P. W. May, Electrical characterisation of defects in polycrystalline B-doped diamond films, *Materials Science Forum* 717-720, 1315-1318 (2012)
21. H. Umezawa, T. Matsumoto, S.-I. Shikata, Diamond Metal–Semiconductor Field-Effect Transistor With Breakdown Voltage Over 1.5 kV, *IEEE Electron Device Letters* 35, 1112-1114 (2014)
22. H. Umezawa, Recent advances in diamond power semiconductor devices, *Materials Science in Semiconductor Processing* 78, 147-156 (2018)
23. L. Scheick, L. Edmonds, L. Selva, Y. Chen, Current Leakage Evolution in Partially Gate Ruptured Power MOSFETs, *IEEE Transactions on Nuclear Science* 55, 2366 - 2375 (2008)
24. A. Ortiz-Conde, F.J. Garcia-Sanchez, J.J. Liou, A. Cerdeira, M. Estrada, Y. Yue, A review of recent MOSFET threshold voltage extraction methods, *Microelectronics Reliability* 42, 583-596 (2002)
25. D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization* 3rd edition, Wiley-IEEE Press, 800 pages (2006)
26. E. Bustarret, Superconducting diamond : an introduction, *Physica Status Solidi (a)* 205, 997 (2008)
27. P.N. Volpe, J. Pernot, P. Muret, F. Omnes, High hole mobility in boron doped diamond for power device applications, *Applied Physics Letter* 94, 092102 (2009)
28. N. Tokuda, T. Saito, H. Umezawa, H. Okushi, S. Yamasaki, The role of boron atoms in heavily boron-doped semiconducting homoepitaxial diamond growth — Study of surface morphology, *Diamond Related Materials* 16, 767 (2007)
29. J. Achard, F. Silva, R. Issaoui, O. Brinza, A. Tallaire, H. Schneider, K. Isoird, H. Ding, S. Koné, M. A. Pinault, F. Jomard, A. Gicquel, Thick boron doped diamond single crystals for high power electronics *Diamond Related Materials* 20, 145 (2011)
30. V. Mortet, M. Daenen, T. Teraji, A. Lazea, V. Vorlicek, J. D’Haen, K. Haenen, M. D’Olieslaeger, Characterization of boron doped diamond epilayers grown in a NIRIM type reactor *Diamond and Related Materials* 17, 1330 (2008)
31. T. Teraji, H. Wada, M. Yamamoto, K. Arima, T. Ito, Highly efficient doping of boron into high-quality homoepitaxial diamond films *Diamond Related Materials* 15, 602 (2006)
32. K. Ushizawa, K. Watanabe, T. Ando, I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, Y. Sato, H. Kanda, Boron concentration dependence of Raman spectra on 100 and 111 facets of B-doped CVD diamond, *Diamond and Related Materials* 7, 1719–1722 (1998)

33. R. Issaoui, J. Achard, F. Silva, A. Tallaire, A. Tardieu, A. Gicquel, M. A. Pinault, and F. Jomard, Growth of thick heavily boron-doped diamond single crystals : Effect of microwave power density *Applied Physics Letters* 97, 182101 (2010)
34. S. Nicley Demlow, R. Rechenberg, T. Grotjohn, The effect of substrate temperature and growth rate on the doping efficiency of single crystal boron doped diamond, *Diamond & Related Materials* 49, 19–24 (2014)
35. J. Achard, R. Issaoui, A. Tallaire, F. Silva, J. Barjon, F. Jomard, A. Gicquel, Freestanding CVD boron doped diamond single crystals : A substrate for vertical power electronic devices?, *Physica Status Solidi A* 209, 1651–1658 (2012)
36. N. Tokuda, T. Saito, H. Umezawa, H. Okushi, S. Yamasaki, The role of boron atoms in heavily boron-doped semiconducting homoepitaxial diamond growth — Study of surface morphology, *Diamond & Related Materials* 16, 409–411 (2007)
37. P. Hartmann, S. Bohr, R. Haubner, B. Lux, P. Wurzing, M. Griesser, A. Bergmaier, G. Dollinger, H. Sternschult, R. Sauer, Diamond growth with boron addition, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 16, 223-232 (1998)
38. E. Gheeraert, P. Gonon, A. Deneuville, L. Abello, G. Lucazeau, Effect of boron incorporation on the "quality" of MPCVD diamond films, *Diamond and Related Materials* 2, 742-745 (1993)
39. Y. Zou, K. Larsson, Effect of Boron Doping on the CVD Growth Rate of Diamond, *Journal of Physic Chemistry* 120, 10658-10666 (2016)
40. E. Bustarret ,P. Achatz ,B. Sacépé ,C. Chapelier ,C. Marcenat ,L. Ortéga ,T. Klein , Metal-to-insulator transition and superconductivity in boron-doped diamond, *Philos Trans A Math Phys Eng Sci.* 366 267-79 (2008)

Conclusion générale

Les travaux de thèse ont permis de démontrer la pertinence d'utiliser le diamant comme matériau semi-conducteur pour le développement de composants électroniques.

De nombreux efforts sont encore nécessaires afin d'améliorer les procédés de synthèse de diamant monocristallin par CVD. En effet le contrôle de la qualité cristalline des substrats HPHT(100) pour les besoins de l'électronique de puissance est primordial pour accroître les performances des composants en diamant. L'un des enjeux, est de pouvoir obtenir initialement des substrats possédant le moins de défauts cristallins afin d'éviter leur propagation dans les couches actives durant l'homoépitaxie du diamant.

Ces travaux se sont focalisés dans un premier temps, sur ce point clé de la fabrication de composants de puissance. J'ai développé et mis au point un moyen de graver la surface des substrats de diamant HPHT endommagée par le polissage mécanique. La méthode PVD, en configuration RIE, associée avec un mélange gazeux Ar/O₂ a démontré de très bonnes caractéristiques en terme de vitesse de gravure ($>8 \mu\text{m.h}^{-1}$) et de lissage des surfaces des substrats (rugosité RMS $<2 \text{ nm}$ sur $40 \times 40 \mu\text{m}^2$). **Les conditions de gravure optimisées sur deux substrats de qualités Ib et IIa se sont révélées très efficaces pour améliorer la qualité cristalline des substrats, en éliminant une grande majorité des dislocations**, limitant ainsi leur propagation dans les couches épitaxiées. Une nouvelle méthode d'imagerie MEB à haute tension mise au point au cours de cette thèse m'a permis de caractériser les dislocations issues du polissage pouvant se propager lors de l'épitaxie.

L'impact de ces défauts cristallins sur la mobilité des porteurs dans les couches faiblement dopées au bore a pu être caractérisé par mesure de Hall (configuration Van der Pauw). **Les différences de propriétés électriques, entre les couches épitaxiées sur les zones prétraitées et non prétraitées des substrats ont été quantifiées.** Pour les substrats Ib, l'élimination de la zone écrouie a permis d'améliorer de près de 2.5 fois la mobilité des trous dans les couches faiblement dopées et d'augmenter leur conductivité électrique. Pour les substrats IIa, les mesures électriques n'ont pu aboutir à cause du bore initial que contenait le substrat. Cependant, les mesures de Topographie X en tranche ont permis de montrer que la gravure améliorerait significativement la qualité de l'interface entre le substrat et la couche. **J'ai pu démontrer que cette étape de gravure était cruciale dans l'élaboration de couches de diamant de qualité électronique.** Ce prétraitement a été adopté comme préparation des substrats HPHT du projet Européen *Greendiamond*.

La deuxième grande partie de la thèse s'est focalisée sur l'optimisation de couches faiblement dopées pour leur intégration dans des composants de puissance. L'ajout de petites quantités d'oxygène (2 % O/C) et de TMB (800 ppm [B]/[C]) dans un réacteur de croissance MPCVD que j'ai monté pour ce projet, a permis d'atteindre

de façon répétable des couches de 1.5 μm d'épaisseur, homogènes en bore avec des concentrations proches de 10^{16} at.cm^{-3} . Des couches plus épaisses ($> 5 \mu\text{m}$) nécessaires à la tenue en tension des MOSFET conçus par les partenaires de *Greendiamond* ont été réalisées et caractérisées. La synthèse de ces couches épaisses a été possible en **augmentant la densité de puissance du plasma de croissance**. Ainsi en passant d'une valeur initiale de 130 à 220 W.cm^{-3} , tout en conservant une faible concentration de méthane (0.5 % CH_4/H_2), des couches de 5 μm ont été obtenues. Leur qualité structurale et leurs propriétés de transport ont été caractérisées par spectroscopie Raman, imagerie des défauts en MEB et dans des structures de type Schottky où la collection des charges était proche de 100 %.

Ces couches de diamant plus épaisses ont déjà été intégrées dans des architectures pour la réalisation de MOSFET, dans le cadre du projet *Greendiamond* qui sont au moment de l'écriture de cette thèse, en train d'être élaborés et mesurés.

A partir de ces conditions optimisées, un MESFET en diamant a pu être réalisé en collaboration avec les partenaires du projet *Greendiamond*. **Les caractérisations électriques ont montré qu'il était possible d'obtenir un composant normalement ouvert, avec un contrôle total du courant passant par la tension de grille jusqu'à la déplétion complète du canal sans courant de fuite mesuré ($< \text{pA}$).**

Une étude complémentaire sur l'influence des paramètres de croissance sur l'incorporation de forte concentration de bore ($> 10^{20}$ at.cm^{-3}) a été menée. **Il a pu être mis en avant la difficulté d'atteindre de forts dopages au bore dans un réacteur de croissance à parois métalliques lorsque le TMB est utilisé comme précurseur.** Une saturation de l'incorporation en bore a été observée à 3×10^{20} at.cm^{-3} . Les différents paramètres pouvant agir comme levier, particulièrement les rapports B/C et CH_4/H_2 , n'ont pas permis de dépasser cette limite. La modification de la densité de puissance du plasma n'a pas eu d'effet sur les mécanismes d'incorporation. Ceci est contraire à d'autres études de la littérature. Cependant, la puissance micro-ondes seule a été modifiée pour augmenter la densité de puissance. Ce résultat suggère que la pression, donc le volume du plasma a un effet majoritaire sur l'incorporation du bore.

Ces différentes études montrent clairement que l'augmentation des performances des composants électroniques passe par l'amélioration des architectures des composants mais aussi par une meilleure compréhension et un bon contrôle des mécanismes de croissance du diamant synthétique. Quelques points peuvent être étudiés pour de futurs travaux :

— Epaisseur des couches p^-

La tenue en tension des composants de puissance peut être améliorée par l'épaississement des couches faiblement dopées. Pour aller au-delà des 5 μm d'épaisseur sans allonger les temps de croissance, il serait nécessaire d'augmenter la concentration en méthane à des valeurs supérieures à 4 %, tout en augmentant la densité de puissance pour préserver la qualité cristalline et l'apparition de défauts de croissance surfacique. L'utilisation de couches faiblement dopées au bore d'épaisseur supérieure à 10 μm dans des composants pourrait permettre l'utilisation de transistors ou de diodes à haute tension et

haute température.

— **Effet mémoire de l'oxygène sur l'enceinte de croissance**

L'effet de l'oxygène lors de l'épitaxie du diamant dopé au bore est connu pour réduire l'incorporation du bore dans la maille cristalline du diamant. Ceci a été encore démontré dans cette thèse. Au cours des expérimentations menées, des croissances avec injection d'oxygène ont été effectuées dans le bâti de croissance dédié aux forts dopages en bore. Il a été observé et mesuré par SIMS une diminution de l'incorporation maximale en bore réalisable dans le bâti de croissance. Il est possible que la cavité de croissance garde un effet mémoire de l'oxygène diminuant temporairement le niveau de bore résiduel de la cavité. Une étude permettrait de le déterminer et de confirmer le besoin d'utiliser deux réacteurs de croissance pour réaliser des structures de type p^+/p^- .

— **Effet du précurseur sur l'incorporation du bore**

La saturation d'incorporation de bore observée dans le réacteur métallique avec l'utilisation du TMB n'est pas encore bien comprise. Ce réacteur de croissance dédié aux forts dopages est également relié à une bouteille de diborane. La comparaison de l'efficacité de dopage entre le TMB et le diborane avec des rapports $[B]/[C]$ similaires, permettrait de déterminer si cette saturation est due à des mécanismes de croissance en relation avec le précurseur. Cette étude couplée à la spectroscopie d'émission optique à haute résolution (OES), conduirait à identifier plus finement les espèces présentes dans le plasma susceptibles d'améliorer l'incorporation en bore dans le diamant. Ainsi, des dopages au-delà de la transition métallique du diamant seraient obtenus avec une meilleure reproductibilité.

Communication Scientifique

Publications

- T. N. Tran Thi et al., Synchrotron Bragg diffraction imaging characterization of synthetic diamond crystals for optical and electronic power device applications, *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography 50, 561-569 (2017) (co-auteur)
- C. Barbay et al., Influence of substrate pretreatment on crystalline and electronic properties of p-type epitaxial diamond layers grown on two different HPHT (100) substrates, *Diamond and Related Materials* (en révision)
- C. Barbay et al., Dislocations imaging in boron doped diamond layers using Field emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) at high voltages (en préparation)

Présentation orale

- C. Barbay et al., Enhancement of electronic properties of low-boron diamond epilayers after Ar/O₂ etching on HPHT (100) substrates, 12th International New Diamond and Nano Carbons Conference, 20-24 mai 2018, Flagstaff, Etats-Unis

Posters

- C. Barbay et al., Combination of surface pre-treatments of HPHT diamond (100) substrates for p⁻ epitaxial layer growth, 27th International Conference on Diamond and Carbon Materials, 04-08 septembre 2016, Montpellier, France
- C. Barbay et al., Surface pre-treatments of diamond HPHT (100) substrates for p- epitaxial layer growth, 28th International Conference on Diamond and Carbon Materials, 03-07 septembre 2017, Göteborg, Suède
- C. Barbay et al. Improved electronic properties of p⁻ epitaxial layers grown on HPHT (100) substrates after a surface pretreatment, 23rd Hasselt Diamond Workshop, 07-09 mars 2018, Hasselt, Belgique

Annexe A

Images de cartographie CL complémentaires (cf sous partie 2.2.4, Chapitre 2)

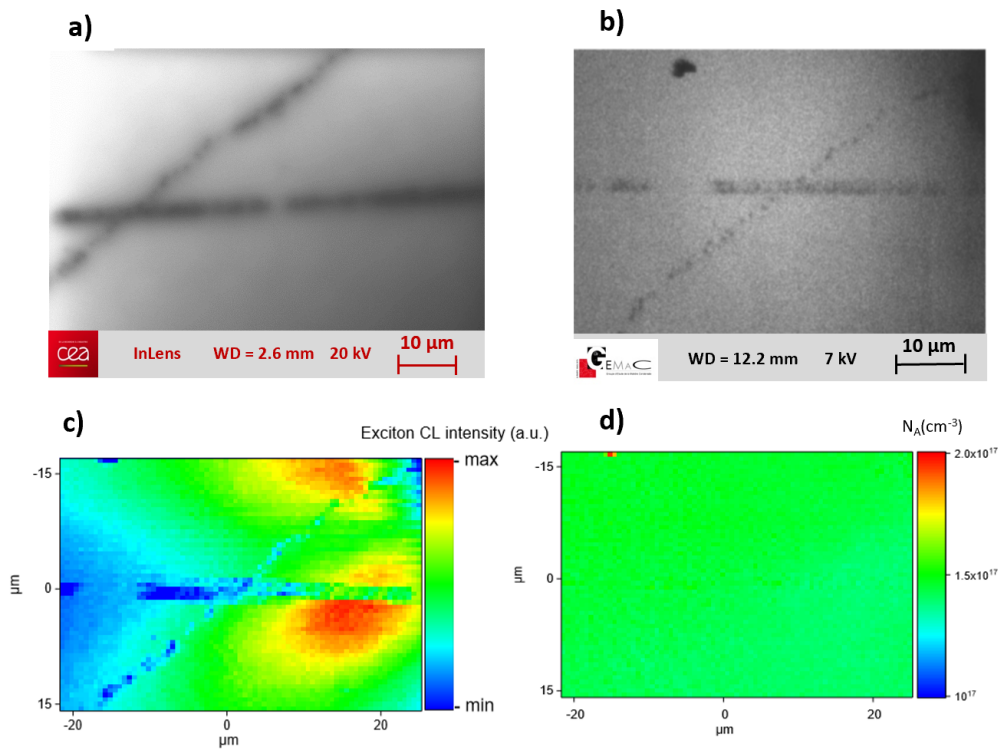


FIGURE A.1 – Zone 2 a) Image MEB à 20 kV b) Image CL à 235 nm
c) cartographie CL de l'intensité des excitons d) cartographie CL de
la densité d'accepteurs N_A , prises sur une zone d'une couche de dia-
mant de $2.7 \mu\text{m}$ dopée au bore ($4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)

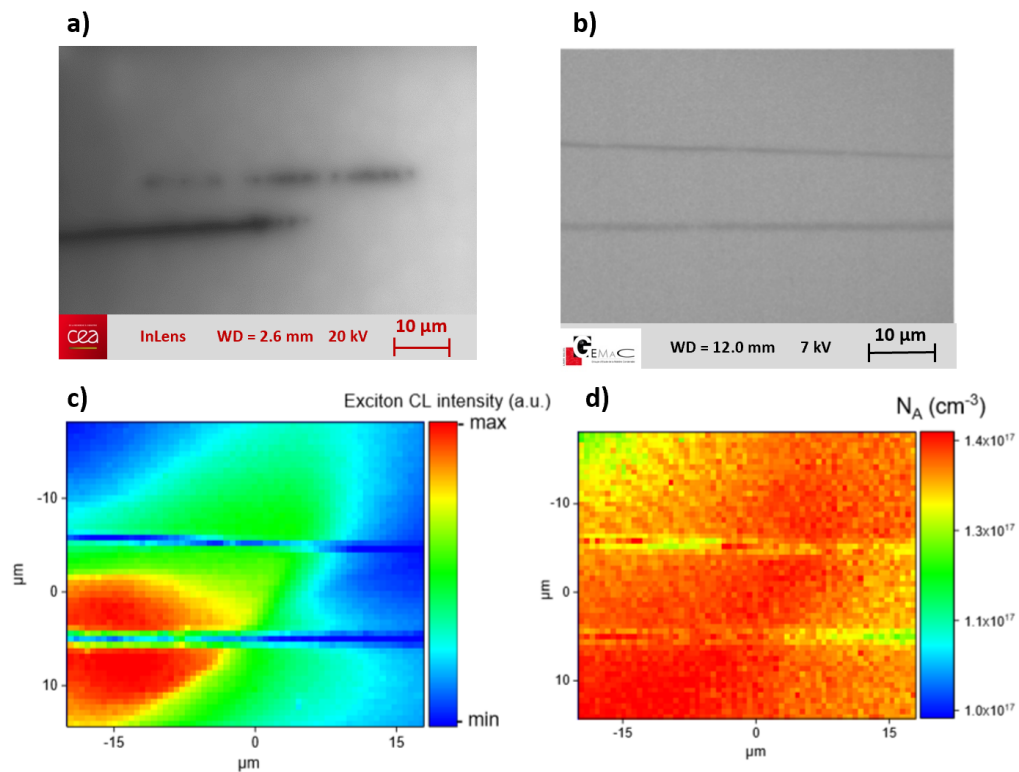


FIGURE A.2 – Zone 3 a) Image MEB à 20 kV b) Image CL à 235 nm c) cartographie CL de l'intensité des excitons d) cartographie CL de la densité d'accepteurs N_A , prises sur une zone d'une couche de diamant de $2.7 \mu\text{m}$ dopée au bore ($4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)

Titre : Films de diamant monocristallin dopés au bore pour application en électronique de puissance

Mots clés : croissance CVD, diamant monocristallin, défauts cristallins, dopage au bore

Résumé : L'objectif de cette thèse porte sur la synthèse du diamant monocristallin dopé au bore par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (MPCVD). Ces couches épitaxiées jouent le rôle de couches actives dans des composants pour l'électronique de puissance. Ces travaux s'inscrivent dans le cadre du projet Européen H2020 *Greendiamond*. Durant cette thèse, un traitement de gravure des défauts surfaciques des substrats de diamant HPHT par plasma Ar/O₂ a été mis au point. L'efficacité de ce traitement a été validée par diffraction des rayons X à haute résolution, spectroscopie Raman et cathodoluminescence. Cette étape s'est révélée essentielle pour l'amélioration des propriétés de transport de couches de diamant dopées au bore pour les applications en électronique. L'optimisation des conditions de croissance de couches de diamant faiblement dopées au bore (<10¹⁶ at.cm⁻¹) a permis la synthèse de films homoépitaxiés allant jusqu'à 5 µm d'épaisseur présentant une haute qualité cristalline. Les propriétés structurales et de transport de ces couches ont été corrélés en combinant différentes méthodes comme la spectroscopie Raman, la cathodoluminescence, la topographie X, l'imagerie MEB des défauts, les mesures par temps de vol et des mesures de Hall. Ces films de diamant dopés au bore ont été intégrés avec succès dans des composants électroniques comme des MESFET ou des diodes Schottky.

Title : Boron doped monocrystalline diamond films for application in power electronics

Keywords : CVD growth, single-crystal diamond, crystal defects, boron doping

Abstract : This PhD aims to synthesize boron doped single-crystal diamond epilayers by Micro-Wave Plasma Chemical Vapor Deposition (MPCVD) as active layers for power electronic devices. This work was performed in relation with the European H2020 *Greendiamond* project. A powerful Ar/O₂ plasma etching was optimized which allows the efficient elimination of defects in the subsurface of HPHT diamond substrates as confirmed by High Resolution X-ray Diffraction, Raman spectroscopy and Cathodoluminescence. This step proved to be crucial for the improvement of low boron doped-diamond layers carrier properties for electronic purposes. The optimization of growth conditions performed on low boron-doped diamond layers (<10¹⁶ at.cm⁻³) enabled the synthesis of high quality doped layers, 5 µm thick. The structural and transport properties of these layers were correlated by different techniques: Raman spectroscopy, Cathodoluminescence, X-Ray Topography, SEM imaging of defects, Transient Current Technique, Hall measurements. Finally, low boron doped epilayers were integrated with success in electronic devices such as MESFET or Schottky diodes.

