

CHAPITRE II :

Techniques expérimentales : Principe et performances

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

1. Les réacteurs de croissance utilisés

a- Au LEPES : réacteurs à tubes verticaux en silice

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

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

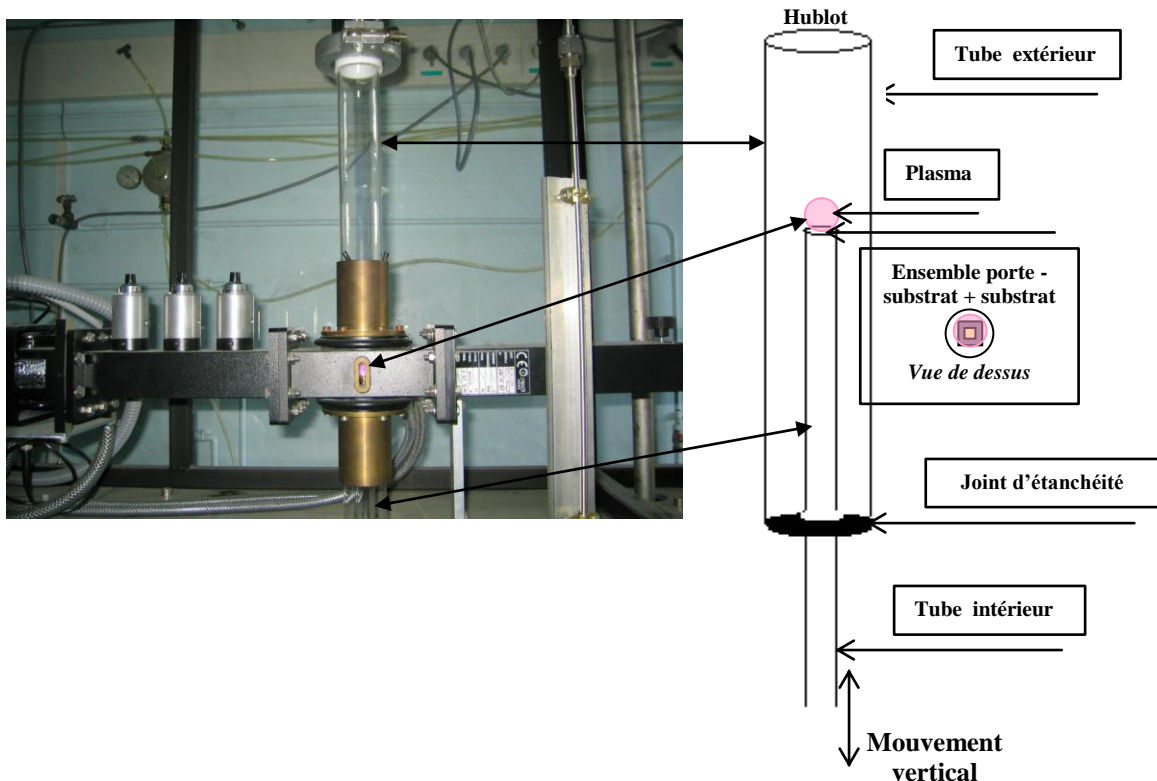


Figure II- 1 Photo d'un réacteur de croissance du LEPES à parois verticales en silice.

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

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

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

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

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

a-1 Réacteur de croissance pour le dopage au bore

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

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

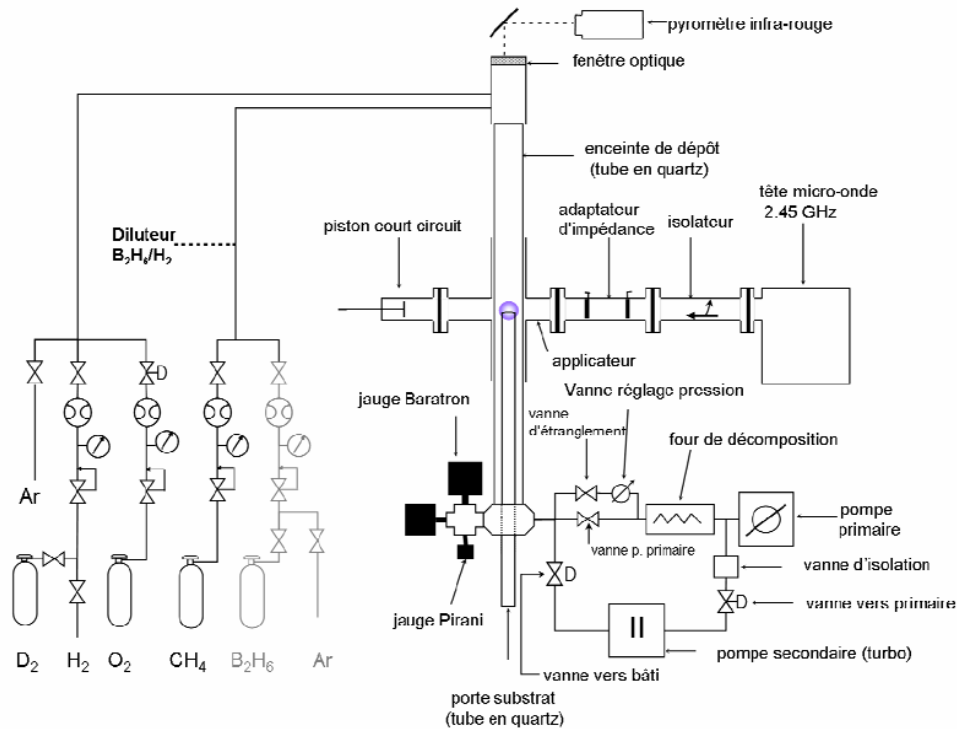


Figure II- 2 Synoptique du réacteur de croissance du LEPES consacré au dopage de type p au bore constitué de tubes verticaux en silice

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

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

a-2 Réacteur de croissance pour le dopage au phosphore

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

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

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

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

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

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

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

b- Au NIMS : réacteurs à parois métalliques

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

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

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

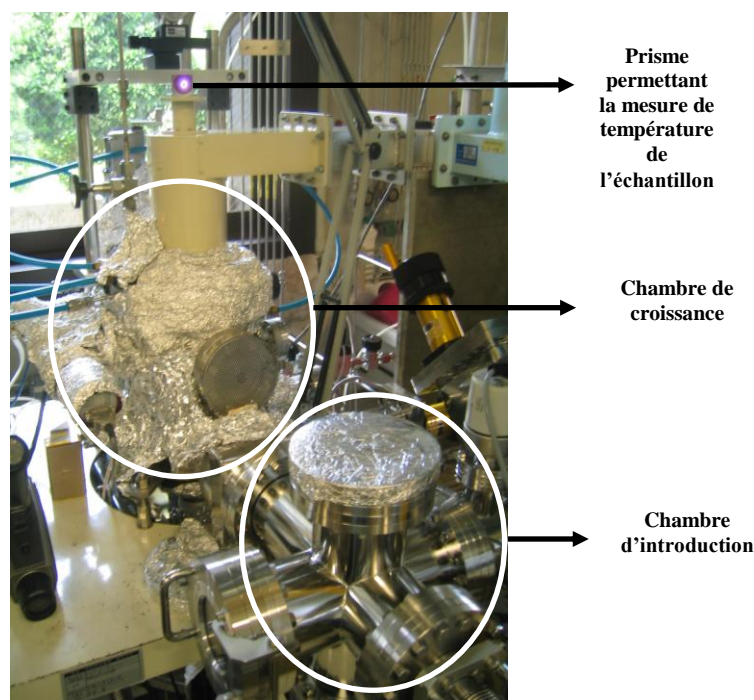


Figure II- 3 Photo du réacteur de croissance à parois métalliques du NIMS de type Ulvac consacré au dopage au phosphore

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

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

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

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

T en Kelvin et λ en μm

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

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

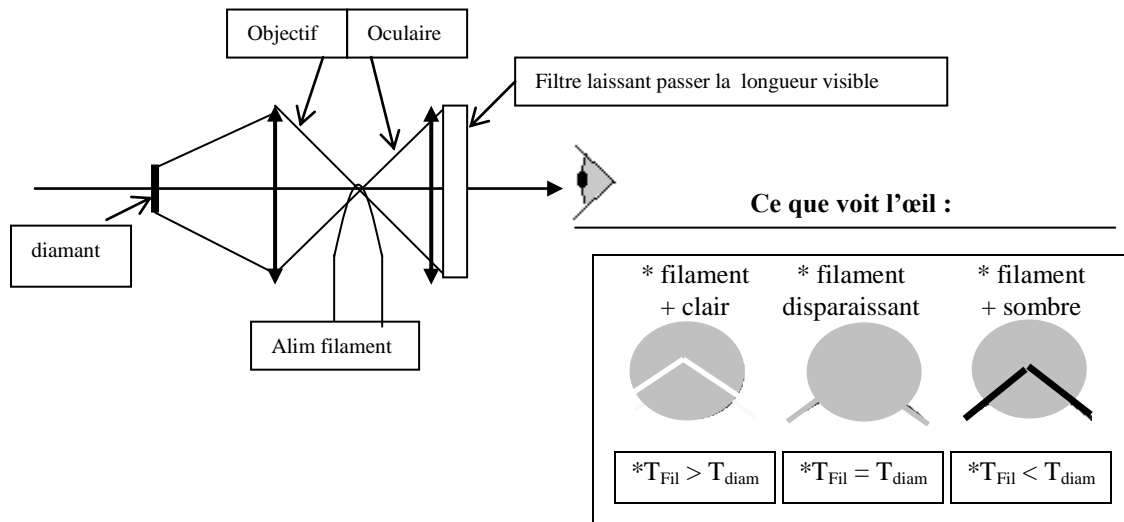


Figure II- 4 Schéma d'un pyromètre à disparition de filament

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

Dans tous les cas, afin d'obtenir la meilleure qualité des couches de diamant avec le moins d'impuretés non intentionnellement incorporées, comme l'azote ou le silicium, il est impératif d'obtenir le meilleur vide résiduel possible avant la croissance. La composition du vide résiduel dans l'enceinte est connue par l'intermédiaire d'une jauge de pression partielle qui donne par exemple pour une pression totale de 3.3x10⁻⁸ Torr des valeurs de l'ordre de :

- ~ 1.6x10⁻⁸ Torr pour l'H₂ (~50%),
- ~ 1.3x10⁻⁸ Torr pour H₂O (~40%),
- ~ 1.2x10⁻⁹ Torr pour N₂ (~4%),
- ~ 1x10⁻⁹ Torr pour CO (~3%)
- ~ 4.9x10⁻¹⁰ Torr pour les hydrures de carbone (~1.5%),
- ~ 3.7x10⁻¹⁰ Torr pour l'O₂ (~1.1%)
- ~ 1.3x10⁻¹⁰ Torr pour CH₄ (~1%)
- ~ 9x10⁻¹¹ Torr pour le CO₂

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

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

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

2. Le spectromètre de masse

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

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

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

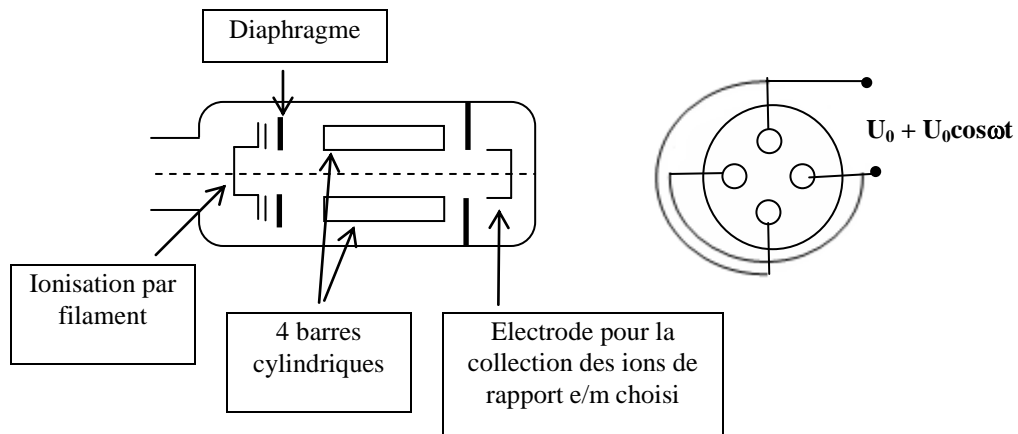


Figure II- 5 Synoptique du spectromètre de masse quadripolaire QMS

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

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

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

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

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

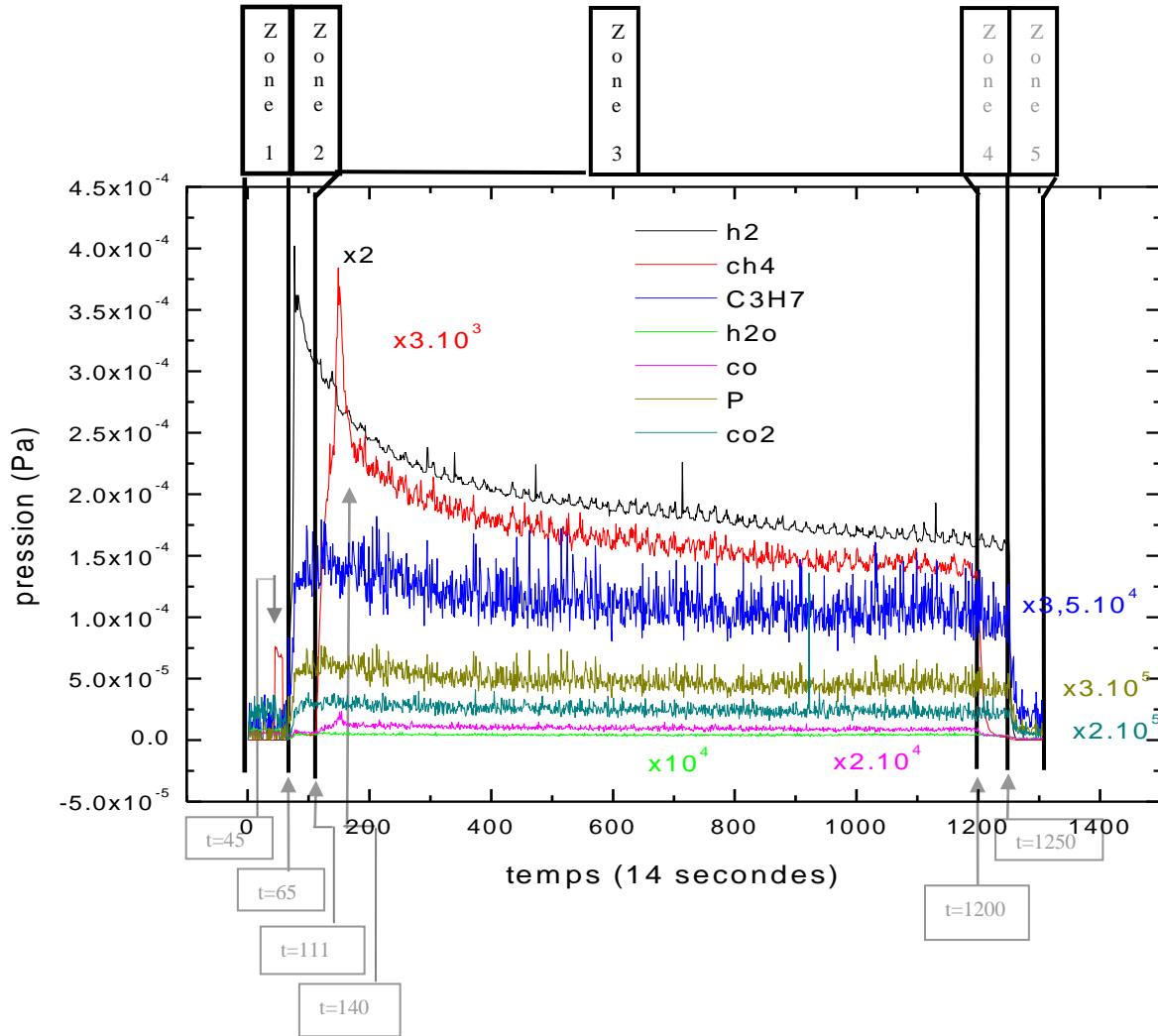


Figure II- 6 Résultats de mesures par spectromètre de masse quadripolaire avant (zone 1), pendant (zones 2, 3 et 4) et après croissance (zones 4 et 5) de diamant dopé phosphore par MPCVD (plasma $H_2+CH_4+PH_3$). Un point toutes les 14 secondes.

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

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

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

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

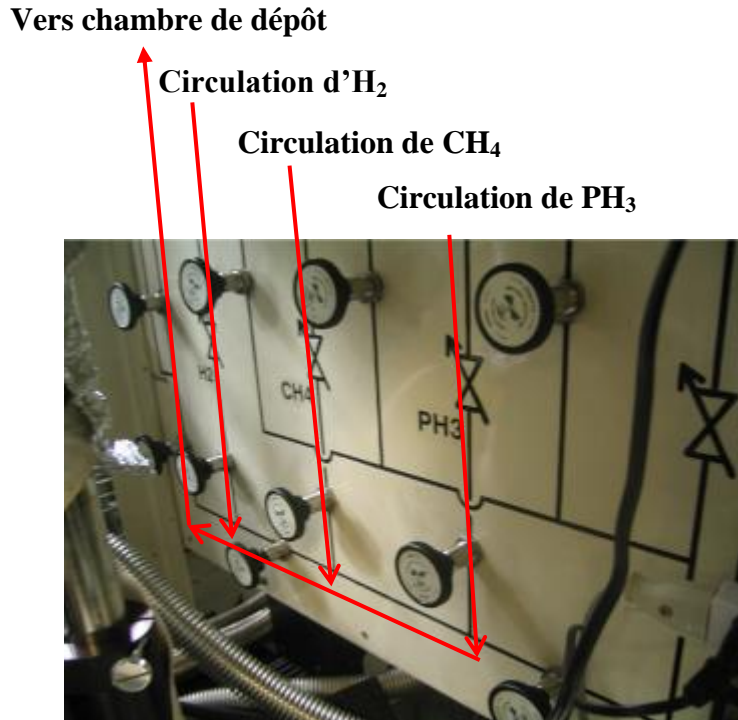


Figure II- 7 Arrangement des lignes d'introduction des gaz dans le réacteur de type Ulvac du NIMS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

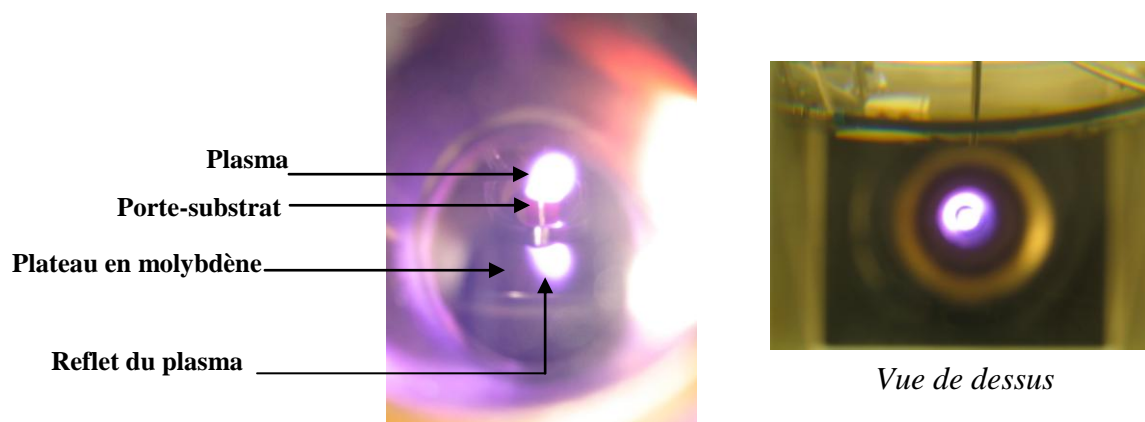


Figure II- 9 Photos du plasma non uniforme sur le porte-substrat du nouveau réacteur de croissance de type Seki du NIMS consacré au dopage bore

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

3. La cathodoluminescence (CL)

a- Principe

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

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

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

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

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

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

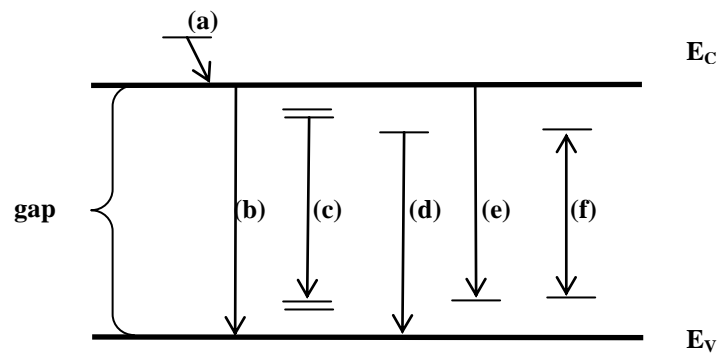


Figure II- 10 Principaux processus de recombinaisons étudiées en cathodoluminescence dans le diamant

a-1 L'émission intrinsèque

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

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

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

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

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

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

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

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

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

L'énergie de la transition est alors donnée par :

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

$\hbar\omega_{ph}$: énergie de phonon

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

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

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

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

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

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

a-2 L'émission extrinsèque

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

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

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

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

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

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

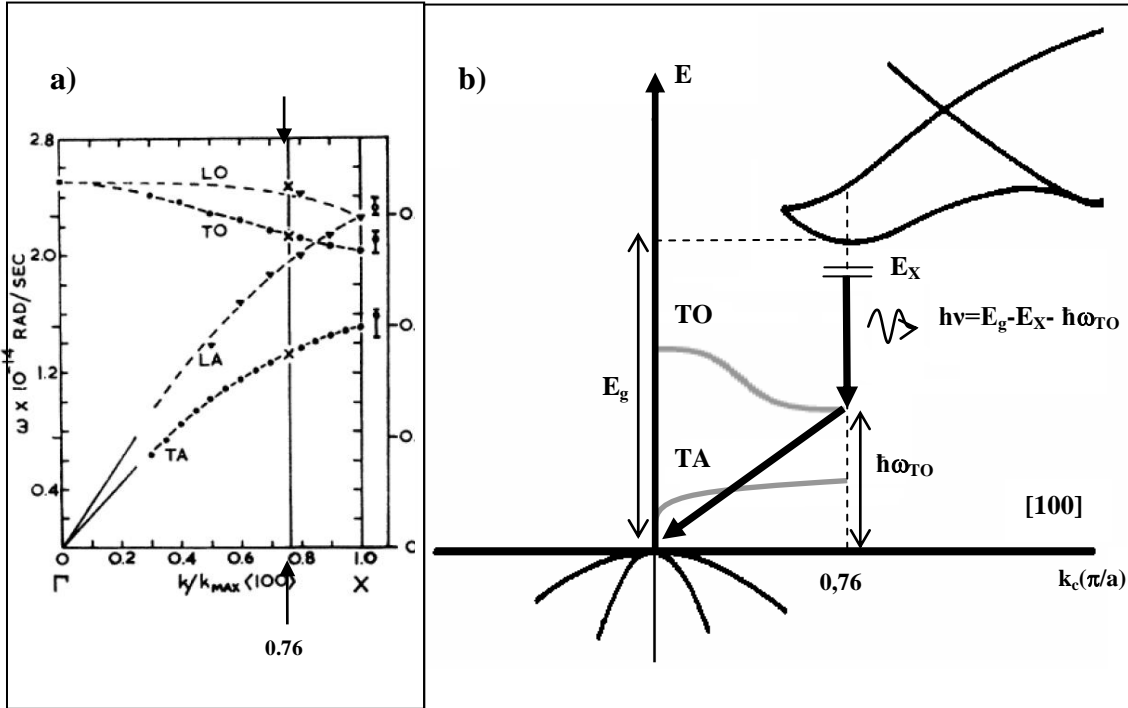


Figure II- 11 a) Courbes de dispersion de phonons dans le diamant pour la direction [100]
 b) Exemple d'une transition radiative d'un exciton au minimum de la BC assisté d'un phonon optique TO

a-3 Profondeur de pénétration des électrons

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

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

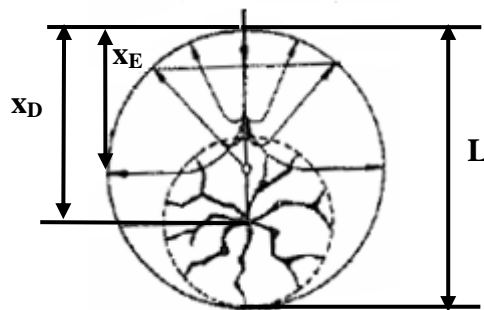


Figure II- 12 Représentation du modèle de diffusion des électrons incidents pénétrant dans le carbone

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

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

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

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

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

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

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

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

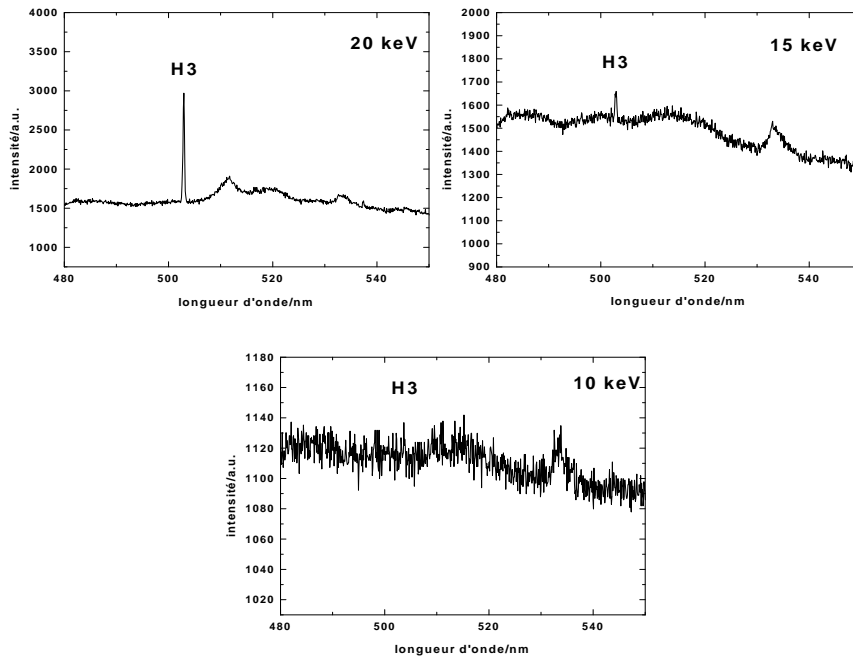


Figure II- 13 Spectres de cathodoluminescence d'un échantillon constitué d'une couche de diamant CVD sur substrat de diamant Ib {111} pour les énergies d'accélération des électrons incidents de a) 20 keV b) 15 keV c) 10 keV

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

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

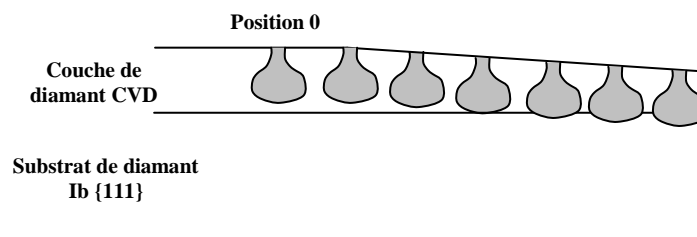


Figure II- 14 Schéma de la mesure de cathodoluminescence effectuée sur le biseau

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

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

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

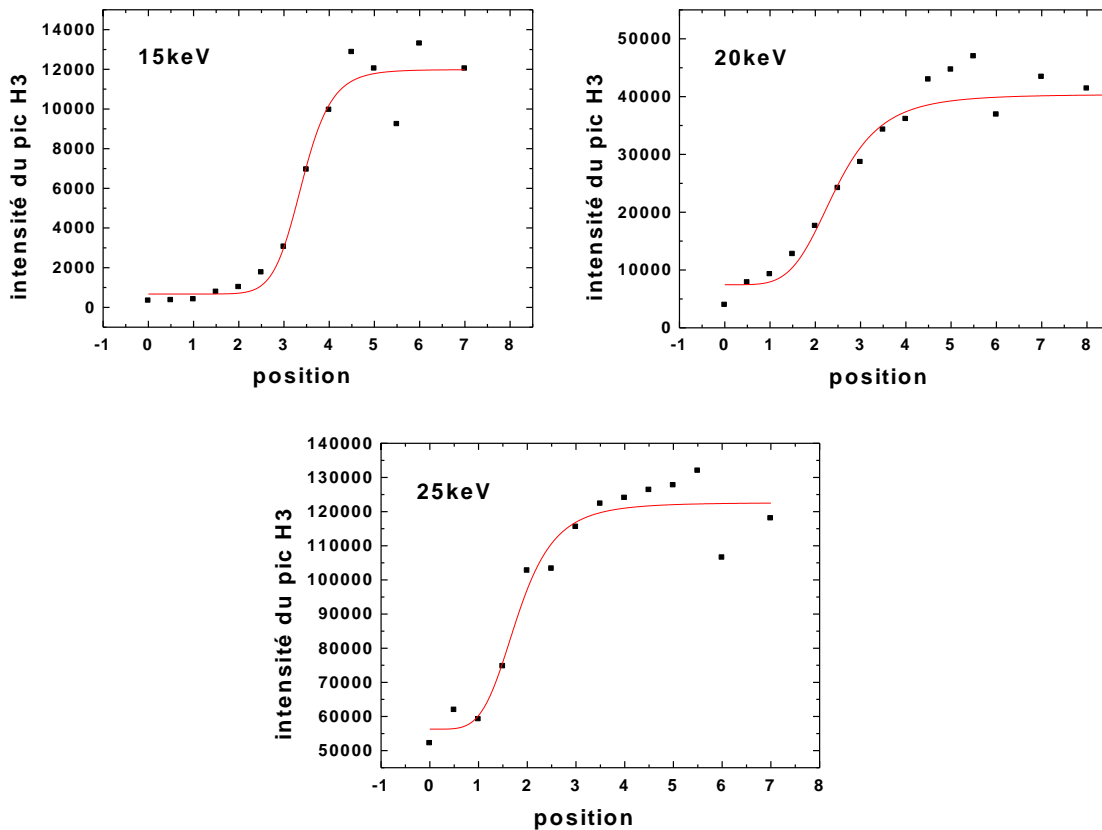


Figure II- 15 Variation d'intensité du pic H3 pour trois énergies d'accélération en fonction de la position sur le biseau

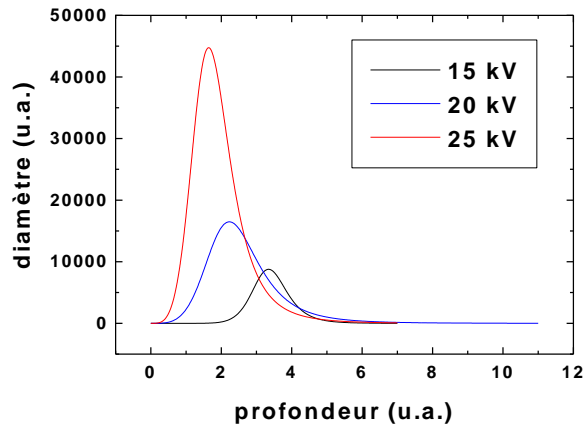


Figure II- 16 Allure du volume de génération pour trois énergies d'accélération des électrons incidents

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

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

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

b- Spécificités du système expérimental

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

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

4. L'effet Hall

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

a- Principe

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

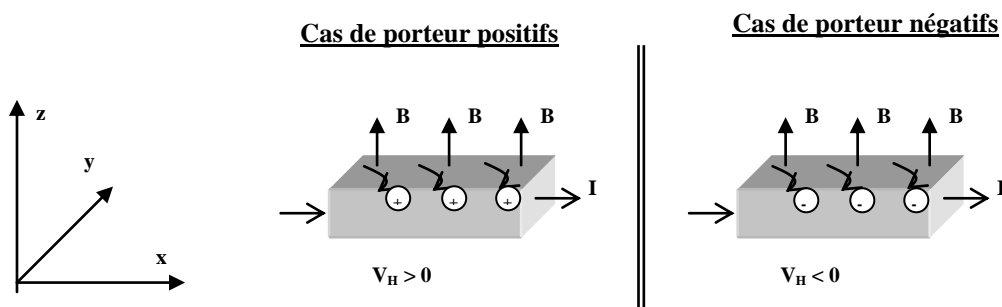


Figure II- 17 Mise en oeuvre de l'effet Hall pour les deux cas de figure : porteurs de charge positifs et négatifs

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

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

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

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

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

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

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

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

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

b-1 Préparation des échantillons

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

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

$\text{NaClO}_3 : \text{HNO}_3$ pendant minimum 2 heures à plus de 100°C . A la suite de cette oxydation chimique de surface, les contacts ohmiques nécessaires à la mesure sont réalisés. La figure II-18 résume les différentes étapes de fabrications de ces contacts. Un masque métallique composé de titane et d'or est tout d'abord évaporé comme cela est repéré en a) sur la figure.

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

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

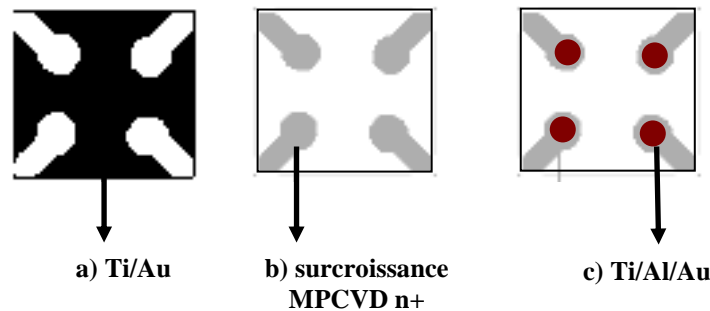


Figure II- 18 Trois étapes de préparation de contacts ohmiques sur les couches de diamant dopé de type n:

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

b) Surcroissance MPCVD de type n^+

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

b-2 Principe

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

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

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

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

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

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

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

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

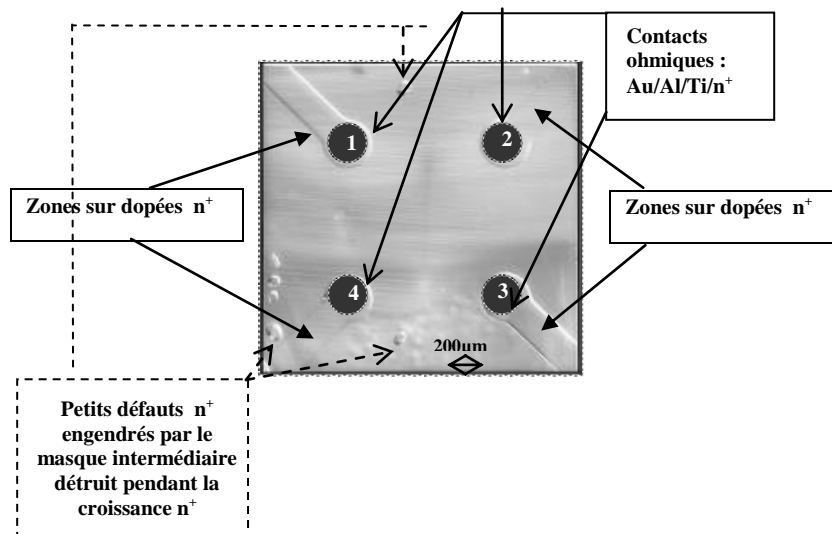


Figure II- 19 Image optique d'un échantillon dopé phosphore préparé pour la mesure par effet Hall :
4 contacts ohmiques formés par une surcroissance sélective n+ et plots métalliques titane or

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

c- Spécificités du système de mesure

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

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

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

5. Spectrométrie et Imagerie Micro-Raman

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

a- Introduction

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

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

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

b- Spectre Raman relatif au diamant

Le diamant appartient au groupe d'espace O_h avec deux atomes par cellule unitaire [Warren66]. Il possède un phonon optique de centre de zone trois fois dégénéré [Birman62]. Pour le diamant naturel, c'est ce mode qui active le Raman du premier ordre ce qui donne un pic Raman très fin à $\sim 1332,44 \text{ cm}^{-1}$, pic pour la première fois observé par Ramaswamy en 1930 [Ramaswamy30] et entre autre discuté par Solin et al [Solin70]. Le spectre du second ordre (diffusion avec création de deux phonons), peu intense, est centré à $\sim 2450 \text{ cm}^{-1}$. Il faut savoir aussi que du fait de la variation de la distance inter-atomique avec la température, la position et la largeur à mi-hauteur du pic Raman du premier ordre dépendent de la température [Nayar41] [Krishnan46].

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

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

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

c- Appareillage

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

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

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

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

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

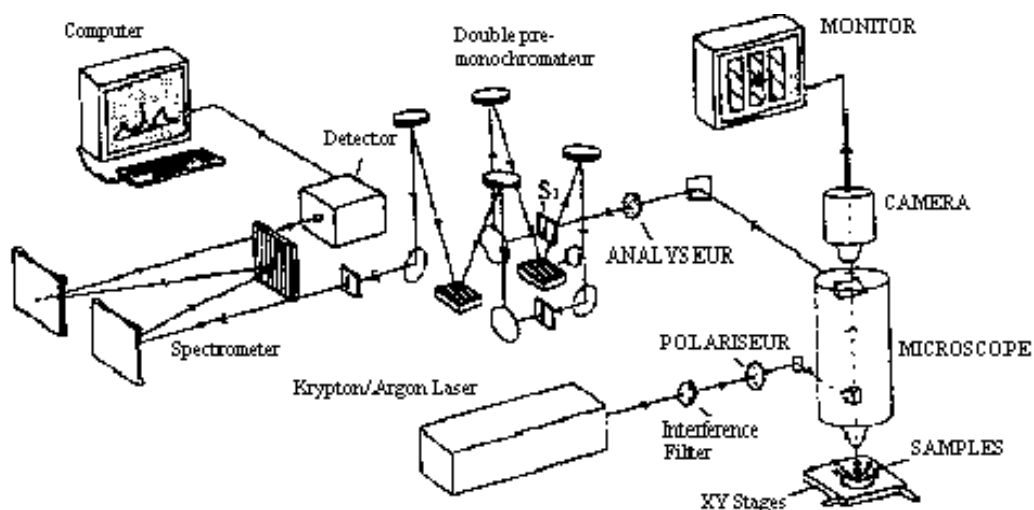


Figure II- 20 Représentation schématique d'un système micro-Raman

6. Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

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

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

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

7. Les réacteurs de gravure

a- La gravure ionique réactive (RIE)

a-1 Description

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

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

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

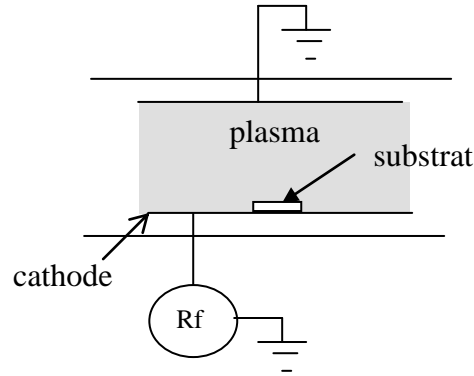


Figure II- 21 Schéma simplifié du bâti de gravure RIE du NIMS

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

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

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

a-2 Conditions de gravure

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

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

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

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

b- La gravure à la fréquence cyclotron (ECR)

b-1 Description

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

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

Le bâti de gravure du LEPES est principalement composé :

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

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

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

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

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

b-2 Conditions de gravure

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

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

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

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

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

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

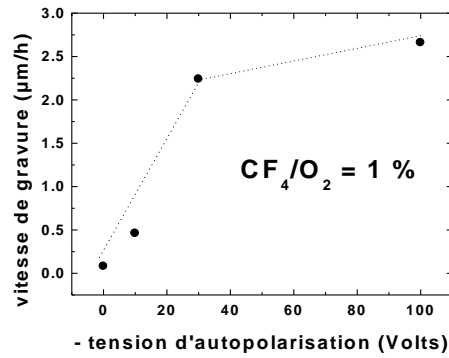


Figure II- 22 Vitesse de gravure de diamant monocristallin {111} en fonction de la tension d'auto- polarisation appliquée à $CF_4/O_2 = 1\%$

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

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

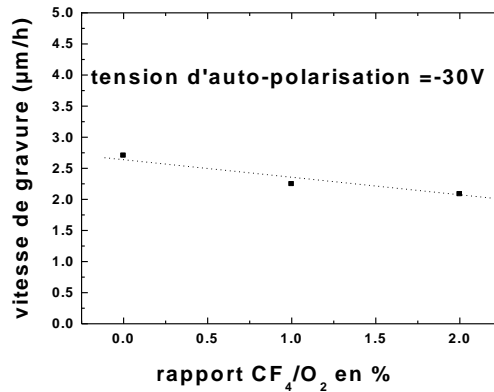


Figure II- 23 Vitesse de gravure de diamant monocristallin {111} en fonction du rapport CF_4/O_2 pour une tension d'auto-polarisation de -30V

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

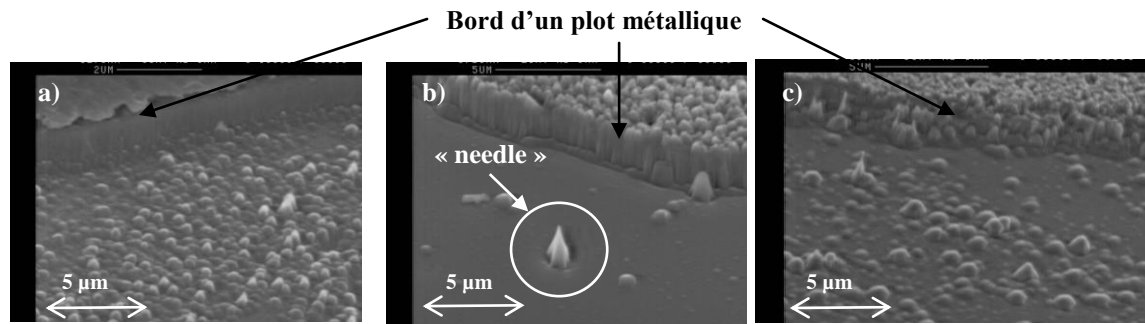


Figure II- 24 Observation MEB de surfaces de diamant {111} gravées sous tension d'auto-polarisation de -30V à : a) CF₄/O₂=0% b) CF₄/O₂=1% c) CF₄/O₂=2%

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

Références Chapitre II

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

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

Liste des figures Chapitre II

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

Figure II- 17 Mise en oeuvre de l'effet Hall pour les deux cas de figure : porteurs de charge positifs et négatifs..... 61

Figure II- 18 Trois étapes de préparation de contacts ohmiques sur les couches de diamant dopé de type n: a) évaporation d'un masque métallique Ti (~200Å à 400°C) /Au (~350 Å à RT) b) Surcroissance MPCVD de type n⁺ c) évaporation de 4 contacts Ti (~400Å à 400°C) /Au (~500 Å à RT) 63

Figure II- 19 Image optique d'un échantillon dopé phosphore préparé pour la mesure par effet Hall : 4 contacts ohmiques formés par une surcroissance sélective n⁺ et plots métalliques titane or..... 64

Figure II- 20 Représentation schématique d'un système micro-Raman 67

Figure II- 21 Schéma simplifié du bâti de gravure RIE du NIMS 69

Figure II- 22 Vitesse de gravure de diamant monocristallin {111} en fonction de la tension d'auto- polarisation appliquée à CF₄/O₂ = 1% 72

Figure II- 23 Vitesse de gravure de diamant monocristallin {111} en fonction du rapport CF₄/O₂ pour une tension d'auto-polarisation de -30V 72

Figure II- 24 Observation MEB de surfaces de diamant {111} gravées sous tension d'auto-polarisation de -30V à : a) CF₄/O₂=0% b) CF₄/O₂=1% c) CF₄/O₂=2% 73

Liste des tableaux Chapitre II

Tableau II- 1 Dépendance en température de la position du pic Raman du premier ordre et de sa largeur à mi hauteur [Solin70] 66

Tableau II- 2 Conditions de gravure RIE à l'oxygène et à l'hydrogène à température ambiante 70

