

THÈSE

Présentée par

Céline TAVARES RUSSO

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier – Grenoble

Spécialité : Micro et nanoélectronique

Etude et Réalisation de jonctions p/n en diamant

Préparée au Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides

Centre National de la Recherche Scientifique

et

au National Institute for Materials Science (Tsukuba, Japon)

Soutenance le 6 Octobre 2006

Composition du jury :

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

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

Manyoshû

Remerciements

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : Erreur ! Signet non défini.

Le Diamant Erreur ! Signet non défini.

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

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

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

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

..... Erreur ! Signet non défini.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

CHAPITRE II : Erreur ! Signet non défini.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

| | |
|---|------------------------------------|
| CHAPITRE V : | Erreur ! Signet non défini. |
| Jonctions p/n et dispositifs en diamant | Erreur ! Signet non défini. |
| 1. Introduction | Erreur ! Signet non défini. |
| 2. La jonction p/n : description phénoménologique | Erreur ! Signet non défini. |
| a- La jonction non polarisée | Erreur ! Signet non défini. |
| b- La jonction polarisée | Erreur ! Signet non défini. |
| 3. Jonction p/n et diodes associées sur substrat fortement dopé bore | Erreur ! Signet non défini. |
| Signet non défini. | |
| a- Conditions de croissance de l'empilement | Erreur ! Signet non défini. |
| b- Réalisation des diodes p/n | Erreur ! Signet non défini. |
| c- Caractérisations | Erreur ! Signet non défini. |

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

INTRODUCTION

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

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

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

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

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

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

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

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

INTRODUCTION

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La conclusion rassemblera les résultats essentiels obtenus dans cette étude.

