

Rapport d'expérience 02 02 734

(BM2 : 5 au 10 février 2009)

A. Boulle, F. Conchon , R. Issaoui, F. Silva, J. Achard

Objectif

Nous avons soumis ce proposal en vue d'étudier l'influence du dopage N et de la qualité du substrat (Ib, IIa) sur les propriétés structurales des couches (paramètre de maille, contraintes, dislocations, qualité cristalline...).

Échantillons

Nous avons finalement pu passer 9 échantillons :

- 4 à taux de dopage différents (0, 5, 50 et 200 ppm de N) déposés sur substrats diamant Ib HPHT
- 1 déposés sur sur IIa HPHT
- 1 déposé sur une couche CVD dont le substrat a été supprimé
- 1 substrat HPHT Ib vierge
- 2 couches dopées B (b28 et b32)

Mesures réalisées

Pour chaque échantillon nous avons effectué les mesures suivantes :

- rocking-curve sur (004), (008), (115)⁺, (115)⁻, (117)⁺ et (117)⁻ (*étude du paramètre de maille et contraintes ; + et - désignent l'émergence et l'incidence rasante*)
- scan transverse (ω) et longitudinal (θ -2 θ) sur (004) et (008) (*qualité cristalline*)
- cartographie du noeud (004) (*observation de la diffusion diffuse*)

Influence du dopage N

Les rocking curves et les profils transverse de la raie **(008)** sont donnés ci-dessous.

Rocking curves :

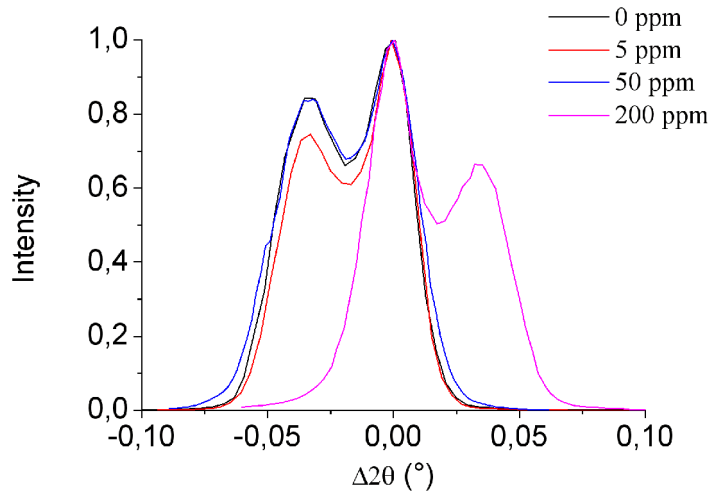


Fig 1.

La principale difficulté consiste à savoir, des 2 pics lequel est celui du substrat, car leur intensité est très proche et tous 2 sont proches de la valeur « théorique » attendue pour du diamant Ib. Dans la mesure où on se trouvait à des énergies importantes (20 keV) le faisceau traverse sans difficultés plusieurs mm de carbone. Nous avons supposé que le plus intense est celui du substrat et l'avons utilisé comme référence angulaire.

L'analyse des rocking-curves des (115) et (117) a montré que toutes les couches sont exemptes de déformation : le taux de déformation résiduelle est de l'ordre de 10^{-5} ce qui (i) est négligeable et (ii) certainement plus faible que la précision expérimentale et donc non-significatif.

Le résultat important est donc que ces cristaux sont exempts de contraintes. On peut alors utiliser la position du pic (008) pour obtenir très simplement le paramètre de maille (le même résultat est obtenu avec les 115 et 117). On obtient l'évolution ci-dessous, en fonction du taux de dopage :

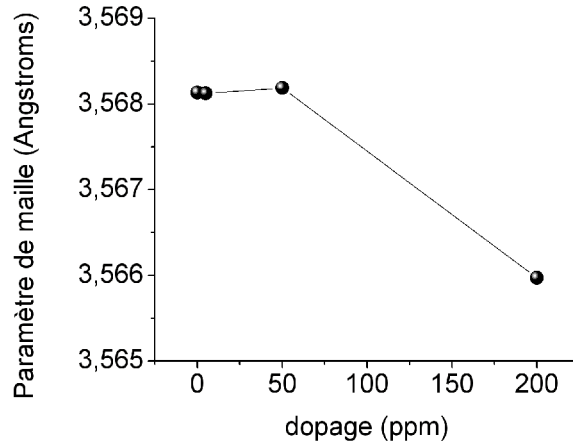


Fig 2.

L'évolution pour les faibles ppm est un peu étrange. Cette dispersion est probablement due à l'imprécision expérimentale. *L'évolution globale va plutôt dans le bon sens : N ayant un rayon atomique plus faible que C, la loi de Vegard prévoit dans ce cas effectivement une diminution du paramètre de maille.*

Pour ce qui concerne les profils transverses les expériences sur le 200 ppm se sont révélées inexploitable (mauvais réglage de l'échantillon); seuls sont reportés les résultats pour les 0, 5 et 50 ppm.

Profils transverses (en log):

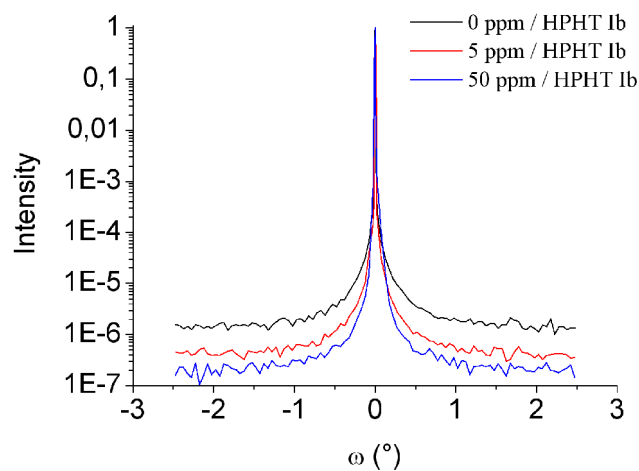


Fig 3.

Il apparaît que la diffusion diffuse est extrêmement faible. *Le rapport I_{max} / I_{min} varie entre 10^6 et 10^7 ce qui indique une excellente qualité des cristaux (i.e. très peu de défauts), indépendamment du taux de dopage.*

Regardons à présent autour du pic de Bragg.

Profils transverses, zoom sur la partie centrale (en linéaire):

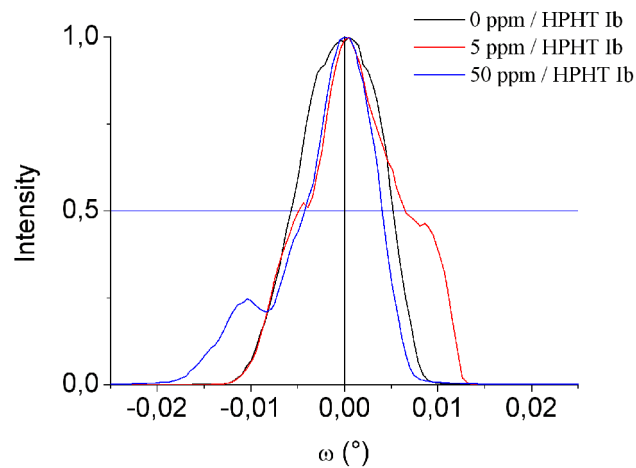


Fig 4.

En terme de largeur à mi-hauteur, on est aux alentours de 0.01° . La mosaïcité est discontinue (discontinuité du pic de Bragg), ce qui indique que les domaines cohérents sont peu nombreux et, par voie de conséquence, de très grandes dimensions. Une interprétation quantitative de ce type de signaux est difficilement envisageable.

Influence du substrat

La rocking-curve sur la raie (004) pour la couche déposée sur HPHT-IIa est donnée ci-dessous. Il s'agit de la meilleure qualité de donnée obtenue sur ces échantillons. Toutes les autres rocking-curves se sont révélées inexploitables (plus de 2 pics, ou au contraire un seul pic, ou bien encore une très forte dissymétrie du pic). Cela reflète probablement une moins bonne qualité des couches du point de vue des paramètres de maille (par exemple co-existence de plusieurs paramètres de maille (secteurs de croissances différents), ou variation des paramètres de maille dans le volume du cristal...).

Paradoxalement, bien que le substrat soit réputé meilleur (ce que nous n'avons pas pu démontrer ici), les cristaux déposés dessus sont de moins bonne qualité que dans le cas précédent.

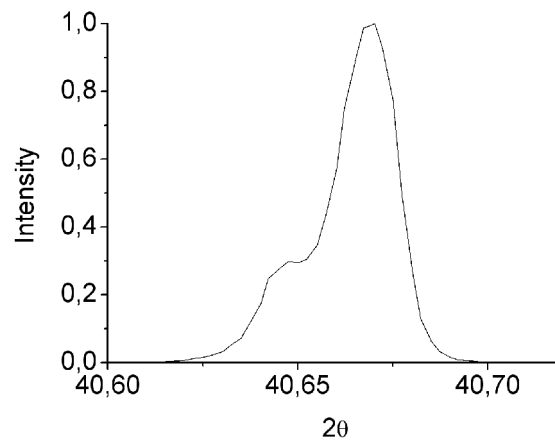


Fig 5.

La rocking-curve (008) correspondant au cristal déposé sur un substrat CVD est donnée ci-dessous.

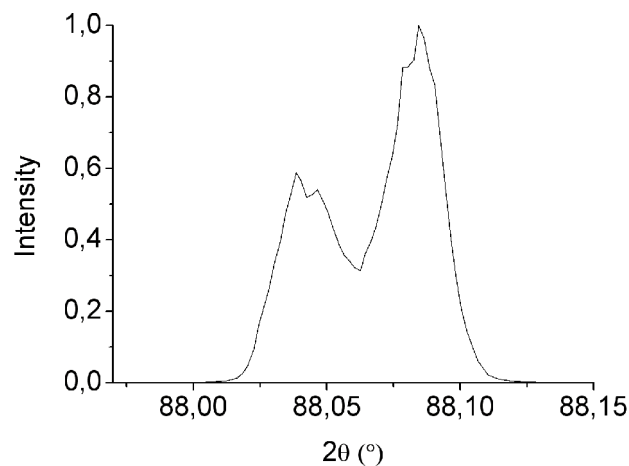


Fig 6.

Ce qui est intéressant c'est qu'on observe 2 pics, donc 2 paramètres de maille différent alors que le substrat et la couche sont toutes 2 intrinsèques. Il y a probablement eu ex-diffusion d'impuretés du substrat HPHT-Ib originel vers la 1^{ère} couche CVD lors de la croissance.

En termes de défauts structuraux ces cristaux restent très bon. Les balayages transverses sur les taches

(008) sont reportés ci-dessous . En log,

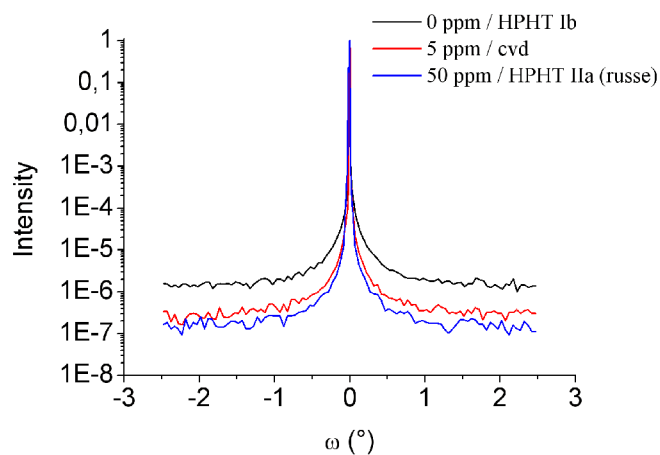


Fig 7.

et en linéaire en zoomant sur la partie centrale,

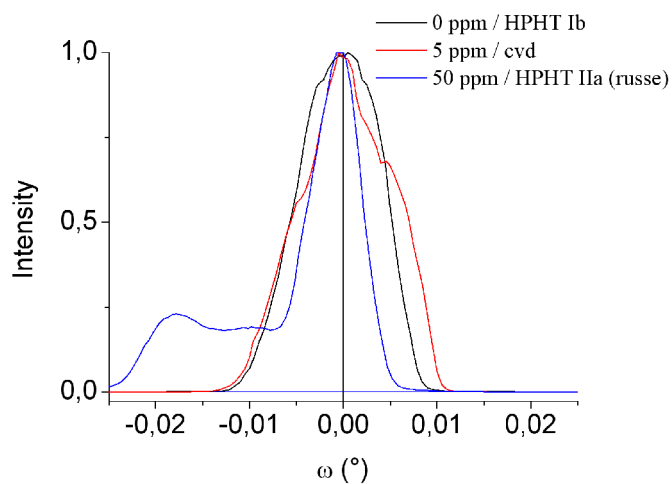


Fig 8.

(a titre de comparaison, j'ai laissé les données correspondant à l'échantillon 0 ppm déposé sur HPHT-Ib). Les conclusions sont les mêmes que précédemment.

Échantillons dopés B

Malheureusement, la plupart des mesures sont inexploitable, principalement en raison de la qualité des cristaux (comme dans le cas précédent). A titre d'illustration voici une rocking-curve (008) sur

l'échantillon b28 :

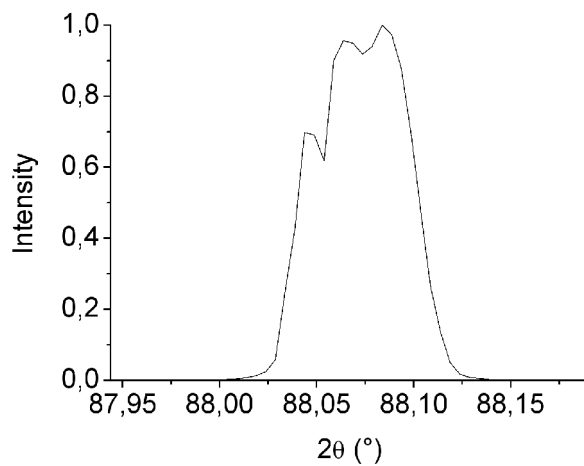


Fig 9.

En revanche les balayages transverses sont plutôt bon, voire meilleurs que les cas précédents.

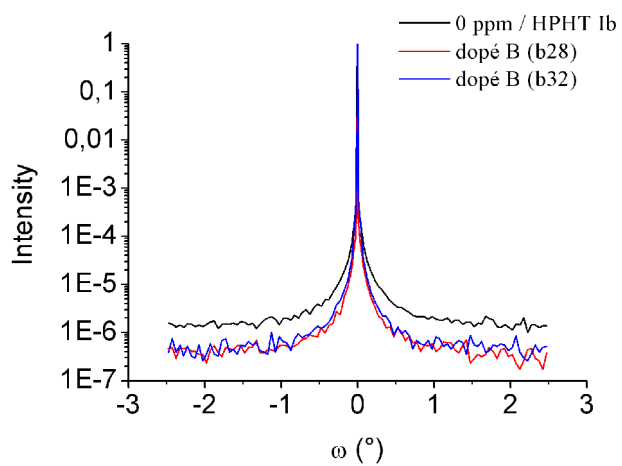


Fig 10.

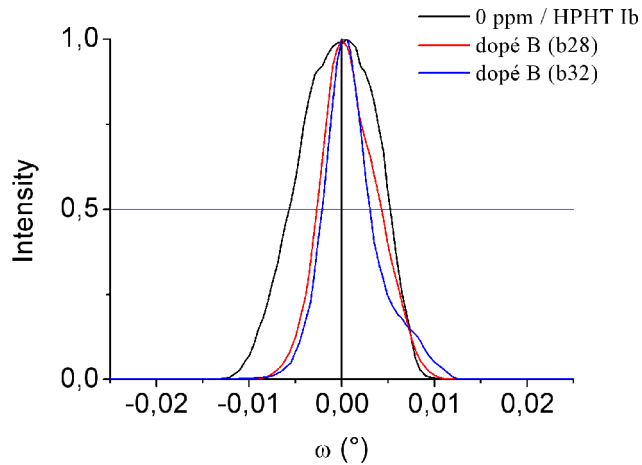


Fig 11.

Discussion

La partie la plus fructueuse est celle correspondant aux échantillons dopés N sur substrats HPHT-Ib, mais quelques points restent à éclaircir. Peut-être faudrait-il confirmer l'évolution du paramètre de maille avec la concentration en N (notamment en explorant des échantillons plus dopés) ?

Dans tous les autres cas étudiés, la situation en termes de paramètres de maille s'est révélée assez complexe. Cela reflète probablement la complexité des échantillons, composés de plusieurs « secteurs de croissance » plus ou moins riches en impuretés et donc de paramètre de maille différents. Une solution pourrait être de réduire la taille du faisceau et/ou diminuer l'énergie du faisceau (pour n'explorer qu'un petit volume des cristaux).

Paradoxalement, malgré ce problème de paramètres de maille, la qualité cristalline en termes de défauts structuraux semble au contraire excellente. Cela appelle deux conclusions : soit c'est effectivement le cas, soit la géométrie utilisée ne permet pas de voir les défauts présents.

Des observations d'etch-pits montrent que les lignes de dislocations sont (au moins pour partie) parallèle à la direction de croissance. Ce qui indique que les dislocations observées ne peuvent donc pas être des dislocations d'interface, mais correspondent à des dislocations dont la ligne est verticale. Ceci va dans le sens de l'hypothèse consistant à dire que ces dislocations sont en fait la continuité de celles pré-existant dans le substrat. De plus si elles ne donnent pas de signal sur les profils de diffraction, c'est qu'elles sont, au regard de la géométrie employée, probablement de type coin. La mise en évidence de ce type de défauts impliquera un changement de géométrie (non-coplanaire).