

¹ Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, Institut Néel, Grenoble, France

Ce travail présente la conception, la fabrication et la caractérisation de diodes Schottky en diamant intégrant une fine couche de diamant dopée à l'azote sous le contact Schottky. Cette couche permet d'augmenter la hauteur de la barrière de potentiel pour les trous, améliorant ainsi la tenue en tension et réduisant les courants de fuite en polarisation inverse. Une approche par simulation, à l'aide du logiciel Nextnano, a permis d'optimiser l'épaisseur (80 nm) et la concentration en dopants ($9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) de cette couche intermédiaire. La fabrication de l'échantillon PN1 repose sur une croissance sélective, évitant ainsi les défauts liés à la gravure. Les mesures électriques (I-V et C-V), réalisées à différentes températures, montrent que l'ajout de cette couche entraîne une réduction significative du courant de fuite, une meilleure stabilité thermique et une modification mesurable de la capacité, confirmant son rôle actif dans la modulation du champ électrique interne. Ces résultats démontrent le potentiel de cette architecture pour l'électronique de puissance à haute fiabilité.

Les diodes Schottky basées sur le diamant attirent une attention croissante en raison des propriétés exceptionnelles de ce matériau, notamment sa large bande interdite (5,47 eV), sa conductivité thermique élevée et sa robustesse mécanique. Ces caractéristiques rendent le diamant particulièrement adapté à des applications dans l'électronique de puissance, où les dispositifs doivent supporter de fortes tensions tout en minimisant les pertes électriques et pouvant travailler à haute température [1]. Cependant, les diodes Schottky classiques en diamant souffrent de limitations, telles que des courants de fuite importants en polarisation inverse et une tenue en tension limitée. L'intégration d'une couche intermédiaire dopée à l'azote entre le métal Schottky et la couche active du dispositif constitue une approche prometteuse pour pallier ces défis [2,3]. Cette couche dopée à l'azote modifie la distribution des charges à l'interface et augmente la hauteur de la barrière Schottky, pouvant contribuer à améliorer les performances électriques.

Les simulations numériques ont été réalisées avec le logiciel Nextnano™ (<https://www.nextnano.de/>) permettant une modélisation précise de la distribution des charges et des bandes d'énergie au sein des diodes Schottky-np. Un des concepts clés explorés dans cette étude est celui de la pseudo-barrière, qui désigne l'effet combiné de la couche dopée à l'azote et de la jonction métal-semi-conducteur sur la hauteur de la barrière Schottky. Le dopant azote dans le diamant a une énergie d'activation de 1,7 eV rendant potentiellement son ionisation sans activation thermique à haute température ou optique par illumination difficile. Dans une diode Schottky classique, la hauteur de barrière est déterminée principalement par le travail de sortie du métal et les propriétés du semi-conducteur adjacent (V_{b0}). Cependant, l'ajout d'une couche intermédiaire dopée, comme la couche d'azote dans ce cas, modifie la distribution des charges près de l'interface. Cette modification génère une pseudo-barrière (ΔV), résultant de l'interaction entre les charges fixes si les atomes d'azotes sont totalement ionisés et les porteurs libres dans la zone active (voir Fig. 1). Les simulations montrent que l'épaisseur et la concentration de dopants de cette couche influencent directement l'amplitude de la pseudo-barrière. Une épaisseur insuffisante (< 50 nm) ou une concentration de dopage ($< 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) ne permettent pas une accumulation suffisante de charges fixes pour atteindre une barrière efficace. Il est finalement important de dépasser ces valeurs pour observer un décalage de la barrière de quelques dixièmes d'électronvolt.

Dans cette étude, une épaisseur de 80 nm et une concentration d'azote autour de $9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ont été choisies pour l'échantillon PN1 comme compromis optimal. Pour cette configuration, la hauteur de barrière atteint 2 eV, contre environ 1,5 eV pour une diode sans couche d'azote. Ce gain est attribué à l'accumulation de charges fixes au sein de la couche dopée, qui agit comme un

réservoir de charges pour éloigner le champ électrique de l'interface Schottky.

3. FABRICATION

La fabrication de l'échantillon PN1 a été réalisée sur des substrats de diamant monocristallin de type Ib, semi-isolants, produits par la méthode HPHT (High Pressure High Temperature). Ces substrats présentent une forte teneur en azote résiduel, ce qui permet d'assurer une résistivité suffisamment élevée tout en conservant une bonne tenue mécanique. La surface des substrats a d'abord été polie mécaniquement jusqu'à atteindre une rugosité inférieure à 5 nm, mesurée par AFM, afin de garantir une croissance homogène des couches épitaxiées.

La structure du dispositif comprend une couche fortement dopée au bore (p++) pour le contact ohmique, une couche faiblement dopée au bore (p-) servant de zone active, et une couche dopée à l'azote (n+) placée entre la zone active et le métal Schottky. L'originalité de PN1 réside dans l'utilisation d'une croissance sélective pour la couche dopée à l'azote de 80 nm (Figure 2). Contrairement aux méthodes classiques impliquant des étapes de gravure, la croissance sélective permet de déposer cette couche de diamant uniquement sur des zones ouvertes définies à la suite d'une étape de lithographie et d'un dépôt de titane.

La croissance sélective de la couche dopée à l'azote a nécessité une étape préalable de définition de zones actives par photolithographie. Un masque de Ti de 30 nm a été évaporé sur la surface afin de protéger les zones ne devant pas recevoir la couche azotée. La croissance a ensuite été réalisée par MWPECVD (MicroWave Plasma Enhanced CVD) en introduisant une faible quantité de N₂ (0.1%) dans le plasma, permettant l'incorporation contrôlée d'azote dans le réseau diamant. Cette étape a permis d'obtenir une couche n+ de 80 nm d'épaisseur avec une concentration d'azote estimée à $9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Une fois la croissance terminée, la couche de titane a été retirée par attaque chimique sélective (solution de H₂O₂/HF).

Pour contacter la couche fortement dopée et enterrée, une gravure plasma par RIE (Reactive Ion Etching) avec un plasma O₂/Ar a été effectuée en périphérie de l'échantillon en veillant à atterrir dans la couche fortement dopée p++. Le dépôt métal ohmique a été réalisé par évaporation successive de Ti (30 nm), Pt (30 nm) et Au (150 nm) (indiqué Ti sur la figure 2). Avant d'effectuer le dépôt du métal Schottky, une terminaison de surface de type OH a été réalisée. Cette terminaison permet d'éviter les problèmes de conduction de surface rencontrés sur le diamant et a un effet important de réduction des liaisons pendantes à l'interface défavorables au performance électrique des futures diodes.

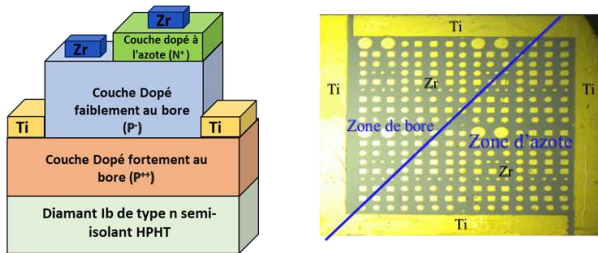


Fig. 2. Schéma de l'empilement réalisé sur le substrat (à gauche), photographie de la surface comportant les diodes, avec la division de celle-ci en deux zones distinctes (à droite).

Les contacts Schottky circulaires de différents diamètres ont été déposés sur la zone centrale par lithographie optique. L'empilement Zr (20 nm)/Pt (30 nm)/Au (100 nm) a été évaporé sous vide poussé [4] (indiqué Zr sur la figure 2).

Finalement, un recuit sous vide et à haute température a ensuite été réalisé (>500°C) afin de garantir une faible résistance de contact et une bonne adhésion des couches métalliques.

4. CARACTERISATION DES PERFORMANCES

Les caractéristiques courant-tension (I-V) ont été analysées en polarisation directe et inverse pour les diodes Schottky en diamant, avec et sans couche intermédiaire dopée à l'azote. Cette comparaison permet d'évaluer l'impact de la couche azotée sur les performances électriques globales du dispositif.

Pour commencer et afin d'établir une base de référence claire pour l'évaluation de l'apport de la couche dopée à l'azote, plusieurs diodes Schottky en diamant ont été caractérisées à température ambiante, sans couche intermédiaire. Les mesures courant-tension ont été effectuées sur un lot de onze diodes identiques, fabriquées dans les mêmes conditions sur la zone non recouverte lors de la croissance sélective. Les contacts Schottky mesuraient 100 µm de diamètre.

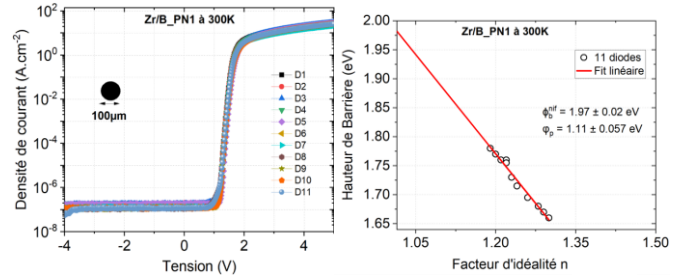


Fig. 3. Caractéristique densité de courant en fonction de la tension pour 11 diodes de 100 µm de diamètre sans couche d'azote intermédiaire (à gauche). Hauteur de barrière en fonction du facteur d'idéalité n pour les 11 diodes mesurées (à droite).

Les résultats montrent une excellente reproductibilité des mesures : les courbes I-V des différents dispositifs se superposent de manière quasi parfaite, tant en régime direct qu'en régime inverse pour des tensions entre -4 et +4 V. Ces résultats témoignent de la qualité homogène de la couche faiblement dopée au bore (p-) sur la surface du substrat, ainsi que de la bonne maîtrise du procédé de dépôt des contacts métalliques. La figure 3 illustre la hauteur de barrière (ϕ_b) en fonction du facteur d'idéalité n pour les 11 diodes Zr/B fabriquée sur l'échantillon PN1. Les valeurs sont obtenues à la suite de l'application du modèle thermoionique sur les courbes expérimentales. Il apparaît une corrélation linéaire entre (ϕ_b) et n et que ces diodes constituent une famille unique caractérisée par un facteur d'idéalité proche de 1 variant entre 1,18 et 1,3 et une hauteur de barrière variant de 1,66 à 1,77 eV. La dépendance de la hauteur de barrière au facteur d'idéalité s'exprime selon l'équation suivante [5]:

$$\phi_b = \phi_b^{nif} - \phi_p (n - n_{if})$$

ϕ_b^{nif} représente la hauteur de barrière en considérant uniquement l'effet de force image et n_{if} est le facteur d'idéalité défini par cet effet. Cette dépendance est souvent prise comme un indicateur montrant qu'il existe plusieurs mécanismes qui

fixent la hauteur de barrière en plus de la force image. Si l'on prend n_{if} égale à 1, il est possible d'extrapoler la barrière si la force image uniquement était présente à l'interface. Cette étude montre que les diodes malgré des caractéristiques assez proches sont sur des zones et surfaces qui diffèrent légèrement conduisant à des inhomogénéités de barrière. Elle nous sert de base pour la suite du travail concernant la comparaison avec les diodes avec une couche d'azote intermédiaire.

La figure 4 montre l'ensemble des résultats, en polarisation directe, les deux types de diodes présentent un comportement assez différent. Alors que la diode sans couche azote présente une caractéristique classique avec une rectification du courant très marqué, qui peut se modéliser avec un mécanisme thermoionique. La diode avec une couche azotée a une évolution faisant apparaître deux mécanismes de conduction successifs. Le premier pour des tensions inférieures à 2 V peut se modéliser avec les équations d'une conduction thermoionique, avec barrière d'environ 1.2 eV mais avec un facteur d'idéalité élevé de 3. Entre 2 et 7 V, un mécanisme de conduction secondaire apparaît qui réduit le mécanisme à basse tension mais ne permet pas encore d'attendre le régime ohmique. Ce chemin de conduction n'est pas encore clairement identifié et nécessite encore des investigations supplémentaires. La présence de défauts profonds dans la couche azotée est soupçonnée comme pouvant intervenir dans ce genre de conduction.

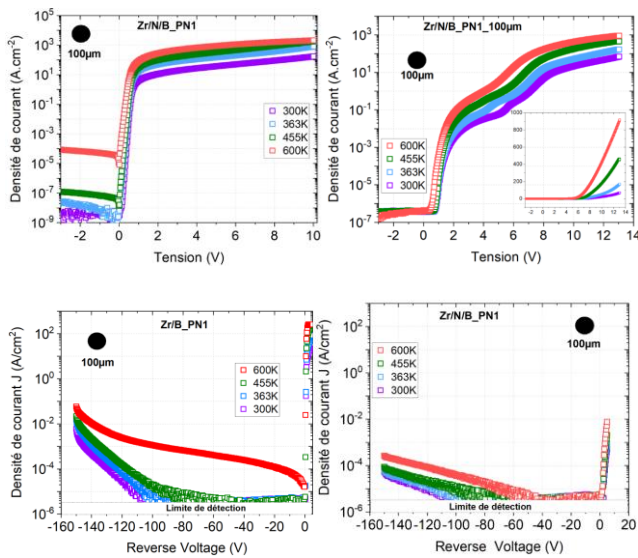


Fig. 4. Caractéristiques IV en regime direct (en haut) et regime inverse (en bas) d'une diode en l'absence de la couche azote (à gauche) et avec (à droite). Les mesures ont été faites en fonction de la température.

En polarisation inverse, la présence de la couche dopée à l'azote induit des différences notables. Les diodes classiques, sans couche intermédiaire, présentent des courants de fuite de l'ordre de 10^{-2} A sous 150 V. En comparaison, les diodes intégrant une couche d'azote montrent une réduction des fuites de plus de deux ordres de grandeur, avec des courants inférieurs à 10^{-4} A pour la même tension appliquée. Cette réduction de deux ordres de grandeur est directement attribuée à l'augmentation de la hauteur de la pseudo-barrière comme montré dans les simulations. Une analyse des courbes I-V montre également que PN1 présente une meilleure stabilité thermique. Même à des températures élevées, la hauteur de la barrière Schottky reste stable, tandis que le courant de fuite n'augmente que légèrement. Cette caractéristique est essentielle

pour des applications dans des environnements extrêmes, où les fluctuations de température peuvent affecter les performances des dispositifs électroniques.

Des mesures C-V ont été réalisées sur les diodes Schottky à différentes températures afin d'évaluer l'effet de la couche dopée à l'azote sur le comportement de la zone de déplétion. Le diamètre des contacts était de 200 μm . La Figure 4 montre l'évolution de $1/C^2$ (C étant la capacité mesurée) en fonction de la tension appliquée (V), mesurée sur les diodes avec et sans couche intermédiaire, pour des températures comprises entre 25 $^{\circ}C$ et 200 $^{\circ}C$. Au préalable de ces mesures, une analyse en fréquence a été réalisé pour déterminer la fréquence de la bande pour observer correctement la capacité. Finalement, une fréquence de 10 kHz a été choisi pour l'ensemble des mesures présentées.

Pour les diodes sans couche dopée à l'azote, la capacité varie de manière attendue avec la tension inverse : une décroissance continue et quasiment linéaire de $1/C^2$ est observée, caractéristique d'un dopage homogène de la couche sous la jonction Schottky (Fig. 5). La pente de la courbe $1/C^2=f(V)$ permet d'estimer la concentration effective de dopants (N_A-N_D) dans la couche p- et donne $5 \times 10^{15} cm^{-3}$. Ce comportement reste constant avec la température, confirmant une absence d'effet thermique notable entre les dopants et des défauts profonds dans la couche.

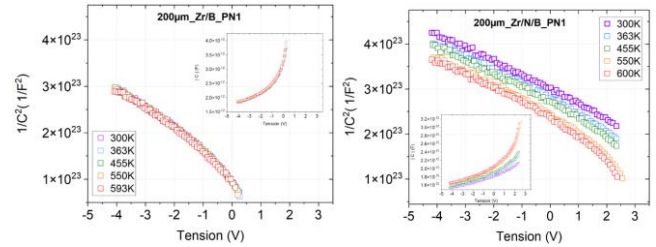


Fig. 5. Caractéristiques $1/C^2$ en fonction de la tension inverse appliquée à une diode de diamètre 200 μm d'une diode en l'absence de la couche azote (à gauche) et avec (à droite). Les mesures ont été faites en fonction de la température.

Pour les diodes intégrant la couche intermédiaire dopée à l'azote, un comportement différent est observé. À température ambiante, la capacité mesurée est nettement plus faible à tension égale, traduisant une zone de déplétion plus étendue. Sans la couche la capacité est de $3,18 \times 10^{-12}$ F alors qu'en présence de la couche la capacité est de $1,1 \times 10^{-12}$ F à 0 V et à 300 K. L'analyse de la pente indique une concentration apparente de dopants identique à celle obtenue précédemment. Le décalage de la tension de bande plate est aussi observé montrant clairement l'influence de la couche supplémentaire sur la barrière d'interface. Mais l'effet le plus remarquable est observé avec l'augmentation de la température. À partir de 100 $^{\circ}C$, la capacité présente une dépendance forte avec la température conduisant à un décalage des droites $1/C^2$ avec des valeurs de capacité de plus en plus fortes. Cette dérive thermique n'est pas courante dans ces mesures et indique des modifications dans les états de charges qui réagissent au signal alternatif de la mesure. L'interprétation possible de ces résultats est que pour les basses températures, les atomes d'azotes de la couche intermédiaire sont potentiellement à l'état neutre. Leur niveau d'énergie étant à 1.7 eV en dessous de la bande de conduction. La couche azotée se conduit finalement comme une couche isolante introduisant une capacité série à la capacité de la zone de déplétion. Par contre, avec l'augmentation de la température les atomes d'azote

sont ionisés modifiant la courbure de bande et augmentant la capacité.

Ces résultats montrent que la couche d'azote agit non seulement sur la hauteur de barrière en régime statique, mais aussi sur la dynamique de déplétion sous excitation thermique. L'effet observé sur la capacité traduit un rôle actif des dopants azote dans la modulation du champ électrique interne. La réponse en capacité devient alors un indicateur sensible de la stabilité thermique du dispositif et de la qualité de l'ingénierie de la couche intermédiaire.

5. CONCLUSION

L'intégration d'une fine couche dopée à l'azote dans la structure des diodes Schottky en diamant se révèle être une stratégie prometteuse pour améliorer leurs performances globales. Les résultats obtenus confirment que cette couche intermédiaire permet non seulement d'élever la hauteur de barrière, mais aussi de limiter les courants de fuite, tout en assurant une stabilité remarquable en température. La croissance sélective utilisée pour déposer cette couche garantit par ailleurs une interface de qualité, sans recourir à des étapes de gravure potentiellement destructrices. L'analyse des caractéristiques I-V et C-V a mis en évidence le rôle actif des dopants azote dans le contrôle du champ électrique interne, notamment à travers une modulation dynamique détectée par effet thermique. Ces travaux ouvrent la voie à des dispositifs en diamant plus robustes, adaptés à des environnements extrêmes,

et appellent à de futures optimisations des paramètres de dopage, ainsi qu'à une exploration des traitements de surface pour maximiser les performances à long terme.

6. REFERENCES

- [1] D. Eon, Diamonds in the Current: Navigating Challenges for the Integration of Diamond in Power Electronics, *Physica Status Solidi A (Applications and Materials Science)* 221 (2024) 2400085. <https://doi.org/10.1002/pssa.202400085>.
- [2] T. Makino, S. Tanimoto, Y. Hayashi, H. Kato, N. Tokuda, M. Ogura, D. Takeuchi, K. Oyama, H. Ohashi, H. Okushi, S. Yamasaki, Diamond Schottky- pn diode with high forward current density and fast switching operation, *Appl Phys Lett* 94 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3159837>.
- [3] C. Hitchcock, T.P. Chow, Degradation of forward current density with increasing blocking voltage in diamond Schottky-pn diodes, *Diam Relat Mater* 104 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107736>.
- [4] A. Traoré, P. Muret, A. Fiori, D. Eon, E. Gheeraert, J. Pernot, Zr/oxidized diamond interface for high power Schottky diodes, *Appl Phys Lett* 104 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4864060>.
- [5] W. Mönch, *Electronic Properties of Semiconductor Interfaces*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-06945-5>.