

Diode PIN verticale sur diamant (100) autosupporté à base de couches i et n dopées phosphore

Florent SEVELY¹, Rachel GROSSET-DARRACQ^{1,2}, Karine ISOIRD¹, Josiane TASSELLI¹, Mohamed BOURAS³, Rémi GILLET³, François JOMARD³, Marie-Amandine PINAULT-THAURY³, Riadh ISSAOUI⁴, Ken CASTILLO ARIVIZU⁴, Dominique PLANSON⁵, Luong Viêt PHUNG⁵, Camille SONNEVILLE⁵

¹LAAS -CNRS, Université de Toulouse, CNRS, UPS, Toulouse, France, ²Univ. Grenoble Alpes, CEA, Leti, F-38000 Grenoble, France, ³Université Paris-Saclay, UVSQ, CNRS, GEMaC, 78000 Versailles, France, ⁴LSPM-CNRS, Université Sorbonne Paris Nord, Paris, France, ⁵Univ Lyon, INSA Lyon, École Centrale de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, Ampère, F-69621, Villeurbanne, France

RESUMÉ - Cet article présente la réalisation et la caractérisation de diodes bipolaires n⁺-i-p⁺ en diamant sur substrat autosupporté (100) caractérisées électriquement jusqu'à 600 °C sous vide à l'aide d'un équipement unique en France. Les résultats obtenus mettent en évidence la faisabilité et les performances prometteuses des diodes PIN en diamant pour des applications en électronique de puissance.

Mots-clés : Diode PI ; Diamant 100, autosupporté, phosphore, croissance CVD.

1. INTRODUCTION

Le diamant, grâce à sa large bande interdite, sa conductivité thermique exceptionnelle et son champ de rupture élevée, s'impose comme un matériau clé pour les applications d'électronique de puissance à haute tension, haute fréquence et haute température. La structure PIN est particulièrement adaptée à ces applications hautes tensions [1], [2], [3], mais la réalisation de composants bipolaires en diamant reste un défi majeur à relever, due notamment à la difficulté de maîtriser les forts dopages de type n, ainsi que la réalisation de contact ohmique sur ces couches.

Dans cet article, nous présentons la réalisation et la caractérisation de diodes bipolaires verticales n⁺-i-p⁺ à partir d'une couche diamant de type p⁺ autosupportée (100) [4] et de couches n⁺ et i dopées au phosphore. La particularité de ce composant est la région intrinsèque dopée phosphore. On retrouve dans la littérature quelques exemples de ce type de composants [5], [6], [7]. Pour les premières diodes réalisées [5] le dopage de la zone i n'est pas contrôlé contrairement à notre structure, de plus ceux sont des structures pseudo-verticales. Les diodes proposées par Y. Matsushima [6] sont verticales mais les couches n⁺ et i sont dopées azote. L'azote est un dopant dont l'énergie d'activation est environ 2,5 fois supérieure à celle du phosphore, ce qui augmente la résistivité des couches notamment celle de la zone i, limitant ainsi le courant maximum dans la diode.

Les diodes bipolaires ont été caractérisées électriquement jusqu'à 600 °C sous vide grâce à un équipement de caractérisation innovant.

2. FABRICATION DES DIODES BIPOLAIRES VERTICALES

2.1. Croissance des couches diamant (100)

L'échantillon étudié a été réalisé en deux temps, par dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma micro-onde (MPCVD). Dans un premier temps, une couche très épaisse (> 500 µm) de type p⁺ a été réalisée au LSPM sur un substrat de diamant commercial orienté selon (100) et de 3x3 mm² de surface. Les conditions de croissance utilisées sont celles de la référence [8] qui permettent l'élargissement de la surface jusqu'à 4.6x4.8 mm². La couche de type p⁺ a été séparée du substrat par découpe laser puis polie sur ses deux faces et possède une épaisseur finale de l'ordre de 500 µm. Une des faces a été polie de façon à présenter une surface désorientée d'environ 3.5° par rapport au plan (100). La couche autosupportée de type p⁺ ainsi obtenue a servi, dans un second temps, de substrat p⁺ pour l'empilement, sur la face désorientée, des couches i puis n⁺.

Avant d'être introduit dans le réacteur MPCVD développé par le GEMaC, le substrat p⁺ est nettoyé par traitement chimique pour éliminer les contaminations organiques et métalliques issues du polissage [9]. Le substrat p⁺ est ensuite introduit dans le réacteur de croissance et déposé sur le porte-substrat. Après plusieurs heures de pompage secondaire pour atteindre la gamme de vide de quelques 10⁻⁸ mbar, de l'hydrogène est introduit dans le réacteur pour atteindre la pression de travail sous un flux total de gaz de 400 sccm. Le plasma est initié sous hydrogène et régulé à une puissance micro-onde de 230W et une pression de 75 mbar. La couche de type i est synthétisée par l'introduction de méthane pendant une durée de 1h10 ([C]/[H₂] = 1.8%). La couche de type n est ensuite réalisée en introduisant le précurseur du phosphore [10] avec un ratio [P]/[C] de 25% pendant 9 minutes. La croissance est arrêtée en stoppant l'alimentation de la source de micro-ondes. Les températures de croissance des couches, mesurées par un pyromètre Williamson bichromatique, sont de l'ordre de 900-925°C.

L'échantillon obtenu a été analysé par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) sur l'équipement IM7f CAMECA du GEMaC. Dans le diamant, la technique SIMS est principalement utilisée pour détecter les impuretés, comme les dopants, en mesurant leur distribution sur la profondeur des

couches épitaxiées. Les échantillons à analyser sont fixés dans un porte-échantillon maintenu en chambre d'analyse sous ultravide ($\sim 5 \times 10^{-10}$ mbar). La configuration Cs^+/M^- est employée : ions primaires positifs avec une source Cs^+ et détection d'ions secondaires négatifs de masse M [11]. L'énergie du faisceau primaire Cs^+ est fixée à 10 keV. Les ions secondaires sont détectés en mode négatif en polarisant l'échantillon à -5 kV, ce qui conduit à une énergie d'impact des ions primaires de 15 keV et à un angle d'incidence d'environ 23° par rapport à la normale de l'échantillon. Le faisceau primaire est de quelques micromètres de diamètre et balaye la surface de l'échantillon sur une zone de $150 \times 150 \mu\text{m}^2$. Afin d'éviter les effets de bord dus à la pulvérisation du cratère, la zone analysée est restreinte à 40%, à l'intérieur de la zone balayée, grâce à l'utilisation du système optique de transfert dynamique (DTOS) et d'une porte électronique (e-gate). A l'issue de l'analyse, la profondeur du cratère SIMS est mesurée à l'aide d'un profilomètre Dektak8 de Veeco-Bruker. En utilisant une intensité primaire de 60 nA, la vitesse de pulvérisation est d'environ 0,4 nm/s dans la matrice de diamant. Ces conditions SIMS ont été appliquées avec des réglages de haute résolution de masse (HMR). Les ions analysés sont l'ion carbone, $^{12}\text{C}^-$, qui est l'élément de matrice, l'ion bore, $^{11}\text{B}^-$, l'ion phosphore $^{31}\text{P}^-$ et l'ion moléculaire $^{11}\text{B}^{12}\text{C}^-$.

Afin de quantifier les résultats SIMS, des échantillons de référence sont analysés dans la même séquence d'analyse et aux mêmes conditions. Ce sont des substrats de diamant implantés en bore et en phosphore dont les profils d'implantation sont connus. Leur mesure permet de déterminer le facteur de sensibilité relatif (RSF) nécessaire pour quantifier les résultats en transformant des intensités, mesurées en coups par seconde, en concentrations, données en atomes par centimètre cube [11]. Les limites de détection sont également déterminées : $2,6 \times 10^{14}$ at/cm³ pour le phosphore et $1,5 \times 10^{15}$ at/cm³ pour le bore. Le schéma de l'échantillon est présenté en Fig. 1.a). Il est issu de l'analyse du profil SIMS de la Fig. 2b). La concentration en bore est très importante dans le substrat p^+ , de l'ordre de $4,0 \times 10^{20}$ at/cm³, puis inférieure à la limite de détection sur les empilements. Le niveau de phosphore est, lui, à la limite de détection dans le substrat p^+ puis faible dans la couche i (ou n^-), avec une valeur de $2,3 \times 10^{15}$ at/cm³, puis très important dans la couche n^+ avec $2,5 \times 10^{19}$ at/cm³. Le profil SIMS montre également que les interfaces présentent des variations de composition abruptes entre la couche n^+ de 230 nm avec la couche n^- de 2 240 nm, et la couche n^- avec le substrat p^+ .

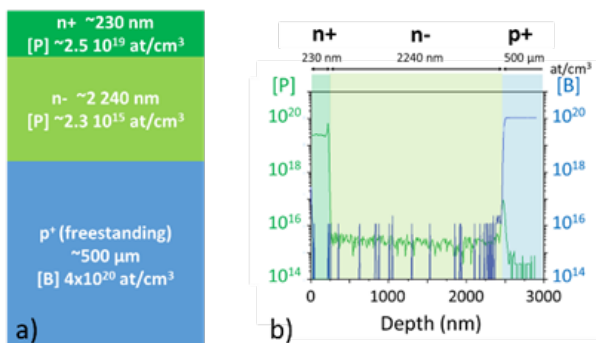


Fig. 1 : a) Vue en coupe de l'empilement $n^+/n^-/p^+$ & b) profils SIMS de la structure.

Cet échantillon de grande taille a permis la fabrication de diodes PIN verticales.

2.2. Procédé de fabrication des diodes

Pour fabriquer des diodes PIN de différentes formes (circulaire et carrée) et tailles (de 150 μm à 300 μm de

diamètre/côté), l'échantillon a été nettoyé, pour éliminer les contaminations liées à la croissance, principalement des traces de silicium et d'hydrogène, aux solvants en bain ultrasons, suivi de bains acides ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, HF, HNO_3 , HCl) a également été effectué. Une métallisation face arrière pleine plaque et une métallisation face avant avec masque de résine obtenu par lithographie laser ont été réalisées par dépôt physique en phase vapeur (PVD). Les contacts métalliques Ti/Pt/Au (50/50/500 nm) ont été recuits à 500 °C pendant 1 h sous azote. Deux étapes de gravure de méso par gravure plasma oxygène (RIE) ont été réalisées : l'une de ~200 nm, correspondant à l'épaisseur de la couche n^+ et l'autre de 1000 nm, générant trois structures possibles de diodes : sans méso, avec méso peu profond et avec méso profond. Un schéma des différentes structures possibles : méso de 1000 nm, méso de 200 nm et sans de méso, est présenté Fig. 2.

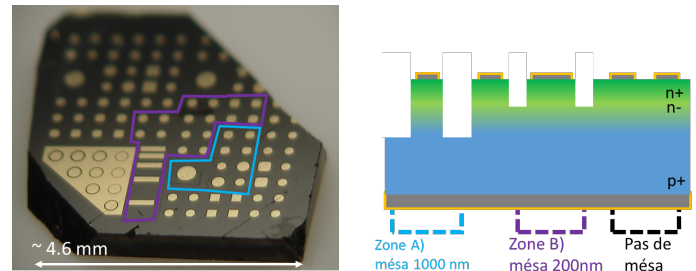


Fig. 2 : Image des diodes réalisées sur l'échantillon diamant autosupporté et schéma des structures réalisées : diodes avec méso de 1000 nm zone (A), 200 nm zone (B) et sans.

3. CARACTERISATIONS ÉLECTRIQUES

Les premières mesures I(V) ont été réalisées dans la station sous pointes au laboratoire AMPERE avec une SMU Keithley 2410. Ces mesures ont permis d'établir une cartographie, de l'échantillon afin d'identifier les diodes fonctionnelles (Fig 3).

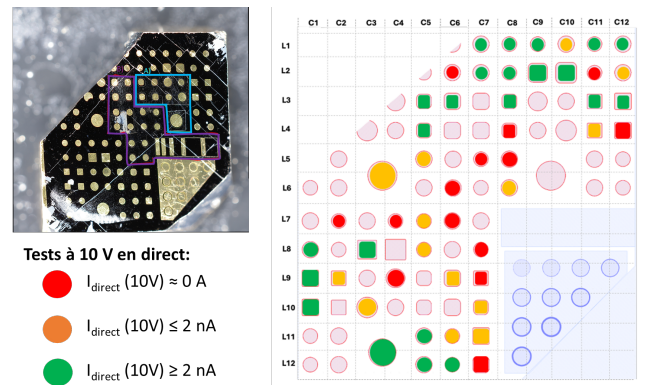


Fig 3 : Cartographie des mesure I(V) des diodes avec en zone (A), cyan, le méso de 1000 nm et en zone (B), magenta, le méso de 200 nm

Comme mentionné précédemment l'échantillon présente 3 structures possibles :

- La zone A, représentée en cyan, correspond aux diodes isolées par un méso de 1000 nm.
- La zone B, représentée en magenta, correspond aux diodes isolées par un méso de 200 nm.
- Le reste des diodes n'ont pas de méso d'isolation.

Les mesure I(V) réalisées sur les motifs TLM présents en zone (B) de l'échantillon, n'ont pas donné de caractéristiques linéaires. Prouvant, que le contact sur la couche n^+ n'est pas ohmique.

Un grand nombre de diodes ont été testées dans le cadre de cette étude, révélant une forte variabilité d'un point à un autre de l'échantillon. Cette variabilité ne semble pas liée aux dimensions, aux formes ou à la hauteur du méso des diodes, mais plutôt à leur position géographique sur l'échantillon, suggérant une possible inhomogénéité locale dans le processus de fabrication ou dans la qualité du matériau.

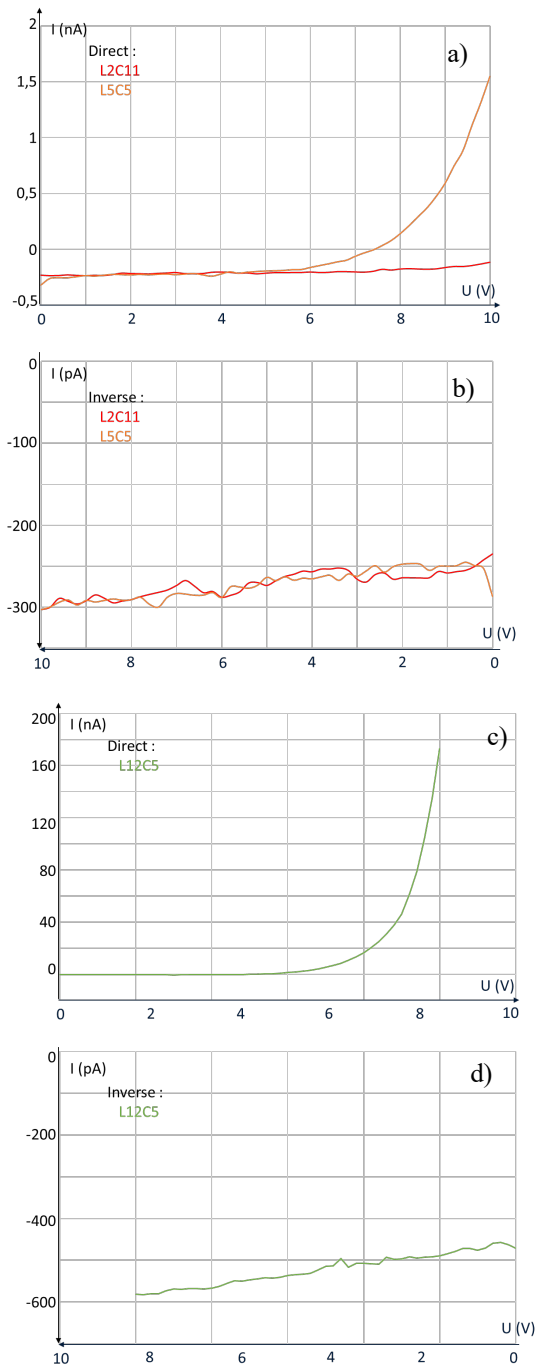


Fig 4 : Exemple de caractéristique des diodes des 3 catégories, a) diode rouge L2C11 et orange L5C5 sous polarisation directe b) diode rouge L2C11 et orange L5C5 sous polarisation inverse c) diode verte en L12C5 sous polarisation directe, d) diode verte en L12C5 sous polarisation inverse.

On observe cependant certaines disparités intéressantes. Les diodes situées au centre de l'échantillon présentent, sous polarisation directe à 10 V, des courants relativement faibles. En revanche, dans le coin inférieur gauche de l'échantillon, un plus grand nombre de diodes dépassent les 2 nA à 10 V en

polarisation directe, ce qui pourrait indiquer une zone où la croissance est localement de meilleure qualité.

Des exemples de caractéristique des diodes des 3 catégories sous polarisation direct et inverse sont présentés Fig 4.

Concernant les courants de fuite sous polarisation inverse, les valeurs mesurées restent faibles pour la majorité des diodes : entre environ 300 et 350 pA à -10 V pour les diodes identifiées en rouge et en orange. Les diodes vertes présentent quant à elles un courant de fuite supérieur, atteignant des valeurs ≥ 350 pA à -10 V.

Les mesures I(V) en température ont été réalisées dans le nouvel équipement, spécialement développé pour la caractérisation de composant à base de matériaux très large bande interdite, au sein de la plateforme PROOF du LAAS (Fig. 5). Il est constitué d'une enceinte sous vide (10^{-6} Torr) permettant de faire des mesures sous pointes en température allant de l'azote liquide, ~ -195 °C, à très haute température, 600 °C, et de 3 SMU Keithley pilotées par logiciel : 2651A (20A, 40V DC), 2657A (120 mA, 3kV DC) et 2636B (1,5A 200V DC). Les tests réalisés sur ces diodes ont été effectués à différentes températures de 25 à 600 °C, avec un courant maximum limite fixé à 50 mA et 0,1 μ A respectivement sous polarisation direct et inverse.

Les caractérisations et résultats I(V) et C(V) ont été réalisés sur la même diode circulaire de diamètre 300 μ m sans méso L12C3, elle est située en bas à gauche sur l'échantillon (Fig 3)

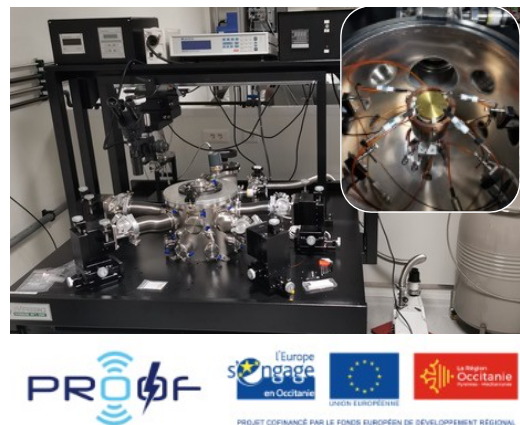


Fig. 5 : Banc de mesures haute tension (3kV) - haute température (600°C).

Les Fig. 6 et Fig. 7 montrent l'évolution en fonction de la température des caractéristiques I(V) sous polarisation directe et inverse de la diode L12C3. Les courbes montrent un effet d'hystérésis sous polarisation directe, attribué à des pièges dans les couches qui composent la diode. À 600 °C cet effet s'atténue. En revanche, sous polarisation inverse, on observe une augmentation du courant de fuite avec l'augmentation de la température. Même si celui-ci reste faible jusqu'à 200 °C, $\sim 10^{-9}$ A à 25 V, il atteint le courant maximum de sécurité fixé à 10^{-7} A à seulement ~ 4 V à 400 °C. Quant à la mesure à 600 °C, celle-ci n'est pas représentée sur la figure car le courant de fuite atteint le courant limite dès les premiers points de mesure. A partir de 400 °C la diode ne semble plus fonctionnelle, le courant de fuite important en inverse ainsi que la forme de la courbe I(V) en direct laisse supposer qu'il y a eu perçage et que la zone de charge d'espace s'étale dans toute la couche n-, jusque dans les zones fortement dopées.

Pour la diode L12C3, de surface de $70,7 \cdot 10^{-4}$ cm², à 25 °C, la densité de courant à 10 V est de $4,8 \cdot 10^{-5}$ A/cm², légèrement inférieure à la littérature [6]. La densité de courant augmente avec la température, elle est de $2,66 \cdot 10^{-4}$ A/cm² à 200 °C ;

$1,11.10^{-2}$ A/cm² à 400 °C pour atteindre $4,43.10^{-1}$ A/cm² à 600°C.

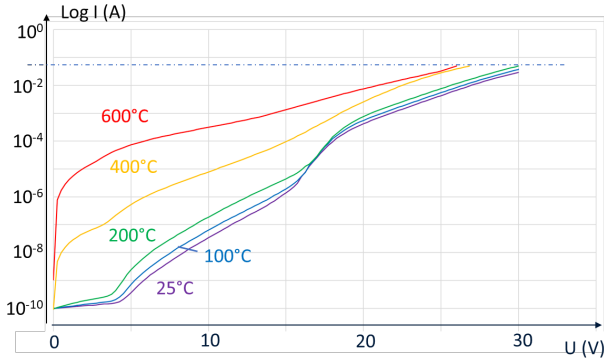


Fig. 6 : Mesures I(V) de la diode L12C3 sous polarisation directe.

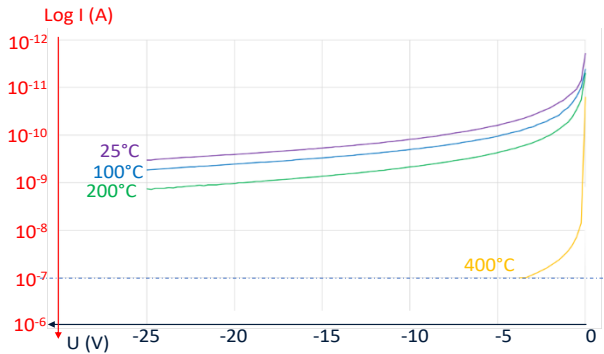


Fig. 7 : Mesures I(V) de la diode L12C3 sous polarisation inverse.

Les mesures C(V) ont été effectuées à température ambiante à l'aide d'un analyseur de réseau Agilent 4294A. La fréquence de mesure a été fixée à 1 MHz, après analyse de l'évolution de l'impédance Z et de la phase θ en fonction de la fréquence. Autour de 1 MHz, θ atteint -90° et Z(f) varie linéairement, ce qui indique que la diode se comporte de manière capacitive dans cette gamme de fréquence. L'amplitude de la tension d'excitation vac a été fixée à 0,1 V.

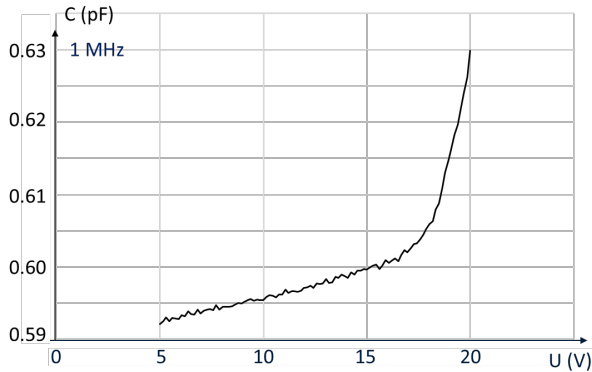


Fig 8 : Mesure C(V) à 300 K & 1 MHz, de la diode L12C3.

Les résultats C(V) sous polarisation inverse sont présentés sur la Fig 8 et montrent une évolution lente de la capacité jusqu'à 17 V, suivie d'une évolution rapide. En dessous de 5 V, nous nous situons en dessous du seuil de détection du banc de test et la mesure est très fortement bruitée. Les variations de C en fonction de la polarisation inverse sont obtenues en supposant un modèle à deux éléments en parallèle C_p - R_p . Cependant, compte tenu de la structure du composant n⁺-i-p⁺ et du fait que le contact sur la couche n⁺ n'est pas ohmique, ce modèle ne reflète pas correctement le comportement réel du dispositif. Par

conséquent, les mesures obtenues dans ces conditions ne sont pas directement exploitables et ne permettent pas une estimation fiable du dopage contrairement à ce qui est proposé dans la littérature [6].

4. CONCLUSIONS

Cet article met en évidence la faisabilité et le potentiel des diodes PIN verticales en diamant réalisées sur une couche de diamant autosupporté de type p⁺ (100), intégrant une couche i dopée au phosphore, une configuration inexplorée dans la littérature. Les résultats de caractérisation électrique de ces diodes jusqu'à 600 °C ont mis en évidence des performances prometteuses, bien que des disparités liées à la position sur l'échantillon aient été observées. Ces travaux ouvrent la voie à l'optimisation des composants bipolaires en diamant, tout en mettant en évidence les défis techniques liés au contrôle du dopage au phosphore, indispensable à l'obtention de couches n de haute qualité, exemptes de défauts, ainsi qu'à la réalisation de contacts ohmiques sur diamant de type n.

5. REFERENCES

- [1] J. Yang, W. Huang, T. P. Chow, and J. E. Butler, 'Free-standing Diamond Single Crystal Film for Electronics Applications', *MRS Online Proc. Libr. OPL*, vol. 905, p. 0905, Jan. 2005, doi: 10.1557/PROC-0905-DD06-09.
- [2] H. Garrab *et al.*, 'On the extraction of PiN diode design parameters for validation of integrated power converter design', *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 20, no. 3, pp. 660–670, May 2005, doi: 10.1109/TPEL.2005.846544.
- [3] R. Singh, J. A. Cooper, M. R. Melloch, T. P. Chow, and J. W. Palmour, 'SiC power Schottky and PiN diodes', *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 49, no. 4, pp. 665–672, Apr. 2002, doi: 10.1109/16.992877.
- [4] J. Achard *et al.*, 'Freestanding CVD boron doped diamond single crystals: A substrate for vertical power electronic devices?', *Phys. Status Solidi A*, vol. 209, no. 9, pp. 1651–1658, 2012, doi: 10.1002/pssa.201200045.
- [5] K. Oyama *et al.*, 'High performance of diamond p⁺-i-n⁺ junction diode fabricated using heavily doped p⁺ and n⁺ layers', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 15, p. 152109, Apr. 2009, doi: 10.1063/1.3120560.
- [6] Y. Matsushima *et al.*, 'Fabrication and characterization of diamond (100) p⁺-i-n⁺ diodes with heavily nitrogen-doped films', *Diam. Relat. Mater.*, vol. 145, p. 111116, May 2024, doi: 10.1016/j.diamond.2024.111116.
- [7] V. Jha, H. Surdi, F. Koeck, R. J. Nemanich, S. M. Goodnick, and T. J. Thornton, 'Diamond Schottky p-i-n Diodes: DC, Small-Signal and Large-Signal Behavior for RF Applications', in *2022 IEEE/MTT-S International Microwave Symposium - IMS 2022*, Jun. 2022, pp. 918–921. doi: 10.1109/IMS37962.2022.9865649.
- [8] Ken Axxel Castillo Arvizu, « Croissance de diamant monocristallin épais et élargi de haute qualité dopé au bore : étude et réduction des défauts étendus pour l'optimisation des dispositifs de haute puissance pour une transition énergétique propre » Rapport de thèse, Université Paris-Nord - Paris XIII (2023)
- [9] M.-A. Pinault-Thaury, T. Tillocher, D. Kobor, N. Habka, F. Jomard, J. Chevallier and J. Barjon, "Phosphorus donor incorporation in (100) homoepitaxial diamond: role of the lateral growth", *J. Cryst. Growth* 335 (1), 31 (2011)

- [10] T. Kociniowski, J. Barjon, M.-A. Pinault, F. Jomard, A. Lusson, D. Ballutaud, O. Gorochoy, J. M. Laroche, E. Rzepka, J. Chevallier and C. Saguy, “n-type CVD diamond doped with phosphorus using the MOCVD technology for dopant incorporation”, *Phys. Status. Solidi A* 203, 3136 (2006)
- [11] M.-A. Pinault-Thaury and F. Jomard, “Detection Limit of Phosphorus in Diamond by High Mass Resolution Secondary-Ion Mass Spectrometry”, *Phys. Status Solidi A* 220, 2200324 (2023)