Vers la réalisation de composants haute tension, forte puissance sur diamant CVD. Développement des technologies associées

Gabriel Civrac de Fabian Civrac

▶ **To cite this version:**

Gabriel Civrac de Fabian Civrac. Vers la réalisation de composants haute tension, forte puissance sur diamant CVD. Développement des technologies associées. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2009. Français. NNT : 2009INPT029H . tel-04412106v2

HAL Id: tel-04412106
https://theses.hal.science/tel-04412106v2

Submitted on 23 Jan 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Institut National Polytechnique de Toulouse*
Discipline ou spécialité : *Micro-électronique*

Présentée par *Gabriel CIVRAC*
Soutenance prévue le *5 novembre 2009*

Titre : *Vers la réalisation de composants haute tension, forte puissance sur diamant CVD. Développement des technologies associées.*

JURY

Christian BRYLINSKI	*Rapporteur*	*Professeur, Université Lyon I*
Dominique PLANSON	*Rapporteur*	*Professeur,INSA Lyon*
Jocelyn ACHARD	*Examinateur*	*Professeur, Université Paris XIII*
Philippe BERGONZO	*Examinateur*	*Docteur HDR, CEA-LIST, Saclay*
Karine ISOIRD	*Examinateur*	*Maître de conférences, Université Toulouse III*
Frédéric MORANCHO	*Examinateur*	*Professeur, Université Toulouse III*
Julien PERNOT	*Examinateur*	*Maître de conférences, Université Grenoble I*
Henri SCHNEIDER	*Directeur de thèse*	*Maître de conférences HDR, INP Toulouse*

Ecole doctorale : *GEET*
Unité de recherche : *LAAS-CNRS*
Directeur de Thèse : *Henri SCHNEIDER*

REMERCIEMENTS

Je remercie Malik Ghallab et Raja Chatila, directeurs successifs du LAAS-CNRS, Yvon Chéron et Maurice Fadel, directeurs successifs du LEEI, ainsi que Christian Laurent, directeur du LAPLACE, de m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires respectifs durant ces années de thèse. Je remercie également Jean-Louis Sanchez et Marise Bafleur, responsables successifs du groupe ISGE (LAAS-CNRS), ainsi que Philippe Ladoux, responsable du groupe CS (LAPLACE).

Je souhaite adresser mes profonds remerciements à Henri Schneider, qui a dirigé cette thèse. Merci de m'avoir fait confiance, de m'avoir encadré comme tu l'as fait, d'avoir su donner de ton temps lorsque c'était nécessaire et merci pour tout le reste…

Mes remerciements vont aussi à Karine Isoird pour les échanges scientifiques intéressants que nous avons pu avoir durant ces quelques années et pour l'aide apportée dans la rédaction de ce document.

Je voudrais remercier Frédéric Morancho d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse. Merci à Christian Brylinski et Dominique Planson de m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de ces travaux de recherche. Je remercie également Jocelyn Achard, Philippe Bergonzo et Julien Pernot d'avoir accepté d'examiner ces travaux.

Je souhaite remercier Sodjan Koné et Hui Ding avec lesquels j'ai pu travailler durant plusieurs années et sans lesquels cette étude ne serait pas aussi complète. Je remercie aussi Zhongda Zhang, Mustafa Zerarka, Fabien Thion et Hélène Bordeneuve pour le coup de main qu'ils m'ont donné en fin de thèse. Je vous souhaite bon courage à tous pour la suite….

Ces travaux n'auraient pas pu être réalisés sans l'aide des membres de l'équipe TEAM. Je les remercie tous pour le travail qu'ils réalisent, en particulier Laurent, Fabien, Véronique, Sébastien, Ludovic, Djaffar, Pascal, Bernard, Laurent, Monique, David, Pierre-François, David, Jean-Baptiste, Monique, Eric, Guy, Jean-Christophe, Laurent, Franck, Hugues, Christina et ceux que j'aurais oubliés. Pour les mêmes raisons, je souhaite remercier les membres de l'équipe 2I, notamment Christian Ganibal, Nicolas Mauran et Sandrine Assié-Souleille.

Un grand merci à Emmanuel Scheid qui a réalisé les dépôts PECVD de silicium, à Thierry Camps pour les discussions que nous avons pu avoir sur la fabrication de contacts métal/semi-conducteur, ainsi qu'à Claude Amand qui a réalisé les caractérisations SIMS.

Merci aux personnes du LIMHP, de l'institut Néel, du GEMAC, du CEA-LETI, du LGP avec lesquels j'ai eu l'occasion de travailler durant cette thèse.

Ces années éreintantes de travail ont été rendues tout à fait supportables grâce à la présence de nombreux collègues du LAAS. Je remercie particulièrement les habitants légitimes et

squatteurs du bureau 9B, à savoir (par ordre alphabétique) Cyril, Fabienne, Fabrice, Guillaume, Pamela, Pier Francesco, Pierre, Thibault pour les cafés philosophiques, quiz endiablés et apéros mémorables. Je souhaite aussi remercier mes colocataires de bureau (par ordre d'apparition) Florence, Julie, Stéphane, Elias, Jean-François et Aloña pour la bonne humeur qu'ils ont su cultiver au sein du bureau G6. Je souhaite de plus remercier Mathieu, Habib, l'ensemble des doctorants du groupe ISGE et tous les autres. En espérant vous revoir tous bientôt.

Enfin je souhaite remercier Aurore, Cyril, Muriel et François pour le soutien logistique de début de thèse.

Ces remerciements étant rédigés dans l'urgence (pour changer…), il est possible (voire probable) que j'aie oublié de remercier un certain nombre de personnes (honte à moi). Je vous prie, par avance, de m'excuser.

A mes parents

A ma famille

A Aude

Sommaire

SOMMAIRE **3**

TABLE DES SYMBOLES ET CONSTANTES **5**

INTRODUCTION **7**

CHAPITRE I : UTILISATION DES SEMI-CONDUCTEURS A LARGE BANDE INTERDITE EN ELECTRONIQUE DE PUISSANCE **9**

I.1 LES DEFIS DE L'ELECTRONIQUE DE PUISSANCE 10
I.1.1 Au cœur des composants de puissance, la zone de drift *11*
I.1.2 Augmentation de la puissance commutée *13*
I.1.2.1 Augmentation du courant 13
I.1.2.2 Augmentation de la tension bloquée 14
I.1.3 Augmentation de la fréquence *14*
I.1.4 La limitation thermique *15*
I.1.4.1 Les pertes dans un interrupteur d'électronique de puissance 15
I.1.4.2 Le refroidissement des composants 16
I.1.5 Les pistes envisagées *17*
I.2 LES PROPRIETES DU DIAMANT 18
I.3 CONCLUSION 22
I.4 BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1 22

CHAPITRE II : LE DIAMANT CVD **23**

II.1 ASPECT CRISTALLOGRAPHIQUE ET CLASSIFICATION DES DIFFERENTS TYPES DE DIAMANT 24
II.1.1 Cristallographie du diamant *24*
II.1.2 Classification du diamant *26*
II.2 LA SYNTHESE DU DIAMANT 26
II.2.1 Historique *26*
II.2.2 Les différentes méthodes *27*
II.2.3 Le croissance de diamant par MPCVD *29*
II.2.3.1 Principe 29
II.2.3.2 Choix du substrat 30
Homoépitaxie 30
Hétéroépitaxie 31
II.2.3.3 Dopage des films 32
Dopage p 32
Dopage n 32
II.2.3.4 Caractéristiques des films obtenus par homoépitaxie CVD 33
Taille des échantillons 33
Orientation cristalline 33
Défauts cristallins 34
Contamination 35
II.3 PROPRIETES ELECTRONIQUES DU DIAMANT DOPE BORE 36
II.3.1 Mobilité en fonction du dopage *36*
II.3.2 Résistivité en fonction du dopage *37*
II.4 ETAT DE L'ART DES COMPOSANTS REALISES SUR DIAMANT CVD MONOCRISTALLIN 39
II.4.1 Diodes Schottky *40*
II.4.2 Diodes PN et PIN *41*
II.4.3 Transistors à effet de champ *42*
II.4.4 Commutateurs activés par faisceau UV ou faisceau d'électrons *43*
II.5 CONCLUSION 44
II.6 REFERENCES DU CHAPITRE II 44

CHAPITRE III : DEVELOPPEMENT DES PROCEDES TECHNOLOGIQUES **47**

III.1 LE DOPAGE DU DIAMANT 48
III.1.1 Etat de l'art *49*

III.1.1.1 Les impuretés envisagées pour doper le diamant ... 49
Dopants accepteurs ... 49
Dopants donneurs ... 50
III.1.1.2 Les techniques de dopage ... 50
Le dopage par diffusion ... 51
Le dopage par implantation ionique ... 51
III.1.2 Etudes mises en œuvre au laboratoire ... *54*
III.1.2.1 Calibrage du simulateur SRIM ... 56
III.1.2.2 Définition du procédé d'implantation ... 57
III.1.2.3 Essais expérimentaux ... 61
Premiers tests ... 61
Etude de la face arrière de l'échantillon ... 63
III.1.3 Conclusion relative aux études sur le dopage du diamant ... *68*
III.2 LE DEPOT DE CONTACTS OHMIQUES SUR DIAMANT CVD ... 69
III.2.1 Théorie sur les contacts ohmiques ... *69*
III.2.2 Caractérisation des contacts ohmiques par la méthode TLM ... *73*
III.2.2.1 Généralités ... 73
III.2.2.2 Equations et résolution pour le cas du motif TLM droit ... 74
Détermination de la résistivité spécifique de contact par extraction de la résistance de fin de contact ... 77
Détermination de la résistivité spécifique de contact sans extraction de la résistance de fin de contact ... 78
III.2.3 Etat de l'art ... *80*
III.2.4 Réalisation de contacts ohmiques sur diamant CVD ... *82*
III.2.4.1 Contacts Ti/Pt/Au ... 82
III.2.4.2 Contacts Si/Al ... 84
III.2.4.3 Caractérisations des contacts en température ... 86
III.2.4.4 Caractérisation de la tenue mécanique des contacts ... 87
III.2.5 Conclusion relative à la fabrication de contacts ohmiques ... *89*
III.3 LA GRAVURE IONIQUE DU DIAMANT ... 89
III.3.1 Etat de l'art ... *90*
III.3.2 Expériences ... *90*
III.3.2.1 Gravure oxygène ... 91
III.3.2.2 La gravure Ar/O_2 ... 93
III.3.3 Conclusion relative aux études sur la gravure du diamant ... *96*
III.4 CONCLUSION ... 96
III.5 REFERENCES DU CHAPITRE III ... 97

CHAPITRE IV : LE DIAMANT UTILISE POUR LA CONCEPTION DE COMPOSANTS UNIPOLAIRES – REALISATION DE DIODES SCHOTTKY ... 103

IV.1 LA LIMITE DU MATERIAU POUR LA CONCEPTION DE COMPOSANTS UNIPOLAIRES ... 104
IV.1.1 Principe du calcul ... *104*
IV.1.2 Application au cas du diamant ... *107*
IV.1.3 Effet de la température ... *109*
IV.2 THEORIE ET MODELISATION DE LA DIODE SCHOTTKY ... 112
IV.2.1 Le contact Schottky ... *112*
IV.2.1.1 Courant en direct ... 114
IV.2.1.2 Courant en inverse ... 114
IV.2.2 Modélisation de la diode Schottky ... *116*
IV.3 CONCEPTION ET MISE EN ŒUVRE TECHNOLOGIQUE ... 119
IV.4 CARACTERISATIONS ELECTRIQUES ... 120
IV.4.1 Caractéristiques de la première série de diodes ... *120*
IV.4.2 Caractéristiques de la deuxième série de diodes ... *124*
IV.5 CONCLUSION ... 126
IV.6 REFERENCES DU CHAPITRE IV ... 127

CONCLUSION ... 129

ANNEXES ... 133

ANNEXE 1 : PROCEDES DE FABRICATION DES TLM TI/PT/AU ... 134
ANNEXE 2 : PROCEDES DE FABRICATION DES TLM SI/AL ... 136
ANNEXE 3 : PROCEDE DE FABRICATION DES DIODES SCHOTTKY ... 138

Table des symboles et constantes

Table des symboles

a (Å)	paramètre de maille	R_a (Ω)	résistance d'accès
A^* ($A.K^{-2}.cm^{-2}$)	constante de Richardson	R_C (Ω)	résistance de contact
D ($cm^2.s^{-1}$)	coefficient de diffusion	R_{ch} (Ω)	résistance de canal
E_A (eV)	énergie d'ionisation des accepteurs	R_d (Ω)	résistance de drift
E_C ($V.cm^{-1}$)	champ de rupture	R_{ON} (Ω)	résistance à l'état passant
E_d (eV)	énergie de déplacement	$R_{ON,sp}$ ($Ω.cm^2$)	résistance spécifique à l'état passant
E_{diff} (eV)	énergie d'activation du coefficient de diffusion	R_{SH} (Ω)	résistance par carré
E_F (J)	niveau de Fermi	R_{sub} (Ω)	résistance de substrat
E_G (eV)	largeur de bande d'énergies interdites	R_{thi} ($K.W^{-1}$)	résistance thermique
E_{OFF} (J)	énergie dissipée lors du blocage du composant	t (s)	temps
E_{ON} (J)	énergie dissipée lors de la mise en conduction du composant	T (K)	température
E_0 (J)	niveau d'énergie du vide	V_B (V)	tension de claquage
f (Hz)	fréquence	v_s ($cm.s^{-1}$)	vitesse de saturation des porteurs
L_T (cm)	longueur de transfert	V_d (V)	tension de seuil (composant bipolaire)
m^* (kg)	masse effective	$ε_r$	permittivité relative
n (cm^{-3})	densité d'électrons	$Φ_b$ (J)	hauteur de barrière
$N_{C,V}$ (cm^{-3})	densité d'états dans les bandes de conduction et de valence	$Φ_m$ (J)	travail de sortie du métal
N_{crit} (cm^{-3})	densité critique de défauts	$Φ_{SC}$ (J)	travail de sortie du semi-conducteur
$N_{D,A}$ (cm^{-3})	concentration de donneurs et d'accepteurs	λ ($W.cm^{-1}.K^{-1}$)	conductivité thermique
n_i (cm^{-3})	densité de porteurs intrinsèques	$μ_{n,p}$ ($cm2.V^{-1}.s^{-1}$)	mobilité des électrons et des trous
N_{imp} (cm^{-3})	concentration d'impuretés	ρ (Ω.cm)	résistivité
N_0 (cm^{-3})	concentration en surface	$ρ_C$ ($Ω.cm^2$)	résistance caractéristique de contact
p (cm^{-3})	densité de trous	χ (J)	affinité électronique
P_{pertes} (W)	puissance dissipée dans le composant		

Constantes

Charge élémentaire :	$q = 1{,}6.10^{-19}$ C
Constante de Boltzmann :	$k = 1{,}38.10^{-23}$ J.K^{-1}
Constante de Planck :	$h = 6{,}62.10^{-34}$ J.s
Permittivité du vide :	$\varepsilon_0 = 8{,}85.10^{-14}$ F.cm^{-1}
Masse de l'électron au repos :	$m_0 = 9{,}1.10^{-}31$ kg
Vitesse de la lumière :	$c = 3.10^{8}$ m.s^{-1}

Introduction

L'augmentation croissante des besoins en énergie électrique place l'électronique de puissance au cœur des préoccupations énergétiques actuelles. Les besoins en termes de tension, de densité de puissance, de fréquence d'utilisation, de fiabilité ou de température d'utilisation sont de plus en plus contraignants. La grande majorité des composants d'électronique de puissance disponibles sur le marché sont des composants silicium. Les progrès réalisés ces dernières décennies dans le domaine de l'électronique de puissance sont dus à l'introduction d'architectures innovantes, d'une part, et à l'évolution des moyens technologiques permettant de réaliser les composants, d'autre part. Aujourd'hui, il semble que ces progrès soient entravés par les limites intrinsèques du silicium. Un changement de matériau de base pour la conception de composants d'électronique de puissance est donc envisagé.

Les semi-conducteurs à large bande interdite – ou semi-conducteurs grand *gap* – ont des propriétés particulièrement adaptées à la tenue de hautes tensions ou au travail à haute température. Le carbure de silicium (SiC), le nitrure de gallium (GaN) et le diamant sont les matériaux les plus en vue pour succéder au silicium. Parmi eux, le diamant possède les propriétés électroniques et physiques les plus indiquées pour la réalisation de composants d'électronique de puissance. Les progrès réalisés depuis les années 80 pour le dépôt chimique en phase vapeur de films de diamant permettent aujourd'hui de disposer d'échantillons de bonne qualité cristalline et de pureté suffisante pour commencer à concevoir, malgré leur petite taille, des composants d'électronique de puissance. Toutefois les propriétés exceptionnelles du diamant, en termes de densité atomique, de dureté mécanique ou d'inertie chimique, rendent délicats les développements technologiques nécessaires à son exploitation en électronique.

Depuis quelques années, le LAAS et le LAPLACE, laboratoires toulousains, travaillent avec d'autres laboratoires en vue de la réalisation de composants d'électronique de puissance en diamant. Plusieurs laboratoires français, dont le LIMHP, le GEMAC, le laboratoire diamant du CEA Saclay, à Paris ou l'institut Néel, à Grenoble, sont capables de synthétiser du diamant mono-cristallin de bonne qualité. Le LAAS dispose d'une centrale technologique permettant de développer les technologies nécessaires à l'utilisation du diamant

en électronique. L'objectif de ce travail de thèse est d'exploiter les équipements ainsi mis à disposition, de sorte à mettre en place une filière technologique propre à la réalisation de dispositifs en diamant.

Dans une première partie, nous faisons une rapide synthèse des besoins actuels de l'électronique de puissance et montrons en quoi les semi-conducteurs à large bande interdite, en particulier le diamant, répondent à ces exigences.

Dans une deuxième partie, nous présentons le diamant, les différentes méthodes de synthèse existantes, ainsi que leurs incidences sur la qualité et les dimensions des substrats de diamant disponibles à l'heure actuelle.

Dans une troisième partie, nous abordons le travail effectué en terme de développement d'une filière technologique nécessaire à la réalisation de composants électroniques en diamant. Nous abordons particulièrement la fabrication de contacts ohmiques de qualité compatibles avec une utilisation en électronique de puissance, nos essais de dopage du diamant par implantation ionique et nos tests de gravure ionique des films de diamant.

La quatrième partie s'intéresse à la réalisation de composants unipolaires en diamant. Une étude de la résistance spécifique de la zone de drift de tels composants est menée. Puis, nous présentons les premières diodes Schottky que nous avons réalisées.

Nous terminons par une synthèse de nos travaux et établissons des perspectives pour les travaux à mener dans le futur.

Chapitre I : Utilisation des semi-conducteurs à large bande interdite en électronique de puissance

Les applications électriques actuelles ont des besoins sans cesse croissants en termes de puissance ou de fréquence de fonctionnement. Dans ce chapitre, nous expliquons pourquoi les plages de fonctionnement des composants d'électronique de puissance doivent faire l'objet de compromis. Puis nous montrons que l'utilisation des semi-conducteurs à large bande permettrait d'améliorer ces compromis.

I.1 Les défis de l'électronique de puissance

La Figure I-1 représente différents composants d'électronique de puissance dans le plan puissance-fréquence. Il existe un compromis entre la puissance commutée par les composants (produit de la tension blocable par le courant maximum admissible à l'état passant, en VA) et leur fréquence d'utilisation. Les recherches menées sur les composants d'électronique de puissance visent à améliorer ce compromis. Ces deux propriétés sont dépendantes l'une de l'autre du fait des caractéristiques intrinsèques du semi-conducteur utilisé, mais aussi du type et de l'architecture du composant utilisé. En outre, le compromis doit prendre en compte les capacités de refroidissement du système. L'augmentation de la fréquence de fonctionnement ou de la puissance commutée par le système d'électronique de puissance tend à augmenter la puissance dissipée par les composants. Pour une capacité de refroidissement donnée, on peut donc augmenter la fréquence, mais cela implique la diminution de la puissance commutée, ou bien augmenter la puissance commutée, ce qui oblige à abaisser la fréquence du système.

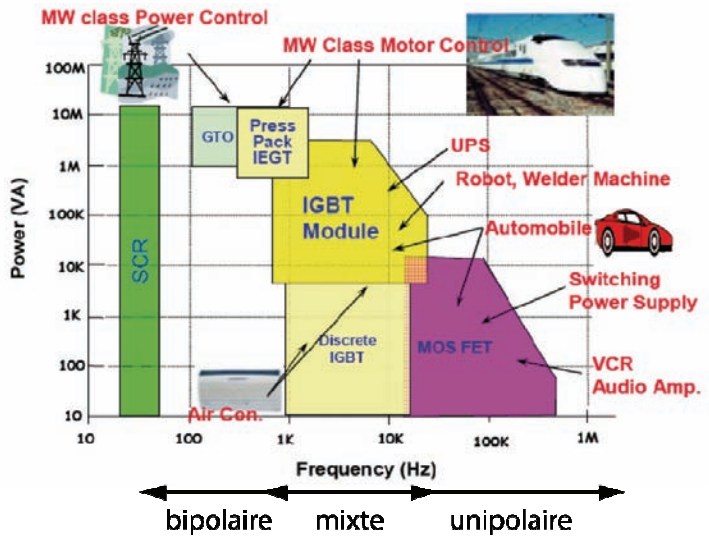


Figure I-1 : champs d'application des composants de puissance en 2005, d'après [1]

Les plus fortes puissances commutées nécessitent l'utilisation de composants bipolaires, comme le thyristor GTO (*Gate Turn-off Thyristor*), évolution du thyristor. En revanche, les plus hautes fréquences nécessitent des composants unipolaires, tels que les transistors MOSFET (*Metal Oxyde Semiconductor Field Effect Transistor*). Pour les applications à des fréquences médianes, les composants mixtes, tels que l'IGBT (*Integrated Gate Bipolar Transistor*) ou l'IEGT (*Injection Enhanced Gate Transistor*), évolution de l'IGBT, offrent les meilleurs compromis. Au cours du temps, les composants mixtes basés sur l'architecture de l'IGBT ont occupé une place de plus en plus importante. Il est en effet possible, en jouant sur les paramètres technologiques de l'IGBT, de se rapprocher d'un fonctionnement bipolaire ou unipolaire, selon l'application visée. Le Tableau I-1 donne les gammes de puissance des principaux composants d'électronique de puissance.

	Tenue en tension	**Courant**
Diode PIN	100 V < V_B < 10 kV	quelques A à quelques kA
Diode Schottky (silicium)	V_B < 200 V	quelques A à quelques centaines d'ampères
MOSFET	V_B < 1200 V	quelques A à quelques centaines d'ampères
IGBT	250 V < V_B < 6,5 kV	quelques ampères à 1200 A
GTO	2,5 kV < V_B < 6,5 kV	quelques kA
Thyristor	100 V < V_B < 12 kV	quelques kA

Tableau I-1 : gamme de puissance des composants d'électronique de puissance, d'après [2]

I.1.1 Au cœur des composants de puissance, la zone de drift

La Figure I-2 présente le schéma en coupe de deux composants très utilisés en électronique de puissance : le VDMOS, transistor MOSFET vertical de puissance, et l'IGBT *non punch-through*. Le premier est un composant unipolaire, dont la conduction ne fait intervenir qu'un type de porteurs (ici, des électrons). Le second est un composant mixte : sa commande est à grille isolée, comme dans le cas du MOSFET, mais sa conduction fait intervenir les deux types de porteurs au travers du transistor bipolaire $p^+n^-p^+$.

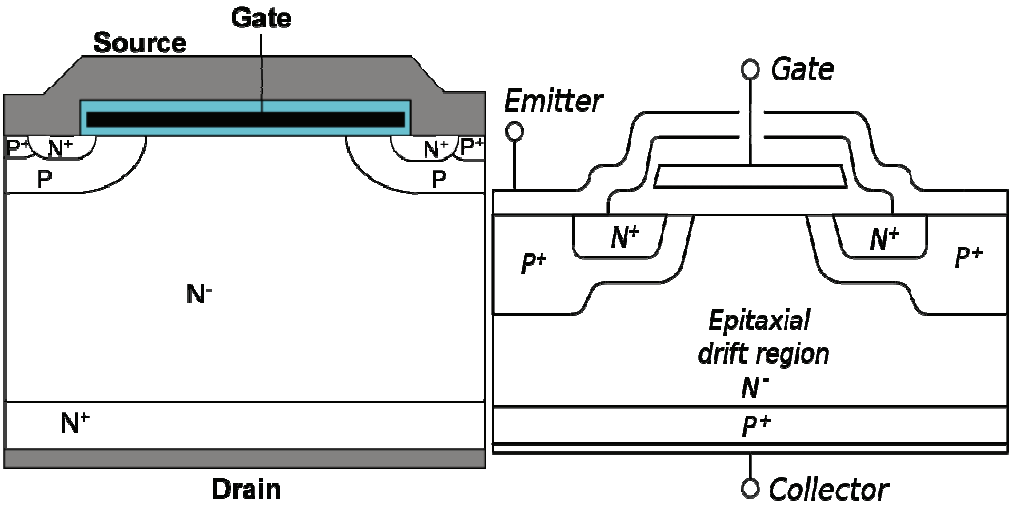


Figure I-2 : schéma en coupe d'un VDMOS et d'un IGBT *non punch-through*

A l'état bloqué, la tenue en tension est assurée par la jonction p^+n^-. L'extension de charge d'espace a lieu principalement dans la zone n^-, souvent appelée zone de drift ou zone d'épitaxie. La tenue en tension, ou calibre en tension, du composant est déterminée d'une part par son architecture, dopage et épaisseur de la zone de drift, et par les caractéristiques du matériau d'autre part, notamment le champ maximum admissible pour ne pas déclencher le phénomène d'avalanche par multiplication des porteurs. L'augmentation de la tenue en tension du dispositif demande l'augmentation de l'épaisseur de la zone n^- et/ou l'abaissement du dopage.

A l'état passant, la zone n^- a une grande influence sur la chute de tension dans le composant. Dans le cas du VDMOS, la conduction n'est assurée que par les électrons de la zone de drift. La résistivité de cette dernière est donc fixée par son dopage et par la mobilité des électrons. Dans le cas de la conduction bipolaire, des trous sont injectés dans la zone n^-. La chute de tension est déterminée par la mobilité et la durée de vie des deux types de porteurs. La conduction bipolaire assure de meilleures caractéristiques en conduction. Si les dispositifs unipolaires sont très utilisés à basse tension (< 500 V), à haute tension, l'épaisseur de zone de drift nécessaire induit une résistance à l'état passant très importante, ce qui se traduit par de très fortes puissances dissipées en conduction. On utilise alors de préférence des composants bipolaires.

Lors du passage de l'état passant à l'état bloqué, dans le cas de l'IGBT, les trous présents dans la zone n^- doivent se recombiner pour que le blocage soit effectif. La durée nécessaire est appelée temps de recouvrement ; elle constitue le handicap majeur des composants bipolaires. Dans le cas des dispositifs unipolaires, en revanche, la durée

nécessaire pour passer de l'état passant à l'état bloqué est très courte. Des temps de commutations importants se traduisent par de la puissance électrique perdue (pertes en commutation). Pour un fonctionnement à haute fréquence, on préfère donc utiliser des composants unipolaires.

Tout ceci explique les champs d'applications associés aux divers types de composants (voir Figure I-1).

I.1.2 Augmentation de la puissance commutée

Les applications électriques forte puissance, telles que la traction ferroviaire, par exemple, demandent des puissances de plus en plus grandes. Le transport de l'énergie électrique, depuis son lieu de production vers son lieu d'utilisation, est réalisé à des tensions élevées (lignes Très Haute Tension, caténaires pour la traction ferroviaire). En effet, la puissance électrique acheminée est égale au produit de la tension dans la ligne et du courant transitant dans la ligne. Les pertes électriques dans la ligne étant liées à l'effet joule, il est souhaitable d'augmenter la tension des lignes pour diminuer le courant. L'augmentation de la puissance consommée par la charge à tension d'alimentation constante revient, du point de vue du composant de puissance, à fournir un courant plus élevé.

L'augmentation de la puissance commutée peut donc être réalisée par l'augmentation du calibre en tension ou en courant des composants de puissance.

I.1.2.1 Augmentation du courant

L'augmentation du courant contrôlé par le convertisseur peut être obtenue de plusieurs manières : soit par la fabrication de composants électroniques capables de laisser passer des courants de plus en plus importants, soit par la mise en parallèle de modules de puissance élémentaires, de sorte à additionner la contribution des différents modules (Figure I-3). La mise en parallèle d'un nombre important de modules aboutissant à un coût élevé en termes de nombre de composants électroniques et de volume, il est souhaitable de développer des composants pouvant laisser passer beaucoup de courant.

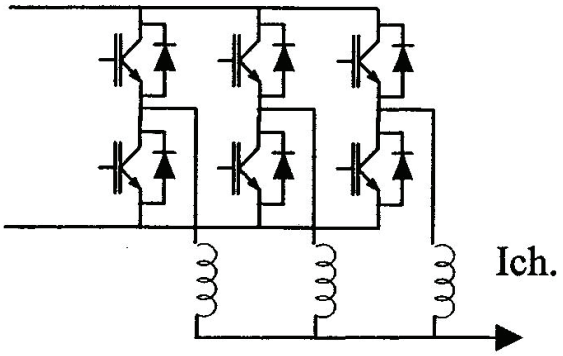


Figure I-3 : mise en parallèle de cellules élémentaires pour augmenter le calibre en courant [3]

Comme nous le verrons par la suite (paragraphe I.1.4.1), l'augmentation du courant est limitée par les effets thermiques de dissipation de puissance.

I.1.2.2 Augmentation de la tension bloquée

L'augmentation de la tenue en tension peut être réalisée par la mise en série d'un nombre important de modules élémentaires de manière à diviser la tension entre ces différents modules (Figure I-4). Comme dans le cas de la mise en parallèle de modules, ceci a un coût en termes de nombre de composants électroniques et de volume. A cela s'ajoute une complexité accrue des circuits de commande. On peut aussi essayer de concevoir des modules élémentaires capables de tenir des tensions plus importantes de sorte à minimiser le nombre de modules mis en série.

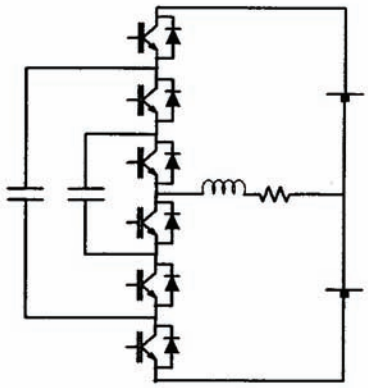


Figure I-4 : mise en série de cellules élémentaires pour augmenter le calibre en tension [3]

I.1.3 Augmentation de la fréquence

L'augmentation de la fréquence d'utilisation des composants d'électronique de puissance peut avoir un impact intéressant sur leur environnement. En effet, dans un module

d'électronique de puissance, la valeur des éléments passifs environnant les composants actifs varie inversement à la fréquence de fonctionnement. Une hausse de la fréquence de fonctionnement induit donc une baisse de la valeur des capacités et des inductances utilisées, ce qui se traduit par une diminution du volume occupé par les différents condensateurs et bobines.

Comme nous le verrons dans la section suivante, l'augmentation de la fréquence de fonctionnement des composants peut induire des effets thermiques qui influeront sur le choix du type de composants utilisés et même sur le choix d'un compromis entre la fréquence de fonctionnement et les pertes dissipées par les composants.

I.1.4 La limitation thermique

I.1.4.1 Les pertes dans un interrupteur d'électronique de puissance

On distingue deux types de pertes dans les interrupteurs de puissance : les pertes en conduction et les pertes en commutation. La Figure I-5 présente le synoptique des différentes énergies dissipées par le composant actif (MOSFET, IGBT,…) d'un hacheur en fonctionnement.

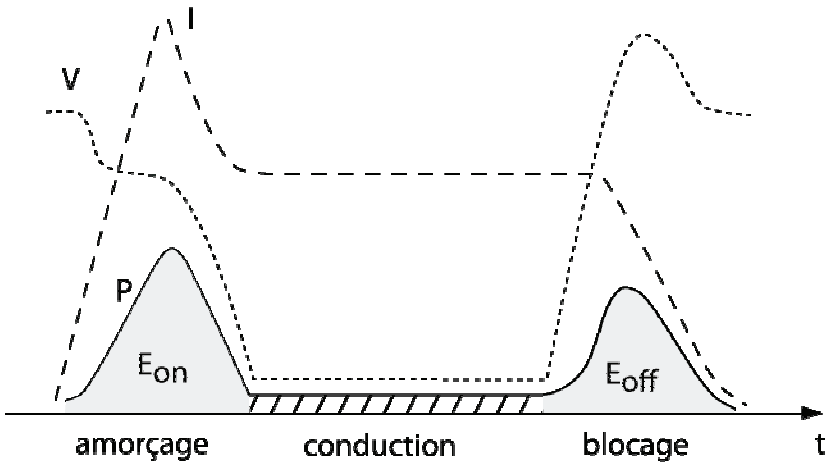


Figure I-5 : puissance dissipée dans un composant de puissance en commutation en fonction du temps

L'expression de la puissance dissipée par le composant s'exprime sous la forme :

$$P_{pertes} = V_d \cdot I_{moy} + R_{ON} \cdot I_{eff}^2 + f \cdot \left(E_{on} + E_{off}\right) \qquad \text{Équation I-1}$$

Où V_d est la tension de seuil dans le cas d'un composant bipolaire

R_{ON} est sa résistance à l'état passant du composant

f est la fréquence de fonctionnement

E_{on} est l'énergie dissipée lors de la mise en conduction

E_{off} est l'énergie dissipée lors du passage à l'état bloqué

La part des pertes en commutation par rapport aux pertes en conduction est fixée par la fréquence de fonctionnement. Pour un fonctionnement à haute fréquence, on privilégie les composants unipolaires, de manière à minimiser les pertes en commutation. Au contraire, pour un fonctionnement basse fréquence, on préfère utiliser des composants bipolaires qui ont des pertes en conduction faibles.

I.1.4.2 Le refroidissement des composants

L'énergie dissipée du fait des pertes en conduction et en commutation induit un échauffement des composants. La hausse de la température de jonction peut altérer leur fonctionnement, voire entraîner leur destruction ; l'énergie dissipée doit être extraite au moyen de systèmes de refroidissement. La Figure I-6 présente la structure d'assemblage d'un composant électronique de puissance. L'évacuation de la puissance émise par le composant se fait à travers les différentes couches d'assemblage (brasures, métallisations, isolation électrique,…) jusqu'au fluide de refroidissement (généralement de l'air ou de l'eau à température ambiante). A chacune de ces couches est associée une résistance thermique R_{thi} qui limite la puissance extraite. Pour que l'équilibre thermique soit réalisé, la puissance extraite doit être égale à la puissance dissipée par le composant. La température de jonction du composant en fonction des diverses résistances thermiques et de la puissance dissipée par le composant s'écrit :

$$T_j = \sum_i R_{thi} \cdot P_{pertes} + T_{amb} \qquad \text{Équation I-2}$$

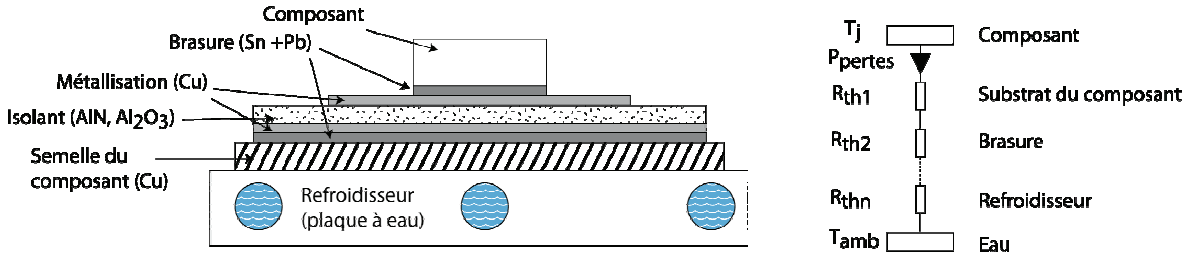


Figure I-6 : schéma d'assemblage d'un composant de puissance et modèle thermique équivalent

L'augmentation des densités de puissance, qui est au cœur du développement des composants de puissance, se heurte aux limites des systèmes de refroidissement. L'Équation I-2 montre qu'il existe plusieurs pistes pour résoudre cette question. Premièrement, il est possible de continuer à développer les systèmes de refroidissement, ce qui revient à minimiser les résistances thermiques existant entre le composant et le fluide de refroidissement. Ceci autoriserait l'augmentation de la densité de puissance dissipée par les composants sans augmenter leur température de fonctionnement. Deuxièmement, les recherches effectuées au niveau des composants eux-mêmes peuvent permettre de limiter la puissance dissipée, en conduction ou en commutation. Enfin, la fabrication de composants capables de fonctionner à plus haute température limiterait les exigences en termes de refroidissement.

I.1.5 Les pistes envisagées

Comme on a pu le voir, l'électronique de puissance est une affaire de compromis. On souhaite concevoir des composants capables de commuter de grandes puissances, ce qui passe par la recherche des meilleurs compromis résistance à l'état passant – tenue en tension. Il est alors souhaitable de trouver le meilleur compromis puissance commutée – fréquence d'utilisation. Or tous ces paramètres ont une influence sur les puissances dissipées par les composants, qui induisent des effets thermiques indésirables.

Jusqu'à présent, l'amélioration des compromis courant-tension et puissance-fréquence a été réalisée en optimisant l'architecture des divers composants de puissance. La Figure I-7 montre par exemple l'évolution du transistor MOS vertical de puissance, par l'ajout d'une superjonction et de tranchées profondes. L'évolution de l'architecture des composants de puissance est fortement liée aux progrès réalisés ces cinquante dernières années au niveau des procédés technologiques de fabrication de dispositifs silicium. L'optimisation des composants de puissance silicium permet, encore aujourd'hui, d'améliorer leurs caractéristiques mais se heurte aux propriétés intrinsèques du matériau. En outre, la question de leur refroidissement est un facteur limitant. Les propriétés exceptionnelles des matériaux à large bande interdite, notamment leurs champs de ruptures élevés et, pour certains, leurs grandes conductivités thermiques, laissent penser qu'ils pourraient jouer un rôle important dans les années à venir. Ceci est l'objet de la section suivante.

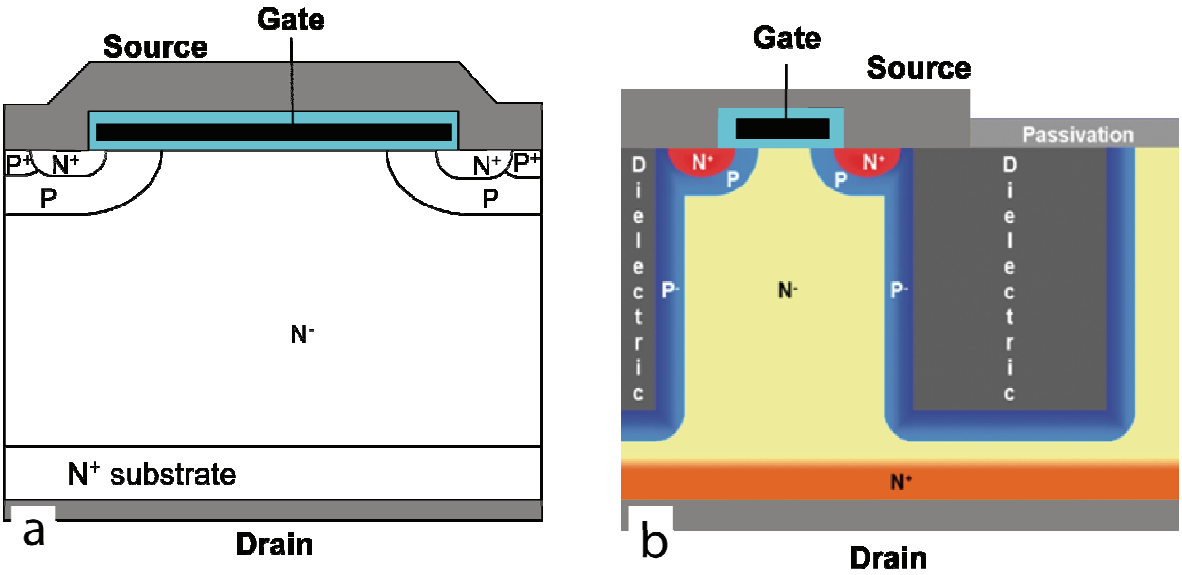


Figure I-7 : évolution du transistor MOS de puissance. a) MOSFET de puissance conventionnel b) MOSFET à superjonction et tranchée profonde [4]

I.2 Les propriétés du diamant

L'utilisation des semi-conducteurs à large bande interdite en électronique de puissance est fortement envisagée depuis les années 80 [5]. Le Tableau I-2 dresse la liste des principales caractéristiques électroniques du silicium, du diamant et de deux autres matériaux à large bande interdite : le carbure de silicium 4H (SiC 4H) et le nitrure de gallium (GaN). Outre ses propriétés optiques et mécaniques bien connues, le diamant possède des propriétés électroniques exceptionnelles.

Le champ de rupture des matériaux étant lié à leur énergie de bande interdite [6, 7], les semi-conducteurs grand *gap* offrent des propriétés de tenue en tension exceptionnelles. De plus, une bande interdite large induit une faible densité de porteurs intrinsèques, ce qui rend possible une utilisation des composants à plus haute température sans dénaturer les propriétés semi-conductrices du matériau.

	Si	SiC (4H)	GaN	Diamant
Largeur de bande interdite E_G (eV)	1,12	3,3	3,39	5,5
Champ de rupture E_c ($MV.cm^{-1}$)	0,3	3	3	10
Mobilité des électrons μ_n ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	1500	980	1250	2000
Mobilité des trous μ_p ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	450	120	30	2000
Conductivité thermique λ ($W.cm^{-1}.K^{-1}$)	1,3	5	1,3	20
Permittivité relative ε_r	11,8	9,7	10,4	5,7
Vitesse de saturation des électrons v_s ($x10^7$ $cm.s^{-1}$)	1	2	2,2	2,7
Vitesse de saturation des trous v_s ($x10^7$ $cm.s^{-1}$)	1			1,1
Température maximum d'utilisation T_{max} (°C)	140	760	800	1350
Facteur de mérite de Johnson JFM [8] ($x10^{23}$)	2,3	911,9	1103,4	18466
Facteur de mérite de Johnson normalisé JFMn	1	400	484	8100
Facteur de mérite de Keyes KFM [9] ($x10^{16}$)	3,2	27,2	7,5	195
Facteur de mérite de Keyes normalisé KFMn	1	8,5	2,3	60,8
Facteur de mérite de Baliga BFM [5] ($x10^4$)	2,5	34,2	50,6	183
Facteur de mérite de Baliga normalisé BFMn	1	13,7	20,4	73,6
Facteur de mérite de Schneider SFM [10] ($x10^{11}$)	3,1	171	54	13000
Facteur de mérite de Schneider normalisé SFMn	1	55	17	4162

Tableau I-2 : propriétés comparées du silicium et des principaux matériaux à large bande interdite pouvant être utilisés en électronique de puissance et calcul des facteurs de mérite associés

Les très bonnes mobilités des électrons et des trous dans le diamant permettent le passage de fortes densités de courant. Sa haute conductivité thermique facilite la dissipation thermique, paramètre important étant donné l'augmentation actuelle des densités de puissance. Enfin, la large bande interdite garantit une immunité plus grande aux radiations, laquelle peut être utile dans le cadre d'applications spatiales ou nucléaires, par exemple. Parmi les semi-conducteurs à large bande interdite envisagés, le diamant a la plus large bande

interdite. La combinaison de ces propriétés fait du diamant un candidat idéal pour la fabrication de composants d'électronique de puissance [10].

Le paramètre de température maximale d'utilisation est difficile à déterminer. Dans le cas du silicium, la température d'utilisation est surtout limitée par l'augmentation des densités de porteurs intrinsèques en fonction de la température. La loi décrivant la variation de la densité de porteurs intrinsèques en fonction de la température s'écrit :

$$n_i^2 = np = \sqrt{N_C N_V}\, e^{-\frac{E_G}{kT}} \qquad \text{Équation I-3}$$

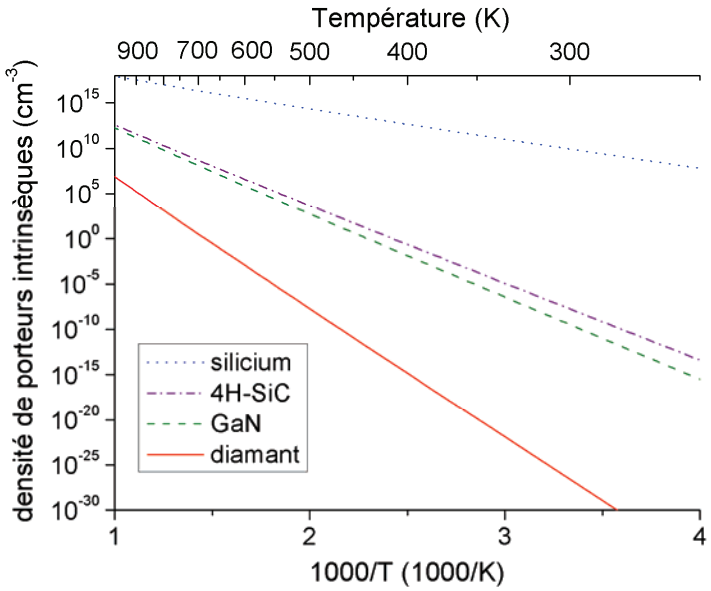


Figure I-8 : variation de la densité de porteurs intrinsèques de différents matériaux en fonction de la température

La Figure I-8 présente la variation de la densité de porteurs intrinsèques en fonction de la température pour les quatre semi-conducteurs considérés. La température maximum d'utilisation présentée dans le Tableau I-2 est la température pour laquelle la concentration de porteurs intrinsèques calculée vaut 10^{13} cm^{-3}. Une telle concentration de porteurs intrinsèques ne serait pas négligeable devant la concentration de porteurs induits par le faible dopage de la zone de drift d'un composant de puissance. Les valeurs présentées sont indicatives : il est possible, par exemple, de concevoir des composants silicium fonctionnant à plus haute température. En revanche, si la densité de porteurs intrinsèques restreint peu l'utilisation des semi-conducteurs grand *gap* à haute température, la limitation provient plutôt de

l'environnement des composants qui doit alors être adapté aux contraintes, notamment thermomécaniques, que cela induit.

La comparaison des différents matériaux susceptibles d'être utilisés en électronique est souvent effectuée au travers du calcul de facteurs de mérite. Les différents facteurs de mérite établis au cours du temps reflètent un type d'application précis. Parmi les facteurs de mérite couramment utilisés en électronique, on peut citer le facteur de mérite de Johnson (JFM) [8] ou celui de Keyes (KFM) [9]. Ils sont calculés dans le Tableau I-2, avec les facteurs de mérite de Baliga (BFM) [5] et de Schneider (SFM) [10]. Ils sont accompagnés de leur valeur normalisée par rapport à celle du silicium, ce qui permet une comparaison plus aisée.

Le facteur de mérite de Johnson fait intervenir le champ de rupture et la vitesse de saturation des porteurs au numérateur. Il reflète les possibilités de réalisation d'un transistor basse tension en utilisant un semi-conducteur donné dans le plan puissance/fréquence.

$$JFM = \frac{E_C^2 \cdot v_S^2}{4\pi^2} \qquad \text{Équation I-4}$$

Le facteur de mérite de Keyes illustre les possibilités d'un semi-conducteur pour la réalisation de commutateurs haute fréquence. Il introduit la conductivité thermique pour prendre en compte la dissipation thermique :

$$KFM = \lambda\left(\frac{c \cdot v_S}{4\pi\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{Équation I-5}$$

Le facteur de mérite de Baliga illustre les capacités du matériau pour la fabrication de composants unipolaires à travers leur compromis tenue en tension/résistance passante :

$$BFM = \varepsilon_r \mu E_C^3 \qquad \text{Équation I-6}$$

Le facteur de mérite de Schneider illustre les capacités du matériau pour la fabrication d'un composant bipolaire, haute tension, en prenant en compte la dissipation thermique et la possibilité de travailler à haute température :

$$SFM = E_C(\mu_e + \mu_h)\lambda T_{\max} \qquad \text{Équation I-7}$$

Pour tous les facteurs de mérite envisagés, le diamant présente des scores bien plus élevés que ses concurrents, ce qui explique l'intérêt qu'il suscite ces dernières années.

I.3 Conclusion

Les formidables progrès réalisés ces dernières décennies en électronique de puissance ont été rendus possibles par les progrès des procédés technologiques de traitement du silicium. Aujourd'hui, les limites imposées par les propriétés intrinsèques du silicium au développement de l'électronique de puissance ouvrent la voie au développement de nouvelles technologies, notamment basées sur l'utilisation des matériaux à large bande interdite. Parmi ces derniers, le diamant présente les propriétés les plus prometteuses ; il constitue donc un candidat idéal pour la réalisation de composants de puissance permettant de repousser les compromis actuels.

I.4 Bibliographie du chapitre 1

[1] A. Nakagawa, Y. Kawaguchi, and K. Nakamura, "Silicon limit electrical characteristics of power devices and Ics", *IET Seminar Digests*, vol. 2008, pp. 25-32, (2008).

[2] S. Lefebvre and F. Miserey, *Composants à semi-conducteur pour l'électronique de puissance*: Lavoisier, 2004.

[3] H. Foch, Y. Cheron, M. Metz, and T. M. Meynard, "L'évolution des convertisseurs statiques", *Revue générale de l'électricité*, vol. 5, pp. 48-56, (1992).

[4] L. Théolier, "Conception de transistors MOS haute tension (1200 V) pour l'électronique de puissance", thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2008

[5] B. J. Baliga, "Semiconductors for high-voltage, vertical channel field-effect transistors", *Journal of Applied Physics*, vol. 53, pp. 1759-1764, (1982).

[6] A. S. Kyuregyan and S. N. Yurkov, "Room-Temperature Avalanche Breakdown Voltages of P-N-Junctions Made of Si, Ge, Sic, Gaas, Gap, and Inp", *Soviet Physics Semiconductors-Ussr*, vol. 23, pp. 1126-1131, (1989).

[7] T. P. Chow and R. Tyagi, "Wide Bandgap Compound Semiconductors for Superior High-Voltage Unipolar Power Devices", *Ieee Transactions on Electron Devices*, vol. 41, pp. 1481-1483, (1994).

[8] E. Johnson, "Physical limitations on frequency and power parameters of transistors", in *IRE International Convention Record*, 1965, pp. 27-34.

[9] R. W. Keyes, "Figure of merit for semiconductors for high-speed switches", *Proceedings of the IEEE*, vol. 60, pp. 222-225, (1972).

[10] H. Schneider, J. L. Sanchez, and J. Achard, "The diamond for power electronic devices", in *Power Electronics and Applications, 2005 European Conference on*, 2005, pp. 9 pp.-P.9.

Chapitre II : Le diamant CVD

Le diamant est connu depuis l'antiquité, notamment en Inde. Il est alors déjà réputé pour sa dureté exceptionnelle. Le terme « diamant » vient d'ailleurs du grec *adamas* (indomptable, invincible). Le diamant est surtout connu du grand public pour son utilisation en joaillerie, qui tire partie de ses propriétés optiques. Pourtant, la majeure partie du diamant, naturel ou synthétique, est utilisée dans des applications de découpe, de polissage, de forage ou de broyage, pour lesquelles ses propriétés de dureté sont très utiles. Il est aussi utilisé pour la fabrication de fenêtres optiques pour les lasers de forte puissance ; ce sont alors la combinaison de ses propriétés optiques, mécaniques et thermiques qui sont déterminantes. Le diamant intrinsèque est isolant électrique et a une forte conductivité thermique ; son utilisation pour le refroidissement des composants électroniques est donc très étudiée, que ce soit par dépôt sur des composants [1, 2], par report de puces sur substrats de diamant [3], pour la réalisation de caloducs enterrés ou pour l'amélioration de l'encapsulation des puces électroniques. Le diamant est également utilisé dans la détection de rayonnement [4] ou l'électrochimie [5]. L'exploitation de ses propriétés est aussi envisagée dans des applications biochimiques ou pour la réalisation de composants très haute fréquence ou haute tension.

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord les propriétés cristallographiques du diamant, avant d'aborder les différentes techniques employées pour le synthétiser. Nous nous intéresserons particulièrement à la technique MPCVD (*Microwave Plasma-assisted Chemical Vapor Deposition*), qui permet la fabrication des films de haute qualité électronique utilisés en électronique de puissance. Nous présenterons certaines caractéristiques associées à ces films, tels que le dopage, la qualité cristalline ou la résistivité pouvant être attendue dans le cas d'un dopage bore. Puis nous présenterons les divers composants électroniques réalisés sur substrats de diamant.

II.1 Aspect cristallographique et classification des différents types de diamant

II.1.1 Cristallographie du diamant

Selon l'arrangement des atomes entre eux (sp1, sp2 ou sp3) et leur configuration, le carbone peut cristalliser sous plusieurs formes : diamant, graphite, lonsdaleites, fullerènes, carbone amorphe… En configuration sp3, laquelle donne lieu à la cristallisation sous forme de diamant, les liaisons covalentes sont en position tétraédrique. La configuration sp2, très

répandue aux conditions normales de température et de pression (CNTP), est celle qui donne lieu à la cristallisation sous forme de graphite.

La Figure II-1 présente la structure cristallographique du diamant. La structure diamant est formée par l'interpénétration de deux réseaux cubiques faces centrés, l'un décalé de (1/4, ¼, ¼).a par rapport à l'autre, a étant le paramètre de maille élémentaire, qui vaut 3,57 Å. Sur la Figure II-1 b, on peut observer la maille élémentaire du diamant. Chaque atome de carbone, tétravalent, est lié à 4 atomes de carbone. La distance inter atomique vaut 1,54 Å. En plus des huit atomes des coins (en bleu) et des 6 atomes face centrés (en rouge), elle contient quatre atomes résultant de cette interpénétration (en jaune).

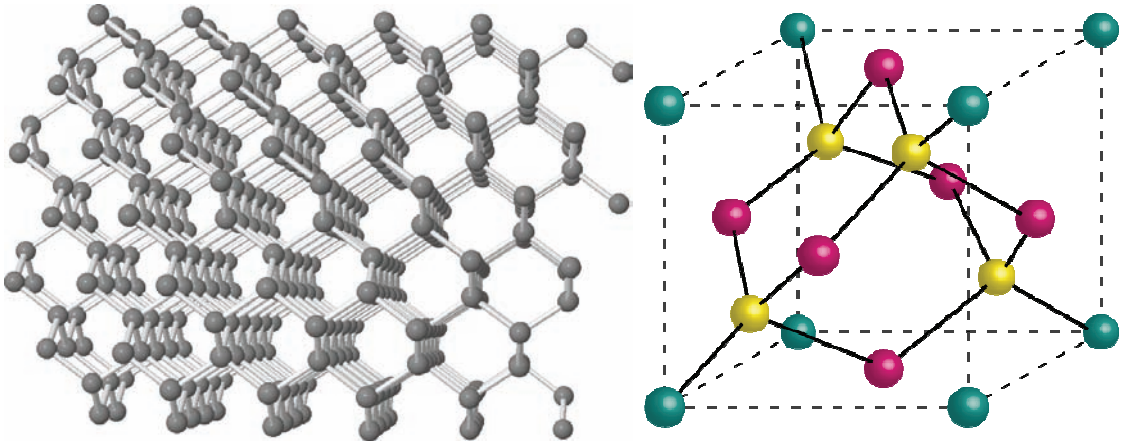


Figure II-1 : a) cristal de diamant.[6] b) cellule élémentaire

Le graphite a une densité plus faible que le diamant (2,25 g/cm^3 contre 3,52 g/cm^3 pour le diamant). Il est composé d'un empilement de plans de graphène qui se caractérisent par une configuration hexagonale des atomes (voir Figure II-2). Les liaisons composant les plans sont de type sp2. Les liaisons sur les plans sont très fortes et courtes (1,42 Å). Les liaisons entre plans sont longues et faibles (3,35 Å). Cette configuration de plans empilés et la différence entre les liaisons dans le plan et les liaisons reliant les plans confèrent un caractère anisotrope au graphite, tant du point de vue mécanique qu'électrique.

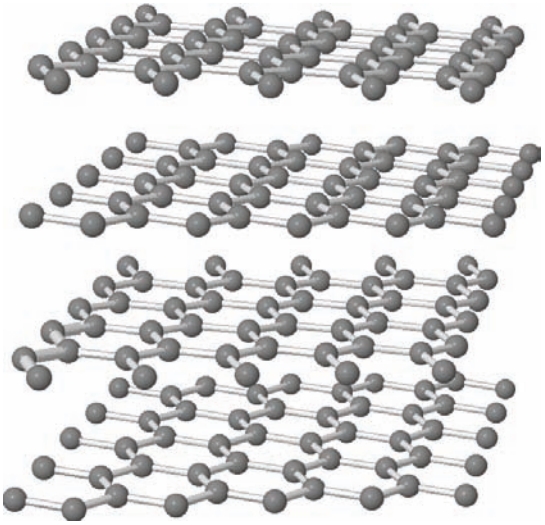


Figure II-2 : cristal de graphite [6]

II.1.2 Classification du diamant

Les diamants sont généralement classifiés selon quatre types, en fonction de la quantité et la nature des impuretés qu'ils contiennent. Les impuretés considérées sont l'azote et le bore, car elles s'incorporent facilement dans les cristaux de diamant.

Type Ia : ils composent 98 % des diamants naturels. Ils sont caractérisés par la présence d'agrégats d'azote en leur sein. Ils ont généralement une couleur jaune pâle.

Type Ib : ces diamants contiennent une grande quantité d'azote en sites substitutionnels. Ils ont généralement une couleur allant du jaune intense au brun.

Type IIa : ces diamants sont quasiment exempts d'impuretés. Ils contiennent notamment des concentrations d'azote inférieures à 2 ppm. Ils sont transparents aux longueurs d'ondes descendant jusqu'à 225 nm et sont électriquement isolants.

Type IIb : ils contiennent des concentrations d'azote très faibles. Ils présentent, de plus, des atomes de bore en substitution, leur conférant une conductivité de type p. Ces diamants sont de couleur bleue.

II.2 La synthèse du diamant

II.2.1 Historique

Il faut attendre la fin du XVIII^{ème} siècle pour connaître la composition chimique du diamant. En 1772, Lavoisier démontre que la combustion du diamant ne donne que du

dioxyde de carbone. En 1796, Tennant établit que la combustion d'une même masse de diamant et de charbon donne une même masse de dioxyde de carbone, démontrant ainsi que le diamant est exclusivement composé de carbone. Au cours des XIX^{ème} et XX^{ème} siècles, de nombreux chercheurs tentent de synthétiser du diamant, généralement en essayant de reproduire les conditions de création du diamant naturel, à haute pression et haute température.

La première preuve d'une tentative réussie de synthèse de diamant est donnée en 1955 par le laboratoire de recherche de General Electric (Etats-Unis), par synthèse HPHT dans un solvant métallique. Ce succès est largement dû au travail du laboratoire pour concevoir des presses capables de réaliser les conditions nécessaires à la synthèse de diamant. Ces premiers diamants sont des grains dont les dimensions sont inférieures à un quart de millimètre et dont la forme varie en fonction des conditions utilisées. Il faut attendre encore quinze ans pour que la maîtrise du procédé soit suffisante pour synthétiser du diamant mono-cristallin de plus grande taille (quelques millimètres).

L'idée de déposer du diamant à basse pression a été émise en 1955 par P. W. Bridgman. W. Eversole fut le premier à prouver la faisabilité de déposer du diamant par CVD, en utilisant un mélange de CO et de CO_2. Il en a découlé de nombreuses études, mais les vitesses de croissance restaient alors très faibles. Les étapes de dépôt étaient en outre entrecoupées d'étapes d'attaque des phases graphitiques par gravure hydrogène ou par oxydation. Dans les années 70, Derjaguin *et al.* parviennent à déposer du diamant de bonne qualité sur des substrats diamants et non diamants [7]. Dans les années 80, les efforts considérables du NIRIM (National Institute for Research in Inorganic Materials, Japon) permettent de synthétiser des films de diamant par MPCVD et HFCVD (*Hot Filament Chemical Vapor Deposition*) à des vitesses dépassant 10 µm/h [8], ce qui a eu pour effet de relancer l'intérêt pour les techniques de dépôt CVD du diamant. Aujourd'hui, l'amélioration de la qualité des films de diamant déposés par CVD ouvre la voie à des applications jusqu'alors inaccessibles, telles que son utilisation en électronique de puissance.

II.2.2 Les différentes méthodes

Le diamant n'est pas stable aux conditions normales de température et de pression, comme on peut le voir sur le diagramme de phase du carbone (Figure II-3). Ceci explique la difficulté à le synthétiser. Le diamant naturel est d'ailleurs synthétisé sous terre, dans des conditions de température et de pression extrêmes. Toutefois, il est possible de voir du

diamant aux CNTP. En effet, dans ces conditions, l'énergie thermique est trop faible pour casser les liaisons de type diamant (sp3) et les reconstruire sous la forme propre au graphite (sp2). A l'inverse, il est possible, pour les mêmes raisons, de trouver du graphite sous forme métastable dans la zone de stabilité du diamant.

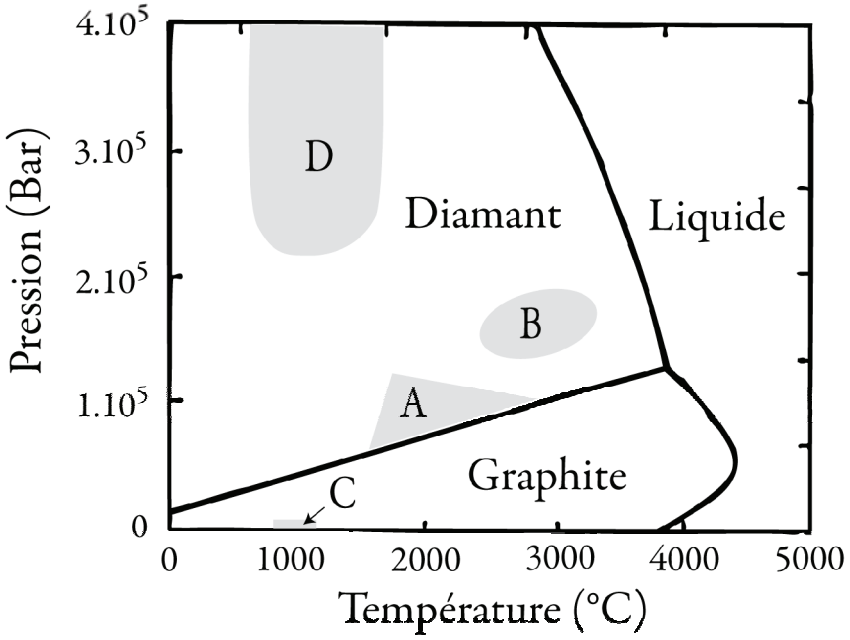


Figure II-3 : diagramme de phase du carbone d'après [9]

Le diagramme de phase de la Figure II-3 présente aussi les différentes conditions utilisées pour la synthèse du diamant.

La zone A représente les conditions dans lesquelles on peut obtenir du diamant à partir de graphite en présence d'un solvant métallique. Le graphite est en effet fortement soluble dans certains métaux, comme le nickel. La dissolution du graphite dans ces métaux permet de contrer son caractère métastable à ces conditions de température et de pression. Le carbone cristallise alors sous la forme de grains de diamant. Il est possible, par l'ajout d'un germe de diamant et une très bonne maîtrise du procédé, de faire cristalliser le carbone sous forme de mono-cristaux ayant une taille de plusieurs millimètres. Les cristaux obtenus sont généralement jaunes du fait de leur teneur en azote. Ils contiennent de plus une petite quantité de métal provenant du solvant utilisé.

Pour se passer de solvant métallique, il faut augmenter de manière substantielle la température (zone B) ou la pression (zone D). La zone D correspond à la technique de synthèse du diamant par détonation, développée en 1961 par De Carli et Jamieson, et utilisée

principalement à l'heure actuelle pour synthétiser du diamant nanocristallin ou microcristallin à partir de graphite ou de fullerènes.

Enfin, la zone C correspond aux méthodes de synthèse de diamant par CVD. Celles-ci sont remarquables car la synthèse est alors réalisée hors de la zone de stabilité du diamant. Il en existe une grande variété. Elles se différencient notamment les unes des autres par la méthode d'activation des espèces introduites dans le bâti de dépôt. Pour en savoir plus, on pourra se reporter à l'ouvrage "Diamond chemical vapor deposition" de Liu et Dandy [10]. La HFCVD permet la croissance sur des surfaces allant jusqu'à plusieurs dizaines de centimètres de côté, pour des vitesses de croissance allant de 0,1 à 50 µm/h. Toutefois, elle induit une pollution métallique du film due à la corrosion du filament durant la croissance. Elle est donc indiquée pour le dépôt de films dont la pureté n'est pas le paramètre essentiel. La méthode de dépôt par torche plasma permet de très grandes vitesses de croissance (plusieurs centaines de microns par heure). La flamme est réalisée grâce à un mélange d'acétylène et d'oxygène. Le principal désavantage de cette méthode réside dans la difficulté de maîtrise de l'homogénéité du film. Aussi celle-ci doit-elle encore être améliorée, mais pourrait jouer un rôle important pour la croissance de films épais dans le futur. Enfin, les méthodes de dépôt CVD assistés par plasma (PACVD, pour *Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition*), et notamment la méthode MPCVD, nous intéressent particulièrement dans la mesure où elles permettent de déposer la majorité des films utilisés en électronique de puissance.

II.2.3 Le croissance de diamant par MPCVD

II.2.3.1 Principe

Comme la plupart des méthodes de croissance de diamant par CVD, la MPCVD fait généralement appel au mélange d'un composé carboné et d'hydrogène. Le composé carboné, la plupart du temps du méthane, fournit le carbone nécessaire à la croissance du diamant, tandis que l'hydrogène grave préférentiellement les phases de carbone non diamant, de sorte à obtenir un cristal pur. Les molécules de gaz sont dissociées par le plasma micro-onde. La fréquence vaut généralement 2,45 GHz, la température du substrat est fixée entre 800 °C et 1100 °C. La pression peut varier de 10 torr à 100 torr. Dans ces conditions, la forme stable du carbone est le graphite. La proportion de carbone diamant déposée par rapport au carbone non diamant est donc très faible. L'hydrogène, présent en grande concentration dans le bâti de croissance (> 95 %), permet une gravure fortement sélective des phases graphitiques. Outre la

température et la pression, de nombreux paramètres tels que les concentrations partielles des différentes espèces, la densité de plasma, l'orientation cristalline du substrat et sa préparation préalable, ont un impact sur la cinétique de dépôt des films et sur leur qualité [10]. La Figure II-4 présente le schéma ainsi que la photographie d'un réacteur MPCVD.

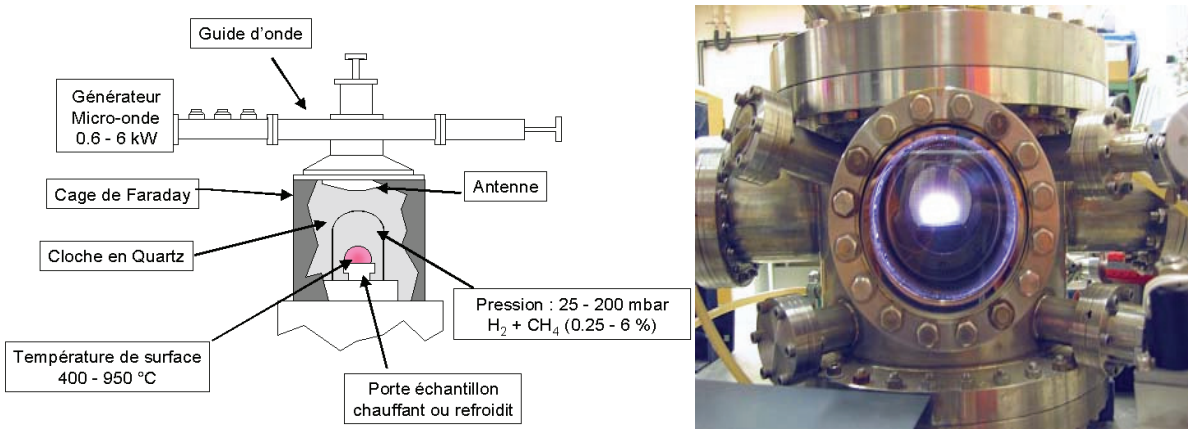


Figure II-4 : a) schéma d'un réacteur MPCVD b) photographie d'un réacteur MPCVD du laboratoire LIMHP (Villetanneuse, France)

A l'heure actuelle, les mécanismes de formation du diamant dans ces conditions ne sont pas encore parfaitement connus. Plusieurs modèles décrivent partiellement les réactions qui ont lieu, mais de nombreuses études sont encore menées pour comprendre exactement les mécanismes mis en jeu ; ceci permettrait notamment une modélisation plus précise des conditions de dépôt nécessaires pour réaliser des croissances optimisées.

La technique MPCVD permet de réaliser des films d'une épaisseur de quelques microns à plus d'un millimètre. Dans le cas de films épais, il est alors possible, après retrait du substrat de croissance, d'obtenir des films auto-supportés.

II.2.3.2 Choix du substrat

Le dépôt de diamant peut être réalisé sur différents types de substrats. S'il s'agit d'un substrat de diamant, on parle d'homoépitaxie. Au contraire, s'il s'agit d'un substrat autre, on parle d'hétéroépitaxie.

Homoépitaxie

La MPCVD permet d'obtenir des conditions de dépôt homogène sur des surfaces allant jusqu'à 2 pouces. Toutefois, les substrats diamant disponibles à l'heure actuelle ont des surfaces allant environ de 3x3 mm^2 à 5x5 mm^2. La taille des films de diamant monocristallins est donc limitée par la taille des substrats disponibles. La Figure II-5 présente la photographie

d'un film d'une épaisseur de 40 µm déposé sur un substrat 1b d'une épaisseur de 1,5 mm et d'une surface de 3x3 mm^2, synthétisé au LIMHP (Villetanneuse, France), ainsi que la photographie d'un échantillon auto-supporté d'une épaisseur de 500 µm et d'une surface de 5x5 mm^2, après retrait du substrat et polissage, synthétisé par la compagnie Element Six. La coloration jaune du premier échantillon est due au substrat de croissance, riche en azote.

L'amélioration des résultats de croissance de diamant par homoépitaxie passe notamment par le perfectionnement des procédés de fabrication de diamant par les méthodes HPHT, de sorte à obtenir des substrats de plus grande taille et de meilleure qualité.

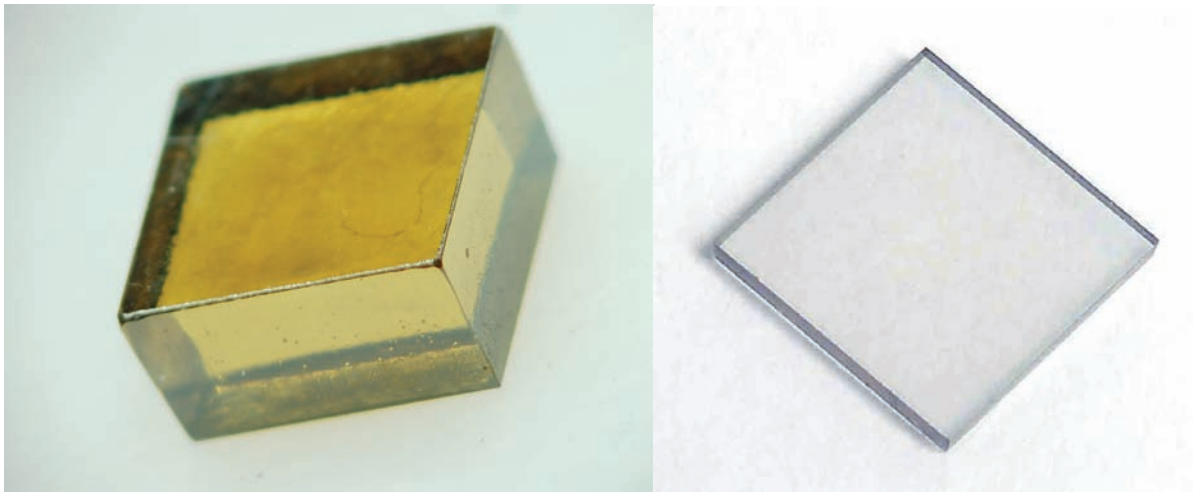


Figure II-5 : photographies d'un film de diamant d'une épaisseur de 40 µm sur un substrat de type 1b d'une épaisseur de 1,5 mm et d'un film auto-supporté déposés par MPCVD

Hétéroépitaxie

Il est possible de condenser du carbone sous forme de diamant sur une grande variété de substrats. Néanmoins, le dépôt sur substrat non diamant n'a pour le moment donné lieu qu'à l'obtention de diamant polycristallin, du fait du désaccord de maille entre le diamant et le substrat utilisé. L'hétéroépitaxie est donc principalement utilisée pour déposer des films de grande taille, pour lesquels les paramètres de transport électrique ne sont pas essentiels. La taille des grains obtenus varie fortement selon les conditions de dépôt, le substrat utilisé et l'épaisseur du film.

Le silicium est couramment utilisé en tant que substrat, du fait de son coefficient thermique d'expansion proche de celui du diamant, induisant des contraintes faibles à l'interface.

II.2.3.3 Dopage des films

Il est possible de doper les films durant leur croissance (dopage *in situ*), par implantation ionique et par diffusion. L'implantation ionique et la diffusion seront traitées dans le chapitre 3. A ce jour, le dopage *in situ* est la méthode de dopage qui a donné les meilleurs résultats en termes de qualité électronique des films et de contrôle des niveaux de dopage. L'impureté désirée est ajoutée dans la phase gazeuse lors de la croissance. Toute la difficulté consiste à trouver les conditions maximisant son incorporation en site substitutionnel, tout en créant un minimum de défauts dans le cristal de manière à garantir des bonnes propriétés de transport électronique.

Dopage p

Dans le cas du dopage p (bore), l'incorporation *in situ* permet de réaliser des couches dont la concentration en impuretés varie sur une large bande, allant des dopages modérés (environ 10^{15} cm^{-3}) aux dopages élevés, conduisant à la dégénérescence du matériau. L'impureté employée est le bore, dont la source est généralement du diborane (B_2H_6) ou du trimethylbore (TMB).

Les films de ce type ont aujourd'hui atteint de bons niveaux de pureté et de faibles taux de dislocations, ce qui se traduit par de faibles niveaux de compensation des dopants et de bonnes mobilités [11-13]. Il est toutefois encore très difficile de faire croître des films dopés bore d'une épaisseur suffisante pour leur assurer une tenue mécanique adéquate après retrait du substrat de croissance.

Dopage n

Le dopage *in situ* est également la méthode qui a donné les meilleurs résultats pour l'obtention de films dopés n. La conduction de type n est obtenue par incorporation de phosphore dans le réseau cristallin. La phosphine (PH_3) est souvent utilisée comme source de phosphore. Pour l'instant, les résultats les plus probants ont été obtenus dans le cas d'échantillons d'orientation cristalline (111). Il semblerait en effet que le mécanisme de croissance pour une telle orientation cristalline améliore la solubilité du phosphore [14, 15]. Le niveau d'ionisation profond du phosphore (0,6 eV) rend nécessaire l'obtention de densités de phosphore élevées, de manière à disposer de densités de porteurs significatives. Jusqu'à présent, les plus hauts niveaux de dopages n relevés dans la littérature sont de l'ordre de 1.10^{20} cm^{-3} [16, 17] dans le cas de l'orientation (111).

Les tentatives réussies d'incorporation du phosphore dans du diamant (100) sont pour le moment peu nombreuses [18-22]. La plus forte densité d'impuretés atteinte vaut 5.10^{18} cm^{-3}. Compte tenu de la forte énergie d'ionisation du phosphore, ceci n'est pas suffisant pour réaliser des dispositifs électroniques performants. En outre, d'après les résultats observés, il semblerait que le mécanisme même de croissance de couches (100) dopées phosphore induise des centres de compensation, ce qui tend à abaisser encore les concentrations de porteurs électriques disponibles.

II.2.3.4 Caractéristiques des films obtenus par homoépitaxie CVD

Taille des échantillons

Comme nous l'avons vu précédemment, la taille des échantillons est limitée principalement par la taille des substrats de croissance. Les échantillons typiquement utilisés au cours du présent travail ont des dimensions variant de 3x3 à 4x4 mm^2.

L'épaisseur peut fortement varier d'un échantillon à l'autre. Elle peut aller de 150 µm pour un échantillon auto-supporté de faible épaisseur à plus d'1,5 mm pour un film sur son substrat de croissance.

Pour des applications en électronique de puissance, il sera important, à terme, d'avoir des échantillons auto-supportés, de manière à pouvoir exploiter tout leur volume, condition nécessaire à l'obtention de bons compromis résistance passante / tenue en tension. En outre, afin de garder une résistance passante raisonnable, une grande partie de l'épaisseur de l'échantillon devra être fortement dopée. La synthèse de films de diamant fortement dopés et d'épaisseur suffisante reste, à l'heure actuelle, un verrou technologique important.

Orientation cristalline

L'orientation cristalline de l'échantillon dépend de l'orientation cristalline du substrat sur lequel il a été déposé.

Au cours de cette thèse, nous avons fait le choix de travailler sur des échantillons d'orientation (1,0,0), car ils présentent des surfaces plus grandes que les échantillons (1,1,0) et (1,1,1). Si les couches (1,0,0) peuvent être dopées p durant leur croissance, leur dopage n n'était pas disponible au début de ces travaux et reste, pour l'instant, marginal.

Défauts cristallins

Plusieurs types de défauts peuvent être relevés dans le film après croissance : défauts ponctuels (lacunes, interstitiels ou impuretés en site substitutionnel), linéaires (dislocations), planaires (fautes d'empilement, joints de grains) ou volumiques (agrégats d'impuretés ou de lacunes, phases graphitiques). La minimisation de la densité de défauts passe par une bonne maîtrise des conditions de croissance d'une part, et par le choix de substrats de bonne qualité d'autre part. Pour ce qui est de l'influence du substrat, elle provient en grande partie de la qualité de sa surface. La croissance par CVD étant orientée verticalement, les défauts présents en surface du substrat se propagent verticalement depuis l'interface substrat/film CVD. Avant l'étape de croissance, les substrats sont polis de manière à obtenir une faible rugosité. Cette étape de polissage doit être bien maîtrisée : en effet, les méthodes de polissage du diamant sont essentiellement mécaniques (du fait de son inertie chimique) et entraînent l'apparition de défauts à la surface du diamant jusqu'à plusieurs microns de profondeur. Une étape de gravure plasma est donc généralement effectuée préalablement à l'étape de croissance [23, 24]. Néanmoins, les défauts qui se propagent dans le volume des substrats émergent en surface et ne peuvent pas être évités. Les substrats, de qualité variable à l'heure actuelle quant à leur densité de défauts, jouent un rôle important dans la cristallinité du film obtenu [25].

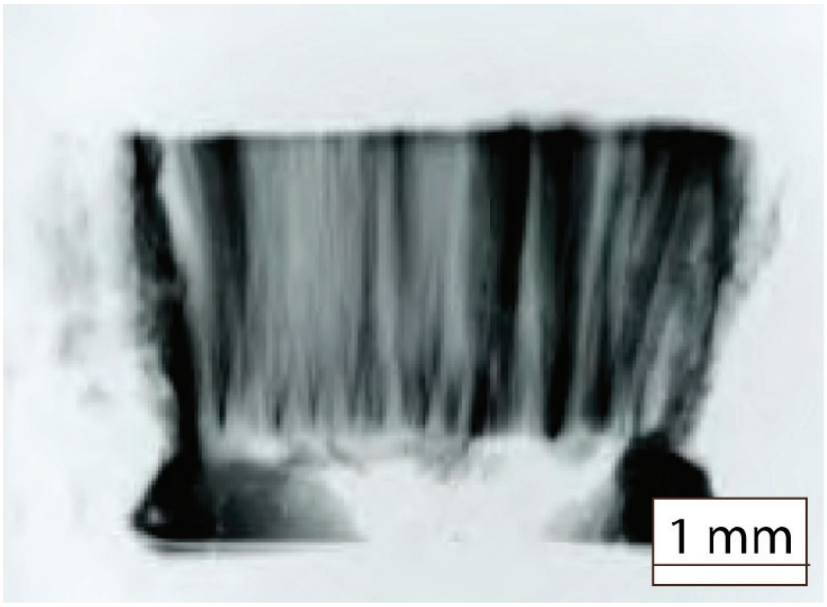


Figure II-6 : topographie X d'une lamelle de diamant illustrant la propagation des dislocations dans les films de diamant déposés par CVD, d'après [26]

Ces dislocations peuvent être visibles à la surface des échantillons, comme le montre la Figure II-7. Elles sont notamment révélées par des procédés de gravure car elles offrent des

sites d'attaque préférentielle. Sur la Figure II-7 a, on peut constater que les dislocations suivent des lignes. Elles sont la manifestation de la présence de rayures de polissage sur le substrat avant la croissance du film.

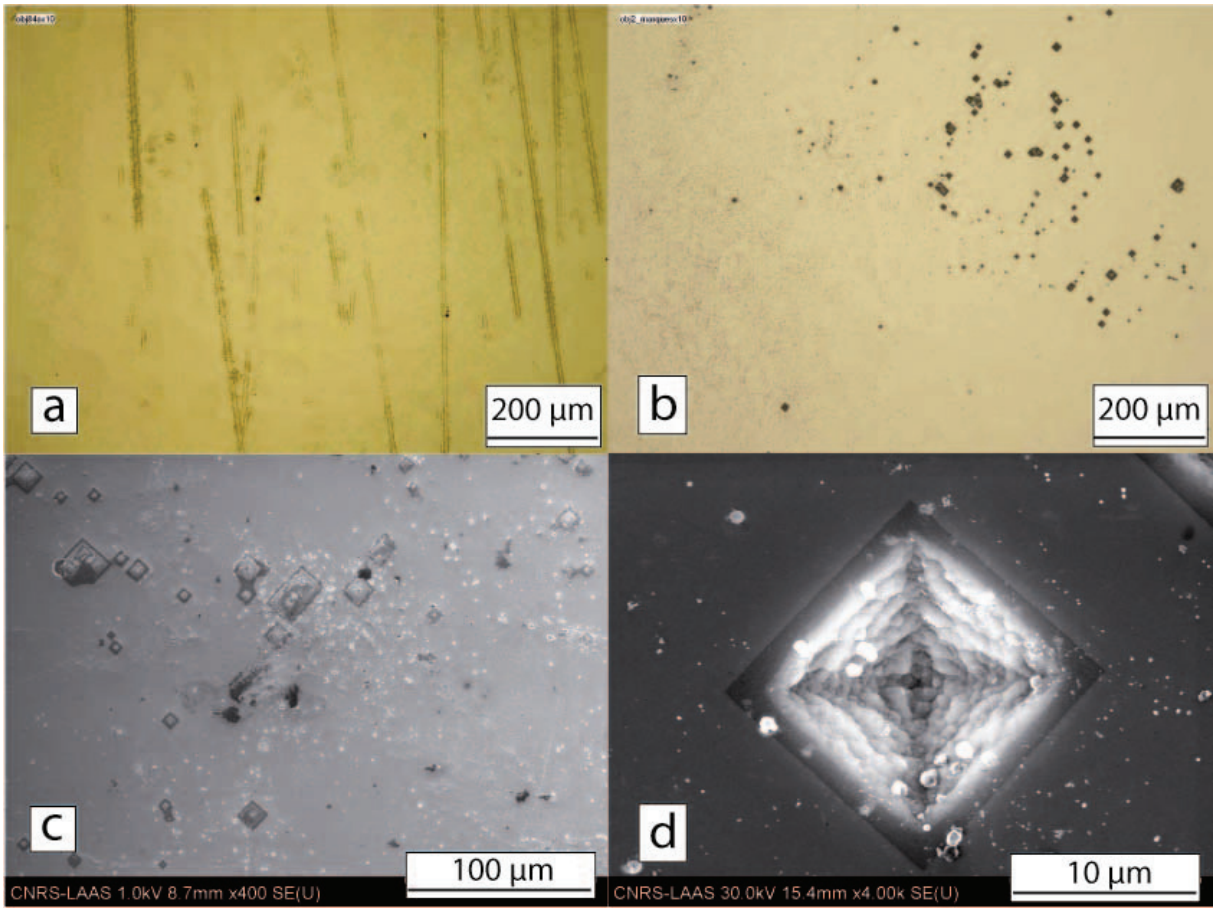


Figure II-7 : photographies de surfaces d'échantillons contenant une grande densité de dislocations

Le taux de défauts présents dans le film de diamant aura une incidence sur les mobilités des porteurs électriques et sur son aptitude à tenir de forts champs électriques.

Contamination

On retrouve souvent dans les films de diamant des concentrations non négligeables d'azote et de bore, éléments qui s'incorporent en effet très facilement dans le cristal de diamant. L'azote agit comme un donneur profond et est donc néfaste aux propriétés électroniques des films. A l'heure actuelle, l'incorporation d'azote est assez bien maîtrisée et sa concentration dans les films dédiés à l'électronique est négligeable. L'incorporation aisée du bore dans les films de diamant peut poser des problèmes pour la synthèse de films de type p^- ou n, pour lesquels il agit comme un piège. Le bore incorporé accidentellement dans les films est généralement dû à l'effet mémoire des bâtis de dépôt : il provient de résidus de *runs*

précédents. Ceci peut être partiellement atténué par un nettoyage régulier des bâtis ou par l'ajout, durant l'étape de croissance, d'éléments qui limitent l'incorporation du bore, tels que l'oxygène [27]. La synthèse de films ayant de faibles concentrations de bore reste cependant une question majeure à l'heure actuelle.

En outre, le plasma hydrogène peut partiellement attaquer le tube en quartz du bâti d'épitaxie, ce qui peut induire des contaminations en Si [28].

II.3 Propriétés électroniques du diamant dopé bore

Nous présentons ici certaines propriétés électroniques du diamant dopé bore. Les calculs présentés sont effectués pour des films de diamant dont les taux de compensation des porteurs électriques apportés par le dopage sont supposés nuls.

II.3.1 Mobilité en fonction du dopage

La mobilité des trous dans le diamant faiblement dopé vaut environ 2000 $cm^2/V.s$. Cette valeur tend à diminuer avec l'augmentation du dopage, comme dans les autres semi-conducteurs. Selon [13], la mobilité des trous dans le diamant, à température ambiante, en fonction du dopage bore vaut :

$$\mu = \frac{2016}{1+\left(\frac{N_{imp}}{3{,}25\cdot 10^{17}}\right)^{0{,}73}} \qquad \text{Équation II-1}$$

Où N_{imp} est la concentration d'impuretés

La Figure II-8 présente la mobilité des trous dans le diamant en fonction de la concentration d'accepteurs (bore), comparée avec les mobilités des électrons dans le silicium, le carbure de silicium 4H et le nitrure de gallium en fonction de la concentration de donneurs.

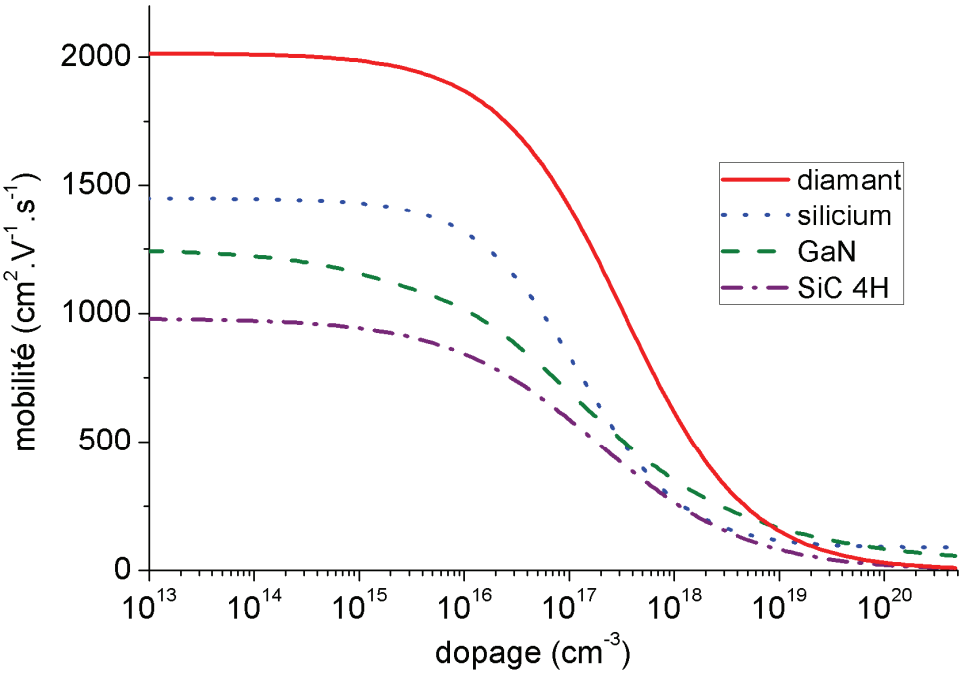


Figure II-8 : mobilité en fonction du dopage à 300 K

II.3.2 Résistivité en fonction du dopage

Le niveau d'ionisation du bore est relativement profond (0,37 eV). Il en résulte une concentration de trous libres sensiblement plus faible que la concentration d'impuretés en substitution dans le matériau. Ceci a une incidence sur la résistivité des films de diamant dopés bore.

La concentration de trous libres pour un semi-conducteur de type p non dégénéré s'écrit [13, 29] :

$$p = \frac{1}{2}\left(\phi_A + N_D\right)\left\{1 + \left[\frac{4\phi_A\left(N_A - N_D\right)}{\left(\phi_A + N_D\right)^2}\right]^{\frac{1}{2}} - 1\right\} \qquad \text{Équation II-2}$$

Où N_A est la concentration d'accepteurs

N_D est la concentration de donneurs

$$\text{et } \phi_A = 2\left(\frac{g_1}{g_0}\right)\frac{\left(2\pi m^* kT\right)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \qquad \text{Équation II-3}$$

Où g_1/g_0 est le facteur de dégénérescence du bore (g_1/g_0 = ¼).

m* est la masse effective des trous ($m^* = 0{,}908.m_0$) avec m_0 la masse de l'électron au repos.

h la constante de Planck.

E_A l'énergie d'activation du bore.

Pour des dopages modérés, une énergie d'activation du bore de 0,37 eV permet de modéliser correctement le comportement des films dopés bore. Pour des dopages supérieurs à 10^{19} cm^{-3}, la modélisation de la conductivité des films ainsi que sa variation en fonction de la température doit faire intervenir une baisse de l'énergie d'activation [30]. Ceci est généralement attribué au chevauchement de la bande d'impureté liée au bore et de la bande de valence [31]. La variation de l'énergie d'ionisation apparente du bore en fonction du dopage est présentée sur la Figure II-9.

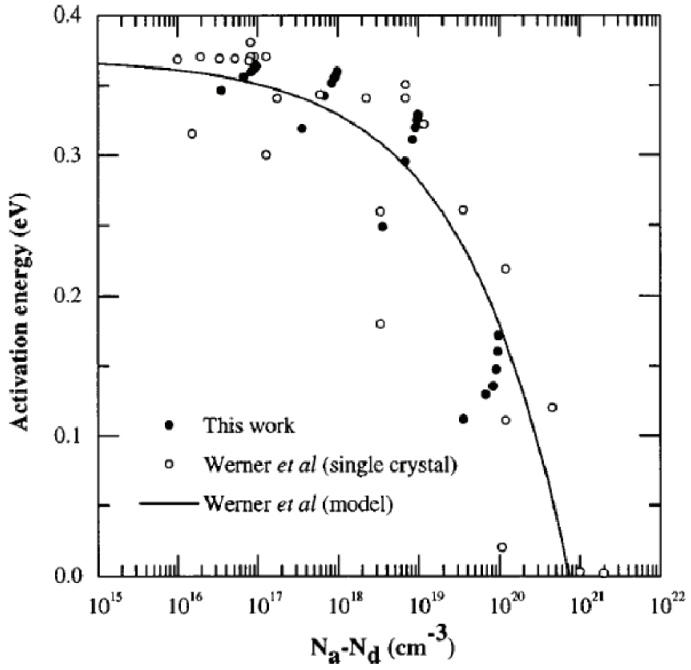


Figure II-9 : Variation de l'énergie d'ionisation apparente en fonction du dopage, d'après [31, 32]

Dans le cadre des présents travaux, nous avons utilisé le modèle mathématique suivant :

$$E_A = 0{,}37 - 4{,}1 \cdot 10^{-8} \cdot \left(N_A - N_D\right)^{\frac{1{,}03}{3}} \qquad \text{Équation II-4}$$

La résistivité d'un semi-conducteur dopé p s'écrit :

$$\rho = \frac{1}{q \mu p} \qquad \text{Équation II-5}$$

Connaissant la variation de la mobilité et de la concentration de trous libres en fonction du dopage, il est alors possible de tracer la résistivité du diamant en fonction de la concentration de bore (voir Figure II-10 pour une compensation N_D nulle).

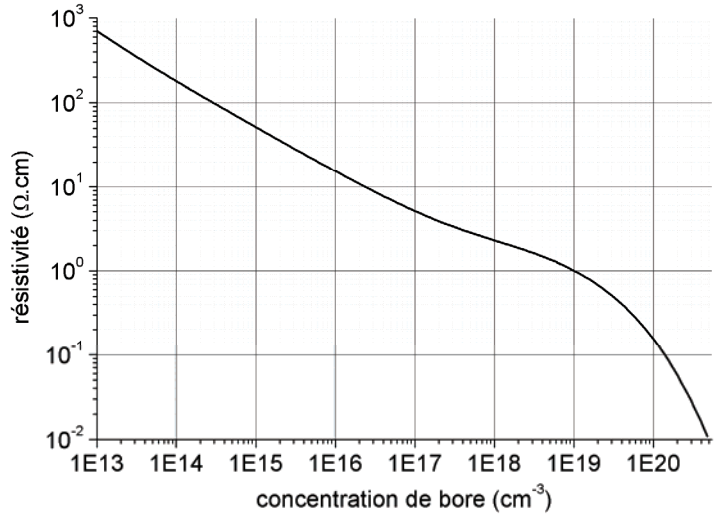


Figure II-10 : résistivité du diamant à 300 K en fonction de la concentration de bore

II.4 Etat de l'art des composants réalisés sur diamant CVD monocristallin

Il est fait état, dans ce paragraphe, des principaux composants électroniques réalisés jusqu'à aujourd'hui sur diamant CVD. Il est important de noter que les composants présentés ne possèdent pas de protections périphériques, nécessaires à la tenue de tensions très élevées, mais qui nécessitent généralement des dopages de type p et n localisés.

II.4.1 Diodes Schottky

De nombreux laboratoires ont travaillé sur la réalisation de diodes Schottky. La fabrication de diodes Schottky en SiC, autre semi-conducteur à large bande interdite, a permis de repousser de manière significative les limites en termes de tenue en tension des traditionnelles diodes Schottky en silicium [33]. Ceci a mis en évidence l'intérêt des semi-conducteurs à large bande interdite pour la réalisation de composants unipolaires haute tension. La diode Schottky, dans sa version la plus simple, ne demande qu'un type de dopage. Le dopage n du diamant restant difficile, ceci constitue un avantage certain. Enfin, ce composant élémentaire permet d'effectuer des caractérisations électriques donnant accès à de nombreux paramètres du matériau.

A l'heure actuelle, les diodes en diamant les plus abouties tiennent des tensions de l'ordre de 1000 V à 1500 V. La Figure II-11 présente le schéma de diodes pseudo-verticales pouvant tenir des tensions supérieures à 1500 V [34]. Leurs caractéristiques courant-tension sont présentées sur la Figure II-12.

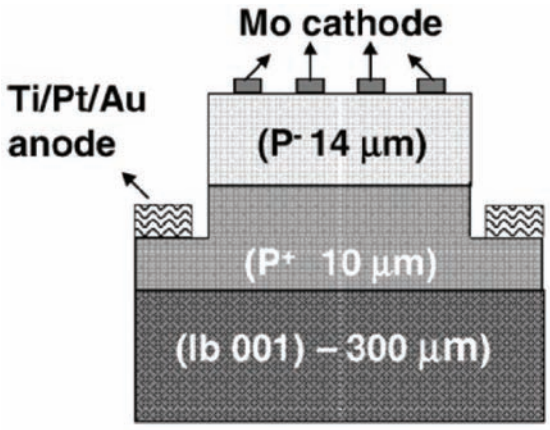


Figure II-11 : schéma d'une diode Schottky pseudo-verticale, d'après [34]

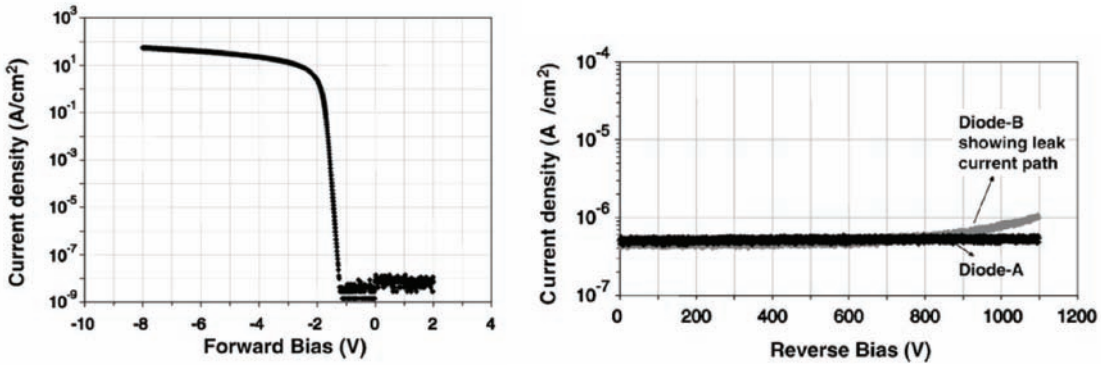


Figure II-12 : caractéristiques de diodes Schottky pseudo-verticales à 300 K [34]

Butler *et al.* ont présenté des diodes Schottky capables de tenir des tensions supérieures à 6 kV [35]. Toutefois, ce sont des diodes planar qui présentent une grande résistance à l'état passant.

II.4.2 Diodes PN et PIN

Le dopage n n'étant pas bien maîtrisé, il est encore difficile de fabriquer des dispositifs bipolaires. La littérature fait cependant état de la réalisation de diodes pn [36] et pin [37].

La diode pin, adaptée à la tenue de tensions élevées, nous intéresse particulièrement. La diode présentée par Oyama *et al.* est une diode pin de type mesa, réalisée sur un substrat d'orientation (111), de manière à pouvoir atteindre un fort dopage n. Le schéma de la diode ainsi que ses caractéristiques en régime statique sont présentés sur la Figure II-13. L'épaisseur de la zone peu dopée est de l'ordre de 200 nm. Son dopage n'a pas pu être mesuré précisément du fait de sa faible épaisseur, de la probabilité d'incorporation d'impuretés provenant des couches fortement dopées et de la rugosité de l'échantillon. Elle affiche une tension de diffusion de 4,5 V. Sa tension de claquage n'a pas été mesurée, mais est certainement basse du fait de la faible épaisseur de la zone intrinsèque. En régime direct, une densité de courant de 15000 A.cm^{-2} a été mesurée à 35 V. Toutefois, cette densité de courant décroît rapidement avec la diminution de la tension (environ 1000 A.cm^{-2} à 15 V).

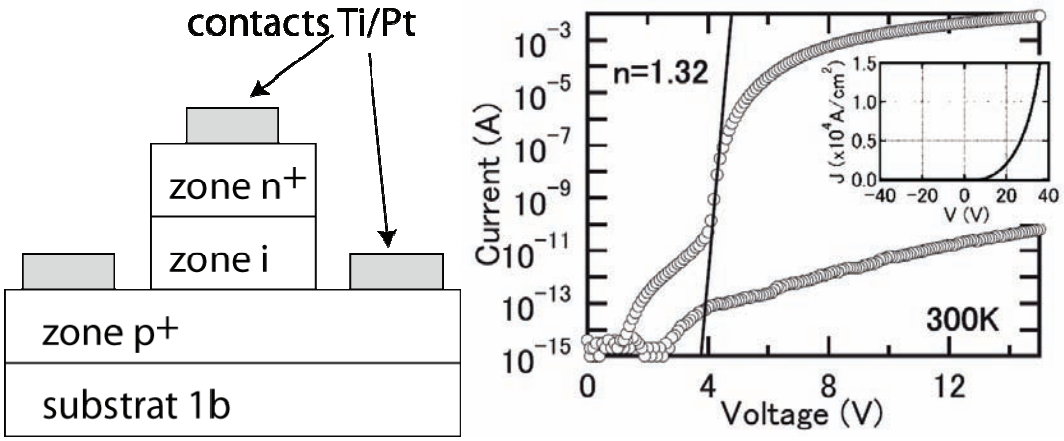


Figure II-13 : schéma en coupe de la diode pin en diamant et caractéristiques directe et inverse associées à 300 K [37]

Le composant dont les caractéristiques sont présentées ici constitue pour l'instant la seule diode bipolaire destinée à l'électronique de puissance relevée dans la littérature. En effet, la croissance de couches dopées n et de couches intrinsèques de qualité présentent des difficultés technologiques qui doivent encore être surmontées.

II.4.3 Transistors à effet de champ

Pour l'heure, les études menées sur les transistors à effet de champ ont montré la difficulté de création d'un canal (ou la difficulté de déplétion pour les dispositifs normally on). Les dispositifs ayant montré leurs performances ont donc des canaux très fins, destinés à la haute fréquence.

Deux approches sont principalement étudiées :

- la fabrication de transistors à effet de champ, MISFET ou MESFET, utilisant les propriétés de conduction des surfaces à terminaisons hydrogène
- les transistors à effet de champ à canal delta dopé

Les surfaces à terminaison hydrogène permettent d'obtenir un grand nombre de trous sur une très faible épaisseur de matériau (environ 10 nm). Cette propriété est donc très adaptée pour la fabrication de composants RF. Kubovic *et al.* ont ainsi présenté des FET ayant des fréquences de coupure supérieures à 20 GHz [38]. Toutefois, les propriétés de conduction des couches à terminaison hydrogène ne sont pas stables, notamment en fonction de la température.

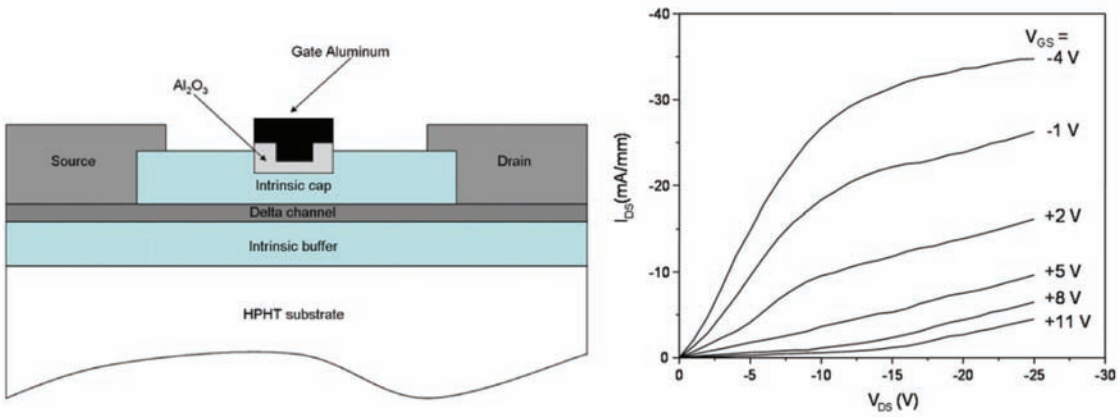


Figure II-14 : schéma et caractéristiques statiques d'un FET delta dopé à 300 K [39]

Le dopage delta est une autre approche intéressante pour la réalisation de composants RF. La Figure II-14 présente l'architecture utilisée par El Haji *et al.* pour fabriquer un FET à canal delta-dopé, dont la longeur de canal vaut 800 nm [39]. Un très fort dopage du canal permet d'avoir une ionisation complète. Les porteurs électriques obtenus, diffusant dans les parties intrinsèques voisines, gardent des mobilités convenables. Pour que ceci se vérifie, la couche dopée doit être très fine (quelques nanomètres). Ceci constitue le défi actuel pour

réaliser ce type de composant, qui présente l'avantage, par rapport aux FET à surface hydrogénée, d'être stable en température.

II.4.4 Commutateurs activés par faisceau UV ou faisceau d'électrons

Cette approche constitue une alternative aux composants d'électronique de puissance traditionnels. Ici, la commande est réalisée optiquement. Ce type de composant semble particulièrement adapté dans le cas du diamant. L'état OFF est assuré par la très grande résistivité du diamant intrinsèque. Le passage de l'état OFF à l'état ON est commandé par le faisceau, qui génère des porteurs électriques dans la zone de tenue en tension, ce qui a pour effet d'abaisser sa résistivité. Ceci permet de contourner les difficultés liées d'une part, à la réalisation de films de type n et d'autre part, aux fortes énergies d'ionisation du bore et du phosphore dans le diamant.

Les commutateurs activés par canon à électrons ont été largement étudiés, notamment aux Etats-Unis, durant les années 90 [40-47]. La Figure II-15 présente les caractéristiques en commutation du composant développé par Scarpetti *et al.*

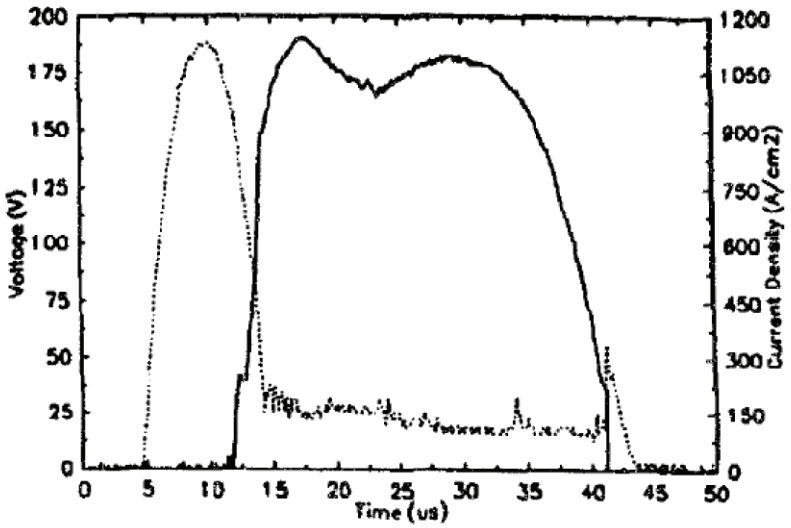


Figure II-15 : évolution temporelle de la tension (en pointillés) et du courant (en trait plein) dans un commutateur activé par un faisceau électronique [42]

La plupart de ces études ont été réalisées sur du diamant poly-cristallin. Il serait intéressant de les reprendre en utilisant les substrats actuels, dont les paramètres de transport électronique sont bien meilleurs.

II.5 Conclusion

Il existe de nombreuses techniques de synthèse du diamant. Toutefois, seule la croissance de diamant par MPCVD donne un matériau remplissant les conditions de pureté et de cristallinité nécessaires à une utilisation en électronique de puissance. Les films ainsi synthétisés ne sont malgré tout pas exempts de dislocations, et leur qualité sera un élément clé dans le développement de l'électronique sur diamant. Les dimensions des substrats de diamant sont encore faibles et ne permettent pas, pour l'instant, d'envisager des méthodes de fabrication collective, comme dans le cas du silicium. Néanmoins, les progrès réalisés ces dernières années en termes de qualité des films de diamant laissent espérer de nouvelles avancées pour les années à venir.

La cristallinité particulière du diamant, et notamment son aspect métastable, est un facteur dont il faut tenir compte pour le développement technologique associé à la réalisation de composants en diamant, comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

II.6 Références du chapitre II

[1] M. Seelmann-Eggebert, P. Meisen, F. Schaudel, P. Koidl, A. Vescan, and H. Leier, "Heat-spreading diamond films for GaN-based high-power transistor devices", *Diamond and Related Materials*, vol. 10, pp. 744-749, (2001).

[2] H. Schneider, J. L. Sanchez, and J. Achard, "The diamond for power electronic devices", in *Power Electronics and Applications, 2005 European Conference on*, 2005, pp. 9 pp.-P.9.

[3] B. Edholm, A. Soderbarg, J. Olsson, and E. Johansson, "Transient Measurements of Heat Distribution in Devices Fabricated on Silicon-on-Diamond Material", *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, vol. 34, pp. 4706-4714, (1995).

[4] N. Tranchant, D. Tromson, C. Descamps, A. Isambert, H. Hamrita, R. Bergonzo, and M. Nesladek, "High mobility single crystal diamond detectors for dosimetry: Application to radiotherapy", *Diamond and Related Materials*, vol. 17, pp. 1297-1301, (2008).

[5] J. C. Angus, H. B. Martin, U. Landau, Y. E. Evstefeeva, B. Miller, and N. Vinokur, "Conducting diamond electrodes: Applications in electrochemistry", *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, vol. 9, pp. 175-187, (1999).

[6] World of molecules, http://www.worldofmolecules.com/3D/diamond_3d.htm

[7] B. V. Derjaguin and D. B. Fedoseev, "Synthesis of Diamond at Low-Pressure", *Scientific American*, vol. 233, pp. 102-109, (1975).

[8] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, and N. Setaka, "Growth of Diamond Particles from Methane-Hydrogen Gas", *Journal of Materials Science*, vol. 17, pp. 3106-3112, (1982).

[9] R. F. Davis, *Diamond films and coatings : development, properties and applications*: Noyes publications, 1993.

[10] H. Liu and D. S. Dandy, *Diamond chemical vapor deposition : nucleation and early growth stages*: Noyes publications, 1995.

[11] K. Tsukioka and H. Okushi, "Hall mobility and scattering mechanism of holes in boron-doped homoepitaxial chemical vapor deposition diamond thin films", *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers*, vol. 45, pp. 8571-8577, (2006).

[12] V. Mortet, M. Daenen, T. Teraji, A. Lazea, V. Vorlicek, J. D'Haen, K. Haenen, and M. D'Olieslaeger, "Characterization of boron doped diamond epilayers grown in a NIRIM type reactor", *Diamond and Related Materials*, vol. 17, pp. 1330-1334, (2008).

[13] P.-N. Volpe, J. Pernot, P. Muret, and F. Omnes, "High hole mobility in boron doped diamond for power device applications", *Applied Physics Letters*, vol. 94, pp. 092102-3, (2009).

[14] S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, S. Mita, A. Sawabe, A. Reznik, C. Uzan-Saguy, and R. Kalish, "Growth and characterization of phosphorus doped n-type diamond thin films", *Diamond and Related Materials*, vol. 7, pp. 540-544, (1998).

[15] Y. Yan, S. B. Zhang, and M. M. Al-Jassim, "Graphite-like surface reconstructions onC{111} and their implication for n-type diamond", *Physical Review B*, vol. 66, p. 201401, (2002).

[16] S. Koizumi and M. Suzuki, "n-type doping of diamond", *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, vol. 203, pp. 3358-3366, (2006).

[17] H. Kato, D. Takeuchi, N. Tokuda, H. Umezawa, H. Okushi, and S. Yamasaki, "Characterization of specific contact resistance on heavily phosphorus-doped diamond films", *Diamond and Related Materials*, vol. 18, pp. 782-785, (2009).

[18] H. Kato, S. Yamasaki, and H. Okushi, "n-type conductivity of phosphorus-doped homoepitaxial single crystal diamond on (001) substrate", *Diamond and Related Materials*, vol. 14, pp. 2007-2010, (2005).

[19] H. Kato, S. Yamasaki, and H. Okushi, "n-type doping of (001)-oriented single-crystalline diamond by phosphorus", *Applied Physics Letters*, vol. 86, pp. 222111-3, (2005).

[20] H. Kato, H. Watanabe, S. Yamasaki, and H. Okushi, "N-type doping on (001)-oriented diamond", *Diamond and Related Materials*, vol. 15, pp. 548-553, (2006).

[21] H. Kato, S. Yamasaki, and H. Okushi, "Carrier compensation in (001) n-type diamond by phosphorus doping", *Diamond and Related Materials*, vol. 16, pp. 796-799, (2007).

[22] H. Kato, D. Takeuchi, N. Tokuda, H. Umezawa, S. Yamasaki, and H. Okushi, "Electrical activity of doped phosphorus atoms in (001) n-type diamond", *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, vol. 205, pp. 2195-2199, (2008).

[23] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, R. S. Sussmann, A. Gicquel, and E. Rzepka, "Oxygen plasma pre-treatments for high quality homoepitaxial CVD diamond deposition", *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, vol. 201, pp. 2419-2424, (2004).

[24] P. N. Volpe, P. Muret, and F. Omnes, "Effect of ECR etching conditions of (100)Ib diamond substrates on homoepitaxial low boron doped diamond layer quality", *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, vol. 205, pp. 2173-2178, (2008).

[25] F. Silva, J. Achard, O. Brinza, X. Bonnin, K. Hassouni, A. Anthonis, K. De Corte, and J. Barjon, "High quality, large surface area, homoepitaxial MPACVD diamond growth", *Diamond and Related Materials*, vol. 18, pp. 683-697, (2009).

[26] P. M. Martineau, S. C. Lawson, A. J. Taylor, S. J. Quinn, D. J. F. Evans, and M. J. Crowder, "Identification of synthetic diamond grown using chemical vapor deposition (CVD)", *Gems & Gemology*, vol. 40, pp. 2-25, (2004).

[27] I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, K. P. Loh, K. Yamamoto, H. Haneda, and T. Ando, "Effect of oxygen addition on boron incorporation on semiconductive diamond CVD", *Diamond and Related Materials*, vol. 7, pp. 1144-1147, (1998).

[28] S. Koizumi, C. E. Nebel, and M. Nesladek, *Physics and applications of CVD diamond*: Wiley-VCH, 2008.

[29] D. C. Look, *Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices*: Wiley, 1989.

[30] K. Thonke, "The boron acceptor in diamond", *Semiconductor Science and Technology*, vol. 18, pp. S20-S26, (2003).

[31] M. Werner, R. Job, A. Zaitzev, W. R. Fahrner, W. Seifert, C. Johnston, and P. R. Chalker, "The Relationship between Resistivity and Boron Doping Concentration of Single and Polycrystalline Diamond", *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, vol. 154, pp. 385-393, (1996).

[32] F. Fontaine, "Calculation of the hole concentration in boron-doped diamond", *Journal of Applied Physics*, vol. 85, pp. 1409-1422, (1999).

[33] B. J. Baliga, *Silicon carbide power devices*: World scientific, 2005.

[34] R. Kumaresan, H. Umezawa, N. Tatsumi, K. Ikeda, and S. Shikata, "Device processing, fabrication and analysis of diamond pseudo-vertical Schottky barrier diodes with low leak current and high blocking voltage", *Diamond and Related Materials*, vol. 18, pp. 299-302, (2009).

[35] J. E. Butler, M. W. Geis, K. E. Krohn, J. Lawless, S. Deneault, T. M. Lyszczarz, D. Flechtner, and R. Wright, "Exceptionally high voltage Schottky diamond diodes and low boron doping", *Semiconductor Science and Technology*, vol. 18, pp. S67-S71, (2003).

[36] C. Tavares, P. Muret, S. Koizumi, and F. Jomard, "Static and transient electrical properties of (111) diamond p-n diodes", *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, vol. 204, pp. 2985-2990, (2007).

[37] K. Oyama, S.-G. Ri, H. Kato, M. Ogura, T. Makino, D. Takeuchi, N. Tokuda, H. Okushi, and S. Yamasaki, "High performance of diamond p+-i-n+ junction diode fabricated using heavily doped p+ and n+ layers", *Applied Physics Letters*, vol. 94, pp. 152109-2, (2009).

[38] M. Kubovic, M. Kasu, I. Kallfass, M. Neuburger, A. Aleksov, G. Koley, M. G. Spencer, and E. Kohn, "Microwave performance evaluation of diamond surface channel FETs", *Diamond and Related Materials*, vol. 13, pp. 802-807, (2004).

[39] H. El-Haji, A. Denisenko, A. Kaiser, R. S. Balmer, and E. Kohn, "Diamond MISFET based on boron delta-doped channel", *Diamond and Related Materials*, vol. 17, pp. 1259-1263, (2008).

[40] R. P. Joshi, M. K. Kennedy, K. H. Schoenbach, and W. W. Hofer, "Studies of high field conduction in diamond for electron beam controlled switching", *Journal of Applied Physics*, vol. 72, pp. 4781-4787, (1992).

[41] R. P. Joshi, K. H. Schoenbach, C. Molina, and W. W. Hofer, "Studies of electron-beam penetration and free-carrier generation in diamond films", *Journal of Applied Physics*, vol. 74, pp. 1568-1574, (1993).

[42] R. D. Scarpetti, W. W. Hofer, D. R. Kania, K. H. Schoenbach, R. P. Joshi, C. Molina, and R. P. Brinkmann, "High Power, electron-beam induced switching in diamond", in *Pulsed Power Conference, 1993. Digest of Technical Papers. Ninth IEEE International*, 1993, p. 813.

[43] S. Prawer and R. Kalish, "Ion-beam-induced transformation of diamond", *Physical Review B*, vol. 51, p. 15711, (1995).

[44] S. Prawer, "Ion implantation of diamond and diamond films", *Diamond and Related Materials*, vol. 4, pp. 862-872, (1995).

[45] M. Krishnan, X. Xu, J. Schein, N. Qi, R. Prasad, and S. Gensler, "Fast opening diamond switch for high voltage, high average power inductive energy store modulators", in *Pulsed Power Conference, 1999. Digest of Technical Papers. 12th IEEE International*, 1999, pp. 1222-1225 vol.2.

[46] J. Achard, F. Silva, H. Schneider, R. S. Sussmann, A. Tallaire, A. Gicquel, and M. C. Castex, "The use of CVD diamond for high-power switching using electron beam exitation", *Diamond and Related Materials*, vol. 13, pp. 876-880, (2004).

[47] R. S. Balmer, I. Friel, S. M. Woollard, C. J. H. Wort, G. A. Scarsbrook, S. E. Coe, H. El-Hajj, A. Kaiser, A. Denisenko, E. Kohn, and J. Isberg, "Unlocking diamond's potential as an electronic material", *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 366, pp. 251-265, (2008).

Chapitre III : Développement des procédés technologiques

La qualité des échantillons de diamant synthétisé par CVD ayant été considérablement améliorée ces dernières années, il est nécessaire de mettre au point et d'optimiser les procédés technologiques qui permettront d'exploiter pleinement les propriétés exceptionnelles du matériau. Ce chapitre présente les développements technologiques menés durant cette thèse. Trois aspects importants sont abordés.

La première section fait état de nos études concernant le dopage du diamant. En effet, la maîtrise du dopage reste un obstacle majeur dans le développement de l'électronique sur substrat de diamant. A l'heure actuelle, l'épitaxie de diamant dopé reste la solution la plus aboutie pour obtenir des films dont le niveau de dopage est maîtrisé et qui présentent des mobilités satisfaisantes. Le développement des composants dans le cas d'autres semi-conducteurs a montré qu'il était nécessaire de disposer de techniques de dopage plus souples pour concevoir des dispositifs de puissance hautement efficients. Nous présentons ici nos travaux concernant le dopage par implantation ionique et le dopage par diffusion.

La réalisation de composants électroniques impose de maîtriser le dépôt de contacts métal/semi-conducteur, notamment de contacts ohmiques de faible résistance caractéristique. C'est l'objet de la deuxième section de ce chapitre. Nous nous sommes principalement intéressés au dépôt de contacts ohmiques de type Ti/Pt/Au et Si/Al.

Enfin la troisième partie de ce chapitre est dédiée à nos études portant sur la gravure ionique du diamant. L'inertie chimique du diamant rend son attaque par des méthodes de gravure humide très difficile. La gravure sèche est donc une étape obligatoire dans la plupart des procédés de réalisation de composants sur diamant.

III.1 Le dopage du diamant

Le diamant intrinsèque est isolant électrique à température ambiante. Comme pour tout semi-conducteur, son utilisation pour la réalisation de fonctions électroniques demande une bonne maîtrise des niveaux de dopage. Cette question reste, à l'heure actuelle, l'objet de nombreuses recherches, tant concernant les impuretés susceptibles de servir de dopants que les moyens de les incorporer dans le diamant.

Nous faisons d'abord un état de l'art des recherches sur les différents éléments susceptibles d'être utilisés pour doper le diamant, ainsi que des résultats de dopage par diffusion et par implantation ionique reportés dans la littérature. La question du dopage *in situ*

ayant été abordée dans le chapitre précédent, nous ne la traiterons pas ici. Puis, nous présentons les moyens que nous avons mis en œuvre de notre côté, ainsi que les résultats obtenus.

III.1.1 Etat de l'art

III.1.1.1 Les impuretés envisagées pour doper le diamant

La forte densité atomique du réseau cristallin du diamant limite de fait le nombre de dopants potentiels. La sélection des candidats se fait aussi par rapport à l'énergie nécessaire pour ioniser les porteurs électriques associés, une fois l'atome placé dans un site adéquat, généralement substitutionnel. Cette énergie doit être suffisamment faible pour permettre une mise à disposition de porteurs électriques conséquente à température ambiante. Nous faisons état, dans ce paragraphe, des principaux dopants envisagés et des résultats associés, pour le dopage du diamant. Les niveaux d'ionisation associés à la plupart de ces atomes sont profonds, la recherche de nouvelles impuretés, permettant un dopage plus efficace, est donc particulièrement active [1].

Nous ne détaillerons pas ici, par souci de clarté, les études concernant le codopage du diamant. De nombreuses études traitent de ce sujet. Elles s'appuient généralement sur des calculs prédictifs complexes. Il est souvent difficile, une fois les calculs effectués, de passer de la théorie à la mise en œuvre pratique. Citons toutefois le cas des complexes B-H et B-H_2, qui a donné des résultats intéressants, permettant de passiver une couche dopée bore, voire de lui conférer une conduction de type n [2, 3].

Dopants accepteurs

Pour ce qui est du dopage de type p, le dopant utilisé est le bore. Le diamant dopé bore existe à l'état naturel (diamant IIb) mais il est très rare. Le bore confère au diamant sa coloration bleue. Placé en site substitutionnel, il a une énergie d'activation de 0,37 eV [4]. Cette énergie, relativement grande, induit un faible taux d'ionisation à température ambiante, ce qui limite la conductivité du diamant modérément dopé à de faibles valeurs.

Du fait de sa faible masse (11 g/mol), le bore est le dopant qui donne les meilleurs résultats en implantation ionique, dopants p et n confondus, créant moins de dommages dans le cristal que la plupart des autres atomes.

Des calculs basés sur la méthode DFT-LDA (*Density Functional Theory – Local Density Approximation*) ont été effectués pour tenter de déterminer les énergies d'ionisation qui seraient associées aux atomes de la colonne III, l'aluminium (Al), le gallium (Ga) et l'indium (In). Les simulations donnent des énergies de 1,4 eV, 1,4 eV et 1,8 eV respectivement [1].

Dopants donneurs

Les recherches concernant les dopants donneurs se sont principalement concentrées sur les premiers atomes de la colonne V du tableau de Mendeleïev : l'azote (N), le phosphore (P) et l'arsenic (As).

Le phosphore est le dopant qui a été le plus étudié et a donné les résultats les plus concluants [5, 6]. Toutefois, son énergie d'ionisation vaut 0,6 eV, limitant très fortement la présence de porteurs électriques à température ambiante.

L'azote, premier élément de la colonne V, est très soluble dans le diamant. Sa masse atomique vaut 14 g/mol. En revanche, son énergie d'ionisation vaut 1,7 eV, ce qui est bien trop élevé pour obtenir des conductivités acceptables, du moins à température ambiante. Du fait de sa haute énergie d'ionisation, on ne le considère généralement pas comme un dopant mais comme un piège profond. Il pourrait éventuellement trouver des applications électroniques à de très hautes températures [7].

Le niveau d'ionisation associé à l'arsenic vaudrait 0,4 eV, selon des calculs ab-initio [8]. Cette énergie d'ionisation, sensiblement plus basse que celle du phosphore, offrirait un bénéfice conséquent par rapport à celle du phosphore. Malheureusement, il est particulièrement difficile à incorporer dans le réseau cristallin du diamant [9].

III.1.1.2 Les techniques de dopage

Nous présentons ici les principaux résultats concernant le dopage du diamant par diffusion et par implantation ionique relevés dans la littérature.

Il a été mis en évidence que les surfaces de diamant à terminaison hydrogène pouvaient présenter une conduction de type p [10]. Cette conduction de surface est exploitée pour la réalisation de composants à effet de champ haute fréquence [11] mais ne convient pas pour la réalisation de composants de forte puissance, lesquels nécessitent l’exploitation du volume du semi-conducteur. De plus, elle n’est pas stable en température. Elle ne sera donc pas traitée par la suite. Le lecteur désireux d’en savoir davantage peut se reporter à [12].

Le dopage par diffusion

Peu de recherches ont été menées au sujet du dopage par diffusion. Cette technique a jusqu'ici été jugée peu efficiente dans le cas du diamant. Les faibles valeurs des coefficients de diffusion de la plupart des impuretés dans le diamant la rendent peu efficace, surtout à des températures inférieures à 1400 °C. Ceci est dû notamment à la très forte densité atomique du diamant. Dans de nombreuses études, la faible diffusivité des dopants est compensée par une forte température, allant de 1400 °C à 1900 °C [13-15]. La température est cependant limitée par le mécanisme de transformation du diamant en graphite, qui peut commencer aux alentours de 1500 °C.

Dans l'étude de Tsai *et al.*, la source du dopage est du nitrure de bore cubique. La diffusion est obtenue par RTP (Rapid Thermal Process) à 1400 °C pendant 30 à 60 s. Les auteurs extraient un coefficient de diffusion du bore dans le diamant de 1.10^{-12} cm^2/s à partir des mesures SIMS réalisées. La fine couche dopée est utilisée pour réaliser un MESFET à déplétion.

Dans l'étude de Popovici *et al.*, la température n'est pas précisément mesurée ni contrôlée car l'échantillon, en plus d'être placé sur un support chauffé à 860 °C, est situé à une distance d'1 mm d'un filament maintenu à une température de 2100 °C. La source utilisée est un film de bore solide déposé sur l'échantillon. Aucune mesure électrique n'est effectuée. Des mesures SIMS permettent d'extraire une constante de diffusion de 4.10^{-13} $cm^2.s^{-1}$.

Dans l'étude de Krutko *et al.*, l'échantillon de diamant est préalablement encapsulé dans du bore. Après une étape de diffusion de 2 minutes à 1600 °C, les auteurs mesurent une résistance par carré de l'ordre de 350 Ω, et une profondeur de diffusion de l'ordre de 600 nm. La constante de diffusion du bore est estimée à $5{,}2.10^{-12}$ cm^2/s à cette température.

D'autres études proposent de compenser la faible diffusivité des dopants en utilisant la diffusion assistée par champ électrique (EFED) [16-18].

Ces études concernant la diffusion du bore dans le diamant ne sont associées qu'à peu de caractérisations électriques, notamment de mesures de mobilité ou d'énergie d'activation des dopants.

Le dopage par implantation ionique

L'implantation ionique est une technique de dopage particulièrement souple du point de vue de la maîtrise des niveaux de concentrations et des géométries de profils d'impuretés réalisés. Elle a été déterminante dans la conception de composants silicium ayant des

géométries complexes. Elle pourrait apparaître, dans le cas du diamant, comme une solution plus simple que le dopage par épitaxie au niveau de la mise en oeuvre. Les premières tentatives de dopage du diamant par implantation ionique remontent aux années 60 [19].

Dans le cadre de notre étude sur le dopage par implantation ionique, nous nous intéresserons essentiellement à l'implantation de bore, seule impureté ayant donné des résultats probants.

Le dopage du diamant par implantation ionique a suscité de nombreuses recherches au cours des quinze dernières années. Un des obstacles majeurs à cette technique est la nature métastable des liaisons C-C de types sp3 relatives au diamant. En effet, aux conditions normales de température et de pression, la configuration stable des liaisons C-C est une configuration 2D, sp2, relative au graphite. Le graphite est conducteur, anisotrope et ne possède pas la dureté du diamant. Le procédé d'implantation ionique crée des défauts dans le réseau cristallin du diamant, conduisant à l'amorphisation ou à la recristallisation de certaines liaisons sp3 en liaisons sp2, à la création de lacunes, d'interstitiels, de liaisons pendantes ou d'agrégats de défauts. Ceci peut donner lieu à la formation d'une couche conductrice à l'intérieur des échantillons de diamant [20]. A partir d'une certaine concentration de défauts liés à l'implantation, commune à tous les dopants, le diamant a tendance à se recristalliser en phase graphitique lors du recuit post-implantation [21]. Cette concentration critique de défauts, évaluée à l'aide du logiciel SRIM (*Stopping Range of Ions in Matter* [22]), vaut $N_{crit} = 1.10^{22}$ cm^{-3}. La concentration de défauts étant, en première approximation, proportionnelle à la concentration d'impuretés implantées, cette dernière est de fait limitée.

Le recuit post-implantation doit permettre de déplacer les atomes de bore des sites interstitiels à des sites substitutionnels, de manière à obtenir des concentrations de porteurs électriques significatives. Il doit aussi réparer les liaisons cassées par le bombardement, défauts abaissant la mobilité et compensant les porteurs électriques induits par le dopage. L'efficacité du dopage est alors fortement réduite. Il a été montré que les recuits conventionnels laissent des taux de défauts importants dans les films implantés [23]. Une difficulté supplémentaire réside dans le fait que les défauts ponctuels créés par l'implantation peuvent rapidement diffuser pour se combiner entre eux et former des agrégats de défauts, bien plus difficiles à éliminer [24, 25]. Le recuit post-implantation est généralement réalisé sous vide poussé, de manière à éviter la combustion du diamant au contact de l'oxygène.

Nous détaillons par la suite les techniques d'implantations reportées dans la littérature pour contourner les difficultés particulières liées à l'implantation ionique dans le diamant.

La méthode CIRA

La méthode CIRA (*Cold Implantation Rapid Annealing*) [24, 26], proposée par Prins, donne de bons résultats. Prins observe que les interstitiels commencent à migrer à température ambiante, laissant derrière eux une forte densité de lacunes qui se combinent entre elles pour créer des agrégats de défauts qui rendent le recuit post-implantation peu efficace. Il met au point un procédé consistant à effectuer l'implantation à très basse température, pour limiter la diffusion des interstitiels et des lacunes. L'échantillon est ensuite recuit *in situ*, pour que le passage de la basse à la haute température, appropriée pour la recombinaison des interstitiels (dopants ou self interstitiels) avec les lacunes, se fasse le plus rapidement possible (quelques secondes). En utilisant cette technique et en la complétant par un deuxième recuit à plus haute température (1400 °C), pour annihiler les défauts cristallins subsistants, Fontaine *et al.* ont obtenu de bons résultats [27], i.e. 385 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ à température ambiante pour une densité de bore en substitution de 6.10^{16} cm^{-3}, un taux de mise en substitution de 1,5 % et un facteur de compensation $N_D/N_A = 0,05$. Le procédé utilisé est le suivant :

- Implantation à -97 °C.
- Recuit rapide *in situ* de 10 mn à 1050 °C pour placer les dopants en substitution.
- Recuit à 1400 °C pendant 10 mn pour tenter d'annihiler les défauts profonds toujours présents dans le film.

L'une des limites de cette technique est que la dose implantée ne doit pas excéder la dose critique de graphitisation. En multipliant le procédé CIRA, Tshepe *et al.* [28, 29] réalisent de multiples étapes implantation multi-énergie/recuit et parviennent ainsi à réaliser des couches ayant des dopages variables, allant jusqu'aux dopages élevés (> 1.10^{21} cm^{-3}). Il faut cependant souligner que ces nombreuses étapes sont, finalement, relativement lourdes à mettre en œuvre et demandent un équipement très spécifique.

Implantation à haute température

L'augmentation de la température d'implantation entraîne une augmentation de la concentration critique de défauts [20, 30-32]. Ceci est dû au phénomène de recuit dynamique : le réseau cristallin, plus "élastique", tend à se reformer après le passage de l'ion, pendant un temps très court. Pour des implantations effectuées à des températures supérieures à 800 K, les défauts ponctuels, relatifs aux implantations à température ambiante, n'apparaîtraient plus.

Ce type d'implantation entraînerait toutefois l'apparition de défauts étendus, très difficiles à annihiler [33, 34]. Cette méthode est donc surtout intéressante pour créer des couches très fortement dopées, destinées à la fabrication de contacts, car elle induit des mobilités relativement faibles [35].

Le principe de l'implantation à haute température est repris en 2005 par Tsubouchi *et al*. [36]. L'implantation ionique est effectuée à 400 °C et est suivie d'un recuit de 30 min à 1450 °C. Une implantation multi-énergie permet de former un caisson dopé bore (5.10^{19} cm^{-3}) de plus de 400 nm de profondeur. A faible dose implantée, des mesures d'effet Hall donnent des résistivités de l'ordre de 5 kΩ.cm, une énergie d'activation du Bore de 0,37 eV et une mobilité de 268 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Bien que la bonne mobilité obtenue signifie que le cristal a été peu endommagé par le procédé, la forte résistivité mesurée indique que le taux de mise en substitution du bore doit être très faible. Pour une plus forte dose implantée [37, 38], supérieure à la dose critique de graphitisation, des mesures optiques montrent que le cristal n'est toujours pas dégradé. Un caisson p+, dont les paramètres électroniques ne varient pas en fonction de la température (couche dégénérée), est réalisé. Des résistances par carré de 56 Ω/□ sont mesurées, soit 1,4 mΩ.cm.

Recuit HPHT

Ueda *et al.* proposent une approche originale consistant à effectuer le recuit post-implantation à des conditions de haute température et haute pression (environ 7 GPa à des températures supérieures à 1200 °C), dans la zone de stabilité thermodynamique du diamant [39-41]. Ceci permet non seulement de réparer les défauts qui subsistent lors de l'utilisation de procédés plus classiques, mais aussi d'augmenter les doses implantées, sans crainte de recristallisation sous forme graphitique. Ueda *et al.* ont de plus bien caractérisé l'influence de la température du recuit sur l'incorporation du bore par des mesures de cathodoluminescence. Ils obtiennent, pour un recuit à 1350 °C à une pression de 7 GPa, un taux d'incorporation du bore de 4,6 %, supérieure aux taux d'incorporation mesurés pour les autres méthodes. Ils estiment également que le taux de compensation de leurs films après dopage vaut 3,4 %. Ils obtiennent une mobilité très élevée de 632 cm^2/V.s. Les mesures électriques fournies sont néanmoins difficiles à évaluer, le profil de dopage n'étant pas constant.

III.1.2 Etudes mises en œuvre au laboratoire

Nous avons cherché à développer une nouvelle technique de dopage par implantation ionique, dont le principe est illustré par la Figure III-1. La méthode envisagée consiste à

utiliser une couche de silicium pour encapsuler l'échantillon de diamant à implanter. Cette couche de silicium a plusieurs fonctions. D'une part, elle doit permettre de limiter la création de défauts liés au bombardement ionique dans le diamant et de contrôler plus précisément la profondeur du profil implanté. D'autre part, cette couche doit permettre d'effectuer le recuit post-implantation à pression atmosphérique sans se soucier d'une éventuelle présence d'oxygène. Enfin, il est possible de tirer partie de la couche de silicium pour fabriquer des contacts ohmiques sur la couche dopée (voir section III.2.4.2).

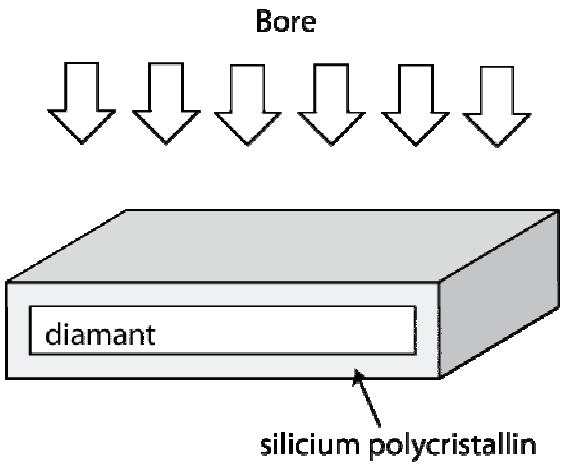


Figure III-1 : schéma de principe du procédé d'implantation ionique retenu

La couche de silicium utilisée est une couche poly-cristalline très fortement dopée bore de 2000 Å d'épaisseur. Le dépôt est effectué dans un réacteur vertical de type PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) qui permet d'obtenir un dépôt conforme. La température de dépôt est inférieure à 500 °C, ce qui évite une éventuelle corrosion des échantillons de diamant. Le fort dopage bore doit faciliter ensuite la fabrication de contacts ohmiques de bonne qualité.

L'étape d'implantation à travers la couche tampon est simulée à l'aide du logiciel SRIM. Celui-ci permet de modéliser l'implantation ionique d'éléments dans des cibles quelconques en s'appuyant sur la méthode de Monte Carlo. SRIM calcule la trajectoire d'ions incidents pris individuellement, ainsi que les collisions avec des atomes de la cible, qui selon l'énergie de l'ion, peuvent sortir de leur site (création de lacune), avoir leur trajectoire propre et, éventuellement, déloger d'autres atomes de la cible. La trajectoire de l'ion incident est suivie jusqu'à ce que celui-ci n'ait plus assez d'énergie pour déplacer des atomes de la cible. L'opération est ensuite répétée pour d'autres ions. Plus le nombre d'ions simulés est grand,

plus le résultat obtenu est exact. On en déduit finalement le profil des impuretés implantées ainsi que les dommages qui en résultent.

III.1.2.1 Calibrage du simulateur SRIM

Le simulateur SRIM a quelques spécificités qu'il convient de connaître. L'absence de prise en compte de la cristallinité du matériau est l'un de ses défauts majeurs car la cible est alors considérée comme amorphe. Cette caractéristique a un impact fort sur l'exactitude des simulations, notamment sur le calcul de la profondeur d'implantation des ions, affecté par le pouvoir d'arrêt du matériau et le phénomène de canalisation qui peut se produire dans une cible cristalline ou sur la densité de défauts créés (fortement liée à l'énergie de déplacement des atomes dans le réseau). De plus, SRIM simule les implantations ioniques comme si elles avaient lieu à 0 K. Ceci empêche toute recombinaison lacune-interstitiel et conduit donc à une surestimation des concentrations de défauts générés.

Avant de pouvoir se servir du simulateur, il est par conséquent essentiel d'effectuer les réglages nécessaires à la bonne prise en compte des propriétés du diamant. En effet, le logiciel considérant, par défaut, que la cible est composée de carbone amorphe, il s'agit de préciser la densité du diamant, sensiblement supérieure. Ceci a pour effet d'augmenter les probabilités de rencontre entre l'impureté et un atome de la cible, ce qui a un impact important sur la profondeur d'implantation. De plus, l'énergie de déplacement des atomes de carbone proposée, par défaut, par le simulateur vaut 28 eV, ce qui ne s'applique pas au diamant. Le réglage de ce paramètre est essentiel, car il détermine la justesse de l'évaluation, faite par le simulateur, du taux de lacunes laissé par le bombardement ionique dans la cible. La recherche de la valeur de l'énergie de déplacement du carbone dans le diamant a donné lieu à de nombreuses études [42-45], ayant abouti à des résultats divers, compris entre 35 eV et 55 eV. La densité critique de défauts, $N_{crit} = 1.10^{22}$ vac.cm^{-3}, a été établie par Uzan-Saguy *et al.* [21], par simulations SRIM, en utilisant une énergie de déplacement $E_d = 45$ eV [46]. Pour notre étude, nous avons utilisé la même énergie de déplacement. De cette manière, les simulations prédiront avec précision les doses maximum pouvant être implantées pour ne pas graphitiser les échantillons, ce qui, pour les investigations que nous souhaitons mener, est plus important que la détermination précise des concentrations de défauts créés dans le matériau. Une fois les paramètres du matériau fixés, des implantations ont été effectuées, avec et sans encapsulation silicium. Des caractérisations SIMS ont permis de mesurer l'adéquation entre les profils d'implantation mesurés et les profils simulés. Ces comparaisons ont mis en évidence des

différences concernant la profondeur des dopants implantés ainsi que la forme des profils observés. Il a donc été nécessaire d'effectuer un ajustement en utilisant un paramètre de correction des distances d'arrêt des éléments implantés (noté K). La Figure III-2 présente des mesures SIMS effectuées sur deux échantillons, l'un étant implanté sans couche de silicium (Figure III-2 a), l'autre avec une couche de silicium (Figure III-2 b). Dans les deux cas, la mesure SIMS est comparée à la simulation SRIM sans correction (K = 1) et avec correction (K = 0,8). Dans les deux cas, la correction apporte une amélioration en termes d'exactitude de prédiction de la profondeur du pic d'implantation, mais aussi d'adéquation entre la forme des profils mesurés et simulés aux alentours de la profondeur du pic. Les profils mesurés et simulés dans le cas du film implanté à travers une couche de silicium font apparaître une légère erreur d'estimation de la profondeur d'implantation (< 10 nm), attribuée à l'incertitude sur l'épaisseur de la couche de silicium déposée. Pour des profondeurs élevées, les profils SIMS semblent refléter un phénomène de canalisation, typique des implantations dans un matériau cristallin. La canalisation n'est pas prise en compte par le simulateur qui considère que la cible est amorphe. Le pic apparaissant sur le profil mesuré, en surface des échantillons, est un artefact de mesure qui ne doit pas être pris en compte.

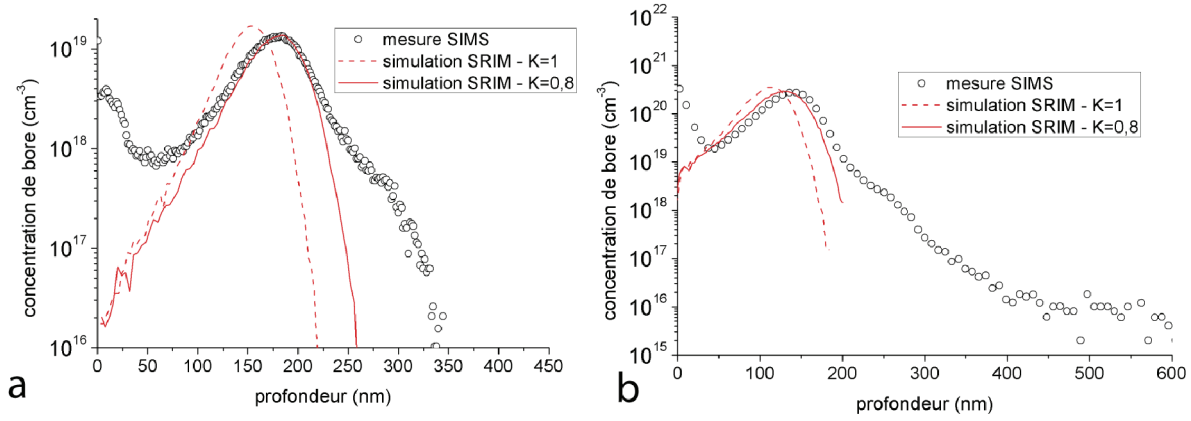


Figure III-2 : comparaison entre les mesures SIMS effectuées après l'implantation et les profils simulés en utilisant SRIM, avec et sans correction. a) implantation sans couche de silicium. b) implantation à travers une couche de silicium

III.1.2.2 Définition du procédé d'implantation

L'énergie utilisée pour implanter le bore est liée à l'épaisseur de la couche de silicium préalablement déposée sur l'échantillon de diamant. Cette épaisseur de silicium et cette énergie d'implantation doivent donc être étudiées simultanément. La couche de silicium ne doit pas être trop fine de sorte à minimiser l'impact d'éventuelles inhomogénéités du dépôt.

Elle ne doit pas être trop épaisse de manière à permettre la traversée des atomes de bore implantés et éventuellement la création de profils dopés relativement profonds dans le film de diamant.

La Figure III-3 présente des simulations SRIM de pourcentage d'atomes de bore traversant la couche de silicium en fonction de son épaisseur et de l'énergie d'implantation. Les simulations sont limitées à une énergie de 200 keV, qui est l'énergie maximum que peut fournir l'implanteur ionique du LAAS.

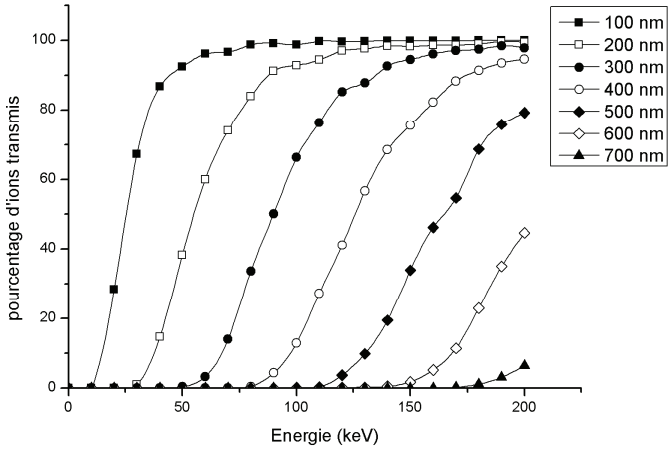


Figure III-3 : pourcentage d'ions traversant le film de silicium en fonction de l'énergie d'implantation pour différentes épaisseurs du film de silicium

Plus l'épaisseur est grande, plus l'énergie nécessaire à la traversée des impuretés est importante. Nous avons opté pour une couche d'une épaisseur de 200 nm. Ceci permet, outre le fait de pouvoir implanter dans l'échantillon de diamant, de prévoir des dopages sur des épaisseurs relativement élevées.

Une fois l'épaisseur de silicium choisie, on détermine l'énergie d'implantation. La Figure III-4 présente les profondeurs moyennes de pénétration R_P simulées par SRIM en fonction de l'énergie utilisée. Le coefficient de diffusion du bore dans le diamant est faible. Pour obtenir un dopage en surface élevé, permettant de réaliser des contacts ohmiques de bonne qualité, il est donc nécessaire que le pic d'implantation se situe à proximité de l'interface silicium/diamant. Les simulations montrent que l'énergie utilisée pour avoir un maximum de bore à l'interface devrait être située entre 60 et 70 keV.

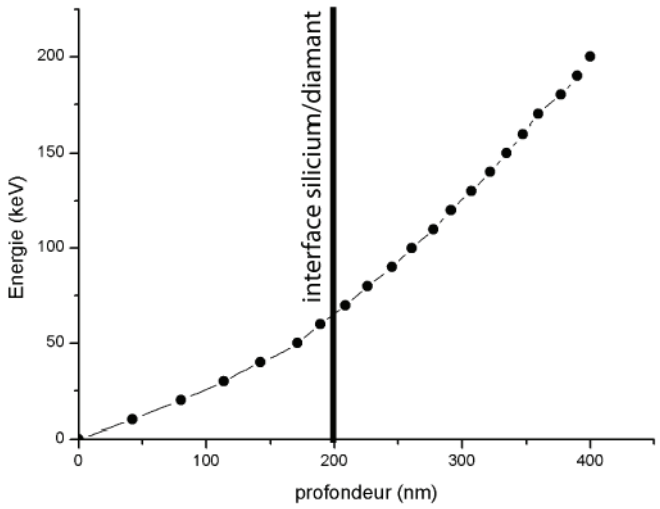


Figure III-4 : simulations SRIM de la profondeur du pic d'implantation en fonction de l'énergie d'implantation

L'énergie d'implantation étant choisie, on fixe la dose que l'on souhaite implanter. Nous avons choisi d'implanter la dose maximum admissible sans provoquer la graphitisation de l'échantillon de diamant, de sorte à avoir une concentration à l'interface silicium/diamant la plus élevée possible.

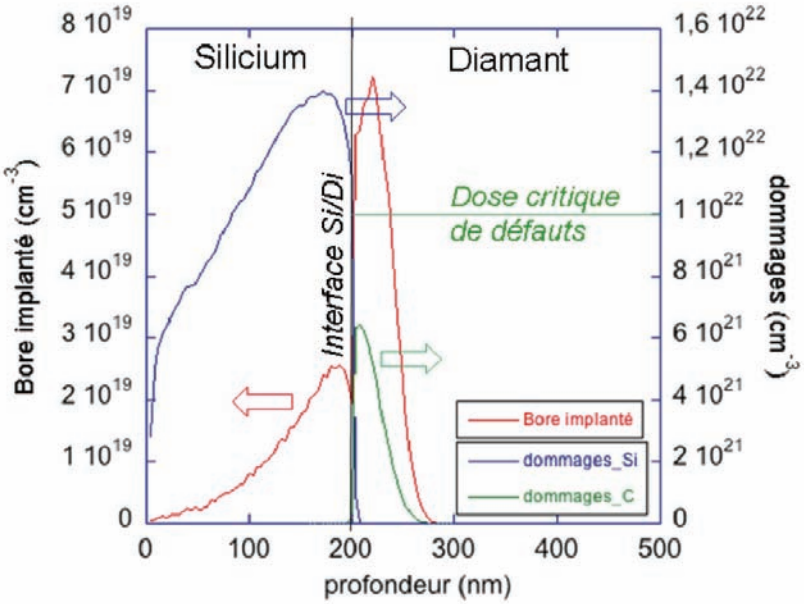


Figure III-5 : simulation SRIM du procédé d'implantation ionique dans les conditions retenues

La Figure III-5 présente les simulations SRIM de l'implantation de bore à 60 keV dans un échantillon de diamant recouvert d'une couche de silicium de 200 nm, à une dose de 5.10^{14} cm^{-2}. Dans ces conditions, le pic d'implantation se situe bien en surface de l'échantillon

et le niveau de défauts créés dans le diamant ne dépasse pas la valeur de la concentration critique de défauts $N_{crit} = 10^{22}$ cm^{-3}.

La couche de silicium impose des conditions sur l'implantation ionique, mais aussi sur le recuit consécutif. D'une part, la température du recuit post-implantation ne doit pas excéder la température de fusion du silicium (1410 °C). D'autre part, la différence entre les coefficients de dilatation thermique du diamant et du silicium induit de fortes contraintes à l'interface. Nos études ont montré qu'un recuit trop long aboutissait à une forte dégradation de la couche de silicium. Une mise en contact de l'échantillon avec l'atmosphère et une éventuelle combustion de celui-ci peuvent résulter de cette dégradation. La Figure III-6 est une photographie d'un échantillon recuit pendant 2 minutes à une température de 1200 °C. Après retrait de la couche de silicium, on peut voir que la surface de l'échantillon est très abîmée, certainement par un phénomène de combustion. Celle-ci est localisée dans un angle de l'échantillon, ce qui peut laisser penser que la destruction de la couche d'encapsulation a démarré à partir d'une faiblesse très localisée puis s'est propagée vers le reste de la surface de l'échantillon. Les essais que nous avons effectués ont montré que la couche n'était pas endommagée pour des recuits de 30 s ou moins.

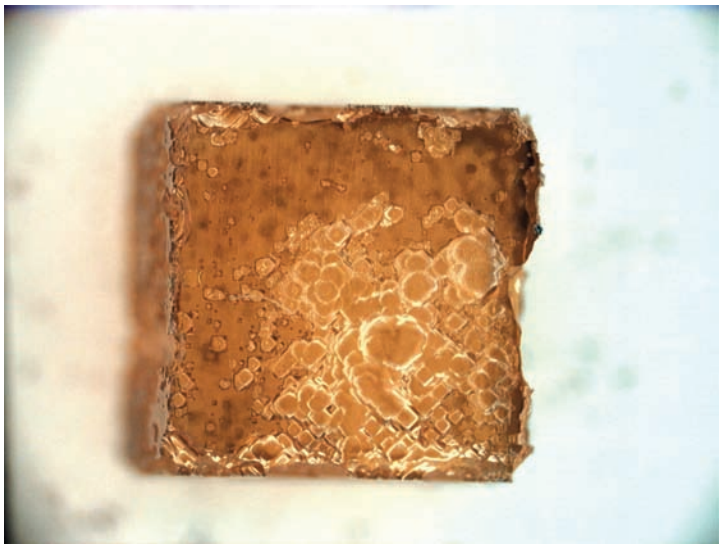


Figure III-6 : photographie d'un échantillon après un recuit de 2mn à 1200 °C sous air

III.1.2.3 Essais expérimentaux

Premiers tests

Les principaux paramètres de l'implantation étant définis, nous avons procédé aux tests expérimentaux. Les implantations ioniques ont été réalisées sur les implanteurs du LAAS (Figure III-7) et de l'AIME (Toulouse).

Figure III-7 : l'implateur ionique Axcelis Eaton NOVA 4206 du LAAS

Les implantations sont réalisées à température ambiante. Un angle d'implantation (*tilt*) de 7° a été utilisé pour minimiser le phénomène de canalisation. Des essais antérieurs à ces travaux ont montré qu'un fort courant d'implantation pouvait avoir un impact néfaste sur les films dopés. Ceci se manifeste par un assombrissement des échantillons, probablement dû à l'amorphisation de leur surface. Les courants d'implantation sont donc fixés à de faibles valeurs (de 20 à 30 µA). Les recuits post-implantation ont varié en température (de 1000 °C à 1300 °C) et en durée (recuits RTP de 10 s à 30 s). La Figure III-8 montre le profil de température, mesuré par thermocouple chromel-alumel durant un recuit RTP à 1200 °C. Pour les recuits dont la température dépasse 1200 °C, celle-ci est mesurée par un pyromètre préalablement étalonné.

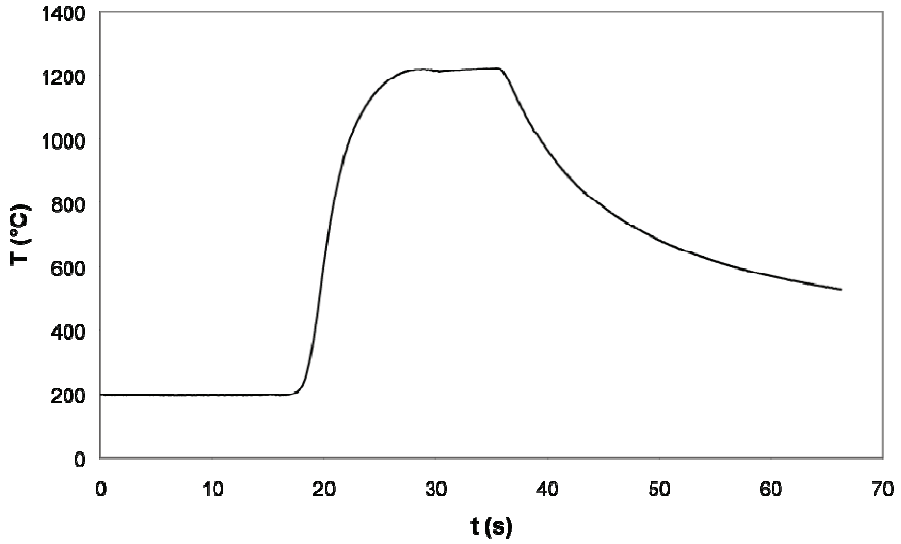


Figure III-8 : exemple de profil de température de recuit rapide

La Figure III-9 montre la caractérisation SIMS d'un échantillon implanté dans les conditions définies plus haut, après retrait de la couche de silicium. Le pic étant situé à l'interface, il est partiellement masqué par le fort artefact de mesure présent sur les premières dizaines de nanomètres. Contrairement aux profils dont le pic est relativement éloigné de l'interface (Figure III-2 b, par exemple), les profils d'implantation réalisés dans ces conditions sont donc difficiles à identifier.

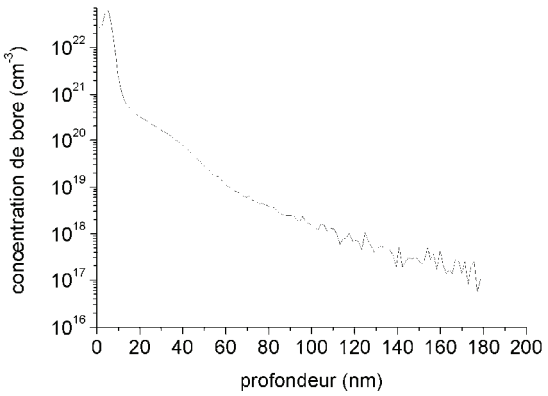


Figure III-9 : mesure SIMS du profil d'implantation obtenu

Les mesures électriques effectuées sur les premiers échantillons, recuits à 1000 °C, n'ayant pas permis de mettre en évidence de conduction du film, nous avons progressivement augmenté la température de recuit, jusqu'à 1300 °C. Après recuit de 20 s à 1300 °C, une conduction est mesurée par caractérisation 4 pointes, donnant une résistance par carré de quelques centaines de kiloohms. Toutefois, les deux faces des échantillons montrent une

conduction du même ordre, ce qui tend à montrer que celle-ci ne provient pas des atomes de bore implantés. Nous avons donc décidé d'étudier la conduction de la face arrière, de sorte à tenter d'établir sa provenance.

Etude de la face arrière de l'échantillon

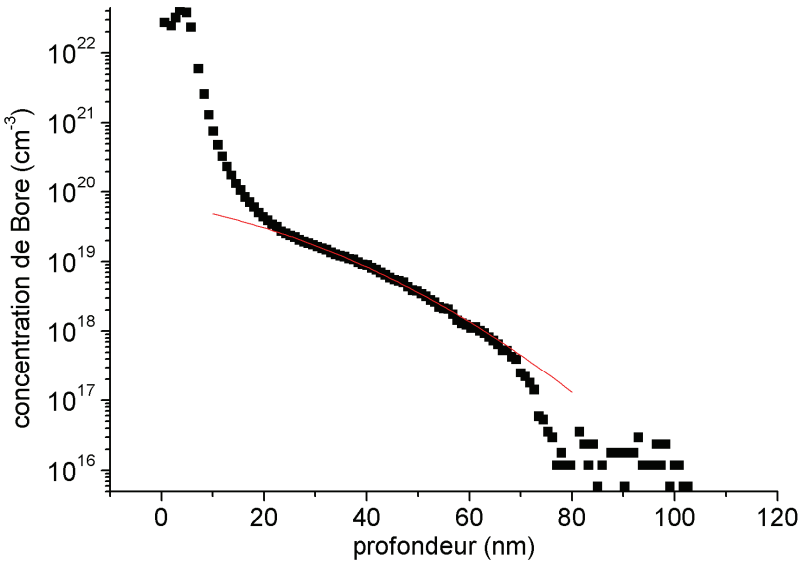


Figure III-10 : profil SIMS du bore en face arrière de l'échantillon et ajustement des données par l'équation de transport tirée des lois de Fick

La Figure III-10 présente le profil de bore de la face arrière évalué par mesure SIMS. Malgré le fort artefact de mesure présent sur les 20 nm de surface, on peut voir que cette face de l'échantillon contient également du bore, dont la concentration est mesurable sur une profondeur d'environ 80 nm. Le profil de bore a été ajusté en utilisant la solution des lois de diffusion de Fick pour un solide semi-infini en considérant une concentration constante en surface (Équation III-1).

$$N = N_0 \cdot erfc\left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}}\right) \qquad \text{Équation III-1}$$

Où N est la concentration de bore dans le cristal

N_0 est la concentration de bore en surface

x est la profondeur

D est le coefficient de diffusion

t est le temps de recuit

L'ajustement du profil de bore donne un coefficient de diffusion du bore à 1300 °C de $1{,}65.10^{-13}$ cm^2/s et une concentration en surface de 7.10^{19} cm^{-3}. Le coefficient de diffusion relevé est en accord avec d'autres valeurs reportées dans la littérature, comme le montre la Figure III-11.

Les coefficients de diffusion des impuretés dans les semi-conducteurs suivent des lois d'Arrhénius du type :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{diff}}{k \cdot T}\right) \qquad \text{Équation III-2}$$

Où E_{diff}, l'énergie d'activation du coefficient de diffusion et D_0 sont relatifs à l'impureté et au matériau dans lequel celle-ci diffuse.

L'ajustement présenté sur la Figure III-11 donne D_0 = 0,34 cm^2/s et E_{diff} = 3,98 eV. A titre de comparaison, cette valeur d'énergie d'activation est assez proche de celle mesurée pour le bore dans le silicium ($E_{diff,Si}$ = 3,65 eV [47]). Le coefficient de diffusion du bore dans le silicium à une telle température serait toutefois bien plus élevé (environ 1.10^{-11} cm^2/s). Les valeurs de D_0 et E_{diff} obtenues en utilisant nos mesures et des mesures relevées dans la littérature sont assez éloignées de celles calculées par Hu *et al.* par simulation à l'échelle moléculaire [48].

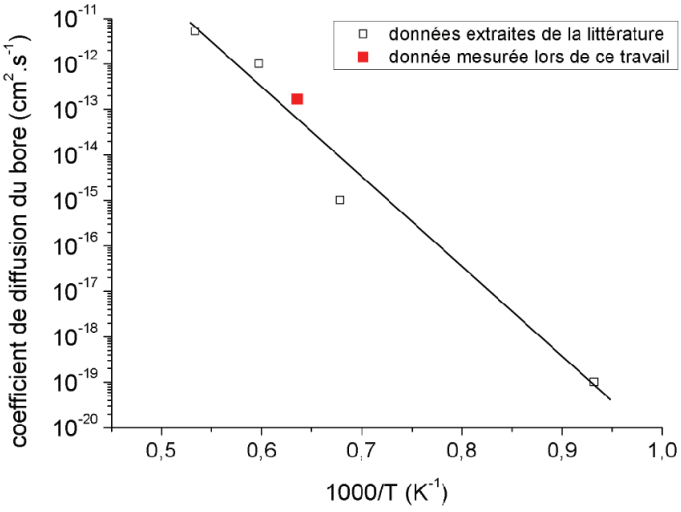


Figure III-11 : comparaison du coefficient de diffusion extrait des mesures SIMS avec des coefficients relevés dans la littérature [13]

Une légère diffusion de bore pourrait expliquer la conduction observée. Toutefois, lors du recuit à 1300 °C, il a dû y avoir formation de SiC sur une faible épaisseur. Pour tenter de

tirer au clair la provenance de la conduction, nous avons ensuite caractérisé cette face arrière par des mesures électriques, en utilisant divers motifs d'effet hall (croix et barreaux de Hall) et des motifs TLM (*Transfert Length Method*) (voir Figure III-12). La méthode TLM est expliquée plus en détail dans la section dédiée au dépôt de contacts ohmiques (paragraphe III.2.2).

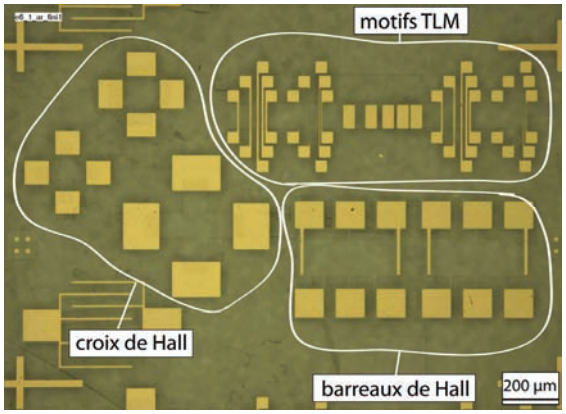


Figure III-12 : motifs de caractérisation TLM et Hall de la couche diffusée

Les croix de Hall ont été utilisées pour réaliser des caractérisations de résistance par carré et de mobilité à température ambiante, tandis qu'un barreau de Hall a été assemblé pour réaliser ces mesures en fonction de la température (de 300 K à 800 K).

Les caractérisations à température ambiante montrent une certaine disparité dans les mesures de mobilité et de doses de porteurs, bien que toutes indiquent une conductivité de type p. Les valeurs de mobilité mesurées sur les neuf croix de Hall varient entre 200 $cm^2/V.s$ et 400 $cm^2/V.s$ tandis que les doses de porteurs varient entre 1.10^{11} cm^{-2} et 2.10^{11} cm^{-2}. Pourtant, sur chaque croix de Hall, les mesures sont effectuées dans quatre configurations différentes (permutations relatives aux quatre contacts), pour des champs magnétiques tantôt positifs, tantôt négatifs. Les facteurs de symétrie observés durant les mesures, proches de 1, indiquent que les mesures effectuées sur un même motif sont cohérentes. La disparité entre les différentes mesures est attribuée à la brièveté du recuit, qui a pu induire des inhomogénéités de dopage à la surface de l'échantillon. Dans la plage de dopage considérée, l'énergie d'ionisation varie en effet fortement en fonction de la densité d'impuretés, ce qui peut induire des différences importantes de taux d'ionisation des porteurs d'un point à l'autre de l'échantillon.

La mobilité et la dose de trous mesurées en fonction de la température à l'institut Néel (Grenoble) sont présentées sur la Figure III-13. Ces mesures sont entachées d'un saut provenant de changements de calibres des appareils de mesure.

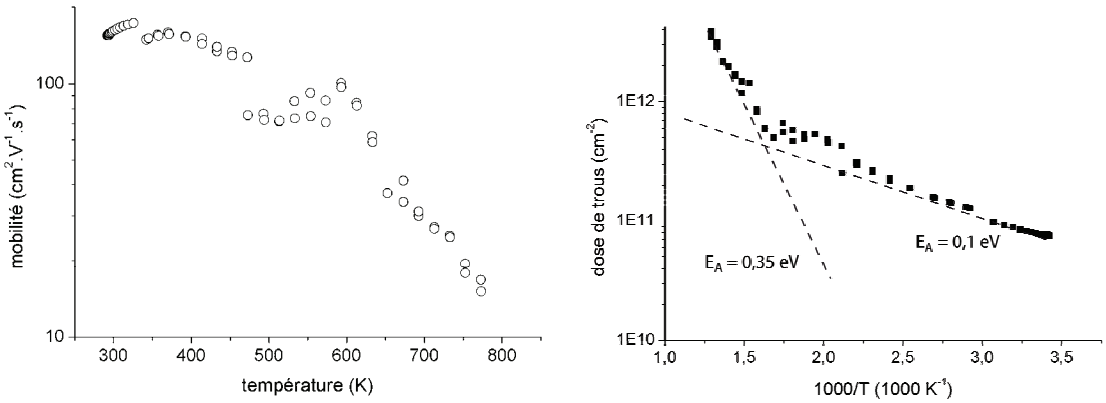


Figure III-13 : a) mobilité en fonction de la température b) dose de trous en fonction de la température

Les valeurs de mobilité et de densité de trous relevées grâce aux mesures effectuées sur le barreau de Hall donnent des valeurs sensiblement inférieures, à température ambiante, à celles relevées sur les croix de Hall (155 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ et $7{,}5.10^{10}$ cm^{-2}, respectivement). Il est difficile d'interpréter la variation des différents paramètres en fonction de la température. En effet, le profil de dopage est très fin et il décroît très rapidement. Le comportement du film, en termes de variation du taux d'ionisation et de la mobilité en fonction de la température, est donc très différent selon la profondeur considérée. Il est ainsi difficile de tirer des renseignements précis de ces caractéristiques. Néanmoins, l'allure de la courbe de mobilité en fonction de la température semble montrer le passage d'une mobilité limitée par une diffusion due aux impuretés et aux phonons acoustiques, aux températures modérées, à une mobilité limitée par les phonons acoustiques et interbandes, à haute température [49]. La faible énergie d'ionisation de 0,1 eV, mesurée pour des températures proches de la température ambiante ($1000/T > 2{,}5$), semble indiquer que la conduction est alors dominée par la partie la plus fortement dopée. La température augmentant, l'énergie d'ionisation tend vers 0,35 eV, ce qui semble indiquer que la contribution des porteurs amenés par la partie plus faiblement dopée devient plus importante, jusqu'à devenir prépondérante à haute température ($1000/T < 1{,}5$).

Les mesures réalisées sur les motifs TLM montrent que les contacts Ti/Pt/Au réalisés sur cet échantillon sont bien ohmiques (Figure III-14).

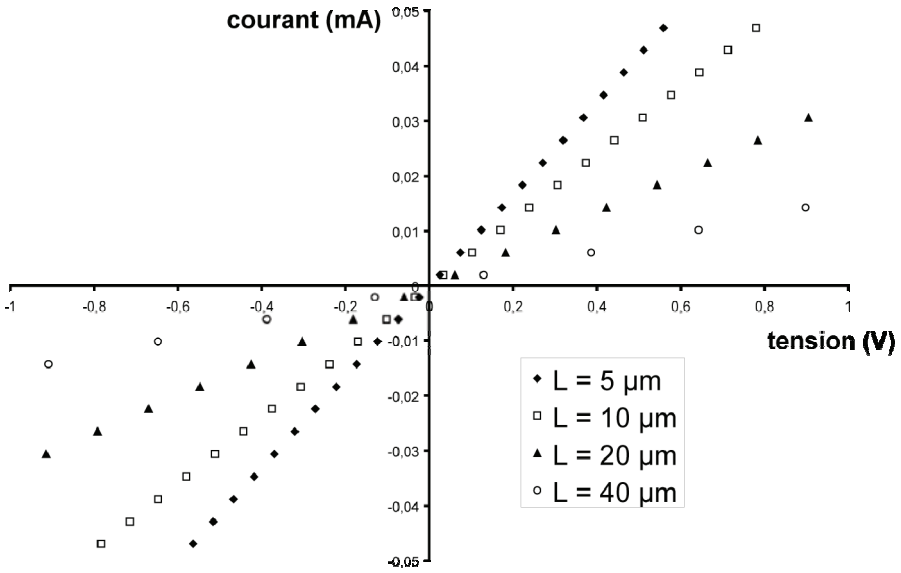


Figure III-14 : caractéristiques I(V) mesurées sur un motif TLM de 50 µm

Toutefois, il y a une grande dispersion d'un motif à l'autre et les mesures de résistance en fonction de l'espacement entre contacts réalisées sur un même motif ne sont pas très linéaires, comme on peut le voir sur la Figure III-15.

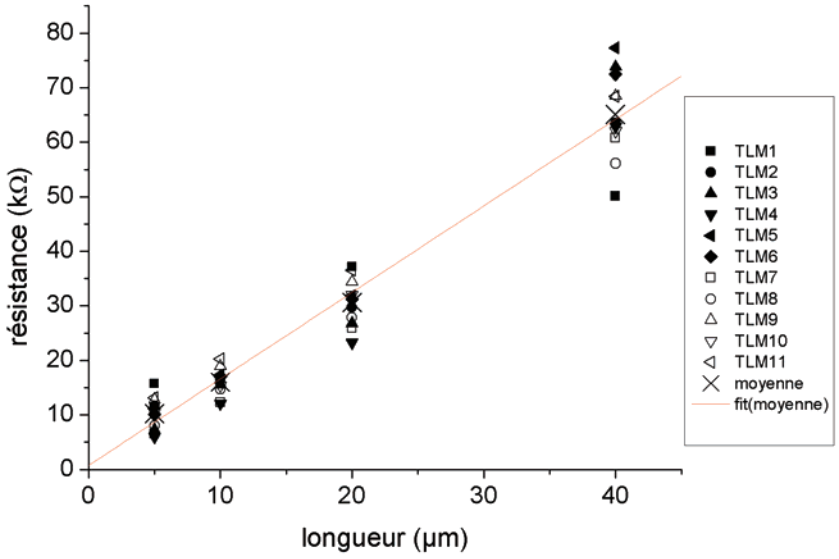


Figure III-15 : caractéristiques R(L) extraites des TLM

Une fois encore, l'inhomogénéité de la couche semble être mise en évidence. Dans ces conditions, il serait hasardeux d'essayer d'extraire la résistivité caractéristique des contacts. La pente tirée de la régression linéaire de la moyenne des résultats donne néanmoins une résistance par carré de la couche de 160 kΩ/□, ce qui est très proche de la résistance par carré moyenne mesurée sur les croix de Hall (153 kΩ/□).

Les mesures réalisées sur la face arrière de l'échantillon implanté donnent des résultats difficiles à interpréter. Il est cependant possible d'effectuer une interprétation à minima. Premièrement, la surface de cette couche permet de réaliser facilement des contacts ohmiques, alors que l'échantillon de départ était parfaitement isolant. Deuxièmement, les mobilités mesurées à température ambiante sur les 10 motifs d'effet Hall sont toutes supérieures à 155 $cm^2/V.s$. Une telle mobilité des trous ne peut pas provenir d'une éventuelle couche de SiC de type p, à plus forte raison fortement dopée. En effet, le carbure de silicium a, dans le meilleur des cas (SiC 4H à faible dopage), une mobilité des trous de l'ordre de 120 $cm^2/V.s$. Les valeurs de mobilité mesurées semblent donc bien correspondre à une conductivité de type p dans l'échantillon de diamant. Il serait intéressant d'effectuer de nouveau tests, notamment pour s'assurer que la conduction n'est pas provoquée par l'hétérojonction SiC/diamant créée durant le recuit, mais bien par la diffusion du bore.

III.1.3 Conclusion relative aux études sur le dopage du diamant

Les essais expérimentaux concernant l'implantation ionique n'ont pas donné les résultats escomptés. Lors des premiers essais, l'activité électrique était trop faible pour être mesurée. L'augmentation progressive des températures de recuit a rendu le phénomènes de formation de SiC en surface ainsi que la diffusion de bore non négligeables. De plus, il semble que les conditions de recuit ne soient pas suffisantes pour activer le bore implanté et reconstruire le réseau cristallin endommagé. Or, la technique employée ne nous permet pas d'augmenter la température (risque de fusion du silicium), ni les temps de recuit (combustion de l'échantillon en présence d'oxygène). Une des pistes serait de changer de four de recuit pour effectuer des recuits sous vide. Ainsi, une porosité ou des craquèlements de la couche de silicium ne seraient pas préjudiciables à l'échantillon de diamant, ce qui permettrait de réaliser des recuits plus longs. Toutefois, les phénomènes de diffusion s'en trouveraient alors accentués. Ceci imposerait donc une implantation à plus forte dose pour que les atomes implantés aient un impact important sur l'activité électrique de la couche. Or, celle-ci est limitée par la dose critique d'amorphisation du film de diamant, laquelle mènerait à une recristallisation sous forme de graphite. Ceci pourrait seulement être évité en effectuant l'implantation à haute température.

Nos études sur l'implantation ionique ont toutefois permis l'obtention d'une conduction de type p. Celle-ci est certainement due à la diffusion de bore dans le film de

diamant. Il convient néanmoins de s'assurer qu'elle n'est pas due à l'hétérojonction SiC/diamant créée durant le recuit. Deux voies s'ouvrent pour la poursuite de cette étude. D'une part, l'allongement de la durée de recuit permettrait de tirer au clair la provenance de la conduction, mais aussi, dans le cas où le dopage proviendrait bien d'un phénomène de diffusion, d'obtenir des profils de dopage plus profonds et de caractériser plus précisément les propriétés électriques du film. D'autre part, le dépôt d'une couche de passivation préalablement au dépôt de silicium pourrait permettre un dopage localisé du film de diamant. Le nitrure de silicium, connu pour être peu réactif avec le diamant [50], peut constituer une première piste, à condition que l'azote ne diffuse pas dans l'échantillon aux températures employées.

III.2 Le dépôt de contacts ohmiques sur diamant CVD

Cette partie traite de la réalisation de contacts ohmiques sur diamant CVD. Elle se compose d'une étude théorique sur le dépôt de contacts ohmiques, d'un état de l'art des travaux accomplis dans le cas du diamant, d'une présentation des moyens de caractérisation mis en œuvre dans cette étude, et enfin des résultats obtenus dans ce cadre.

III.2.1 Théorie sur les contacts ohmiques

Ce paragraphe fait appel aux grandeurs énergétiques suivantes :

- E_0 : niveau d'énergie du vide.
- E_{FM} : niveau de Fermi dans le métal.
- E_{FSC} : niveau de Fermi dans le semi-conducteur.
- $q\Phi_m$: travail de sortie du métal. C'est la différence entre le niveau du vide et le niveau de Fermi du métal.
- $q\Phi_{SC}$: travail de sortie du semi-conducteur. Différence entre le niveau du vide et le niveau de Fermi du semi-conducteur.
- $q\chi$: affinité électronique du semi-conducteur. Différence entre le niveau du vide et le bas de la bande de conduction.

- $q\Phi_{bn}$: hauteur de barrière métal/ semi-conducteur. Différence entre le travail de sortie du métal et l'affinité électronique du semi-conducteur.
- $q\Phi_{bi}$: hauteur de barrière interne ou hauteur de barrière de diffusion. Différence entre les travaux de sortie du métal et du semi-conducteur.

La mise en contact d'un métal et d'un semi-conducteur conduit généralement à la création d'une barrière de potentiel à l'interface, induite par l'alignement des niveaux de Fermi. Ce mécanisme est illustré sur la Figure III-16.

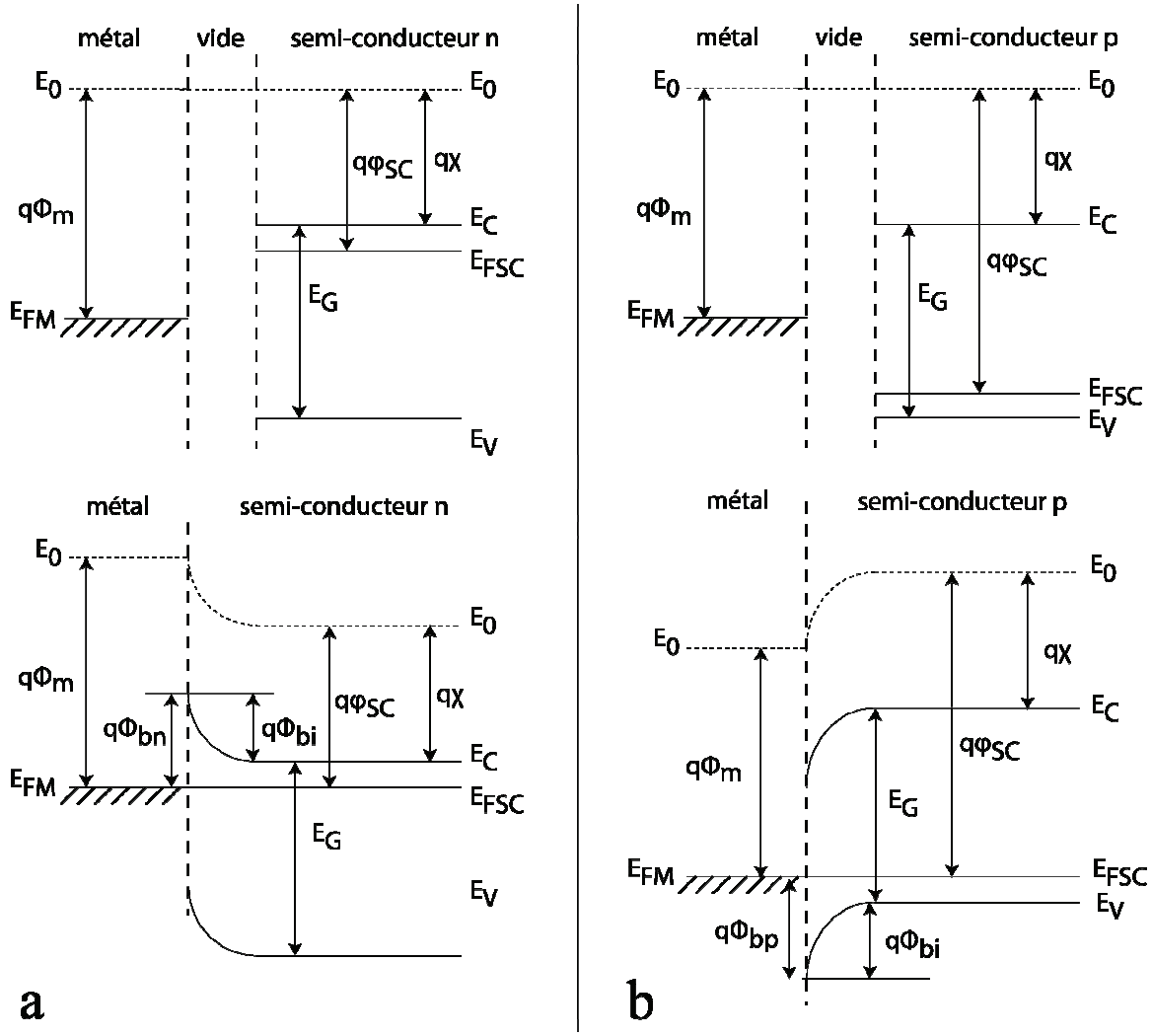


Figure III-16 : diagramme de bande d'énergie d'un contact métal/semi-conducteur. a) cas d'un semi-conducteur de type n. b) cas d'un semi-conducteur de type p

Cette barrière de potentiel tend à empêcher le passage des porteurs électriques. Pour le cas d'un semi-conducteur de type n, on a :

$$q\Phi_{bn} = q(\Phi_m - \chi) \qquad \text{Équation III-3}$$

Pour un semi-conducteur de type p, on a, en valeur absolue :

$$q\Phi_{bp} = E_G - q(\Phi_m - \chi) \qquad \text{Équation III-4}$$

L'obtention d'une barrière Φ_{bn} (ou Φ_{bp}) nulle ou négative signifie la création d'un contact froid, laissant passer les porteurs électriques sans apport d'énergie, c'est-à-dire un contact ohmique idéal. Les conditions requises ne sont jamais remplies dans le cas du diamant, quel que soit le métal employé.

Intéressons-nous au cas du contact métal/diamant dopé p. Le diamant a une bande d'énergie interdite E_G = 5,45 eV et une affinité électronique χ = 1 eV environ. Dans ces conditions, l'obtention d'une barrière d'énergie nulle ou négative suppose l'utilisation d'un métal de travail de sortie $\Phi_m \geq$ 6,45 eV. La plupart des métaux ayant un travail de sortie compris entre 3 eV et 5 eV, la juxtaposition métal / diamant p conduit systématiquement à la création d'une barrière de potentiel élevée.

Il existe différents mécanismes de passage des porteurs à travers une barrière métal/semi-conducteur, dont les principaux sont illustrés par la Figure III-17.

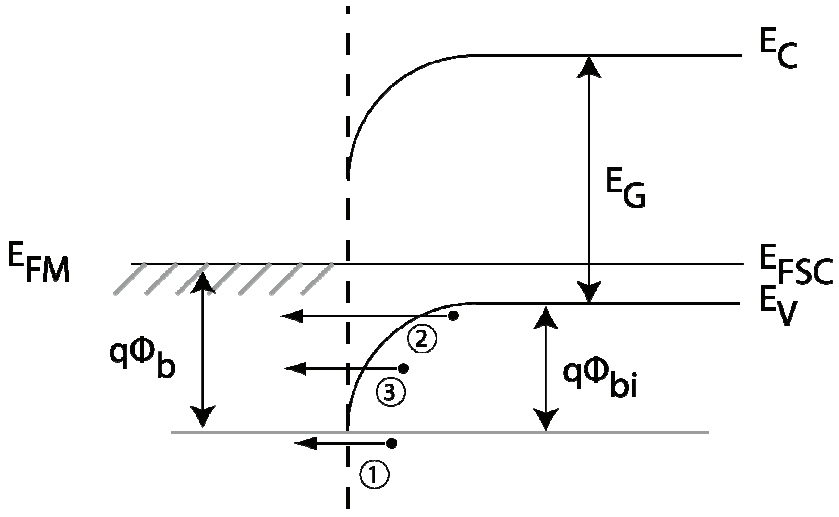


Figure III-17 : mécanismes de passage d'un électron à travers une barrière d'énergie à l'interface métal/semi-conducteur

Le mécanisme 1, appelé émission thermo-ionique, consiste en un passage des porteurs électriques au-dessus de la barrière d'énergie. L'énergie nécessaire au passage est apportée par la température et par la polarisation externe. Ce mécanisme est prépondérant pour des semi-

conducteurs pas ou peu dopés car la zone de déplétion est alors très large. Le courant traversant un contact métal/semi-conducteur par émission thermo-ionique a pour expression :

$$J = \left[A * T^2 e^{-\frac{q\Phi_b}{kT}} \right] \cdot \left[e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right] \qquad \text{Équation III-5}$$

Où A* est la constante de Richardson, dépendante du semi-conducteur étudié.

La caractéristique courant-tension résultante est redresseuse.

Le mécanisme 2 représente le passage des porteurs par effet tunnel. La probabilité qu'un tel évènement se produise est directement liée à l'épaisseur et à la hauteur de la barrière à franchir. La hauteur de la barrière est déterminée par le choix du métal et la différence des travaux de sortie du métal et du semi-conducteur. Son épaisseur est, quant à elle, directement liée au dopage du semi-conducteur. Ainsi, plus son dopage est élevé, plus la barrière est étroite, favorisant le passage des porteurs par effet tunnel. Au contraire, un faible niveau de dopage induit une barrière large, ce qui a pour effet d'abaisser la probabilité de passage par effet tunnel. L'Équation III-6 illustre l'influence de la barrière de potentiel et du dopage de l'échantillon sur le courant transitant par effet tunnel dans un contact métal/semi-conducteur. Ce mécanisme permet le passage de porteurs à travers la barrière sans consommation d'énergie, contrairement au passage par effet thermo-ionique, et induit une caractéristique courant-tension linéaire.

$$J_{SC \to C} \propto \exp\left(- A \cdot \frac{\phi_B}{\sqrt{N_D}} \right) \qquad \text{Équation III-6}$$

Où A est une constante qui dépend du semi-conducteur étudié.

Le mécanisme 3 est le résultat de la combinaison des mécanismes 1 et 2. Il s'agit de l'émission thermo-ionique assistée par champ électrique.

Il peut aussi y avoir passage du courant à travers le contact par recombinaison de porteurs dans la zone de charge d'espace [51].

Un contact ohmique possède une faible résistance de contact, et, autant que possible, une caractéristique courant-tension linéaire. Dans la pratique, on cherche à obtenir un contact

ayant une résistance négligeable par rapport à la résistance de la zone “utile” du circuit. La fabrication de bons contacts ohmiques suppose donc une barrière de potentiel la plus faible possible et/ou de favoriser l'effet tunnel. La première exigence peut être satisfaite par le choix d’un métal approprié. La seconde implique un dopage de surface le plus élevé possible. Deux autres caractéristiques importantes doivent être considérées : une bonne adhérence des contacts ainsi qu'une bonne stabilité thermique.

III.2.2 Caractérisation des contacts ohmiques par la méthode TLM

La méthode TLM (*Tranfert Length Method*) est une méthode de caractérisation des résistances spécifiques de contact métal/semi-conducteur proposée par W. Schockley en 1964 [52]. Nous présentons ici le motif de test TLM droit, les modèles mathématiques associés, ainsi que les deux types de résolution que nous avons adoptées par la suite.

III.2.2.1 Généralités

Les mesures TLM permettent d’évaluer la résistance par carré de couches de semi-conducteurs (notée R_{SH}) ainsi que la résistivité spécifique de contacts qui y sont déposés (notée ρ_C).

Il existe plusieurs types de motifs de test TLM. On peut d’abord distinguer les motifs droits et les motifs circulaires. Au sein de ces deux grandes “familles” de TLM, on trouve toute une série de déclinaisons des motifs classiques, qui permettent, selon les cas, de faciliter la mesure, d’extraire plus précisément les paramètres, ou de faciliter la mise en œuvre technologique. Les motifs circulaires présentent l’avantage, de par leur géométrie particulière, de ne pas nécessiter d’étape d’isolation de la zone de test par gravure. Nous avons choisi, dans le cadre de nos études, d’utiliser des TLM droits, car ils permettent de disposer d’une latitude plus grande vis-à-vis de la méthode d’extraction des paramètres des contacts déposés. Les résultats obtenus sont en outre plus aisément vérifiables et comparables avec la littérature, ce type de motif étant plus communément utilisé que les motifs circulaires.

III.2.2.2 Equations et résolution pour le cas du motif TLM droit

La Figure III-18 présente le schéma d'un motif de test TLM droit isolé par une gravure mesa. Il est composé de contacts de dimensions identiques espacés de distances variables. La gravure d'isolation permet de s'affranchir des courants de frange qui pourraient se propager latéralement. Ainsi, le problème est ramené à une modélisation 2D, plus simple à traiter. Dans le cas de nos études, l'isolation est assurée par une couche intrinsèque (considérée comme isolante), mais cette isolation peut être obtenue de différentes manières, au moyen d'une jonction pn par exemple.

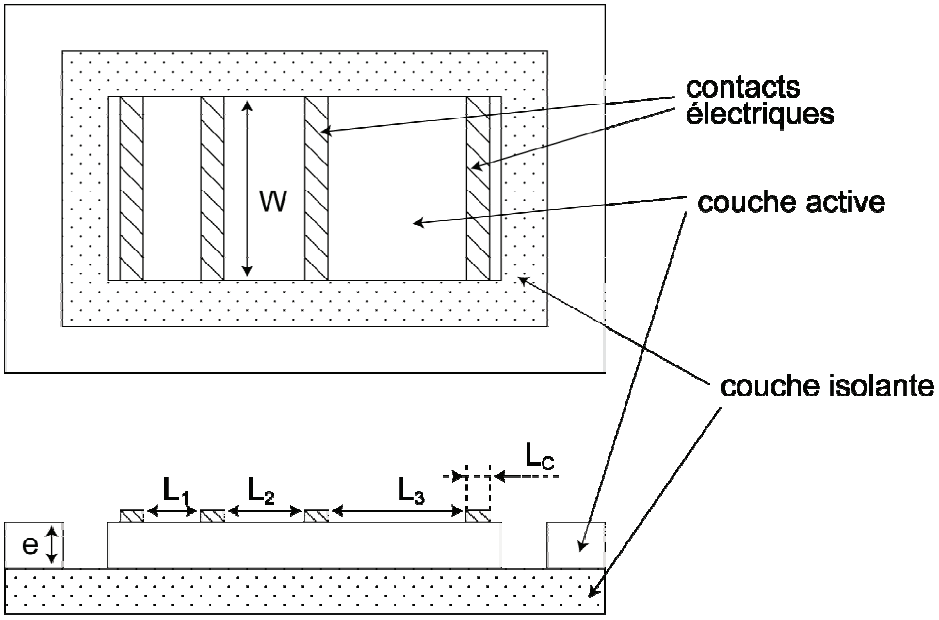


Figure III-18 : schéma d'un motif de test classique

L'application d'une tension entre deux contacts consécutifs et la mesure du courant qui en résulte permettent de connaître la résistance existant entre ces deux contacts. Comme l'illustre la Figure III-19, cette résistance peut être considérée comme étant la somme des résistances des deux contacts (supposées égales et notées R_C) et de la résistance de la couche de semi-conducteur située entre les deux contacts (notée R_{SCi}) :

$$R_i = 2 \cdot R_C + R_{SCi} \qquad \text{Équation III-7}$$

Avec en première approximation,

$$R_{SCi} = R_{SH} \cdot \frac{L_i}{W} \qquad \text{Équation III-8}$$

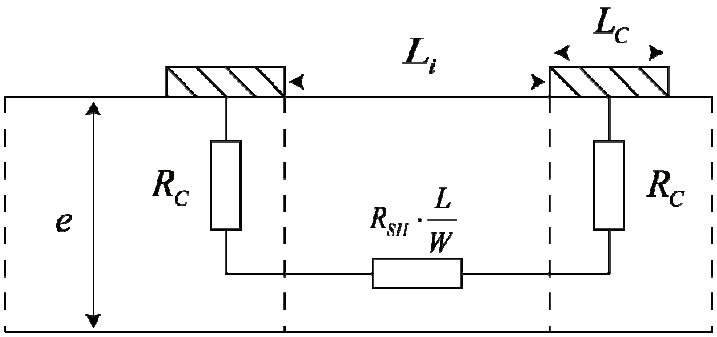


Figure III-19 : modélisation de la résistance mesurée entre deux contacts consécutifs

Une fois mesurées les résistances R_i entre contacts consécutifs, on peut tracer la courbe des résistances R_i en fonction des distances L_i (Figure III-20). L'ordonnée à l'origine de la courbe donne accès à la résistance de contact R_C. La pente, d'après l'Équation III-8, vaut R_{SH}/W, ce qui permet d'évaluer la résistance par carré de la couche, et donc sa résistivité dans le cas d'un dopage homogène et d'une épaisseur connue.

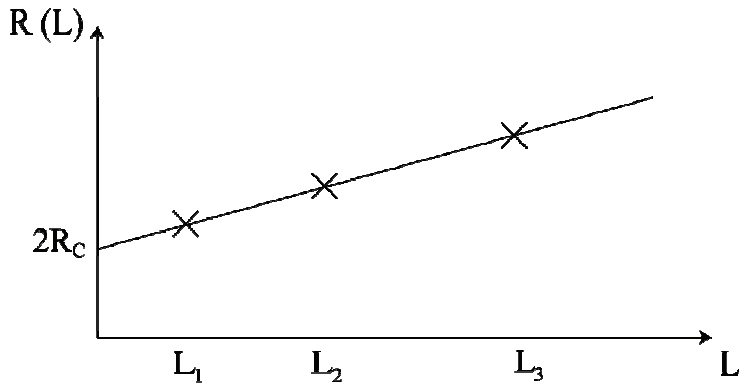


Figure III-20 : caractéristique R(L) pouvant être extraite d'un motif TLM droit

La caractérisation de la résistance de contact R_C n'est pas suffisante. En effet, les contacts d'un motif TLM ont une configuration horizontale, pour laquelle les lignes de courant se propageant dans le semi-conducteur sont parallèles au contact. Contrairement au cas de contacts verticaux (lignes de courant perpendiculaires à l'interface contact/semi-conducteur), pour lesquels la résistance d'un contact est inversement proportionnelle à son

aire, dans le cas d'un contact horizontal, la densité de courant passant du semi-conducteur au contact varie d'un point à l'autre de l'interface. Ceci est dû à un phénomène de concentration des lignes de courant en début de contact, illustré par la Figure III-21. La modélisation de la résistance d'un tel contact fait intervenir des constantes réparties.

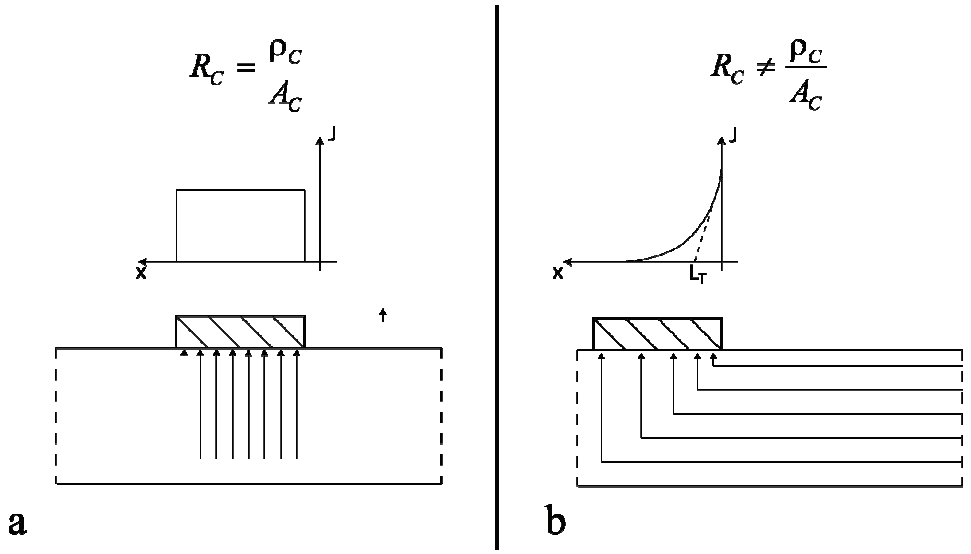


Figure III-21 : répartition des lignes de courant dans un contact métal/semi-conducteur. a) contact vertical b) contact horizontal

La propension d'un contact horizontal à étaler les lignes de courant est caractérisée par sa longueur de transfert L_T. Une grande longueur de transfert signifie que le contact devra avoir une longueur importante pour ne pas limiter le passage du courant. Ce paramètre est donc important pour les réalisations technologiques ultérieures car il permet de prévoir la longueur minimale du contact qu'il est nécessaire de déposer pour ne pas nuire à sa résistance R_C. Dans la pratique, on considère qu'une longueur de contact L_C égale à 3 à 5 L_T est suffisante pour que la longueur du contact n'ait plus d'influence sur sa résistance.

Le paramètre L_T est lié à la métallisation déposée, par l'intermédiaire de ρ_C, et à la résistance par carré de la couche de semi-conducteur sous le contact (voir Équation III-9). Celle-ci est notée R_{SK}. Elle est généralement proche de R_{SH}, la différence provenant de l'alliage qui peut se former lors du recuit entre le semi-conducteur et le métal.

$$L_T = \sqrt{\frac{\rho_C}{R_{SK}}} \qquad \text{Équation III-9}$$

Selon le degré de précision que l'on souhaite obtenir sur la détermination de ρ_C, R_{SK} et L_T, différentes géométries et méthodes d'extractions peuvent intervenir. Nous présentons ici les deux méthodes que nous avons utilisées.

Détermination de la résistivité spécifique de contact par extraction de la résistance de fin de contact

Cette méthode est la plus précise que nous ayons utilisée. Toutefois, elle induit des contraintes d'ordre technologique qui peuvent s'avérer importantes.

Pour que cette méthode donne des résultats probants, il faut que la longueur des contacts déposés soit proche de L_T. Comme nous l'avons vu précédemment, une telle longueur de contact a un impact négatif sur la résistance de contact et conduit à ce que toute la surface du contact soit mise à disposition pour le passage du courant. On peut alors caractériser le paramètre R_E, appelé résistance de fin de contact, caractéristique de la difficulté des lignes de courant à transiter à travers le contact.

Il existe plusieurs moyens d'extraire la résistance de fin de contact. La méthode classique consiste à mesurer le potentiel de fin de contact. Nous présentons ici la méthode que nous jugeons la plus simple à mettre en œuvre [53]. La Figure III-22 présente une modélisation des résistances du TLM faisant intervenir la résistance de fin de contact.

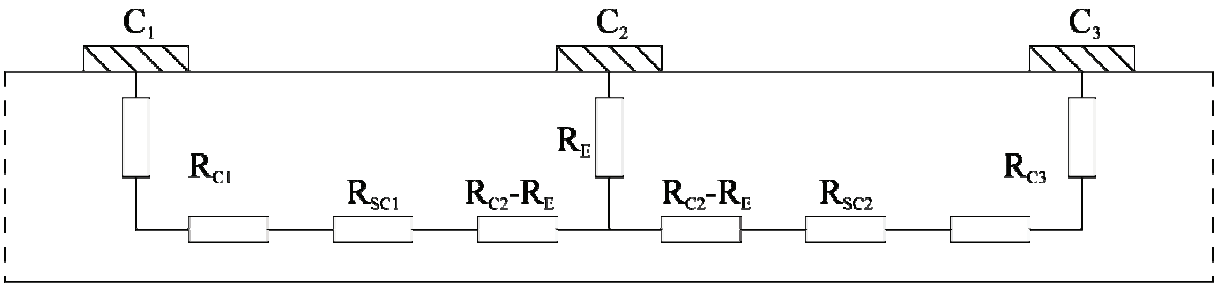


Figure III-22 : modélisation des résistances faisant intervenir la résistance de fin de contact

Ici, on a :

$$R_1 = 2R_C + R_{SH} \cdot \frac{L_1}{W}$$ Équation III-10

$$R_2 = 2R_C + R_{SH} \cdot \frac{L_2}{W}$$ Équation III-11

$$R_{C1C3} = 4R_C - 2R_E + R_{SH} \cdot \frac{L_1}{W} + R_{SH} \cdot \frac{L_2}{W}$$ Équation III-12

D'où l'on peut déduire :

$$R_E = \frac{R_1 + R_2 - R_{C1C3}}{2}$$ Équation III-13

Il est donc possible d'extraire la résistance de fin de contact en effectuant trois mesures de résistance. Une fois le paramètre R_E connu, on peut calculer la valeur de la résistance spécifique de contact et de la longueur de transfert :

$$\rho_C = \frac{A_C \cdot \sqrt{R_C^2 - R_E^2}}{\arg ch\left(R_C / R_E\right)}$$ Équation III-14

$$\text{Et } L_T = \frac{L_C}{\arg ch\left(R_C / R_E\right)}$$ Équation III-15

On peut en outre déduire la valeur de R_{SK}, d'après l'Équation III-9.

Détermination de la résistivité spécifique de contact sans extraction de la résistance de fin de contact

Dans la pratique, il est parfois difficile de mesurer la résistance de fin de contact. Si la longueur de transfert des contacts est très faible, il est en effet nécessaire de déposer des contacts de longueur très faible. La méthode présentée ici permet d'extraire la valeur de la résistance de contact lorsque la longueur des contacts déposés est très supérieure à la longueur

de transfert (on utilise généralement la condition $L_C > 2L_T$). Cette condition sur la longueur de contact permet d'écrire [54] :

$$R_C \approx \frac{\rho_C}{L_T \cdot W} \qquad \text{Équation III-16}$$

En émettant l'hypothèse que la résistivité de la couche de semi-conducteur entre les contacts est égale à la résistivité sous le contact, l'Équation III-9 devient :

$$L_T = \sqrt{\frac{\rho_C}{R_{SH}}} \qquad \text{Équation III-17}$$

d'où

$$R_C \approx \frac{R_{SH} L_T}{W} \qquad \text{Équation III-18}$$

En combinant l'Équation III-7, l'Équation III-8 et l'Équation III-18, on peut alors écrire :

$$R_i = R_{SH} \cdot \left(L_i + 2L_T\right) \qquad \text{Équation III-19}$$

Ainsi, pour une résistance R = 0, la longueur L vaut $-2L_T$. La longueur de transfert peut donc être déduite de l'intersection entre la courbe des résistances mesurées et l'axe des abscisses (voir Figure III-23).

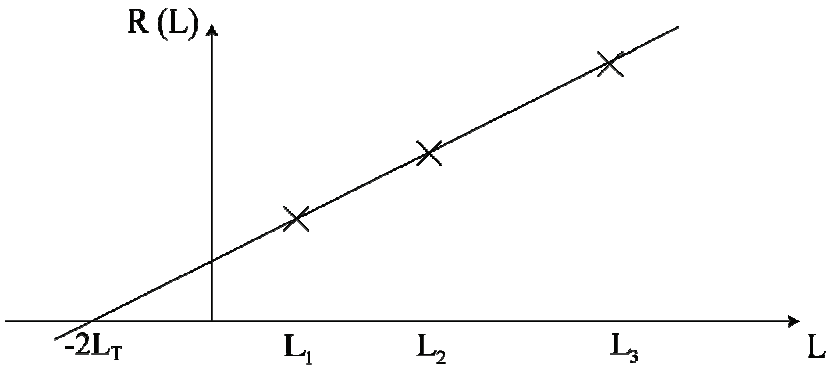


Figure III-23 : extraction graphique du paramètre L_T à partir des mesures de résistances inter-contacts

III.2.3 Etat de l'art

La fabrication de contacts ohmiques performants sur diamant a fait l'objet de nombreuses études. La Figure III-24 fait état des principaux résultats de résistances spécifiques de contact, après recuit et en fonction du dopage, reportés dans la littérature [55-63]. On peut observer que le dopage en surface des couches constitue le paramètre essentiel pour l'obtention d'une résistance spécifique de contact faible.

Les études concernant les mesures de hauteur de barrière induites par le dépôt de contacts ne donnent pas de résultats définitifs. Il est toutefois acquis que les hauteurs de barrières dépendent largement des terminaisons de surface du diamant. Ainsi, les surfaces oxygénées donnent les hauteurs de barrière les plus élevées. Les surfaces dites "propres" donnent les résultats les plus faibles, mais sont très instables, tandis que les surfaces hydrogénées donnent des résultats médians [64] et ne sont pas non plus très stables. Les études technologiques portant sur le diamant sont donc généralement réalisées sur des diamants ayant des terminaisons de surface oxygène, sauf exception liée à une mise à profit de la conductivité liée à l'hydrogène. Il faut toutefois noter que, dans les études de contacts ohmiques, le recuit a, entre autres effets, celui de désorber l'oxygène présent à l'interface. Il est ainsi assez difficile de lier ensuite les résultats de résistance spécifique de contact aux hauteurs de barrière qui pourraient être calculées *a priori*.

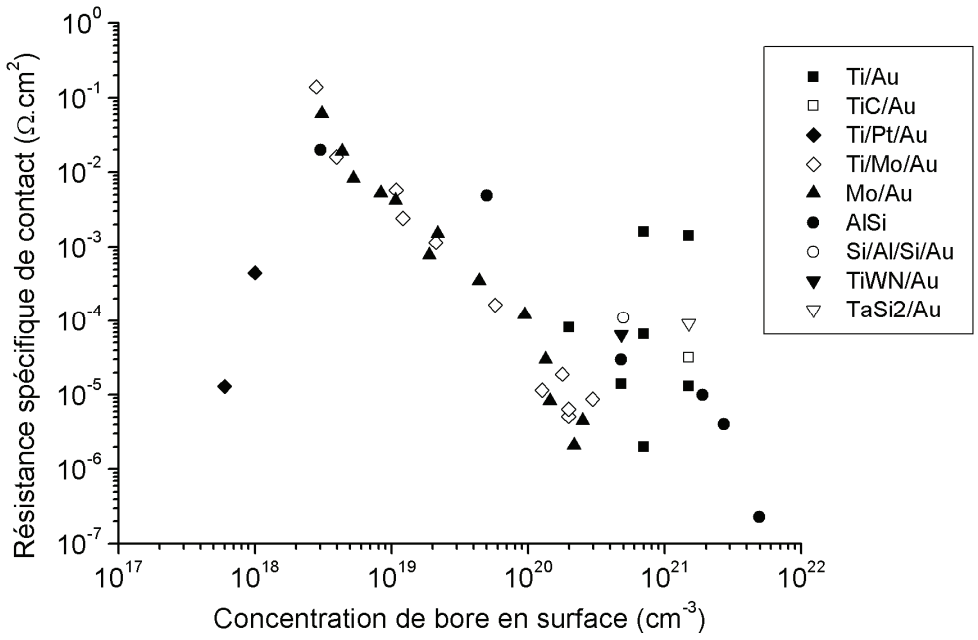


Figure III-24 : état de l'art de différentes mesures de résistance caractéristique de contact en fonction du dopage du film de diamant reportées dans la littérature

Les résultats présentés dans la Figure III-24 font tous intervenir le titane, le silicium ou le molybdène comme métal d'accroche. Ces trois éléments présentent la caractéristique de réagir fortement avec le diamant lors d'un recuit pour créer un carbure (carbure de titane, de silicium ou de molybdène). Cette réaction induit une baisse significative de la résistance spécifique de contact [65]. Le rôle du carbure d'interface est d'abaisser la barrière de potentiel [58, 66] et de promouvoir l'effet tunnel. De plus, il améliore l'accroche des contacts de façon significative.

La température des recuits doit être suffisante pour entraîner la formation du carbure susdit. Un recuit à 450 °C suffit pour former le carbure dans le cas du titane et du silicium [60]. Dans le cas d'une couche d'accroche molybdène, une température de 700 °C est nécessaire à la création de la couche de Mo_2C [67]. Lorsque les contacts sont déposés sur des surfaces à terminaisons oxygène, le recuit permet aussi de désorber l'oxygène présent à l'interface semi-conducteur/métal, lequel est néfaste au passage du courant. Les vitesses de désorption de l'oxygène et de formation du carbure sont toutes deux affectées négativement par la présence de bore dans le film de diamant [67].

Les contacts ont systématiquement une couche superficielle destinée à protéger le contact de l'oxydation. Le titane, par exemple, est fortement oxydable à l'air ambiant. L'oxyde de titane ainsi formé étant isolant, il est indispensable de protéger les couches de titane de l'air ambiant. La plupart des contacts présentés sur la Figure III-24 ont une couche d'or (Au), inoxydable, en surface. En outre, celle-ci facilite ensuite l'assemblage (*bonding*) des composants.

Généralement, les contacts ohmiques déposés sur diamant font en outre intervenir une couche située entre la couche d'accroche et la couche superficielle. Il s'agit d'une couche d'arrêt, nécessaire du fait de la durée importante des recuits de contacts sur diamant et des hautes températures employées. Dans le cas d'une métallisation Ti/Au, par exemple, il y a inter-diffusion de l'or et du titane durant le recuit [56]. L'or, en diffusant jusqu'à l'interface métal/semi-conducteur, risque d'affaiblir la réaction de création du carbure de titane. Simultanément, une partie du titane, ayant diffusé à travers l'or, risque de s'oxyder au contact de l'air, ce qui nuit à la qualité électrique des contacts et rend l'assemblage plus difficile. Pour éviter cela, on utilise généralement une couche d'arrêt en platine. D'après Hoff *et al.*, une telle couche peut empêcher l'inter-diffusion de l'Au et du Ti pendant un recuit de deux heures à 900 °C [68].

De nombreuses études font intervenir, préalablement au dépôt, un sur-dopage de la surface de l'échantillon de diamant par implantation ionique [55-57, 69-71]. Pour ce faire, la surface du diamant est implantée à des doses supérieures à la dose critique de graphitisation. Après recuit, le graphite résultant est attaqué dans un bain de RT2, découvrant une surface très fortement dopée ($>10^{20}$ cm^{-3}) [72] qui correspond à la queue du pic d'implantation, ce qui améliore la qualité des contacts ohmiques déposés.

III.2.4 Réalisation de contacts ohmiques sur diamant CVD

Les études présentées ici sont réalisées sur des couches de diamant dopées bore ($N_A = 3.10^{20}$ cm^{-3}), d'une épaisseur de 1,5 μm, déposées sur un substrat 1b d'une dimension de 3 mm x 3 mm.

Des mesures préalables, effectuées à l'aide d'une tête 4 pointes, indiquent une résistance par carré de l'ordre de 115 Ω/□. Le facteur de correction utilisé pour extraire cette valeur correspond au cas d'un échantillon de surface quasi-infinie (dans la pratique, les bords de l'échantillon doivent être situés à une distance de la tête au moins égale à quatre fois l'espacement entre deux pointes), ce qui n'est pas le cas dans nos études étant donnée la taille des échantillons utilisés. On considèrera donc que la valeur relevée est indicative de l'ordre de grandeur de la résistance par carré, mais qu'elle est surévaluée.

Deux technologies de contact sont ici traitées : la technologie Ti/Pt/Au et la technologie Si/Al.

III.2.4.1 Contacts Ti/Pt/Au

Les contacts à base de titane, et notamment les contacts Ti/Au et Ti/Pt/Au, sont les plus utilisés dans la littérature, qu'il s'agisse d'études sur les performances électriques des contacts ou d'articles relatifs à la conception de composants électroniques.

Pour tester les contacts Ti/Pt/Au, nous avons utilisé un motif de test TLM original, dont le schéma de principe ainsi que la photographie sont présentés sur la Figure III-25. L'une de ses particularités est qu'il a des rapports largeur de contacts W sur espacement inter-contacts L_i très élevés. Cela étant, on peut émettre l'hypothèse que les courants de frange, se propageant latéralement sur le bord des motifs, sont négligeables. De cette manière, on évite l'étape de gravure d'isolation. Une couche de SiO_2 est préalablement déposée sur

l'échantillon de diamant par PECVD. Des tranchées effectuées par gravure ICP-RIE (*Inductively Coupled Plasma Reactive Ion Etching*) permettent de découpler la taille effective des contacts sur le semi-conducteur de la taille des métallisations déposées. Ceci est important car les métallisations doivent être suffisamment grandes pour pouvoir effectuer des tests électriques sous pointes, alors que l'on doit maîtriser précisément les dimensions effectives des contacts sur le semi-conducteur. Les métallisations Ti/Pt/Au (500 Å/500 Å/8000 Å) sont ensuite déposées par lift-off. Les contacts sont enfin recuits à 500 °C pendant une heure. Le procédé de fabrication est détaillé dans l'annexe 1.

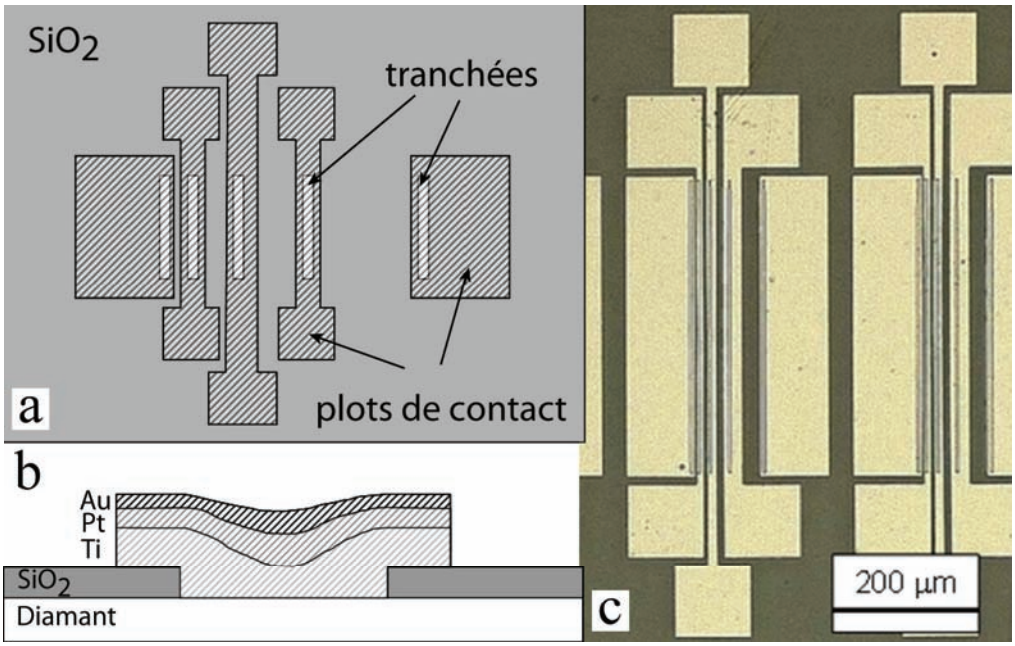


Figure III-25 : motif de test TLM Ti/Pt/Au a) schéma de la structure de test b) schéma en coupe d'un contact c) photographie de la structure de test

Ce motif de test a donné des résultats satisfaisants pour des contacts ayant des dimensions de 10 µm x 400 µm. Les résultats extraits de ces tests sont présentés sur la Figure III-26. Pour des dimensions plus fines, le facteur de forme très important induit des erreurs de mesure ou des difficultés liées à la réalisation technologique.

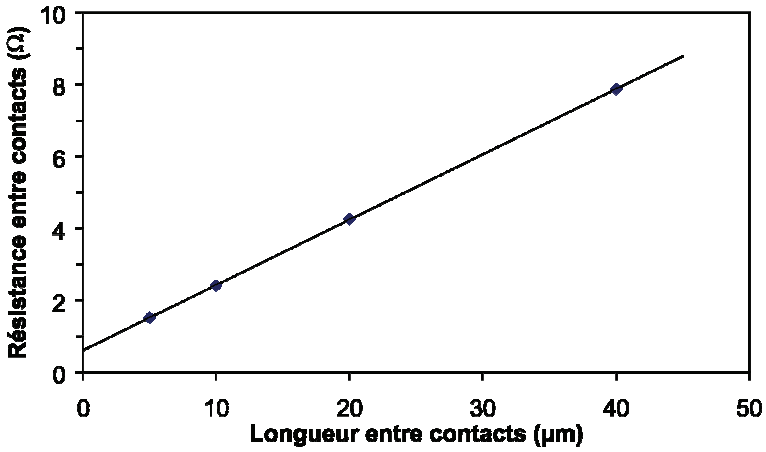


Figure III-26 : caractéristique R(L) pour le motif TLM Ti/Pt/Au

Les paramètres extraits de la courbe donnent une résistance par carré de la couche R_{SH} = 73 Ω/□ et une résistance caractéristique de contact ρ_C = 2,1.10^{-6} Ω.cm^2. Ces caractéristiques sont extraites graphiquement, en émettant l'hypothèse que la résistivité sous le contact est égale à la résistivité de la couche de diamant. En effet, les mesures de résistances de fin de contact, trop faibles, sont peu précises et induisent une grande dispersion dans l'extraction des résistances caractéristiques de contact. La longueur de transfert, extraite à partir de l'intersection avec l'axe des abscisses, vaut L_T = 1,6 µm. Une telle longueur de transfert est effectivement trop faible par rapport à la longueur des contacts pour pouvoir utiliser la méthode d'extraction par mesure de la résistance de fin de contact.

III.2.4.2 Contacts Si/Al

Dans ce cas, la couche de silicium sert de couche d'accroche. En effet, il est bien connu que la juxtaposition de silicium et de diamant peut provoquer la formation d'une couche de carbure de silicium (SiC) à l'interface (cette réaction est forte à partir de 450 °C). Cette technologie de contact n'a pas été étudiée dans la littérature, bien que deux études traitent de contacts utilisant l'AlSi (99 : 1) [73] ou le silicium dopé aluminium [63].

Dans notre cas, l'étude des contacts Al/Si a été menée conjointement avec l'étude sur l'implantation à travers la couche de silicium. Il était en effet important de déterminer si le fait d'utiliser la couche d'encapsulation silicium pour la réalisation de contacts ohmiques serait avantageuse, par rapport à une métallisation Ti/Pt/Au, plus classique. Cette étude a donc été réalisée sur les mêmes échantillons que l'étude des contacts Ti/Pt/Au.

Pour cette étude, nous avons utilisé des motifs TLM droit avec gravure MESA. Les contacts testés ont des longueurs de 5 µm, 10 µm et 50 µm, pour une largeur de 100 µm. Le

recuit des contacts a été réalisé en deux temps, dans les conditions très proches des conditions impliquées par le procédé d'implantation : un premier recuit, consécutif au dépôt de la couche de silicium, dans les conditions de recuit post-implantation que nous utilisons dans nos études sur l'implantation ionique (1200 °C, 15 s); un second recuit, après dépôt de la couche d'aluminium, effectué dans les conditions utilisées pour recuire des contacts aluminium sur du silicium (450 °C, 20 mn). Le procédé de fabrication est détaillé dans l'annexe 2.

La Figure III-27 présente une photographie des motifs terminés.

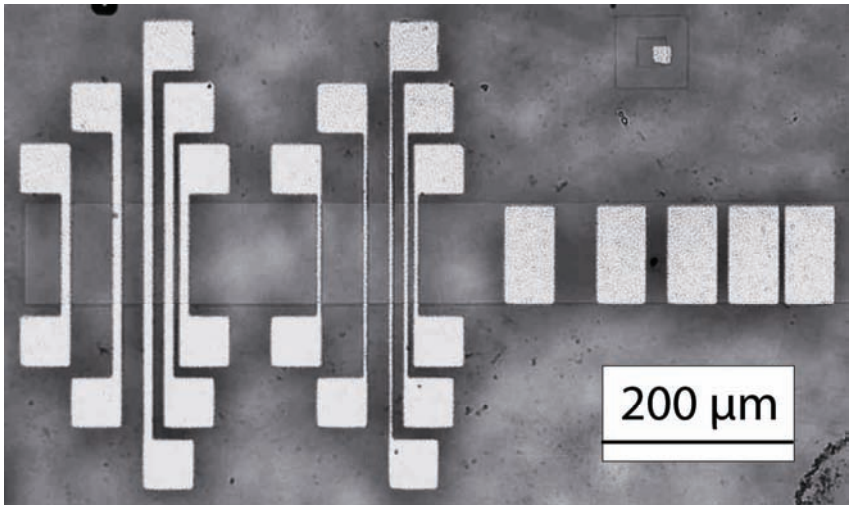


Figure III-27 : photographie des motifs de test TLM Si/Al

Les caractéristiques R(L) de ces motifs sont présentées sur la Figure III-28. Les pentes des différentes courbes sont très proches. En revanche, la courbe correspondant au motif dont les contacts sont les plus courts, 5 µm, a une ordonnée à l'origine – correspondant à 2 R_C – plus élevée que les autres. Cela signifie que dans le cas des motifs de 5 µm, la résistance de contact est affectée par leur taille, contrairement au cas des motifs de plus grande taille pour lesquels la variation de cette dernière n'a pas d'incidence sur la résistance de contact. En d'autres termes, la longueur de transfert de ce type de contact doit être proche de 5 µm.

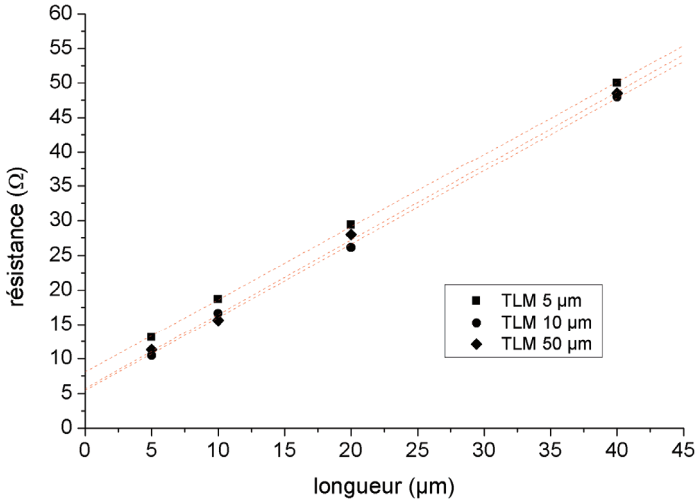


Figure III-28 : mesures extraites des TLM de caractérisation des contacts Si/Al

Dans le cas des motifs de 5 µm, nous pouvons extraire les paramètres des contacts en passant par la mesure de la résistance de fin de contact. L'extraction de cette dernière donne une valeur R_E = 3,34 Ω. D'après l'Équation III-14, on déduit une résistance caractéristique de contact $\rho_C = 1{,}8.10^{-5}$ Ω.cm^2, pour une longueur de transfert L_T = 3 µm.

Dans le cas des motifs de 10 µm et de 50 µm, on extrait la longueur de transfert d'après l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses. On obtient, dans les deux cas, une longueur de transfert L_T = 2,6 µm, de laquelle on déduit une résistance caractéristique de contact $\rho_C = 8.10^{-6}$ Ω.cm^2.

Les résultats obtenus par les deux méthodes sont proches. La différence observée s'explique par la différence des méthodes employées, l'approximation sur la résistance de la couche sous le contact employée dans le cas des motifs de 10 µm et 50 µm, ainsi que l'incertitude sur la mesure du paramètre R_E. Les résultats obtenus sont néanmoins très satisfaisants.

III.2.4.3 Caractérisations des contacts en température

Les motifs TLM présentés ont tous été caractérisés en fonction de la température, entre la température ambiante et 200 °C. Dans tous les cas, aucune modification notable de la valeur de la résistivité de la couche ou de la résistance caractéristique de contact n'a été observée, que ce soit pendant la montée en température, ou après le cycle de température. Le fait que la résistivité de la couche ne varie pas en fonction de la température prouve que la couche utilisée est très fortement dopée. Ceci est un élément important, qui influe fortement sur la résistivité des contacts. Les mêmes contacts, déposés sur des couches moins dopées,

montreraient une variation du ρ_C en fonction de la température. La faible variation de la résistance spécifique de contact en fonction de la température est , de plus, cohérent avec un passage du courant par effet tunnel.

III.2.4.4 Caractérisation de la tenue mécanique des contacts

Des tests mécaniques ont été réalisés au LGP (Tarbes) sur les deux technologies de contact étudiées. Deux types de tests ont été réalisés : des tests de nano-indentation et des tests de nano-scratching.

Les tests de nano-indentation permettent d'extraire les modules de dureté et d'élasticité d'un matériau. Ici, le test permet d'évaluer ces modules pour les couches de surface des contacts étudiés, c'est-à-dire l'or pour les contacts Ti/Pt/Au et l'aluminium pour les contacts Si/Al. Le test consiste à appliquer une force perpendiculaire à la surface à étudier par l'intermédiaire d'une pointe (ici, une pointe Berkovitch pyramidale à base triangulaire, en diamant). Le déplacement de la pointe en fonction de la force appliquée, en charge et en décharge, permet d'extraire après calcul, les grandeurs souhaitées.

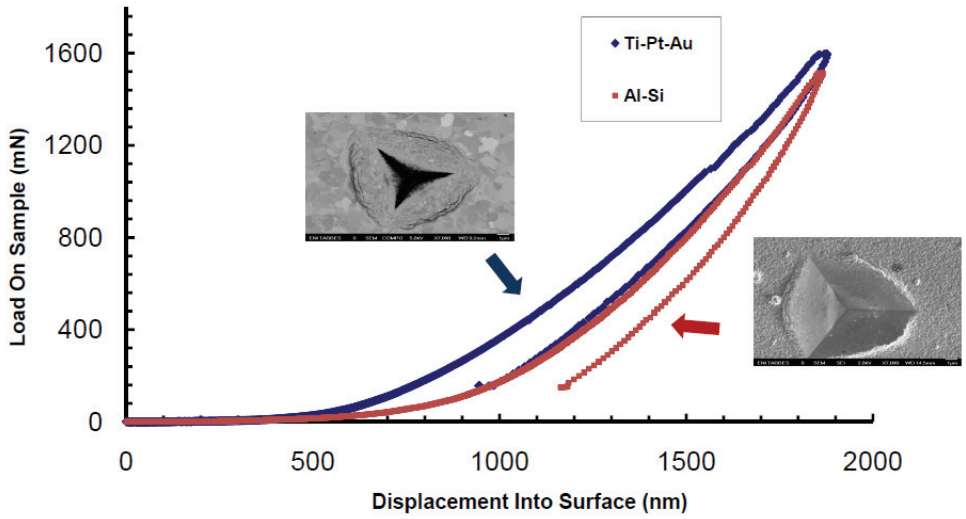


Figure III-29 : caractéristiques obtenues par tests de nano-indentation sur les contacts Ti/Pt/Au et Si/Al

Lors de ces expériences, la force appliquée a varié de 0 à 1800 mN. Les caractéristiques obtenues sont exposées sur la Figure III-29. On voit que, dans les deux cas, la pointe a pu pénétrer jusqu'à une profondeur d'environ 500 nm dans le contact, pour une force appliquée faible. Cette épaisseur correspond à l'épaisseur des couches d'or et d'aluminium présentes en surface de leurs métallisations respectives. Puis la pointe pénètre dans les

couches inférieures et, enfin, dans le substrat. Les forces nécessaires pour induire une pénétration de la pointe sont alors de plus en plus grandes.

Les valeurs de rigidité extraites de ces mesures sont de 102 ± 12 GPa et 64 ± 16 GPa pour l'or et l'aluminium, respectivement, tandis que les duretés extraites sont de 1±0,16 GPa et 0,97±0,3 GPa, respectivement, ce qui est en accord avec [74, 75]. Ceci tend à prouver que, dans le cas des contacts Ti/Pt/Au, la barrière de diffusion a bien joué son rôle.

Les tests de nano-scratching permettent d'évaluer la qualité de l'interface contact/diamant. Ils consistent à rayer le contact grâce au déplacement d'une pointe sur la métallisation étudiée. La pointe se déplace horizontalement à une vitesse constante, tandis qu'une force verticale croissant linéairement est appliquée. Le mouvement vertical de la pointe est enregistré en fonction de son déplacement horizontal. Le retour de la pointe vers son point de départ est effectué pour une force appliquée très faible.

Lors des tests présentés sur la Figure III-30, la force appliquée a varié de 0,1 à 80 mN, pour une vitesse horizontale de 10 $\mu m.s^{-1}$. Comme on peut le voir, la pénétration dans les premières centaines de nanomètres est assez rapide, bien que la force appliquée soit encore faible. Plus on s'enfonce dans les contacts, moins la pénétration est rapide bien que la force appliquée soit alors plus grande. Une observation du fond des rayures permet de tirer des caractéristiques concernant l'interface métal/semi-conducteur. Ainsi, aucune fissuration des films métalliques ou du carbure d'interface n'a pu être observée lors de ces tests. De plus, aucun phénomène de délaminage entre la métallisation et le substrat n'est apparu. Ceci permet de conclure que l'adhérence du métal à l'échantillon de diamant est plus forte que la cohésion des films métalliques elle-même pour les deux types de contacts étudiés.

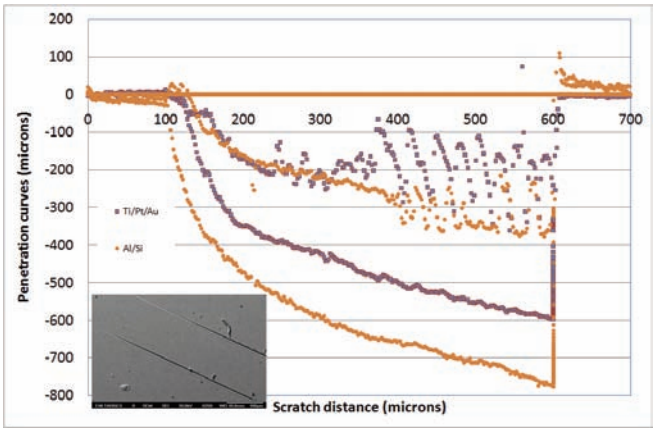


Figure III-30 : tests de nano-scratching effectués sur les contacts Ti/Pt/Au et Si/Al

III.2.5 Conclusion relative à la fabrication de contacts ohmiques

Dans cette section, nous avons présenté nos études sur la fabrication de contacts ohmiques de type Ti/Pt/Au et Si/Al. Ces deux technologies ont abouti à la fabrication de contacts ohmiques ayant une résistance caractéristique de contact de l'ordre de 10^{-5} $\Omega.cm^2$. Ces valeurs sont compatibles avec une utilisation en électronique de puissance. La résistance opposée au passage du courant par de tels contacts sera négligeable devant la résistance opposée par la zone de drift d'un éventuel composant haute tension.

Des caractérisations thermiques ont montré qu'ils étaient stables en température, au moins jusqu'à 200 °C.

Enfin, des caractérisations mécaniques permettent de conclure que l'adhérence des contacts, promues par leurs carbures respectifs, est très satisfaisante.

Les contacts Si/Al que nous avons fabriqués ont demandé un recuit en deux étapes, ce qui constitue un certain désavantage. Néanmoins, au vu de la légère diffusion de bore qui peut avoir lieu lors du recuit à haute température, ils pourraient permettre, avec une meilleure maîtrise du procédé, d'effectuer un surdopage du diamant suffisamment conséquent pour améliorer substantiellement les contacts déposés sur des films de diamant dont le dopage n'est pas assez élevé, en face arrière d'un éventuel composant vertical, par exemple.

III.3 La gravure ionique du diamant

Le diamant, inerte chimiquement, est très difficile à graver par voie humide, du moins à des températures modérées. Il est donc nécessaire de maîtriser sa gravure par voie sèche. Il existe de nombreuses techniques de gravure sèche : IBE (*Ion Beam Etching*), RIE (*Reactive Ion Etching*), RIBE (*Reactive Ion Beam Etching*)…

La maîtrise des procédés de gravure doit répondre à deux besoins distincts : la réalisation de motifs mesa destinés à la conception de composants de puissance ou à l'isolation de motifs de tests (motifs TLM, Hall…), d'une part et l'attaque des premiers microns en surface des échantillons ayant subi un polissage mécanique, d'autre part. En effet, il a été montré dans différentes études [76, 77] que ces étapes de polissage mécanique des substrats, qu'ils soient destinés à être utilisés comme substrats pour l'épitaxie ou comme substrats pour l'électronique, induisent des défauts sur une profondeur de plusieurs microns

[77]. La gravure de cette couche dégradée permet de faire croître des films de diamant de bien meilleure qualité que sur des substrats non traités [78]. En outre, la plupart des procédés de gravure ont la propriété de révéler les dislocations présentes dans le matériau [78, 79], ce qui peut permettre de caractériser la densité de dislocations présentes dans un film de diamant.

Pour une gravure d'élimination des défauts introduits par un polissage mécanique, les paramètres de sortie importants sont la rugosité et le respect de la cristallinité du matériau. Les paramètres importants pour une gravure de structure mesa sont la vitesse, l'anisotropie, la sélectivité et la rugosité.

III.3.1 Etat de l'art

La gravure ionique réactive du diamant fait généralement intervenir l'oxygène comme réactif principal, qui réagit avec le carbone pour former du CO_x. Wade *et al.* utilisent un procédé ECR-RIE (Electron Cyclotron Resonance Reactive Ion Etching) oxygène et obtiennent des vitesses de gravure de l'ordre de 3 µm/h et de bonnes sélectivités en utilisant un masque de nickel [63]. Ando *et al.* utilisent du CF_4 mélangé avec de l'O_2 [80]. Le CF_4 a pour effet de diminuer la rugosité de la surface mais il abaisse la sélectivité de la gravure du diamant vis à vis du masque aluminium utilisé. La vitesse de gravure obtenue vaut 9,5 µm/h, pour une rugosité inférieure à 1 nm. Hwang *et al.* ont obtenu des gravures très rapides (jusqu'à 40 µm/h) en utilisant un mélange d'Ar et d'O_2 et un masque d'aluminium pour une sélectivité de l'ordre de 50 [81].

III.3.2 Expériences

Le LAAS dispose de bâtis de gravure ICP-RIE (Inductively Coupled Plasma Reactive Ion Etching). Le schéma d'un bâti de gravure ICP RIE ainsi qu'une photographie du bâti utilisé dans cette étude sont présentés sur la Figure III-31. L'échantillon est placé dans une enceinte basse pression. Un dispositif d'introduction des gaz, dont le débit est contrôlé, permet d'y introduire les espèces sous forme gazeuse. L'extraction des espèces est effectuée au moyen d'une pompe turbomoléculaire. La coordination du débit entrant et du pompage permet de contrôler la pression dans l'enceinte. Le plasma est réalisé par une première source RF, via un couplage inductif. Une deuxième source permet de réaliser la polarisation du substrat, ce qui donne lieu à l'accélération des espèces ioniques vers l'échantillon à graver.

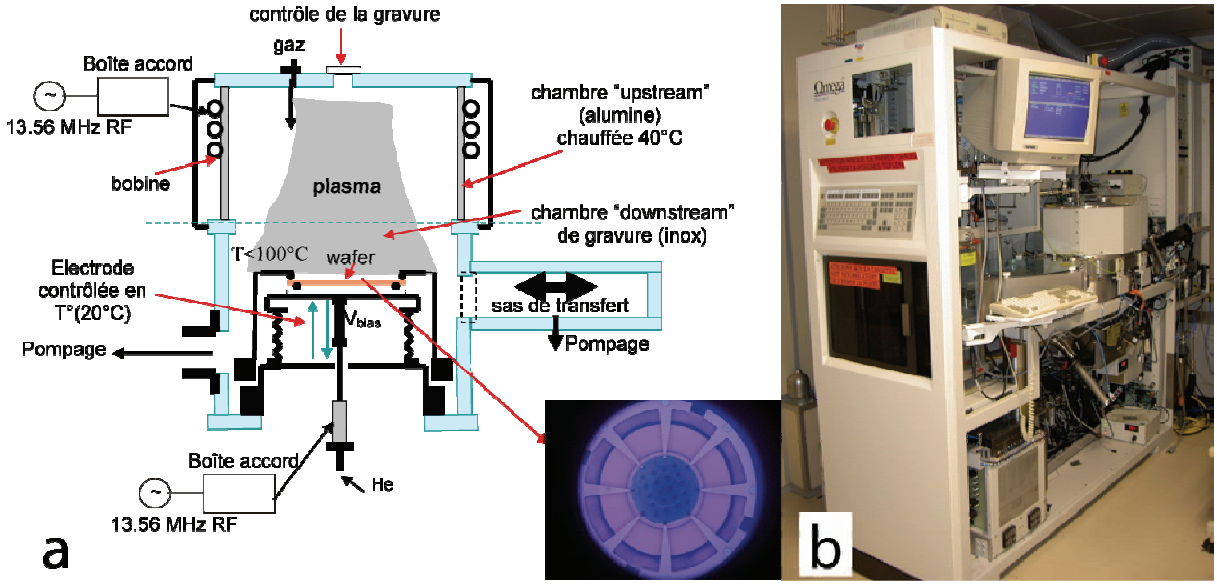


Figure III-31 : schéma de principe d'un bâti de gravure ICP RIE et photographie du bâti utilisé

La gravure RIE associe deux mécanismes élémentaires de gravure : la gravure chimique et la gravure mécanique. La gravure chimique correspond à l'attaque de la surface par des espèces chimiquement réactives. Elle donne généralement lieu à des gravures isotropes. La gravure mécanique est due aux bombardements des ions accélérés par la polarisation et donne lieu à des gravures anisotropes. La part de la gravure anisotrope par rapport à la gravure isotrope peut être contrôlée par l'intermédiaire de la polarisation du substrat.

Lors de nos études, nous avons testé plusieurs chimies de gravure.

III.3.2.1 Gravure oxygène

Pour ces études, nous avons utilisé des masques de chromes, puis des masques Ti/Au et Ti/Pt/Au qui peuvent ensuite être utilisés pour réaliser des contacts ohmiques. Cela permet d'éviter une étape d'alignement des contacts qui est particulièrement délicate sur nos petits échantillons de diamant.

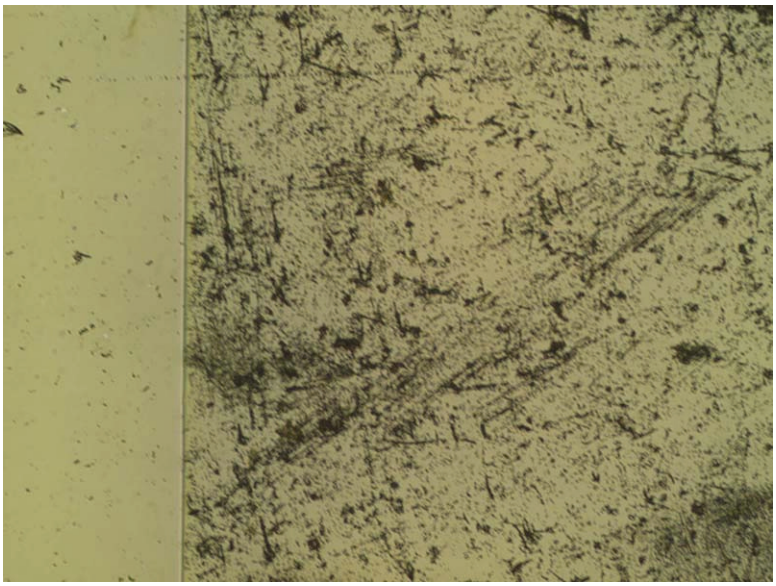


Figure III-32 : photographie d'une surface de diamant abîmée par un polissage non adapté

Des premiers tests ont permis de voir que la vitesse de gravure dépend fortement de la puissance micro-onde de création du plasma, ce qui est en accord avec les données relevées dans la littérature [77]. La puissance a donc été gardée à un haut niveau – 500 W – de manière à avoir une quantité importante de radicaux oxygènes dans le plasma. Nous avons aussi observé que la pression et la puissance de polarisation avaient un effet important sur la rugosité de surface. La Figure III-32 présente par exemple l'effet d'une gravure effectuée pour une pression de 20 mTorr. La surface est fortement dégradée. L'optimisation du procédé nous a menés à fixer les conditions de gravure suivantes :

- débit d'oxygène = 25 sccm/mn
- P = 5 mTorr
- Puissance plasma = 500 W
- Puissance de polarisation = 5 W

La gravure obtenue est conforme. Elle n'induit pas de pulvérisation des masques utilisés et évite donc le phénomène de micro-masquage. En outre, elle ne révèle pas (ou peu) les dislocations présentes dans le cristal. La vitesse de gravure vaut 1,3 µm/h. La sélectivité est bonne (>10). La Figure III-33a présente l'image MEB d'un motif MSM, destiné à effectuer des mesures de photoconductivité, réalisé grâce à ce procédé. Le masque utilisé est un masque Ti/Pt/Au, qui a ensuite pu être utilisé comme contact électrique. Comme on peut le voir sur la Figure III-33b, le flanc de gravure est quasiment vertical. En revanche, on peut noter une surgravure (*trenching*) au pied de ces flancs. Cette surgravure n'est pas idéale pour la

réalisation de dispositifs de puissance. L'état de surface est bon. Il est particulièrement lié à l'état de surface de l'échantillon avant gravure.

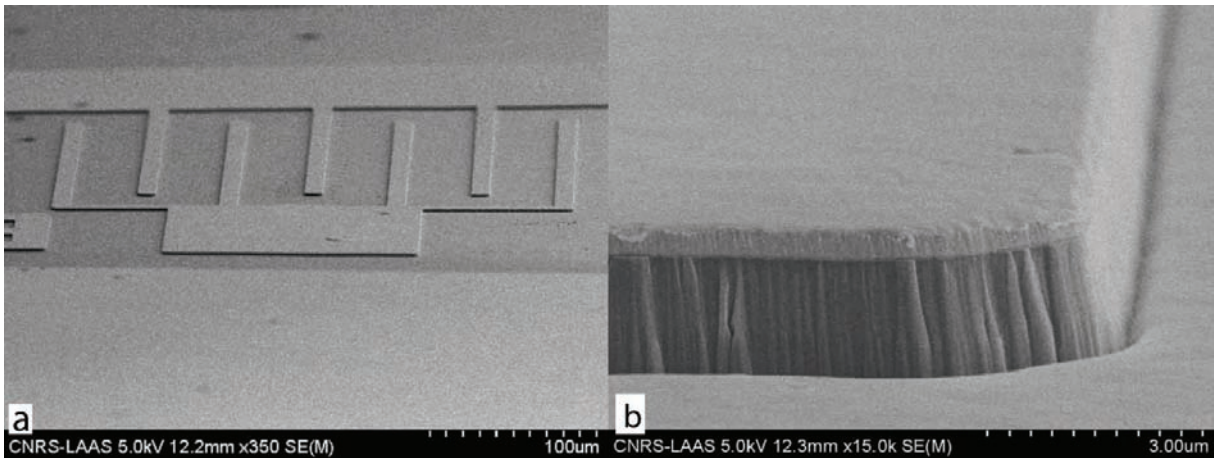


Figure III-33 : photographie MEB de l'échantillon après une gravure oxygène de 1,5 µm de profondeur. Le masque de gravure est encore en place a) motif MSM réalisé par gravure O_2 b) détail du motif

Pour le moment, nous utilisons ce procédé de gravure pour réaliser les gravures d'isolation des structures de caractérisation présentées précédemment ainsi que les gravures mesa des diodes présentées au chapitre suivant.

III.3.2.2 La gravure Ar/O_2

Le procédé de gravure oxygène mis au point pourrait ne pas être assez rapide pour réaliser des gravures de profondeurs supérieures à 10 µm. Nous avons donc essayé une nouvelle chimie de gravure. L'ajout d'argon durant la gravure permet d'augmenter la vitesse de gravure [81].

Nos tests concernant cette chimie de gravure se sont appuyés sur les résultats obtenus dans la littérature. A partir de ces résultats, nous avons établi un plan d'expérience, de sorte à étudier l'influence de la proportion d'Argon, de la puissance ICP et de la puissance de polarisation. Les tests ont été réalisés sur des substrats commerciaux monocristallins, de rugosité garantie inférieure à 10 nm. Ces substrats présentent une densité importante de dislocations, dont une partie est visible, même après polissage. Comme dans les études dont nous nous sommes inspiré [81], nous avons utilisé des masques d'aluminium.

La plupart des conditions de gravure que nous avons utilisées révèlent les dislocations présentes dans le matériau (voir Figure III-34). Les mesures de rugosité que nous avons

effectuées correspondent à des zones situées entre les zones fortement abîmées correspondant à la présence de défauts cristallins ou à du micro-masquage.

Les tests ont montré que la puissance plasma a principalement un effet notable sur la vitesse de gravure. L'augmentation de la concentration d'argon dans le réacteur a un effet néfaste sur la rugosité au-delà de 30 %. L'augmentation de la puissance de polarisation du substrat a surtout une incidence sur la vitesse de gravure.

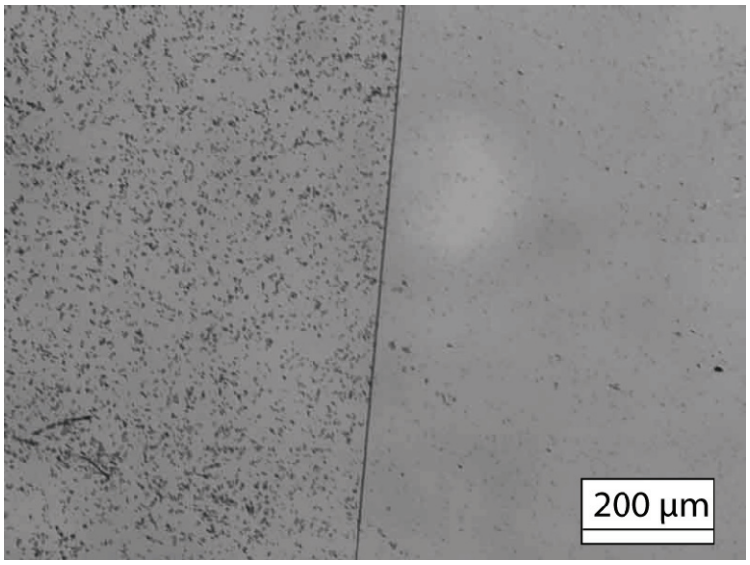


Figure III-34 : état de surface après un procédé de gravure révélant l'état cristallin de l'échantillon

La Figure III-35 présente les profils AFM mesurés pour deux conditions de gravure différentes. On peut observer que les premières conditions de gravure dégradent fortement la rugosité. En revanche, pour les deuxièmes conditions de gravure, la rugosité mesurée est très faible (R_q = 0,4 nm). Ces dernières conditions de gravure ont même permis de conserver les stries de polissage présentes avant le procédé de gravure. Elle est donc particulièrement conforme.

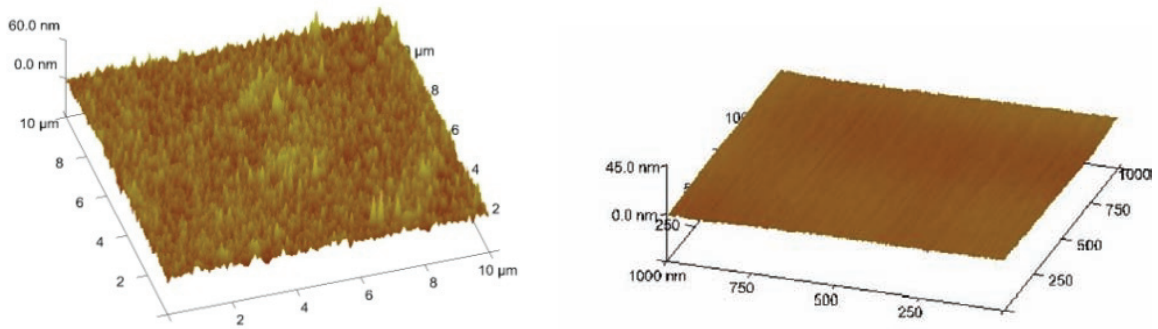


Figure III-35 : caractérisations AFM de rugosité du film après gravure Ar-O_2

Le procédé de gravure retenu est donc le suivant :

- Pression = 5 mTorr

- P_{plasma} = 100 W

- P_{bias} = 500 W

- débit d'oxygène = 40 sccm

- débit d'argon = 8 sccm

Des tests complémentaires, réalisés sur un échantillon contenant très peu de dislocations ont montré que, contrairement à ce qui a pu être relevé dans la littérature, le procédé utilisé aboutit à l'apparition d'aiguilles et de cavités qui semblent être liées à un phénomène de micro-masquage. Les cavités sont le résultat du micro-masquage et de la surgravure en bas des flancs de gravure comme l'illustre la Figure III-36. Ceci pourrait être évité par le choix d'un masque de gravure résistant mieux aux conditions de gravure utilisées. Le choix d'un masque isolant pourrait de plus éviter la surgravure, minimisant ainsi l'impact d'une éventuelle pulvérisation du masque.

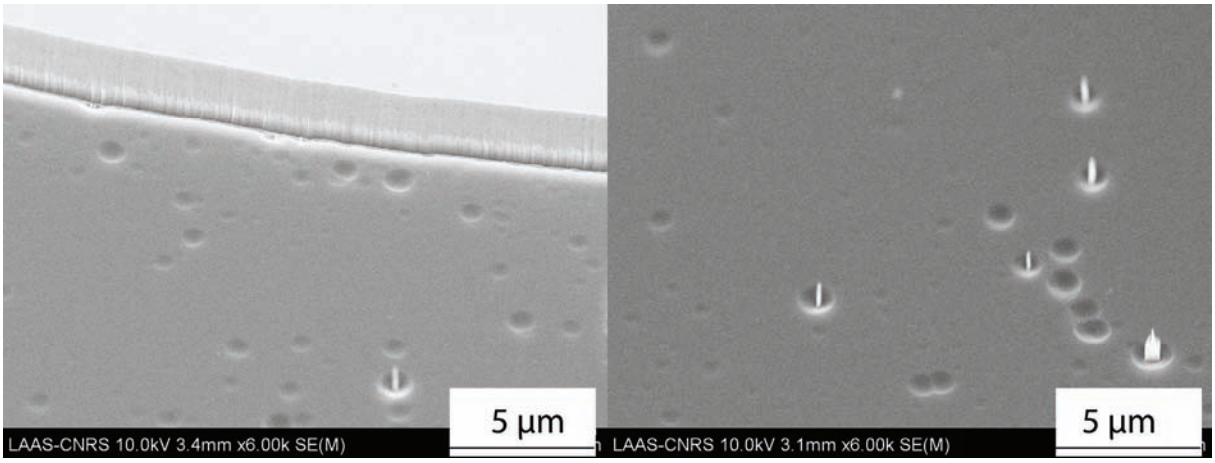


Figure III-36 : photographies MEB après une gravure Ar-O_2 de 15 minutes

Ce procédé de gravure donne des résultats satisfaisants mais il ne peut être utilisé que sur des échantillons exempts de dislocations. La vitesse de gravure obtenue vaut 8 µm/h.

III.3.3 Conclusion relative aux études sur la gravure du diamant

Plusieurs chimies de gravures ont été testées. Le procédé de gravure oxygène que nous avons mis au point permet de graver les échantillons de diamant sans révéler les éventuelles dislocations présentes dans le matériau. Il n'induit pas non plus de micro-masquage. Néanmoins, la vitesse de gravure de 1,3 µm/h obtenue est relativement lente. Pour pallier ce problème, nous avons testé une nouvelle chimie de gravure à base d'argon et d'oxygène. Nous avons ainsi obtenu des vitesses de gravure de 8 µm/h. Le résultat de ces gravures dépend fortement des densités de dislocations présentes dans les films. Pour des films contenant peu de dislocations, la rugosité générale de l'échantillon est bonne. Elle est toutefois desservie par un léger phénomène de micro-masquage certainement dû à la pulvérisation du masque aluminium. De nouvelles études concernant le masque de gravure doivent donc être menées. L'argon étant très lourd, il se peut qu'il endommage le cristal de diamant en surface des échantillons. Nous n'avons pas pu effectuer les mesures adaptées à la caractérisation de ce phénomène durant nos études mais il serait intéressant de mesurer l'état cristallin des films obtenus, peut-être par cathodo-luminescence. Finalement, la solution pour réaliser des gravures profondes se trouve certainement dans une combinaison d'une gravure rapide, basée sur la chimie argon oxygène, puis d'une gravure oxygène, plus lente mais apte à graver une éventuelle couche endommagée.

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nos travaux portant sur plusieurs étapes technologiques ont été présentés.

La première section fait état de nos études sur le dopage. Nous avons tenté de doper le diamant par implantation ionique de bore en utilisant une approche originale. Les conditions posées par la couche de silicium déposée préalablement à l'implantation nous ont contraint à utiliser des conditions de recuit insuffisantes pour assurer une forte mise en substitution des impuretés. De plus, les conditions de recuit testées induisent une conduction prédominante par rapport au bore implanté. Pour rendre le procédé d'implantation efficient, les températures et les durées de recuit devraient être revues à la hausse. Il serait alors nécessaire d'utiliser un appareillage plus adapté, notamment pour effectuer le recuit sous vide poussé. Les études

réalisées ont toutefois permis de mettre à jour un dopage de type p qui semble provenir d'un phénomène de diffusion du bore dans le diamant. De nouvelles études doivent permettre de mieux maîtriser le procédé mis en jeu.

La deuxième section présente nos études sur le dépôt de contacts ohmiques. Deux technologies ont été étudiées : contacts Ti/Pt/Au et contacts Si/Al. La caractérisation par TLM de ces deux technologies a donné des résistances spécifiques de contact faibles, de l'ordre de 10^{-5} $\Omega.cm^2$. Les contacts ont une bonne stabilité thermique ainsi que des caractéristiques mécaniques satisfaisantes.

Nos études concernant la gravure ionique du diamant par méthode ICP-RIE sont présentées dans la troisième section. Deux procédés ont été mis au point pour effectuer cette gravure. Le premier procédé, ne faisant intervenir que de l'oxygène, permet de graver les échantillons de diamant à une vitesse de gravure de 1,3 µm/h. La rugosité obtenue est peu dépendante de l'état cristallin de l'échantillon traité. Le deuxième procédé utilise un mélange d'argon et d'oxygène, ce qui permet d'obtenir des vitesses de gravure supérieures, de l'ordre de 8 µm/h. La rugosité obtenue est fortement dépendante de l'état cristallin des échantillons. Pour un échantillon de bonne qualité, la rugosité finalement obtenue est proche de la rugosité de départ. A terme, la fabrication de structures mesa de profondeur conséquente ou de tranchées profondes passera certainement par une combinaison des deux procédés.

III.5 Références du chapitre III

[1] J. P. Goss, R. J. Eyre, and P. R. Briddon, "Theoretical models for doping diamond for semiconductor applications", *Physica Status Solidi (b)*, vol. 9999, p. NA, (2008).

[2] J. Chevallier, B. Theys, A. Lusson, C. Grattepain, A. Deneuville, and E. Gheeraert, "Hydrogen-boron interactions in p-type diamond", *Physical Review B*, vol. 58, pp. 7966-7969, (1998).

[3] Z. Teukam, J. Chevallier, C. Saguy, R. Kalish, D. Ballutaud, M. Barbe, F. Jomard, A. Tromson-Carli, C. Cytermann, J. E. Butler, M. Bernard, C. Baron, and A. Deneuville, "Shallow donors with high n-type electrical conductivity in homoepitaxial deuterated boron-doped diamond layers", *Nature Materials*, vol. 2, pp. 482-486, (2003).

[4] P. A. Crowther, P. J. Dean, and W. F. Sherman, "Excitation Spectrum of Aluminum Acceptors in Diamond under Uniaxial Stress", *Physical Review*, vol. 154, p. 772, (1967).

[5] S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, H. Ozaki, and T. Inuzuka, "Growth and characterization of phosphorous doped {111} homoepitaxial diamond thin films", *Applied Physics Letters*, vol. 71, pp. 1065-1067, (1997).

[6] S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, S. Mita, A. Sawabe, A. Reznik, C. Uzan-Saguy, and R. Kalish, "Growth and characterization of phosphorus doped n-type diamond thin films", *Diamond and Related Materials*, vol. 7, pp. 540-544, (1998).

[7] T. Zimmermann, M. Kubovic, A. Denisenko, K. Janischowsky, O. A. Williams, D. M. Gruen, and E. Kohn, "Ultra-nano-crystalline/single crystal diamond heterostructure diode", *Diamond and Related Materials*, vol. 14, pp. 416-420, (2005).

[8] S. J. Sque, R. Jones, J. P. Goss, and P. R. Briddon, "Shallow donors in diamond: Chalcogens, pnictogens, and their hydrogen complexes", *Physical Review Letters*, vol. 92, pp. -, (2004).

[9] G. Frangieh, M. A. Pinault, J. Barjon, F. Jomard, and J. Chevallier, "Incorporation of arsenic in diamond grown by chemical vapor deposition." vol. 205, 2008, pp. 2207-2210.

[10] F. Maier, M. Riedel, B. Mantel, J. Ristein, and L. Ley, "Origin of Surface Conductivity in Diamond", *Physical Review Letters*, vol. 85, p. 3472, (2000).

[11] M. Kubovic, M. Kasu, I. Kallfass, M. Neuburger, A. Aleksov, G. Koley, M. G. Spencer, and E. Kohn, "Microwave performance evaluation of diamond surface channel FETs", *Diamond and Related Materials*, vol. 13, pp. 802-807, (2004).

[12] C. E. Nebel, *Thin-film diamond II*: Elsevier, 2003.

[13] W. Tsai, M. Delfino, D. Hodul, M. Riaziat, L. Y. Ching, G. Reynolds, and C. B. Cooper, III, "Diamond MESFET using ultrashallow RTP boron doping", *Electron Device Letters, IEEE*, vol. 12, pp. 157-159, (1991).

[14] O. B. Krutko, P. B. Kosel, R. L. C. Wu, S. J. Fries-Carr, S. Heidger, and J. Weimer, "P-type polycrystalline diamond layers by rapid thermal diffusion of boron", *Applied Physics Letters*, vol. 76, pp. 849-851, (2000).

[15] G. Popovici, R. G. Wilson, T. Sung, M. A. Prelas, and S. Khasawinah, "Diffusion of boron, lithium, oxygen, hydrogen, and nitrogen in type IIa natural diamond", *Journal of Applied Physics*, vol. 77, pp. 5103-5106, (1995).

[16] G. Popovici, T. Sung, S. Khasawinah, M. A. Prelas, and R. G. Wilson, "Forced diffusion of impurities in natural diamond and polycrystalline diamond films", *Journal of Applied Physics*, vol. 77, pp. 5625-5629, (1995).

[17] G. Popovici, A. Melnikov, V. V. Varichenko, T. Sung, M. A. Prelas, R. G. Wilson, and S. K. Loyalka, "Diamond ultraviolet photovoltaic cell obtained by lithium and boron doping", *Journal of Applied Physics*, vol. 81, pp. 2429-2431, (1997).

[18] T. Sung, G. Popovici, M. A. Prelas, R. G. Wilson, and S. K. Loyalka, "Boron diffusion into diamond under electric bias", *Journal of Materials Research*, vol. 12, pp. 1169-1171, (1997).

[19] V. S. Vavilov, "Ion-Implantation into Diamond", *Radiation Effects and Defects in Solids*, vol. 37, pp. 229-236, (1978).

[20] S. Prawer and R. Kalish, "Ion-beam-induced transformation of diamond", *Physical Review B*, vol. 51, p. 15711, (1995).

[21] C. Uzan-Saguy, C. Cytermann, R. Brener, V. Richter, M. Shaanan, and R. Kalish, "Damage threshold for ion-beam induced graphitization of diamond", *Applied Physics Letters*, vol. 67, pp. 1194-1196, (1995).

[22] Stopping Range of Ions in Matter, http://www.srim.org/

[23] C. E. Nebel, *Thin-film diamond I*: Elsevier, 2003.

[24] J. F. Prins, "Point-defect interactions when annealing diamonds implanted at low temperatures", *Physical Review B*, vol. 44, p. 2470, (1991).

[25] J. F. Prins, "Erratum: Point-defect interactions when annealing diamonds implanted at low temperatures [Phys. Rev. B 44, 2470 (1991)]", *Physical Review B*, vol. 62, p. 726, (2000).

[26] J. F. Prins, "Activation of boron-dopant atoms in ion-implanted diamonds", *Physical Review B*, vol. 38, p. 5576, (1988).

[27] F. Fontaine, C. Uzan-Saguy, B. Philosoph, and R. Kalish, "Boron implantation/in situ annealing procedure for optimal p -type properties of diamond", *Applied Physics Letters*, vol. 68, pp. 2264-2266, (1996).

[28] T. Tshepe, J. F. Prins, and M. J. R. Hoch, "Metal-insulator transition in boron-ion implanted type IIa diamond", *Diamond and Related Materials*, vol. 8, pp. 1508-1510, (1999).

[29] T. Tshepe, C. Kasl, J. F. Prins, and M. J. R. Hoch, "Metal-insulator transition in boron-ion-implanted diamond", *Physical Review B*, vol. 70, pp. -, (2004).

[30] R. Kalish and S. Prawer, "Graphitization of diamond by ion impact: Fundamentals and applications", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 106, pp. 492-499, (1995).

[31] R. A. Spits, T. E. Derry, J. F. Prins, and J. P. F. Sellschop, "Depth Profiling of Implanted C-13 in Diamond as a Function of Implantation Temperature", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 51, pp. 247-252, (1990).

[32] J. F. Prins, "Ion-Implanted Structures and Doped Layers in Diamond", *Materials Science Reports*, vol. 7, pp. 271-364, (1992).

[33] Y. H. Lee, P. R. Brosious, and J. W. Corbett, "High-Temperature Ion-Implantation in Diamond", *Physica Status Solidi a-Applied Research*, vol. 50, pp. 237-242, (1978).

[34] G. Braunstein and R. Kalish, "Damage and lattice location studies in high-temperature ion-implanted diamond", *Applied Physics Letters*, vol. 38, pp. 416-418, (1981).

[35] R. Kalish, C. Uzan-Saguy, B. Ran, H. Ferber, H. Guettler, and R. Zachai, "Instantaneous annealing of CVD diamond during high dose-rate ion implantation", *Diamond and Related Materials*, vol. 8, pp. 877-881, (1999).

[36] N. Tsubouchi, M. Ogura, H. Kato, S. G. Ri, H. Watanabe, Y. Horino, and H. Okushi, "p-type doping by B ion implantation into diamond at elevated temperatures", *Diamond and Related Materials*, vol. 15, pp. 157-159, (2006).

[37] N. Tsubouchi, M. Ogura, Y. Horino, and H. Okushi, "Low-resistance p[sup +] layer formation into diamond using heavily B ion implantation", *Applied Physics Letters*, vol. 89, pp. 012101-3, (2006).

[38] N. Tsubouchi, M. Ogura, A. Chayahara, and H. Okushi, "Formation of a heavily B doped diamond layer using an ion implantation technique", *Diamond and Related Materials*, vol. 17, pp. 498-501, (2008).

[39] K. Ueda, M. Kasu, and T. Makimoto, "High-pressure and high-temperature annealing as an activation method for ion-implanted dopants in diamond", *Applied Physics Letters*, vol. 90, pp. 122102-3, (2007).

[40] K. Ueda and M. Kasu, "High-pressure and high-temperature annealing effects of boron-implanted diamond", *Diamond and Related Materials*, vol. 17, pp. 502-505, (2008).

[41] K. Ueda and M. Kasu, "High-pressure and high-temperature annealing of diamond ion-implanted with various elements", *Diamond and Related Materials*, vol. In Press, Corrected Proof.

[42] J. C. Bourgoin and B. Massarani, "Threshold Energy for Atomic Displacement in Diamond", *Physical Review B*, vol. 14, pp. 3690-3694, (1976).

[43] J. F. Prins, T. E. Derry, and J. P. F. Sellschop, "Volume Expansion of Diamond during Ion-Implantation", *Physical Review B*, vol. 34, pp. 8870-8874, (1986).

[44] J. Koike, D. M. Parkin, and T. E. Mitchell, "Displacement threshold energy for type IIa diamond", *Applied Physics Letters*, vol. 60, pp. 1450-1452, (1992).

[45] C. Saguy, A. Reznik, E. Baskin, Z. Remes, and R. Kalish, "Defect-dopant interaction in n- and p-type diamond and its influence on electrical properties", *Diamond and Related Materials*, vol. 13, pp. 722-726, (2004).

[46] M. S. Dresselhaus and R. Kalish, *Ion implantation in diamond, graphite and related materials*: Springer, 1992.

[47] P. Pichler, *Intrinsic point defects, impurities, and their diffusion in silicon*: Springer, 2004.

[48] X. J. Hu, Y. B. Dai, H. S. Shen, and X. C. He, "Molecular dynamics simulation on boron diffusion in diamond", *Solid State Communications*, vol. 132, pp. 557-560, (2004).

[49] C. Tavares, F. Omnes, J. Pernot, and E. Bustarret, "Electronic properties of boron-doped {111}-oriented homoepitaxial diamond layers", *Diamond and Related Materials*, vol. 15, pp. 582-585, (2006).

[50] F. Fontaine, A. Deneuville, E. Lucazeau, E. Gheeraert, C. Savall, and J. C. Bruyère, "Annealing of diamond above 800 °C: need for and results of Si3N4 encapsulation", *Diamond and Related Materials*, vol. 4, pp. 596-599, (1995).

[51] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices (second edition)*: Wiley and sons, 1991.

[52] W. Shockley, "Research and investigation of inverse epitaxial UHF power transistors", Air Force Atomic Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, USA A1-TOR-64-20, 1964.

[53] G. K. Reeves and H. B. Harrison, "Obtaining the specific contact resistance from transmission line model measurements", *Electron Device Letters, IEEE*, vol. 3, pp. 111-113, (1982).

[54] K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization (second edition)*: Wiley and sons, 1998.

[55] V. Venkatesan and K. Das, "Ohmic contacts on diamond by B ion implantation and Ti-Au metallization", *Electron Device Letters, IEEE*, vol. 13, pp. 126-128, (1992).

[56] V. Venkatesan, D. M. Malta, K. Das, and A. M. Belu, "Evaluation of ohmic contacts formed by B[sup +] implantation and Ti-Au metallization on diamond", *Journal of Applied Physics*, vol. 74, pp. 1179-1187, (1993).

[57] K. Das, V. Venkatesan, and T. P. Humphreys, "Ohmic contacts on diamond by B ion implantation and TiC-Au and TaSi[sub 2]-Au metallization", *Journal of Applied Physics*, vol. 76, pp. 2208-2212, (1994).

[58] J. Nakanishi, A. Otsuki, T. Oku, O. Ishiwata, and M. Murakami, "Formation of ohmic contacts to p-type diamond using carbide forming metals", *Journal of Applied Physics*, vol. 76, pp. 2293-2298, (1994).

[59] C. A. Hewett, M. J. Taylor, J. R. Zeidler, and M. W. Geis, "Specific contact resistance measurements of ohmic contacts to semiconducting diamond", *Journal of Applied Physics*, vol. 77, pp. 755-760, (1995).

[60] M. Werner, O. Dorsch, H. U. Baerwind, E. Obermeier, C. Johnston, P. R. Chalker, and S. Romani, "The effect of metallization on the ohmic contact resistivity to heavily B-doped polycrystalline diamond films", *Electron Devices, IEEE Transactions on*, vol. 42, pp. 1344-1351, (1995).

[61] Y. G. Chen, M. Ogura, S. Yamasaki, and H. Okushi, "Investigation of specific contact resistance of ohmic contacts to B-doped homoepitaxial diamond using transmission line model", *Diamond and Related Materials*, vol. 13, pp. 2121-2124, (2004).

[62] Y. G. Chen, M. Ogura, S. Yamasaki, and H. Okushi, "Ohmic contacts on p-type homoepitaxial diamond and their thermal stability", *Semiconductor Science and Technology*, vol. 20, pp. 860-863, (2005).

[63] M. Wade, P. Muret, F. Omnès, and A. Deneuville, "Technology and electrical properties of ohmic contacts and Schottky diodes on homoepitaxial layers grown on (100) diamond surfaces", *Diamond and Related Materials*, vol. 15, pp. 614-617, (2006).

[64] M. Werner, "Diamond metallization for device applications", *Semiconductor Science and Technology*, vol. 18, pp. S41-S46, (2003).

[65] K. L. Moazed, J. R. Zeidler, and M. J. Taylor, "A thermally activated solid state reaction process for fabricating ohmic contacts to semiconducting diamond", *Journal of Applied Physics*, vol. 68, pp. 2246-2254, (1990).

[66] M. Yokoba, Y. Koide, A. Otsuki, F. Ako, T. Oku, and M. Murakami, "Carrier transport mechanism of Ohmic contact to p-type diamond", *Journal of Applied Physics*, vol. 81, pp. 6815-6821, (1997).

[67] P. Muret, F. Pruvost, C. Saby, E. Lucazeau, T. A. Nguyen Tan, E. Gheeraert, and A. Deneuville, "Carbide contacts on homoepitaxial diamond films", *Diamond and Related Materials*, vol. 8, pp. 961-965, (1999).

[68] H. A. Hoff, G. L. Waytena, C. L. Vold, J. S. Suehle, I. P. Isaacson, M. L. Rebbert, D. I. Ma, and K. Harris, "Ohmic contacts to semiconducting diamond using a Ti/Pt/Au trilayer metallization scheme", *Diamond and Related Materials*, vol. 5, pp. 1450-1456, (1996).

[69] X. L. C. Z. H. G. Z. Y. Y. Y. S. M. Yinyue Wang, "Ohmic contacts and interface properties of Au/Ti/p-diamond prepared by r.f. sputtering." vol. 29, 2000, pp. 478-481.

[70] C. M. Zhen, X. Q. Liu, Z. J. Yan, H. X. Gong, and Y. Y. Wang, "Characteristics of Au/Ti/p-diamond ohmic contacts prepared by r.f. sputtering", *Surface and Interface Analysis*, vol. 32, pp. 106-109, (2001).

[71] Y. Wang, X. Liu, C. Zhen, H. Gong, Z. Yan, Y. Yang, and S. Ma, "Ohmic contacts and interface properties of Au/Ti/p-diamond prepared by r.f. sputtering", *Surface and Interface Analysis*, vol. 29, pp. 478-481, (2000).

[72] G. Braunstein and R. Kalish, "Effective p-type doping of diamond by boron ion implantation", *Journal of Applied Physics*, vol. 54, pp. 2106-2108, (1983).

[73] M. Werner, C. Johnston, P. R. Chalker, S. Romani, and I. M. Buckley-Golder, "Electrical characterization of Al/Si ohmic contacts to heavily boron doped polycrystalline diamond films", *Journal of Applied Physics*, vol. 79, pp. 2535-2541, (1996).

[74] A. Verdyan, Y. M. Soifer, J. Azoulay, M. Martino, A. P. Caricato, T. Tunno, F. Romano, and D. Valerini, "Nano indentation inspection of the mechanical properties of gold nitride thin films", *3rd Int Conf on Cybernetics and Information Technologies, Systems, and Applicat/4th Int Conf on Computing, Communications and Control Technologies, Vol 1*, pp. 52-57, (2006).

[75] M. K. Khan, S. V. Hainsworth, M. E. Fitzpatrick, and L. Edwards, "Application of the work of indentation approach for the characterization of aluminium 2024-T351 and Al cladding by nanoindentation", *Journal of Materials Science*, vol. 44, pp. 1006-1015, (2009).

[76] A. Tallaire, M. Kasu, and K. Ueda, "Thick diamond layers angled by polishing to reveal defect and impurity depth profiles", *Diamond and Related Materials*, vol. 17, pp. 506-510, (2008).

[77] P. N. Volpe, P. Muret, and F. Omnes, "Effect of ECR etching conditions of (100)Ib diamond substrates on homoepitaxial low boron doped diamond layer quality", *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, vol. 205, pp. 2173-2178, (2008).

[78] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, R. S. Sussmann, A. Gicquel, and E. Rzepka, "Oxygen plasma pre-treatments for high quality homoepitaxial CVD diamond deposition", *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, vol. 201, pp. 2419-2424, (2004).

[79] A. F. Khokhryakov and Y. N. Palyanov, "Revealing of dislocations in diamond crystals by the selective etching method", *Journal of Crystal Growth*, vol. 293, pp. 469-474, (2006).

[80] Y. Ando, Y. Nishibayashi, K. Kobashi, T. Hirao, and K. Oura, "Smooth and high-rate reactive ion etching of diamond", *Diamond and Related Materials*, vol. 11, pp. 824-827, (2002).

[81] D. S. Hwang, T. Saito, and N. Fujimori, "New etching process for device fabrication using diamond", *Diamond and Related Materials*, vol. 13, pp. 2207-2210, (2004).

Chapitre IV : Le diamant utilisé pour la conception de composants unipolaires – Réalisation de diodes Schottky

Les semi-conducteurs à large bande interdite ayant de grands champs électriques de rupture, il est possible de concevoir des composants unipolaires capables de tenir de fortes tensions et affichant des résistances de la zone de drift relativement faibles [1]. Pour l'heure, il est difficile de disposer de diamant dopé n de bonne qualité. Nous nous attachons donc à la fabrication d'une diode Schottky de type p, qui n'exige, dans sa forme la plus simple, que la maîtrise du dopage p.

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord une étude de la résistance caractéristique à l'état passant que pourrait présenter la zone de drift d'un composant unipolaire réalisé en diamant, en fonction de la tenue en tension envisagée, calculée à la température ambiante, puis évaluée à plus haute température. Les caractéristiques obtenues sont comparées avec celles attendues pour des composants fabriqués sur silicium, carbure de silicium 4H et nitrure de gallium.

Puis nous rappelons quelques éléments de la théorie des diodes Schottky. Nous calculons alors analytiquement les caractéristiques pouvant être attendues de diodes Schottky réalisées sur substrats diamant.

Enfin, nous présentons les premières diodes Schottky réalisées. Des caractérisations électriques sont effectuées et discutées au regard des éléments dont nous disposons.

IV.1 La limite du matériau pour la conception de composants unipolaires

IV.1.1 Principe du calcul

Les semi-conducteurs grand *gap*, grâce à leurs forts champs critiques, autorisent, pour une tenue en tension équivalente à un dispositif unipolaire silicium, une épaisseur de la zone de drift inférieure. A condition d'avoir des paramètres de transport électronique favorables, il en résulte donc une diminution de la résistance à l'état passant. Le compromis résistance à l'état passant/tension de claquage s'en trouve ainsi amélioré [2], tout en gardant les avantages des composants unipolaires en termes de vitesse de commutation. En outre, à l'heure actuelle, les films de diamant de type n sont rares ; les mobilités mesurées n'atteignent pas encore les mobilités attendues et les films présentent de forts taux de compensation [3]. Les composants bipolaires ne sont donc pas envisageables à court terme.

La Figure IV-1 présente le schéma de principe d'un transistor MOSFET vertical de puissance (VDMOS). A l'état passant, le courant circule du drain vers la source ; il s'ensuit une chute de tension dont les principales contributions sont indiquées sur le schéma (la résistance de canal R_{ch}, la résistance d'accès R_a, la résistance de drift R_d et la résistance de substrat R_{sub}). Diverses optimisations technologiques ont permis d'abaisser la valeur de ces résistances (affinement des substrats pour R_{sub}, super-jonctions ou îlots flottants pour R_d…). Toutefois, la valeur de R_d est fortement liée à la tenue en tension demandée au composant. En effet, c'est la longueur de la zone de drift qui autorise l'extension de charge d'espace à l'état bloqué. Pour de grandes tenues en tension, R_d est la composante essentielle de la résistance à l'état passant. Son augmentation rapide avec la tenue en tension empêche la réalisation de transistors MOSFET très haute tension.

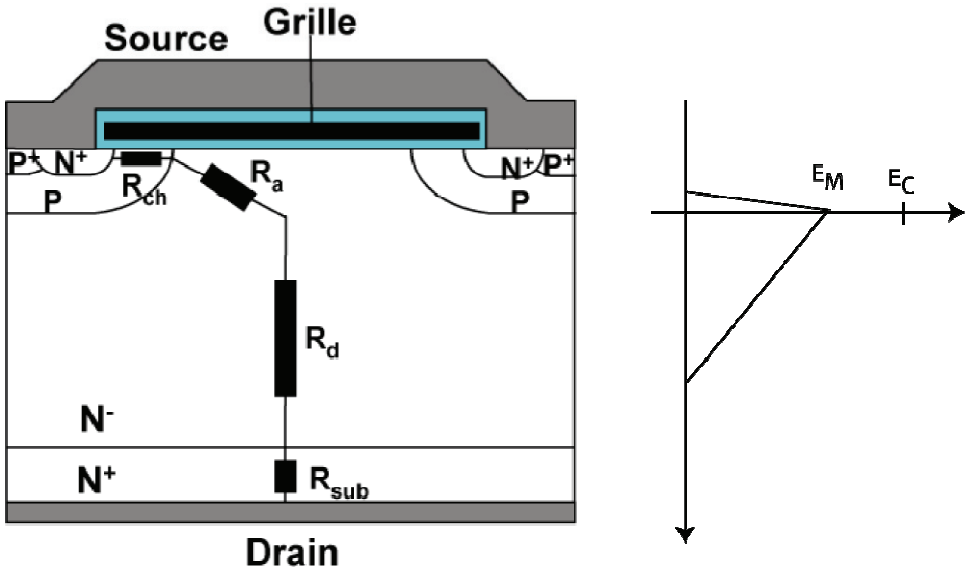


Figure IV-1 : schéma de principe d'un VDMOS et représentation de l'allure du champ électrique à l'état bloqué

La limite du matériau pour les composants de puissance unipolaires verticaux est un facteur de mérite communément utilisé pour illustrer l'intérêt des matériaux grand *gap* [4, 5]. Celui-ci consiste à exprimer, pour un matériau donné, la résistance passante spécifique minimale, exprimée en $\Omega.cm^2$, que peut opposer un composant unipolaire vertical en fonction de la tenue en tension souhaitée. La résistance passante spécifique, notée $R_{ON}.S$ ou $R_{ON,sp}$, permet de s'affranchir de la surface des composants.

Plusieurs hypothèses sont émises pour effectuer ce calcul. Elles permettent de ne pas prendre en compte les aspects de maturité technologique des différents matériaux ou de simplifier les calculs. On résume la résistance à l'état passant du composant à la résistance de

la zone de drift. Comme on l'a exposé précédemment, cette hypothèse se vérifie particulièrement pour les composants unipolaires haute tension. On considère que l'épaisseur de la zone de drift est suffisante pour que l'extension de charge d'espace soit libre et que son dopage est homogène. Ceci permet, d'une part, de considérer que le profil du champ électrique dans la zone de charge d'espace est triangulaire, et d'autre part, de ne pas prendre en compte les diverses optimisations technologiques de type super-jonctions ou îlots flottants. Le claquage du composant est supposé se produire lorsque le champ maximum dans la charge d'espace atteint le champ de rupture du matériau. En réalité, le claquage des composants de puissance se produit généralement par avalanche par multiplication. Le dopage ayant une influence sur le champ de claquage par avalanche, le champ de rupture du matériau est rarement atteint dans la pratique. Enfin, on considère que la résistance spécifique du composant est optimale pour une zone de drift dont la longueur est égale à l'extension maximale de la charge d'espace.

Le tracé de la résistance passante spécifique en fonction de la tenue en tension illustre bien le compromis entre les pertes en régime passant et la capacité à tenir la tension, principales caractéristiques des composants de forte puissance en régime statique. La tenue en tension optimale d'un composant unipolaire est généralement exprimée selon [6] :

$$V_B \approx \frac{\varepsilon_S \cdot E_C^2}{2qN_i} \qquad \text{Équation IV-1}$$

Où N_i est le dopage de la zone de drift, soit N_D (respectivement N_A) pour un dispositif ayant une zone de drift de type n (respectivement p).

ε_S est la permittivité du semi-conducteur considéré.

L'extension de la charge d'espace étant libre et le dopage homogène, le champ électrique a un profil triangulaire qui se traduit par une extension de la charge d'espace de longueur :

$$W \approx \frac{2V_B}{E_C} \qquad \text{Équation IV-2}$$

En considérant que la résistivité du matériau vaut $q.\mu_i.N_i$, la valeur de la résistance passante spécifique optimale est donc estimée à :

$$R_{ON,sp} = \frac{4V_B^2}{\varepsilon_S E_C^3 \mu_i} \qquad \text{Équation IV-3}$$

Où μ_i est la mobilité du matériau considéré à faible dopage.

IV.1.2 Application au cas du diamant

La Figure IV-2 montre les épaisseurs comparées des zones de drift nécessaires, en fonction de la tenue en tension visée, pour le Si, le SiC (4H), le GaN et le diamant, calculées d'après l'Équation IV-2. Comme on peut le voir, le diamant, grâce à son champ de rupture élevé, induit une épaisseur de zone de drift bien plus faible que les autres matériaux.

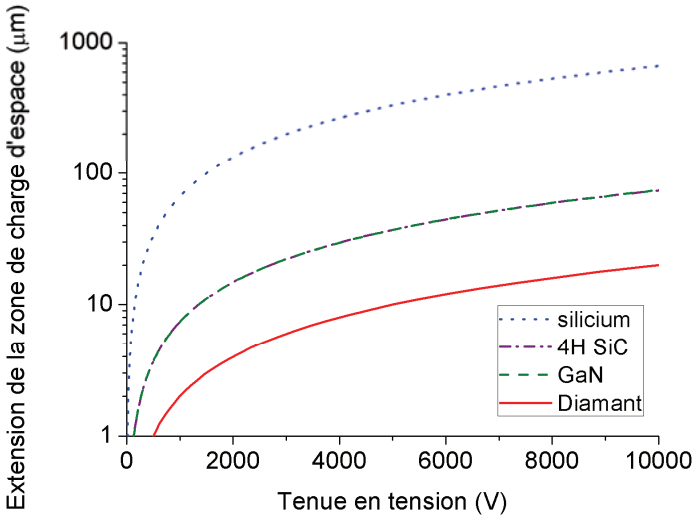


Figure IV-2 : épaisseur de la zone de drift nécessaire en fonction de la tenue en tension désirée pour le silicium, le GaN, le SiC et le diamant

La Figure IV-3 présente le résultat du calcul de la résistance passante spécifique en fonction de la tenue en tension, calculée selon l'Équation IV-3, pour les matériaux considérés. Les courbes représentatives du silicium, du carbure de silicium et du nitrure de gallium ont été tracées pour un dopage de type n, plus favorable en termes de mobilité. Dans le cas du diamant, il s'agit d'un dopage de type p.

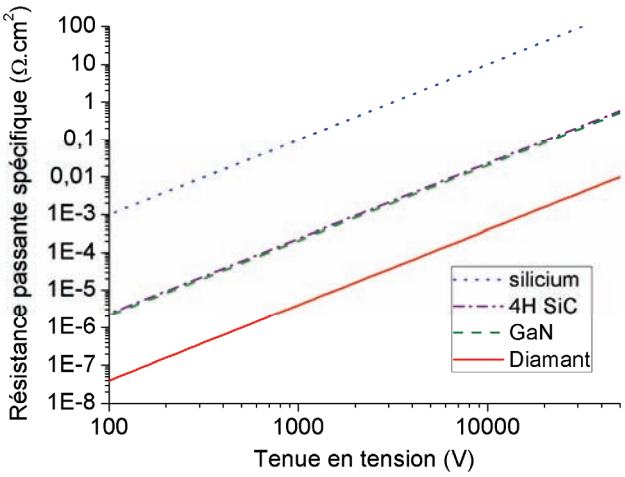


Figure IV-3 : résistance spécifique à l'état passant en fonction de la tenue en tension calculées d'après l' Équation IV-3 pour le silicium, le SiC 4H, le GaN et le diamant à 300 K

Ainsi considérés, les semi-conducteurs à large bande interdite pourraient apporter un avantage substantiel par rapport au silicium. Le diamant, notamment, affiche des performances plus de 10000 fois supérieures à celles du silicium. Toutefois, cette manière de calculer les limites théoriques du matériau ne prend pas en compte certains aspects technologiques pouvant jouer un rôle important.

Premièrement, l'Équation IV-1 nous apprend que pour une même tenue en tension, un matériau ayant un grand champ de rupture aura un niveau de dopage plus élevé qu'un matériau ayant un faible champ de rupture. Dans le cas du diamant, par exemple, une même tenue en tension induit des dopages bien plus élevés que pour le cas d'un dispositif en silicium. Le calcul des performances susceptibles d'être attendues d'un matériau donné doit donc tenir compte de la variation de la mobilité en fonction du dopage. De forts dopages entraînent un affaiblissement de la mobilité. A titre d'exemple, pour une tenue en tension de 1000 V, selon l'Équation IV-1, la zone de drift d'un composant silicium devra avoir un dopage de 3.10^{14} cm^{-3}, peu préjudiciable à la mobilité du matériau, alors que la zone de drift d'un composant en diamant aura un dopage de $1{,}5.10^{17}$ cm^{-3}, abaissant la mobilité d'environ 30 % par rapport à la valeur à faible dopage (voir paragraphe II.3.1).

Deuxièmement, ce facteur de mérite ne tient pas compte de l'une des contraintes technologiques majeures dans le cas du diamant, à savoir la profondeur du niveau d'ionisation des dopants. L'énergie d'ionisation du bore, dopant le plus favorable à ce jour, vaut 0,37 eV. Ceci induit des taux d'ionisation variant avec le dopage, pouvant être inférieurs au centième à température ambiante. Ceci affecte directement la conductivité de la zone de drift (voir

paragraphe II.3.2), et donc la résistance passante spécifique des composants. Ignorer ce paramètre dans le cas du diamant peut conduire à surestimer ses performances et à commettre des erreurs de modélisation des composants unipolaires de puissance en diamant, ce qui est, à notre avis, le cas dans les articles [6, 7], par exemple.

La Figure IV-4 illustre le calcul du compromis résistance passante spécifique / tenue en tension en prenant en compte les aspects de modulation de la mobilité et du taux d'ionisation en fonction du dopage. Dans le cas du Si, du SiC et du GaN, les valeurs des énergies d'activation des donneurs considérés (phosphore, silicium et azote, respectivement) sont suffisamment faibles pour considérer que l'ionisation est totale pour n'importe quelle concentration de donneurs.

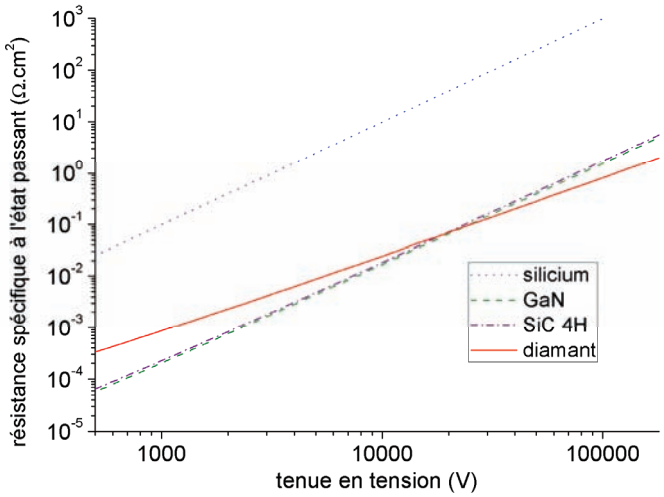


Figure IV-4 : limite des matériaux en unipolaire à 300 K corrigée

Sur cette figure, il apparaît que le diamant offre une nette amélioration du compromis résistance à l'état passant–tenue en tension par rapport au silicium dès les faibles niveaux de tension, mais qu'il est surclassé par le 4H SiC et le GaN jusqu'à des valeurs de tension élevées (environ 10 kV).

IV.1.3 Effet de la température

La possibilité d'utiliser les semi-conducteurs à large bande interdite dans des environnements hostiles, notamment à haute température, est un des avantages souvent évoqués lorsque l'on considère leur exploitation en électronique de puissance. L'effet néfaste des hautes températures sur le fonctionnement des composants électroniques provient d'abord de la forte croissance de la concentration de porteurs intrinsèques avec la température. Ainsi,

les composants en silicium ont une température maximale d'utilisation allant de 150 °C à 200 °C. Au-delà, leur fonctionnement est fortement perturbé, les concentrations de porteurs liés aux atomes dopants n'étant plus suffisamment significatives par rapport aux concentrations de porteurs intrinsèques. Dans le cas des semi-conducteurs à large bande interdite, cette température critique d'utilisation est fortement repoussée, les densités de porteurs intrinsèques étant bien plus faibles. La température limite d'utilisation est alors liée aux aspects technologiques (problèmes d'inter-diffusion, encapsulation des composants,…). L'électronique haute température peut trouver des applications dans l'automobile, où les systèmes électroniques doivent parfois se trouver au plus près du moteur. Elle pourrait aussi répondre, dans l'avenir, à la difficulté de refroidir les systèmes traitant de très fortes densités de puissance.

Dans le cas du diamant, le taux d'ionisation des dopants croissant fortement avec la température, l'augmentation de cette dernière peut même être envisagée pour améliorer les caractéristiques statiques des composants. Il faut néanmoins être attentif à la baisse de la mobilité résultant, principalement, de la diffusion due aux phonons, laquelle augmente aussi avec la température. Un compromis entre l'augmentation du taux d'ionisation et la baisse de la mobilité peut être trouvé : il en résulte une valeur minimale de la résistivité du semi-conducteur. La mobilité des trous dans le diamant, en fonction de la concentration d'impuretés et de la température, entre 300 K et 500 K, peut s'écrire [8] :

$$\mu = \frac{2016}{1+\left(\frac{N_{imp}}{3{,}25\cdot 10^{17}}\right)^{0{,}73}} \cdot \left(\frac{T}{300}\right)^{-\beta\left(N_{imp}\right)} \qquad \text{Équation IV-4}$$

Où N_{imp} est la densité totale d'impuretés et vaut $N_{imp} = N_A + N_D$

$\beta(N_{imp})$ est un paramètre de variation de la mobilité en fonction de la température provenant de divers phénomènes de diffusion :

$$\beta\left(N_{imp}\right) = \frac{3{,}11}{1+\left(\frac{N_{imp}}{4{,}1\cdot 10^{18}}\right)^{0{,}617}} \qquad \text{Équation IV-5}$$

En émettant l'hypothèse que la densité de trous est égale à la densité d'accepteurs ionisés, on peut calculer la résistivité d'un échantillon de diamant dopé bore (type p) en

fonction de la concentration de bore et de la température. On peut ainsi tracer les courbes de la Figure IV-5 et en tirer une température de compromis.

En utilisant l'Équation IV-1, on peut calculer que, pour tenir des tensions allant de 1 à 10 kV, les dopages de la zone de drift nécessaires vont de 1.10^{16} cm^{-3} à 2.10^{17} cm^{-3}. Il est donc possible d'obtenir une amélioration substantielle de la résistivité en augmentant la température. Pour la zone de dopage susmentionnée, l'optimum se situe aux alentours de 500 K.

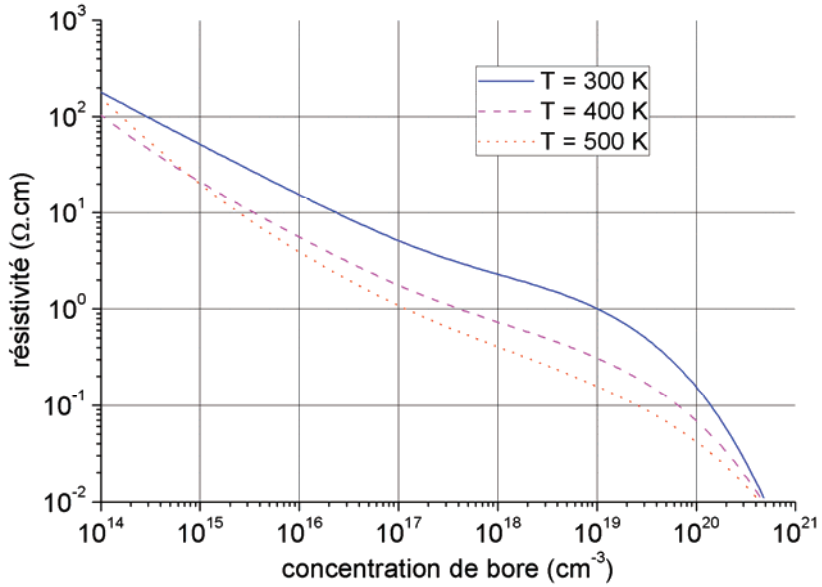


Figure IV-5 : variation de la résistivité en fonction du dopage bore et de la température

La baisse de la résistivité du diamant en fonction de la température conduit à une nette amélioration du compromis $Ron,sp/V_B$. La Figure IV-6 présente une estimation de l'évolution de ce compromis à 500 K, comparée avec les compromis calculés précédemment pour la température ambiante (Figure IV-4). Cette estimation ne prend pas en compte l'évolution des coefficients d'ionisation par impact en fonction de la température. Ils sont en effet très mal connus dans le cas du diamant. Toutefois, la hausse de la température induit, dans les autres matériaux, une hausse des tensions de claquage et on peut penser qu'il en sera de même dans le cas du diamant. Dans le cas des autres matériaux, la baisse de la mobilité avec la température ne serait pas compensée par l'augmentation des taux d'ionisation des dopants ; il en résulterait une dégradation du compromis résistance passante - tenue en tension.

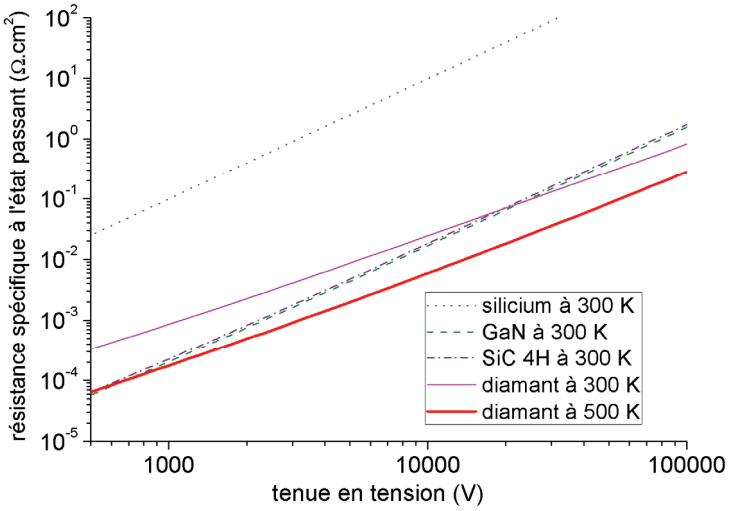


Figure IV-6 : calcul de la résistance passante spécifique en fonction de la tenue en tension à 500 K

L'augmentation de la température a également pour effet la diminution des tensions de seuil des diodes et des dispositifs bipolaires, entraînant une baisse de la puissance dissipée à l'état passant.

IV.2 Théorie et modélisation de la diode Schottky

IV.2.1 Le contact Schottky

Pour comprendre les grandeurs importantes dans la fabrication d'un contact Schottky, reprenons la théorie des contacts débutée au chapitre III. Lors de la mise en contact d'un métal et d'un semi-conducteur, les niveaux de Fermi des deux matériaux s'alignent. La Figure IV-7 présente le diagramme de bandes d'énergie pour un contact idéal métal/semi-conducteur de type p.

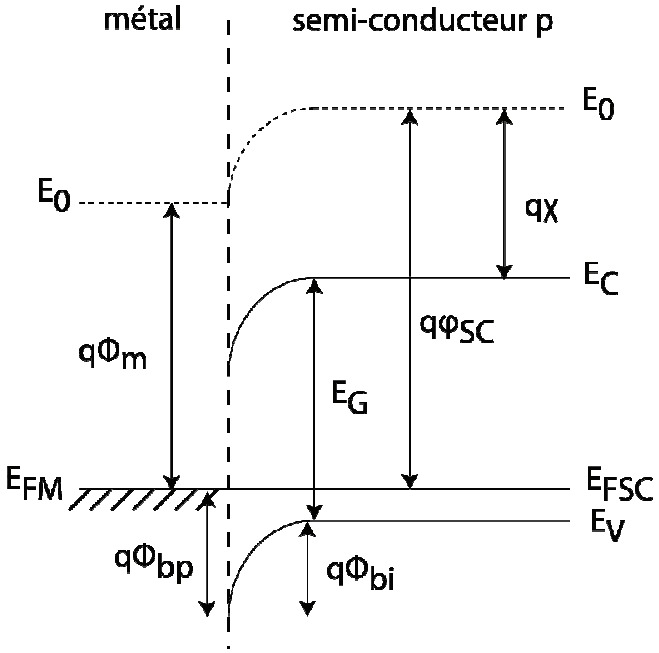


Figure IV-7 : diagramme de bandes pour un contact métal/semi-conducteur p

La hauteur de barrière pour un tel contact est donnée par l'Équation IV-6. Il convient toutefois de noter que cette valeur correspond à un cas idéal pour lequel la densité d'états de surface à la surface du semi-conducteur est nulle. La hauteur de barrière peut, dans la pratique, être sensiblement différente [9].

$$q\Phi_{bp} = E_G - q\left(\Phi_m - \chi\right) \qquad \text{Équation IV-6}$$

Un bon contact Schottky doit donner une caractéristique courant-tension redresseuse, c'est-à-dire permettre le passage du courant en direct et le bloquer dans le sens inverse. Pour cela, le passage des charges doit se faire, autant que possible, par le mécanisme d'émission thermo-ionique. Le problème se situe donc à l'exact opposé de la réalisation de contacts ohmiques. En effet, cela revient à limiter l'émission par effet tunnel ou les recombinaisons à l'interface. Le mécanisme d'émission par effet tunnel est favorisé par un fort dopage du semi-conducteur, il est donc nécessaire que ce dernier ne soit que modérément, voire faiblement dopé. Pour minimiser les divers mécanismes de recombinaison à l'interface métal/semi-conducteur, la surface du semi-conducteur doit être exempte de défauts cristallins et de contaminants. Si l'augmentation de la hauteur de barrière accroît le caractère redresseur des contacts Schottky, il induit aussi une augmentation de la tension de seuil : un compromis entre ces deux phénomènes doit donc être trouvé.

IV.2.1.1 Courant en direct

La densité de courant en direct J_F pouvant passer à travers un tel contact par émission thermoélectronique s'écrit :

$$J_F = J_S \cdot \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \qquad \text{Équation IV-7}$$

Où V est la tension appliquée aux bornes du contact

k est la constante de Boltzmann

J_S est le courant de saturation, qui s'exprime selon :

$$J_S = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q \cdot \Phi_B}{kT}\right) \qquad \text{Équation IV-8}$$

Où Φ_B est la hauteur de barrière de la barrière Schottky

A^* est la constante Richardson, qui varie d'un matériau à l'autre, et peut être calculé selon :

$$A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \qquad \text{Équation IV-9}$$

Où m^* est la masse effective des porteurs électriques

h est la constante de Planck

Dans le cas du diamant, la constante de Richardson est comprise entre 80 et 110 $A.cm^{-2}.K^{-2}$, selon la valeur que l'on utilise pour la masse effective des trous.

IV.2.1.2 Courant en inverse

La densité de courant de saturation J_S représente aussi, en première approximation, la densité de courant transitant par le contact en polarisation inverse. Dans la pratique, le courant inverse dans une diode Schottky est généralement bien plus élevé et il augmente avec la polarisation inverse sous l'effet de plusieurs phénomènes.

Premièrement, l'effet d'abaissement de la hauteur de barrière Schottky induit par la force image (ou effet Schottky), conduit à un abaissement effectif de la hauteur de barrière

avec l'augmentation du champ. Cette diminution peut s'écrire selon l'Équation IV-10 [9]. Les diodes Schottky en diamant étant destinées à supporter de grandes tensions et, par conséquent, de forts champs à l'interface métal/semi-conducteur, cet effet ne sera pas négligeable.

$$\Delta\Phi_B = \sqrt{\frac{qE_M}{4\pi\varepsilon_S}} \qquad \text{Équation IV-10}$$

Où E_M est le champ maximum à l'interface.

L'expression de la densité de courant en polarisation inverse s'écrit alors :

$$J_S = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\cdot\Phi_{B0}}{kT}\right)\cdot\exp\left(\sqrt{\frac{qE_M}{4\pi\varepsilon_S}}\right) \qquad \text{Équation IV-11}$$

Où Φ_{B0} est la hauteur de barrière à champ électrique nul.

De plus, le courant d'effet tunnel, négligeable à faible champ électrique, augmente rapidement avec le champ électrique. Etant donné les forts champs électriques mis en jeu, l'effet tunnel pourrait avoir un effet important sur le courant en inverse. Ce phénomène a été mis en évidence dans le cas de diodes Schottky sur substrats SiC [2]. Il a en outre déjà été utilisé pour expliquer la forte croissance des courants de fuite avec la tension inverse dans les diodes Schottky diamant [10]. Selon [11], la densité de courant inverse attribuable à l'émission par effet tunnel est telle que :

$$J_R \propto \exp\left(\frac{(q\hbar E)^2}{24m^*\cdot(kT)^3}\right) \qquad \text{Équation IV-12}$$

Où ħ est la constante de Planck réduite

Au-delà d'un certain champ électrique, la multiplication des porteurs due à l'ionisation par impact induit un courant qui peut mener au claquage du composant.

Enfin, les courants de génération-recombinaison dans la charge d'espace induisent des courants de fuite en inverse et en direct.

IV.2.2 Modélisation de la diode Schottky

La Figure IV-8 présente le schéma de principe d'une diode Schottky de type p verticale, accompagné du schéma électrique équivalent en régime statique. Comme on peut le voir sur le schéma électrique équivalent, la diode Schottky peut être modélisée comme étant l'addition d'une diode idéale, résumée aux effets redresseurs ayant lieu au niveau du contact Schottky (tension de seuil comprise) et de divers effets résistifs, dus à la contribution de R_D, la résistance de drift, R_{Sub}, la résistance du substrat fortement dopé et R_C, la résistance du contact ohmique. Ces différentes résistances peuvent être résumées sous l'appellation de résistance série.

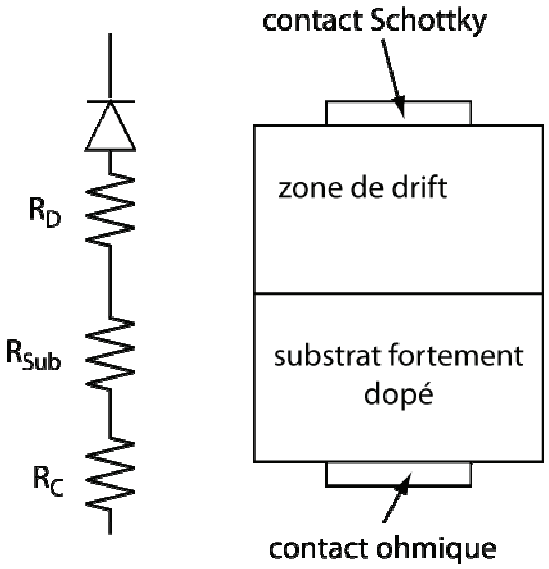


Figure IV-8 : modélisation d'une diode Schottky p verticale.

La chute de tension en direct V_F dans une diode Schottky de puissance est donnée par l'Équation IV-13, qui la résume à la somme de la chute de tension au contact Schottky et des différentes chutes de tension dues aux éléments résistifs du schéma électrique équivalent :

$$V_F = \frac{kT}{q} \cdot \ln\left(\frac{J_F}{J_S}\right) + \left(R_{drift,sp} + R_{sub,sp} + \rho_C\right) \cdot J_F \qquad \text{Équation IV-13}$$

Où $R_{drift,sp}$ est la résistance spécifique de la zone de drift

$R_{sub,sp}$ est la résistance spécifique du substrat fortement dopé

ρ_C est la résistance spécifique de contact

Nous calculons ici de façon analytique la caractéristique J(V) en direct que pourrait avoir une diode Schottky 1 kV de type p, fabriquée sur substrat diamant, et nous la comparons à la caractéristique d'une diode Schottky silicium de type n de même tenue en tension. Les calculs sont effectués en considérant une extension libre de la charge d'espace et une zone de drift de longueur égale à l'extension maximale de celle-ci.

Les valeurs de résistance spécifique de la zone de drift utilisées proviennent des calculs effectués au début de ce chapitre. Comme nous l'avons dit au chapitre II (paragraphe II.2.3.3), il est encore difficile de faire croître des substrats épais de diamant fortement dopés. Il est donc difficile de prévoir quel sera leur niveau de dopage, ainsi que leur résistivité. Le calcul ne fait donc pas intervenir la résistance de substrat. Enfin, la résistance spécifique du contact ohmique dépendra en grande partie du niveau de dopage du substrat. On peut toutefois penser qu'il sera possible de réaliser un surdopage de la surface, permettant d'atteindre des valeurs aussi basses que celles mesurées au chapitre 3 (section III.2), c'est-à-dire de l'ordre - ou inférieures - à 10^{-5} Ω.cm^2, lesquelles sont négligeables devant la résistance spécifique de la zone de drift. La contribution de la résistance du contact ohmique sera donc aussi négligée.

	silicium	diamant (300 K)	diamant (400 K)	diamant (500 K)
Φ_B (eV)	0,72	1,7	1,7	1,7
tension de seuil (V)	0,28	1,43	1,32	1,21
dopage de la zone de drift (cm^{-3})	$2{,}8.10^{14}$	$1{,}5.10^{17}$	$1{,}5.10^{17}$	$1{,}5.10^{17}$
épaisseur de la zone de drift (µm)	68	2,1	2,1	2,1
$R_{ON,sp}$ (Ω.cm^2)	$9{,}9.10^{-2}$	9.10^{-4}	3.10^{-4}	$1{,}85.10^{-4}$

Tableau IV-1 : caractéristiques des diodes modélisées

Le calcul ne prend donc finalement en compte que la somme des chutes de tension au niveau du contact Schottky et dans la zone de drift. Il a été effectué pour le cas d'un contact Schottky en aluminium. La hauteur de barrière vaut donc 0,7 eV pour le cas du silicium n et 1,7 eV pour le cas du diamant [12]. Le Tableau IV-1 résume les caractéristiques utilisées pour

calculer les caractéristiques des diodes Schottky. Le résultat de ces calculs est présenté sur la Figure IV-9.

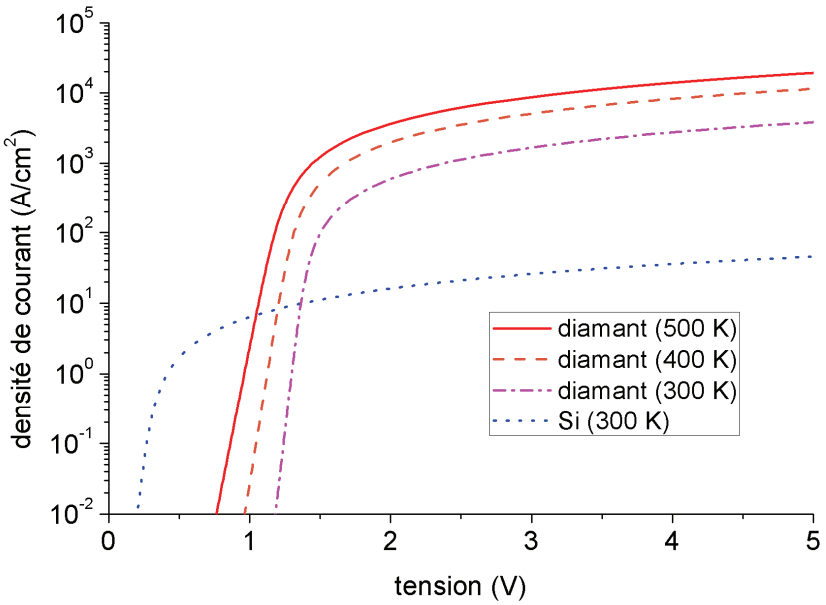


Figure IV-9 : Calcul de la caractéristique I(V) d'une diode Schottky 1 kV en direct calculée d'après l'Équation IV-13, pour le silicium à 300 K et pour le diamant de 300 K à 500 K

Le diamant présente bien un net avantage par rapport au silicium pour la fabrication de diodes Schottky haute tension. En effet, la densité de courant pouvant être attendue de diodes Schottky silicium haute tension est très faible car elle est limitée par une résistance de la zone de drift élevée. Pour des diodes basse tension, la résistance spécifique de la zone de drift serait beaucoup plus faible : les résistances de substrat et de contact domineraient alors la valeur de la résistance série, ce qui jouerait en faveur de la diode silicium. La tension de seuil plus faible de la diode Schottky silicium serait alors un avantage décisif. Cette courbe fait aussi apparaître l'impact de la température sur le dispositif. En direct, la hausse de la température présente deux avantages. D'une part, elle abaisse la résistivité de la zone de drift, ce qui a pour effet d'augmenter le courant de saturation du dispositif. D'autre part, la tension de seuil diminue. En inverse, en revanche, le courant croîtrait avec l'augmentation de la température, notamment sa composante liée à l'émission thermo-ionique.

IV.3 Conception et mise en œuvre technologique

Comme nous l'avons abordé dans les chapitres précédents, il est difficile à l'heure actuelle de fabriquer des substrats épais fortement dopés. La diode que nous souhaitons réaliser est donc une diode mesa, schématisée sur la Figure IV-10.

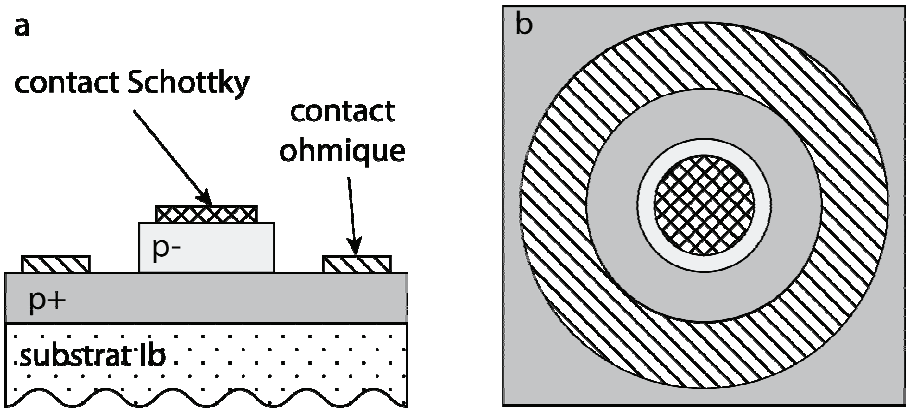


Figure IV-10 : schéma de la diode Schottky mesa. a) vue en coupe b) vue de dessus

L'échantillon utilisé est un empilement de type p^-/p^+/substrat Ib. Le substrat Ib est un substrat commercial carré de 3 mm de côté. Le film fortement dopé ($N_A = 3.10^{20}$ cm^{-3}) a une épaisseur de 2 µm environ. Le film p^- a une épaisseur de 500 nm. Son dopage n'est pas précisément connu. Une diode Schottky fabriquée sur une couche de diamant d'une telle épaisseur devrait être de type punch-through. Le métal utilisé pour la réalisation du contact Schottky est l'aluminium, souvent utilisé dans la littérature [13].

Les étapes technologiques utilisées pour fabriquer les diodes sont détaillées dans l'annexe 3 de ce document.

Pour ces premières diodes, le diamètre de la zone épargnée par la gravure vaut 200 µm. Les contacts Schottky aluminium ont un diamètre de 160 µm.

Il est important de veiller à ce que la surface de l'échantillon ait bien une terminaison oxygène lors du dépôt du métal Schottky. Ce type de terminaison étant la plus stable sur diamant, ceci doit assurer une bonne reproductibilité des hauteurs de barrière obtenues.

La qualité d'un contact Schottky est liée à l'état de surface du semi-conducteur sur lequel il est déposé. Il est préférable de déposer le métal par évaporation de manière à le préserver.

La Figure IV-11 présente la photographie d'une diode Schottky terminée.

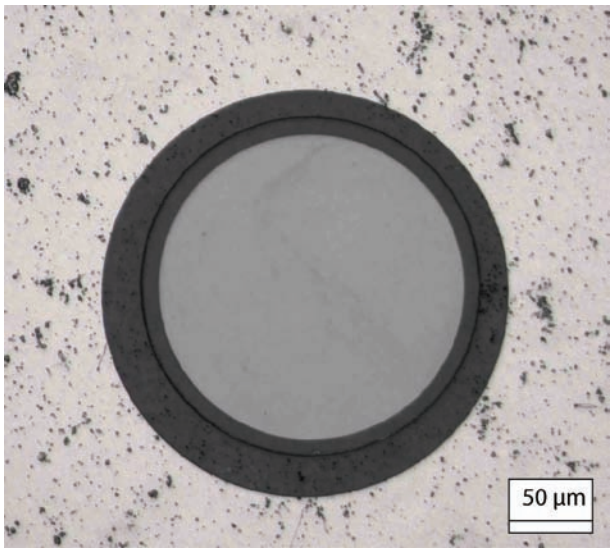


Figure IV-11 : photographie d'une diode Schottky réalisée au LAAS

IV.4 Caractérisations électriques

IV.4.1 Caractéristiques de la première série de diodes

Les diodes Schottky sont caractérisées en I(V) et en C(V). Lors des premiers essais de réalisation de diodes Schottky, une seule diode a donné des résultats intéressants, les autres présentant des courants de fuite en inverse très importants.

La caractéristique I(V) de cette diode est présentée sur la Figure IV-12. Le facteur de redressement courant direct sur courant inverse à 5 V est supérieur à 10^9. La densité de courant mesurée en direct à 5 V vaut 1000 A/cm^2. On remarque, pour une tension inverse de 9 V environ, une nette augmentation du courant. Cette tension est largement inférieure à la tension de claquage de 500 V attendue d'une telle diode, en considérant que le claquage se produit pour un champ électrique de 10 MV/cm, et que le dopage de la zone p^- vaut environ 1.10^{16} cm^{-3}. En considérant un champ électrique maximum de 2 MV/cm [12], plus en accord avec ce qui a été relevé dans la littérature, une tenue en tension de 100 V est calculée.

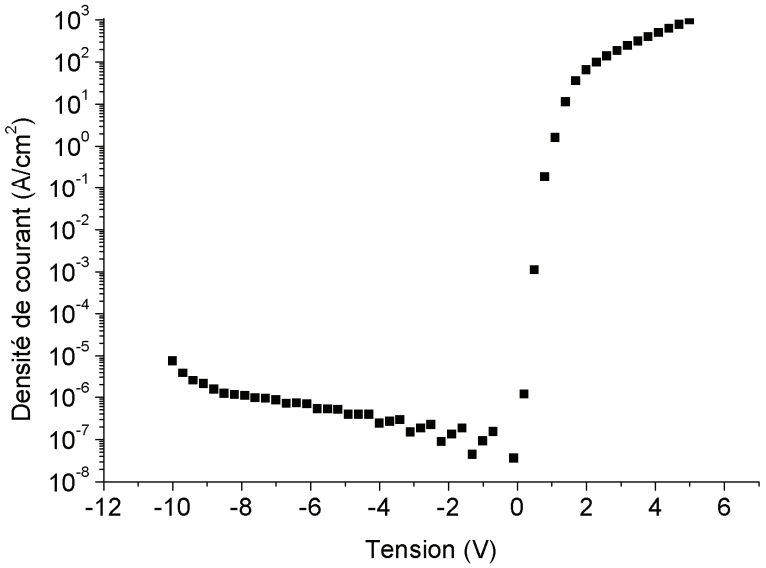


Figure IV-12 : caractéristique I(V) de la diode Schottky étudiée

La caractéristique C(V) de la diode est présentée sur la Figure IV-13. Le dopage de la couche p^- et la hauteur de barrière extraits de cette caractéristique valent respectivement N_A = 1,2.10^{17} cm^{-3} et Φ_B = 1,8 eV. La hauteur de barrière est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature pour un contact aluminium sur diamant [12, 14]. La valeur du dopage, en revanche, est bien plus élevée que la valeur attendue. Ceci induit une extension de la charge d'espace faible, avec pour corollaire de forts champs électriques à l'interface métal/semi-conducteur.

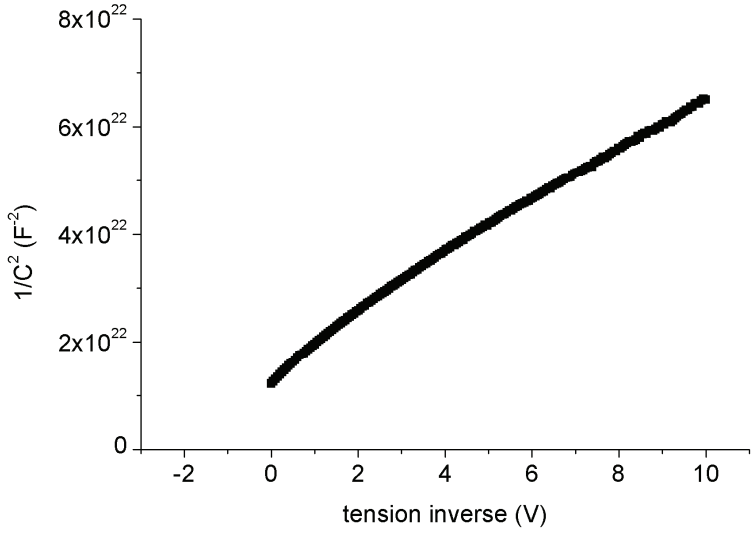


Figure IV-13 : caractéristique C(V) de la diode étudiée

Si le problème est ramené à un problème à une dimension, la valeur du champ électrique à l'interface peut être exprimée selon :

$$E_M = \sqrt{\frac{2qN_A\left(V_R + \Phi_{bi}\right)}{\varepsilon_S}} \qquad \text{Équation IV-14}$$

Où V_R est la tension en inverse appliquée.

Pour un dopage de $1{,}2.10^{17}$ cm^{-3}, le champ électrique maximum calculé pour une tension inverse de 9 V vaut déjà 1 MV/cm. Toutefois, ce calcul ne prend pas en compte la géométrie du contact. En effet, en l'absence de terminaisons de jonction, le champ électrique en bord de contact doit avoir une valeur significativement plus élevée.

Des simulations de la diode ont été réalisées en utilisant le logiciel Sentaurus TCAD. Une comparaison entre la simulation et la caractéristique expérimentale de la diode en polarisation directe est présentée sur la Figure IV-14. Le courant à faible polarisation directe, relevé expérimentalement, est bien plus élevé que ne le prévoit la simulation. Ceci est attribué à des courants de fuite au niveau du contact. De plus, la résistance série réelle de la diode est plus élevée que ne le laissait présager la simulation. Plusieurs facteurs pourraient expliquer le comportement observé. Premièrement, une surgravure de la structure mesa a été effectuée de manière à s'assurer que le contact ohmique était bien déposé sur la couche p^+. En outre, une mauvaise estimation du dopage de la couche p^+ peut induire une forte erreur quant à la détermination de sa résistivité. Enfin, la mobilité des trous dans la couche p^- n'a pas été mesurée et peut aussi être à l'origine d'une mauvaise estimation de la résistance série de la diode. Etant donné la configuration p^- sur p^+ utilisée, ce paramètre est très difficilement mesurable.

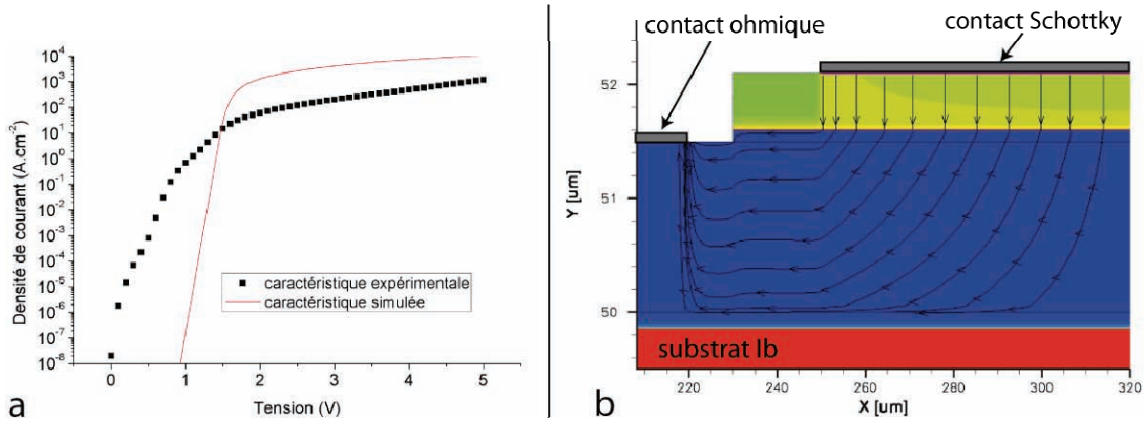


Figure IV-14 : caractéristique en direct a). comparaison entre les caractéristiques expérimentale et simulée b) simulation ISE : répartition des lignes de courant à 5 V

De nouvelles caractérisations I(V) réalisées sur la diode montrent que le courant en inverse a augmenté d'un facteur supérieur à cent. Nous pensons que ceci est dû à un claquage localisé du film, certainement induit par un défaut, étant donné le faible champ électrique. Les nouvelles caractéristiques en inverse sont tracées en fonction du champ électrique maximum et comparées aux premières caractéristiques mesurées (Figure IV-15). Le courant croît fortement avec le champ et atteint une valeur de 1 A/cm^2 à 1,6 MV/cm.

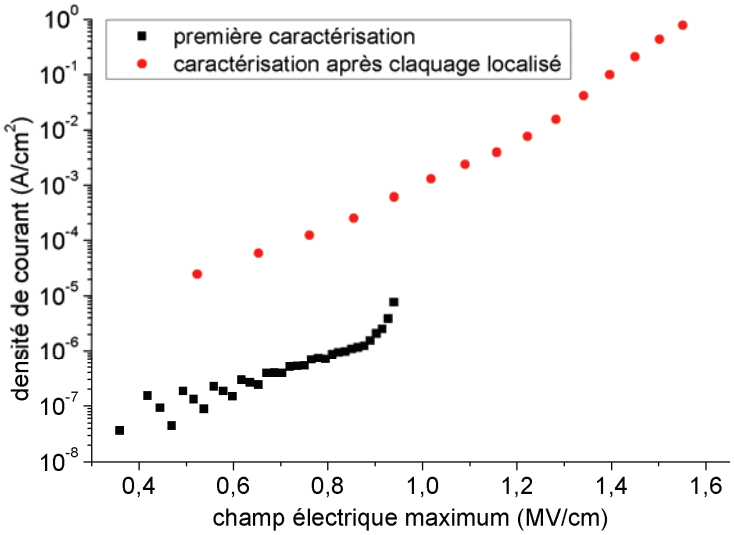


Figure IV-15 : densité de courant inverse en fonction du champ maximum

La croissance rapide du courant inverse avec le champ électrique ne peut être expliquée par le seul abaissement de la hauteur de barrière Schottky en fonction du champ électrique. Umezawa *et al.*, en reprenant les modèles établis par Hatakeyama *et al.* [11], relatifs à l'augmentation de la densité de courant inverse due à l'émission par effet tunnel, ont

réussi à modéliser avec succès le comportement en inverse de leurs diodes Schottky [10]. Les courants de fuite induits par effet tunnel augmentent de façon importante avec la polarisation inverse (voir Équation IV-12). Dans notre cas, le dopage de la couche p^- étant relativement élevé, il est fort probable que l'effet tunnel ait un impact non négligeable.

L'un des inconvénients majeurs relevés sur ces premières diodes provient de la très mauvaise tenue mécanique des contacts aluminium, qui rend les caractérisations électriques sous pointes très délicates et les tentatives d'assemblage des diodes quasiment impossibles.

IV.4.2 Caractéristiques de la deuxième série de diodes

Pour cette deuxième série de diodes, le métal utilisé pour la fabrication du contact Schottky est le chrome. Ces contacts ont montré une bonne cohésion, permettant des caractérisations sous pointes plus aisées que dans le cas de l'aluminium. En revanche, l'accroche sur l'échantillon de diamant est faible. Ceci semble dû notamment aux fortes contraintes se développant dans le métal, même pour les épaisseurs modérées que nous avons utilisées (200 nm). La géométrie des diodes est identique à celle des diodes présentées précédemment.

Comme lors des premières réalisations de diodes, de nombreuses diodes de cet échantillon présentent de forts courants de fuite en polarisation inverse. La Figure IV-16 présente la caractéristique de la diode ayant donné les meilleurs résultats. Bien que le courant en inverse de cette diode soit beaucoup plus élevé que pour la diode présentée précédemment, le courant de fuite en direct est beaucoup plus bas. En outre, les courants de fuite en direct et en inverse sont quasiment symétriques.

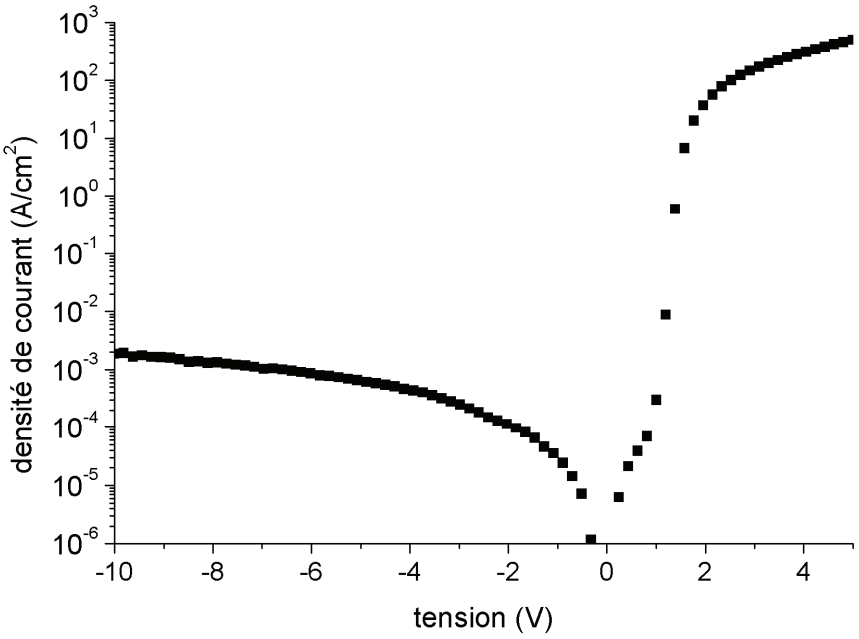


Figure IV-16 : caractéristique I(V) de la diode Schottky (contact chrome)

La Figure IV-17 montre la caractéristique en direct de cette diode. Comme on peut le voir, il est possible de considérer celle-ci comme la somme de la caractéristique d'une diode ayant une hauteur de barrière de 1,8 eV, un courant de saturation de 5.10^{-14} A.cm^{-2} et un facteur d'idéalité de 2 et d'un courant de fuite parasite certainement lié aux défauts cristallins de la couche.

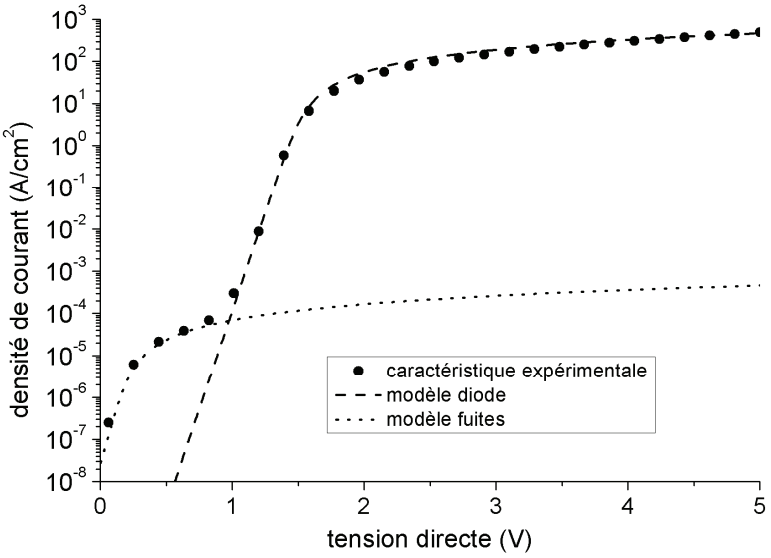


Figure IV-17 : modélisation du courant en polarisation directe

La symétrie des courants de fuite en direct et en inverse pourrait être expliquée soit par un très fort courant de génération recombinaison dans la charge d'espace, soit par un défaut

cristallin se propageant verticalement dans le cristal, agissant comme une résistance en parallèle avec la diode Schottky [10].

IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tenté de montrer les avantages que l'on pouvait tirer de la fabrication de dispositifs unipolaires en diamant. A température ambiante, le diamant pourrait apporter une nette amélioration par rapport au silicium, mais les caractéristiques attendues restent inférieures à celles attendues de composants SiC 4H ou GaN, pour des tenues en tension inférieures à 10 kV. Néanmoins, la haute conductivité thermique pourrait permettre une meilleure gestion des effets thermiques dus aux pertes en commutation et en conduction. A haute température, un meilleur taux d'ionisation des dopants permettrait de dépasser les compromis résistance passante – tenue en tension des dispositifs SiC 4H ou GaN, pour des composants ayant une tenue en tension supérieure à 1000 V.

Des diodes Schottky pseudo verticales ont été réalisées. Plusieurs éléments peuvent être tirés de ces premières fabrications de composants. Il semble difficile pour le moment de fabriquer des diodes Schottky de manière reproductible à cause des densités de défauts encore trop importantes dans le matériau. Ainsi, des diodes identiques fabriquées sur un même échantillon peuvent avoir des caractéristiques électriques très différentes. Au vu des résultats relevés dans la littérature, les diodes de grand diamètre présentent encore très souvent des densités de courant en polarisation inverse trop importantes [15]. Nos prochains travaux porteront donc certainement sur des diodes Schottky de diamètres variables. Ces études auront aussi pour objectif de trouver des métaux permettant de réaliser à la fois une bonne accroche des contacts Schottky et des caractéristiques électriques intéressantes. En outre, il serait bon que ces contacts gardent leurs propriétés redresseuses à haute température. Finalement, pour fabriquer de réelles diodes Schottky de puissance, il faudra réaliser des protections de jonction, qui permettront d'éviter les phénomènes de claquage localisé des composants en répartissant les équipotentielles à proximité de la périphérie des jonctions.

A terme, les études sur les composants unipolaires devront permettre de fabriquer des transistors à effet de champ. Pour le moment, peu de recherches ont été effectuées sur la fabrication de capacités métal/isolant/diamant.

IV.6 Références du chapitre IV

[1] B. J. Baliga, "Semiconductors for high-voltage, vertical channel field-effect transistors", *Journal of Applied Physics*, vol. 53, pp. 1759-1764, (1982).

[2] B. J. Baliga, *Silicon carbide power devices*: World scientific, 2005.

[3] S. Koizumi and M. Suzuki, "n-type doping of diamond", *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, vol. 203, pp. 3358-3366, (2006).

[4] A. Nakagawa, Y. Kawaguchi, and K. Nakamura, "Silicon limit electrical characteristics of power devices and ICs", in *Proceedings of the 2007 International Workshop on the Physics of Semiconductor Devices; ISPSD'08*, Orlando, 2008.

[5] F. Morancho, "De nouvelles limites pour le compromis "résistance passante spécifique/tenue en tension" des composants unipolaires de puissance", Université de Toulouse, Habilitation à diriger des recherches 2004.

[6] L. M. Tolbert, B. Ozpineci, S. K. Islam, and M. S. Chinthavali, "Wide bandgap semiconductors for utility applications", *Power and Energy Systems, Proceedings*, pp. 317-321, (2003).

[7] K. Shenai, R. S. Scott, and B. J. Baliga, "Optimum Semiconductors for High-Power Electronics", *Ieee Transactions on Electron Devices*, vol. 36, pp. 1811-1823, (1989).

[8] P.-N. Volpe, J. Pernot, P. Muret, and F. Omnes, "High hole mobility in boron doped diamond for power device applications", *Applied Physics Letters*, vol. 94, pp. 092102-3, (2009).

[9] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices (second edition)*: Wiley and sons, 1981.

[10] H. Umezawa, T. Saito, N. Tokuda, M. Ogura, S.-G. Ri, H. Yoshikawa, and S.-i. Shikata, "Leakage current analysis of diamond Schottky barrier diode", *Applied Physics Letters*, vol. 90, pp. 073506-3, (2007).

[11] T. Hatakeyama and T. Shinohe, "Reverse characteristics of a 4H-SiC Schottky barrier diode", *Silicon Carbide and Related Materials 2001, Pts 1 and 2, Proceedings*, vol. 389-3, pp. 1169-1172, (2002).

[12] H. Umezawa and S. Shikata, "Diamond High-Temperature Power Devices", in *Proceedings of the 2009 International Symposium on the Physics of Semiconductor Devices and ICs; ISPSD'09*, Barcelona, 2009.

[13] D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Watanabe, and H. Okusi, "Device grade B-doped homoepitaxial diamond thin films", *Physica Status Solidi a-Applied Research*, vol. 186, pp. 269-280, (2001).

[14] M. Craciun, C. Saby, P. Muret, and A. Deneuville, "A 3.4 eV potential barrier height in Schottky diodes on boron-doped diamond thin films", *Diamond and Related Materials*, vol. 13, pp. 292-295, (2004).

[15] H. Umezawa, K. Ikeda, N. Tatsumi, K. Ramanujam, and S. Shikata, "Device scaling of pseudo-vertical diamond power Schottky barrier diodes", *Diamond and Related Materials*, vol. 18, pp. 1196-1199, (2009).

Conclusion

Les enjeux de la réalisation de composants d'électronique de puissance sur substrats diamant ont été présentés dans la première partie de cette étude. Ils expliquent l'intérêt que portent aujourd'hui le LAAS et de nombreux autres laboratoires à travers le monde à cette thématique.

Les travaux menés durant cette première thèse du laboratoire sur le sujet ont permis de développer certains procédés technologiques nécessaires à la fabrication de composants d'électronique de puissance sur substrats diamant. Nous avons en particulier travaillé sur le dépôt de contacts ohmiques, le dopage et la gravure du diamant. Les contacts ohmiques réalisés au laboratoire ont des résistivités de contact faibles, de l'ordre de 10^{-5} $\Omega.cm^2$, adaptées à la réalisation de composants de puissance. De plus, leurs caractéristiques thermiques et électriques sont bonnes. Nous avons développé une nouvelle technologie de contact utilisant une couche d'accroche silicium fortement dopé. Ces contacts présentent des caractéristiques électriques équivalentes à celles des contacts Ti/Pt/Au classiques. La terminaison aluminium est, en outre, compatible avec les procédés électroniques standards.

Le dopage par implantation ionique est particulièrement délicat dans le cas du diamant. Malgré les recherches importantes menées sur le sujet, les niveaux d'impuretés électriquement actives après recuit dépassent rarement quelques pourcents de la dose implantée. Cela reste insuffisant pour la réalisation de composants électroniques. Nous avons proposé une nouvelle approche basée sur l'encapsulation des échantillons par une couche de silicium. Ceci permet d'obtenir des profils d'impuretés à forte concentration en surface, adaptés à la réalisation de contacts ohmiques, mais n'a pas permis d'effectuer un recuit d'activation efficient. Les études se poursuivent en collaboration avec la société IBS. Différentes solutions sont envisagées, telles que les recuits sous ultra-vide ou les implantations à haute température. Nous avons mis en évidence, à l'occasion de ces travaux, une diffusion de bore à partir de la couche de silicium. Ce phénomène permet d'obtenir une couche de diamant dopé ayant de bonnes propriétés électroniques. Des études complémentaires permettront d'optimiser cette étape pour l'intégrer dans notre filière technologique. La maîtrise du dopage localisé du diamant sera, à terme, une étape indispensable pour la réalisation de composants avancés.

Enfin, nous avons mis au point un procédé de gravure ICP-RIE à base d'oxygène permettant de conserver un très bon état de surface, de réaliser des flancs de gravure quasiment verticaux et n'induisant pas de pulvérisation du masque de gravure. Ce procédé est cependant relativement lent. L'amélioration de la vitesse de gravure pourrait passer par la combinaison d'une première gravure argon-oxygène, rapide mais dont l'impact sur la cristallinité de surface peut être néfaste, et d'une deuxième gravure oxygène pour récupérer un bon état de surface.

Les premières diodes Schottky que nous avons réalisées n'ont pas les caractéristiques électriques attendues. L'obtention de diodes ayant de meilleures caractéristiques passera tout d'abord par la maîtrise de la qualité cristalline et du dopage des couches. Ensuite, les traitements de surface de l'échantillon doivent certainement être optimisés. Des études relevées dans la littérature font notamment état de procédés d'oxygénation de surface permettant d'obtenir des terminaisons oxygène plus stables que celles générées par un simple plasma O_2. Des études concernant la métallisation du contact Schottky sont menées au laboratoire pour trouver des métaux permettant de réaliser à la fois une bonne tenue mécanique et des caractéristiques électriques satisfaisantes. Finalement, il sera intéressant de pouvoir réaliser ce type de composants dans une configuration verticale, ce qui passe par la synthèse CVD de substrats fortement dopés bore.

Ces travaux constituent les premières briques de la filière technologique développée au LAAS pour la réalisation de composants électroniques à base de diamant. Une plateforme de simulation en cours de développement complétera ces aspects technologiques. Il sera alors possible de concevoir des composants plus complexes tels que des transistors à effets de champ ou d'optimiser, par exemple, les terminaisons de jonction pour augmenter la tenue en tension des diodes.

Même si les perspectives d'utilisation du diamant en électronique de puissance restent enthousiasmantes, nous avons été confrontés au cours de nos études à des verrous technologiques qu'il conviendra de résoudre avant d'espérer des applications industrielles dans le domaine de la conversion d'énergie. En premier lieu, il faudra améliorer la qualité cristalline des substrats. La zone de drift, au cœur de tous les composants de puissance, doit être exempte de défauts pour assurer la tenue en tension désirée. D'autre part, pour que la technologie diamant soit viable, il faudra apporter une réponse concernant la taille des échantillons de diamant synthétisés. Des échantillons de grande taille permettront d'accéder à

des procédés de fabrication collective de composants, condition nécessaire à la fabrication de dispositifs à des coûts raisonnables.

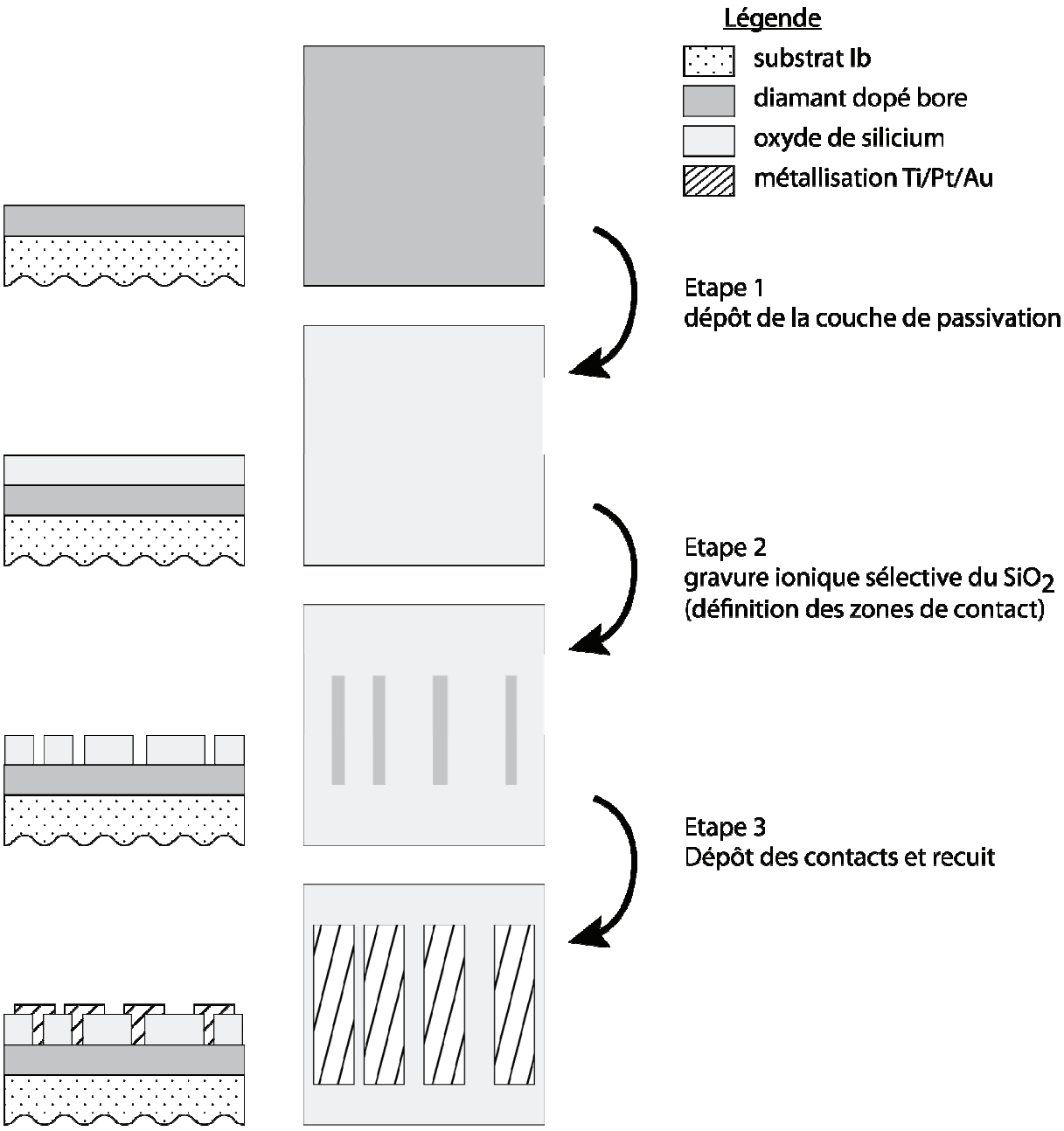
Enfin, la disponibilité de couches de diamant dopé n est indispensable à la réalisation de la plupart des composants électroniques. Les résultats des recherches menées dans ce domaine sont à ce jour insuffisants et se heurtent à la difficulté d'incorporer des impuretés dans le réseau cristallin du diamant.

Ces verrous technologiques levés, le diamant offrira les meilleures propriétés pour la réalisation de composants électroniques de forte puissance.

.

Annexes

Annexe 1 : procédés de fabrication des TLM Ti/Pt/Au



Etape 1 : dépôt SiO_2 par PECVD (200 nm) à T = 300 °C

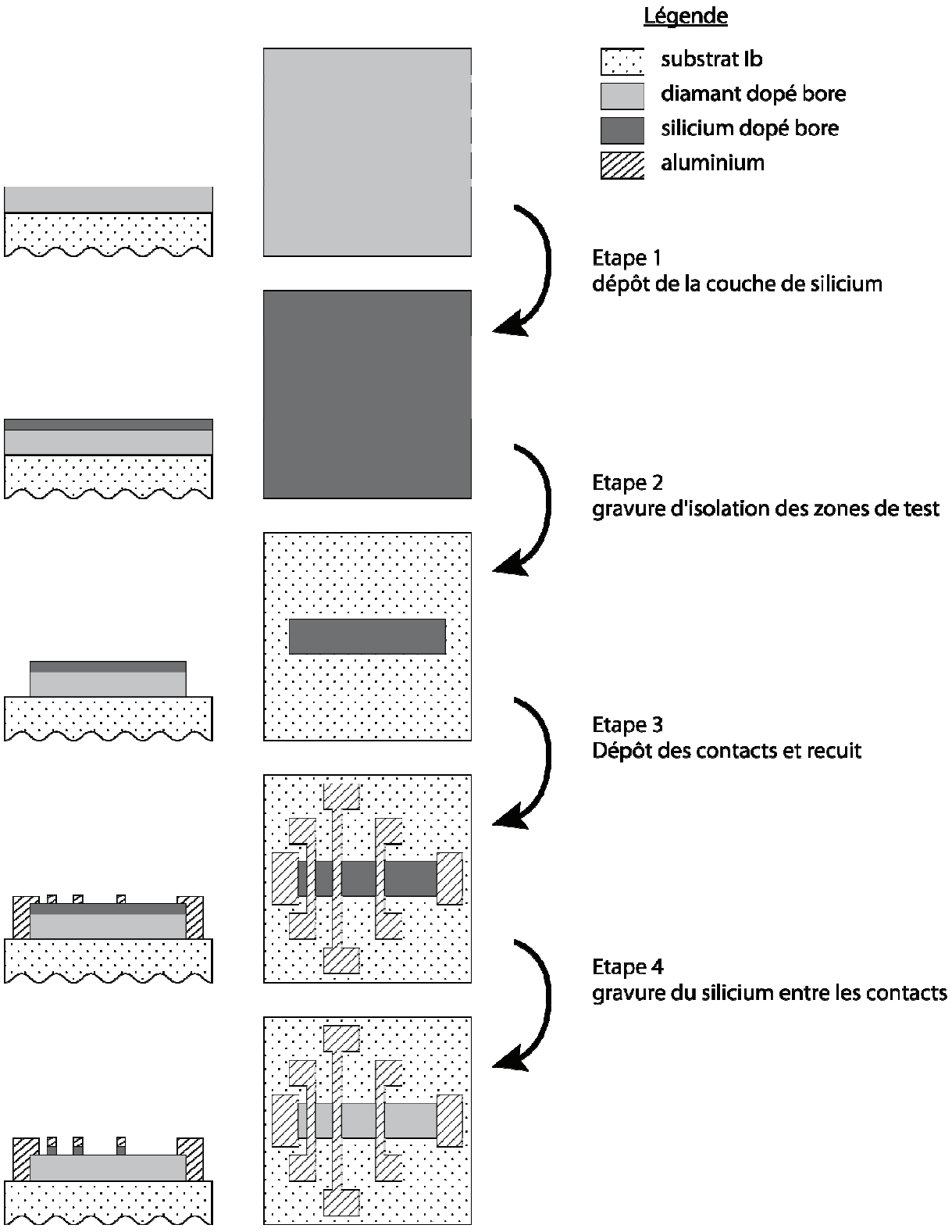
Etape 2 : gravure ionique sélective du SiO_2

- définition des motifs par photolithographie (résine positive AZ1529)
- gravure ICP-RIE (CF_4) Détection de l'interface par OES sur un wafer témoin

Etape 3 : dépôt des contacts Ti/Pt/Au. Lift-off (résine réversible AZ5214).

Recuit 500 °C, 1 heure

Annexe 2 : procédés de fabrication des TLM Si/Al



Etape 1 : dépôt Si très fortement dopé bore par PECVD (200 nm) à T= 475 °C

Recuit RTP : 1200 °C, 20 s. Nettoyage HF (pour enlever le SiO_2 formé)

Etape 2 : gravure d'isolation des zones de test :

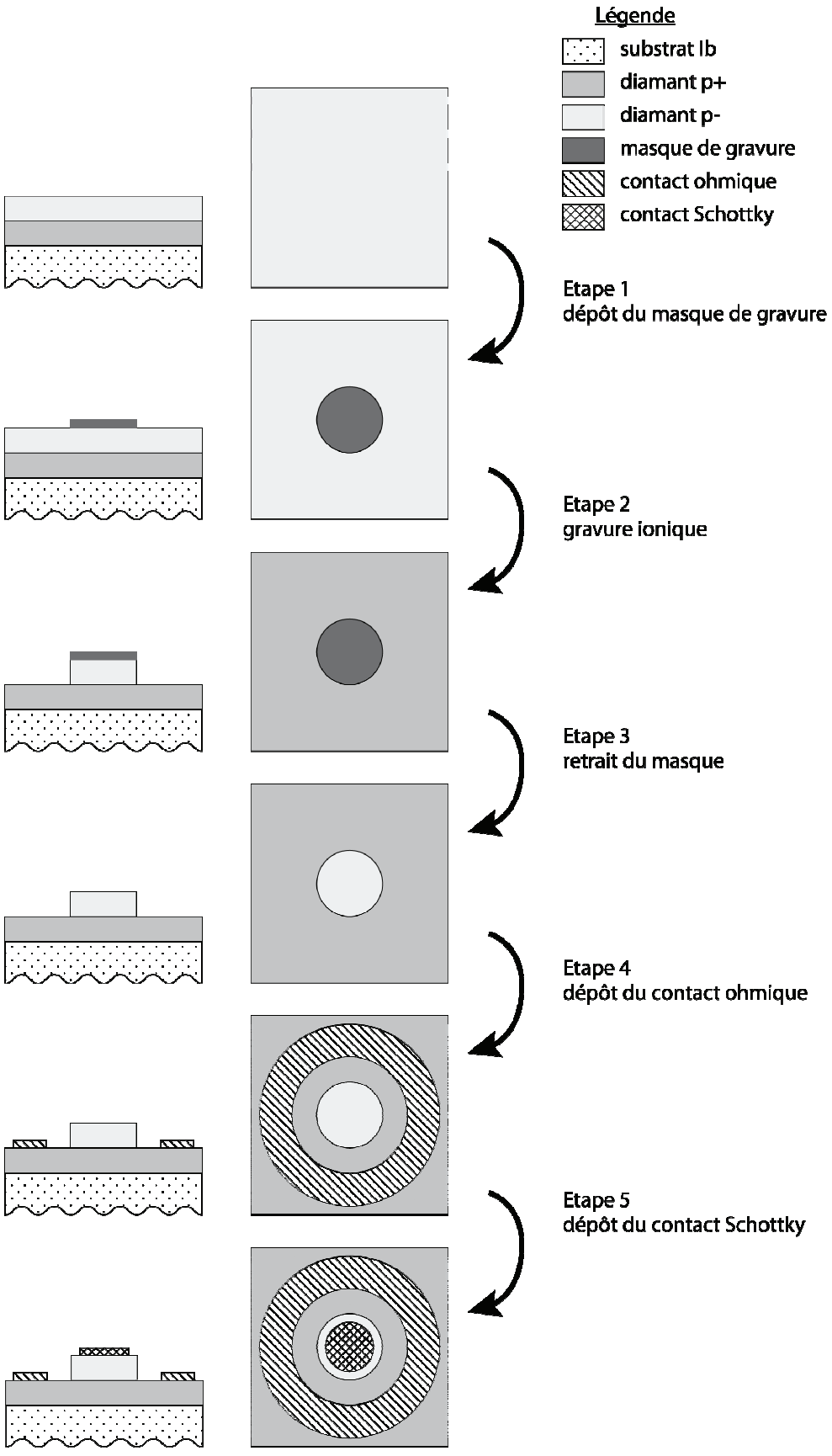
- dépôt d'un masque de gravure métallique (Ti/Au)
- gravure ICP-RIE de la couche de Si. (SF_6, C_4F_8). Détection d'interface sur wafer témoin
- gravure ICP-RIE oxygène de la couche de diamant
- Attaque du masque de gravure : KI +I2 puis HF

Etape 3 : dépôt des contacts aluminium. Lift-off (résine réversible AZ5214).

Recuit 450 °C, 20 mn

Etape 4 : gravure ICP-RIE de la couche de Si. (SF_6, C_4F_8). Détection d'interface sur wafer témoin

Annexe 3 : procédé de fabrication des diodes Schottky



Etape 1 : dépôt Si très fortement dopé bore par PECVD (200 nm) à T= 475 °C

Recuit RTP : 1200 °C, 20 s

Etape 1 : gravure des structures mesa

- dépôt d'un masque de gravure métallique (Ti/Au)
- gravure ICP-RIE oxygène de la couche de diamant
- Attaque du masque de gravure : KI +I2 puis HF
- Nettoyage de l'échantillon ^puis oxydation sous plasma O_2

Etape 3 : dépôt des contacts ohmiques Ti/Pt/Au. Recuit 500 °C, 1 heure

Etape 4 : Plasma O_2. Dépôt des contacts Schottky