

50376
1982
19

50376
1982
19

N° d'ordre 298

THESE

présentée

à

l'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR INGENIEUR

Physique des Matériaux

par

Didier STIEVENARD

Ingénieur ISEN

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES DEFAUTS CRES PAR
IRRADIATION DANS DU GaAs DE TYPE N**



soutenu le 18 Juin 1982 devant la Commission d'examen

Président	M. FOURET
Rapporteur	M. BOURGOIN
Examineurs	M. CONSTANT
	M. LANNOO
	M. PONS

A ma femme, Annie

A ma fille, Magali

Cette thèse a été préparée au Laboratoire de Physique des Solides du L.A. 253 du C.N.R.S. Je remercie chaleureusement le Directeur, Monsieur M. LANNOO, de m'y avoir accueilli et conseillé tout au long de mon travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur J. BOURGOIN pour son encadrement efficace et les sujets riches en intérêt qu'il m'a proposé d'étudier.

Je remercie l'Institut Supérieur d'Electronique du Nord à qui je dois ma formation de base sans laquelle je n'aurais su mener à bien le travail qui m'a été confié.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur R. FOURET qui a accepté la présidence de ce Jury.

Je remercie Monsieur le Professeur E. CONSTANT pour l'intérêt porté à mon travail en acceptant de participer à mon Jury.

Que D. PONS trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour sa participation au Jury ainsi que pour sa collaboration précieuse dans la réalisation des échantillons.

Que tous les membres du Laboratoire et le Personnel de l'I.S.E.N. qui m'ont aidé dans mon travail trouvent ici l'expression de mes remerciements.

SOMMAIRE

=====

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I</u> : REVUE DES PIEGES DANS LE GaAs	
Introduction	4
I - DEFAUTS NATIFS	6
1 - Cristal massif	6
2 - Epitaxie en phase vapeur	7
3 - Epitaxie par jet moléculaire	7
4 - Epitaxie en phase liquide	7
II - DEFAUTS DUS AUX IRRADIATIONS	8
1 - Défauts introduits par irradiation d'électrons	8
a) - Spectres D.L.T.S.	8
b) - Anisotropie du taux d'introduction	8
2 - Défauts introduits par irradiation de neutrons, de protons et d'ions lourds	9
3 - Recuit	10
Bibliographie	11

CHAPITRE II : TECHNIQUE D.L.T.S.

Introduction	13
I - DONNEES GENERALES	14
II - STATISTIQUE D'OCCUPATION D'UN PIEGE	16
III - CAPACITE TRANSITOIRE	17
IV - LA D.L.T.S.	20
V - DISPOSITIF EXPERIMENTAL	22
VI - CONCLUSION	22
Bibliographie	24

CHAPITRE III : SECTION DE CAPTURE

Introduction	25
I - PRINCIPE THEORIQUE	28
1 - Calcul de la variation relative de capacité $\frac{\Delta C}{C}$	28
2 - Principe de la mesure	32
II - RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR E3	34
1 - Référence	34
2 - Mesures sur la zone lente de remplissage	34
3 - Conclusion	35
Bibliographie	36

CHAPITRE IV : RECUI THERMIQUE

Introduction	37
I - CARACTERISATION DES DEFAUTS CREES PAR IRRADIATION D'ELECTRONS A TEMPERATURE AMBIANTE	38

1 - Echantillons utilisés	38
a) - Première série	38
b) - Deuxième série	38
2 - Spectres D.L.T.S. et signatures des pièges	39
3 - Energie d'activation et section de capture apparentes des pièges	39
II - ETUDE DU RECUIT THERMIQUE DE E3, E4 ET E5	41
1 - Introduction	41
2 - Recuit des pièges E3, E4, E5	41
3 - Caractérisation des pièges P1, P2, P3	42
a) - Spectres D.L.T.S. et signatures	42
b) - Energie d'activation et section de capture apparentes	42
c) - Energie d'activation des sections de capture	43
Conclusion	45
Bibliographie	46
 <u>CHAPITRE V : CELLULES SOLAIRES</u>	
Introduction	47
I - PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES CELLULES SOLAIRES	49
1 - Zone de déplétion et photocourant	49
2 - Cellule solaire	51
II - ENVIRONNEMENT SPATIAL	52
III - ETUDE EXPERIMENTALE	53
1 - Cellule vierge	53
a) - Mesures D.L.T.S.	53
b) - Mesures électriques	54

2 - Cellule irradiée	54
a) - Mesures D.L.T.S.	54
b) - Mesures électriques	55
3 - Cellule recuite	55
a) - Mesures D.L.T.S.	55
b) - Mesures électriques	56
Conclusion	57
Bibliographie	58

CHAPITRE VI : LE SEMI-ISOLANT

Introduction	59
I - APPLICATIONS, TRAITEMENTS ET BESOINS DU SEMI-ISOLANT	60
1 - Epitaxie en phase liquide	61
2 - Epitaxie par jets moléculaires	61
3 - Epitaxie en phase vapeur	61
4 - Implantation ionique	61
a) - Les principes de dopage N ou P	62
b) - Les principaux avantages de cette technologie ...	62
c) - La distribution des ions implantés	63
d) - Recuit et encapsulation	64
II - PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES ET ELECTRIQUES D'UN "BON" SEMI-ISOLANT	66
1 - Critère de qualité cristallographique	66
2 - Qualités électriques	66
III - MOYENS D'OBTENTION D'UN SUBSTRAT SEMI-ISOLANT	67
1 - Matériau dopé au Chrome	67
2 - Croissance LEC et Bridgman sous oxygène	68
3 - Irradiations	69

IV - PROBLEMES EXISTANTS	69
1 - Matériaux dopés au Chrome	69
2 - Matériaux non dopés au Chrome	70
3 - Influence du matériau de départ	71
4 - Critères de sélection	71
V - SOLUTION POSSIBLE	71
Bibliographie	73

CHAPITRE VII : IRRADIATIONS A HAUTE TEMPERATURE

Introduction	75
I - ETUDE DE LA PREMIERE SERIE D'ECHANTILLONS IRRADIES A 300°C	78
1 - Spectres D.L.T.S.	78
2 - Caractéristiques	78
3 - Comparaison des concentrations relatives des pièges	80
4 - Compensation des porteurs	82
II - ETUDE DE LA DEUXIEME SERIE D'ECHANTILLONS IRRADIES A 330°C	83
1 - Spectres D.L.T.S.	83
2 - Etude de la compensation : profil des porteurs libres	83
3 - Concentration des pièges en fonction de la dose d'ir- radiation	84
Conclusion	85
Bibliographie	87
CONCLUSION	88
<u>ANNEXE 1</u> : AUTOMATISATION DES MESURES	A 1
<u>ANNEXE 2</u> : PROGRAMME DE FIT POUR LA DETERMINATION DES SECTIONS DE CAPTURE	A 4

INTRODUCTION

=====

L'Arséniure de Gallium est l'un des semi-conducteurs les plus étudiés actuellement car le champ de ses applications est très étendu et encore partiellement inexploré. Ce composé III-V a d'abord été utilisé dans les composants hyperfréquences (la diode Gunn en particulier), puis, peu à peu, on a fabriqué d'autres composants à partir de ce matériau (surtout les transistors à effet de champ) et on en est arrivé aux circuits numériques (avec des fréquences d'horloge de l'ordre de 4 GHz pour des diviseurs) qui nous permettent d'envisager des calculateurs très rapides dans les décennies à venir. Les Télécommunications, avec l'apparition des fibres optiques et des sources lasers, se tournent maintenant vers la microoptoélectronique qui utilisera en partie le GaAs pour les circuits optoélectroniques. Il a, là encore, un vaste domaine d'applications. Enfin, récemment, le GaAs a été utilisé dans un nouveau domaine : les cellules solaires. Toutes ces applications montrent l'importance de l'Arséniure de Gallium dans la technologie moderne.

Malheureusement pour les techniciens, ce matériau n'est jamais "pur", car il contient des défauts natifs ou apparaissant au cours de l'élaboration d'un composant. Les défauts les mieux connus sont ceux provoqués par des irradiations d'électrons à température ambiante. Ce sont des défauts

simples, associés à la paire lacune-interstitiel ; ils sont stables jusqu'à 200°C, température à laquelle pratiquement 100 % des défauts disparaissent. Les études concernant les défauts produits par irradiation aux ions ou protons, ou produits par traitement thermique en sont encore au stade préliminaire. Il est très important de les connaître aussi bien du point de vue fondamental (interaction des lacunes et interstitiels avec les impuretés) que d'un point de vue technologique. En effet, la connaissance de la guérison des défauts produits par une implantation, de la tenue au rayonnement (pour la prévision de la dégradation et de la guérison de dispositifs tels les cellules solaires), du mécanisme de compensation des porteurs libres par les défauts profonds (pour la formation de couches semi-isolantes en particulier) est nécessaire à la technologie des circuits GaAs.

Dans ce contexte, nous abordons deux axes de recherche :

- étude de la guérison des défauts créés par irradiation d'électrons à température ambiante pour l'appliquer à la prévision de la dégradation et de la guérison de cellules solaires au GaAs ;

- étude des défauts créés par irradiation d'électrons à une température supérieure à celle où les défauts primaires sont stables, en vue de créer des couches semi-isolantes. En effet, plus la température d'irradiation est élevée, plus la proportion de paires lacune-interstitiel qui échappent à la recombinaison est forte et donc plus la formation de défauts complexes est probable.

Le plan de la thèse est alors le suivant. Dans un premier chapitre, nous passons en revue les pièges connus dans le GaAs, qu'ils soient natifs ou créés par irradiation, afin d'avoir un catalogue auquel nous nous référerons au cours de ce travail. Le second chapitre expose les principes de la technique utilisée pour caractériser les défauts : la D.L.T.S. (Deep Level Transient Spectroscopy). Dans le troisième chapitre, nous exposons une nouvelle technique de mesure de section de capture des pièges qui apporte des facilités sur le plan expérimental. Nous établissons sa validité

en comparant nos résultats avec ceux obtenus par une autre technique. Le quatrième chapitre est consacré à l'étude du recuit des pièges créés par irradiation d'électrons à température ambiante. Après avoir identifié les pièges, nous les avons recuits et, pour des températures supérieures à 500°K, nous avons vérifié la présence de trois nouveaux pièges, observés par D. PONS dans des travaux préliminaires. Nous les avons caractérisés complètement (signature, énergie d'activation des pièges et des sections de capture) par D.L.T.S. et aussi avec notre technique pour les sections de capture. Le chapitre V est consacré aux cellules solaires au GaAs. Après une brève description des cellules, nous appliquons le principe du recuit des pièges à la guérison de cellules. Pour cela, nous les avons caractérisées vierges (par D.L.T.S., Courant de Court Circuit et Tension à vide sous éclairage), après irradiation d'électrons à température ambiante (faisceau d'énergie 1 MeV, dose de $10^{16} \text{ e}^- \text{ cm}^{-2}$), et après deux recuits thermiques à 215°C durant dix minutes chacun. Les deux derniers chapitres correspondent au second axe de recherche : la faisabilité de semi-isolant. Le chapitre VI est une revue sur le semi-isolant où l'on expose les moyens actuellement utilisés pour sa fabrication, les qualités nécessaires pour les composants et les problèmes de fiabilité liés à la technologie actuelle. Nous proposons alors une nouvelle voie possible : obtenir du semi-isolant par irradiation d'électrons à haute température. Dans le chapitre VII, nous prouvons, dans un premier temps, l'existence de pièges après irradiation à haute température (300°C) et nous les caractérisons. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous étudions le taux d'introduction et la concentration des pièges en fonction de la dose d'irradiation ($2 \cdot 10^{15}$, 10^{16} , $3 \cdot 10^{16}$, $10^{17} \text{ e}^- \text{ cm}^{-2}$) à 330°C.

CHAPITRE I

REVUE DES PIEGES DANS LE GaAs

=====

INTRODUCTION

L'objet de ce chapitre est d'établir un "catalogue" des pièges recensés dans le GaAs afin de nous permettre de nous y référer tout au long de notre étude.

Les pièges sont classés en deux grandes catégories :

- les pièges natifs
- les pièges dûs à différents traitements du matériau comme les irradiations (électrons, protons ou ions) ou les recuits thermiques.

La technique de caractérisation électrique principalement utilisée est la DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) car c'est un moyen simple et rapide.

En effet, une façon de classer un piège est de représenter sa "signature" qui donne l'image, en quelque sorte, de la dépendance en température du taux d'émission e_n des électrons (ou e_p pour les trous) (voir chapitre II "Technique de Caractérisation").

En traçant $\text{Log } T^2/e_n$ en fonction de $1/T$, on doit obtenir une droite ("signature") dont la pente fournit l'énergie d'activation apparente du piège, E_{Ta} , et l'ordonnée à l'origine la section de capture σ_n .

En fait, le taux d'émission e_n peut être augmenté par effet tunnel, assisté par un couplage avec les phonons du réseau, phénomène particulièrement sensible dans le GaAs de type n [1] où la masse effective des électrons est faible. Le principe de cette augmentation de e_n est simple : quand la température s'élève, les vibrations du réseau s'amplifient et l'électron piégé peut atteindre des niveaux d'énergie proches de la bande de conduction. En conséquence, l'électron piégé voit une barrière de potentiel moins élevée, et la probabilité de transition par effet tunnel augmente. Cette ionisation par effet tunnel des pièges d'électrons dans GaAs est un mécanisme fort probable dès que le dopage dépasse quelques 10^{16} cm^{-3} [2].

Les signatures des pièges à électrons et à trous connus à ce jour sont représentées respectivement aux figures 1 et 2 [3].

Nous allons maintenant présenter les principaux d'entre eux.

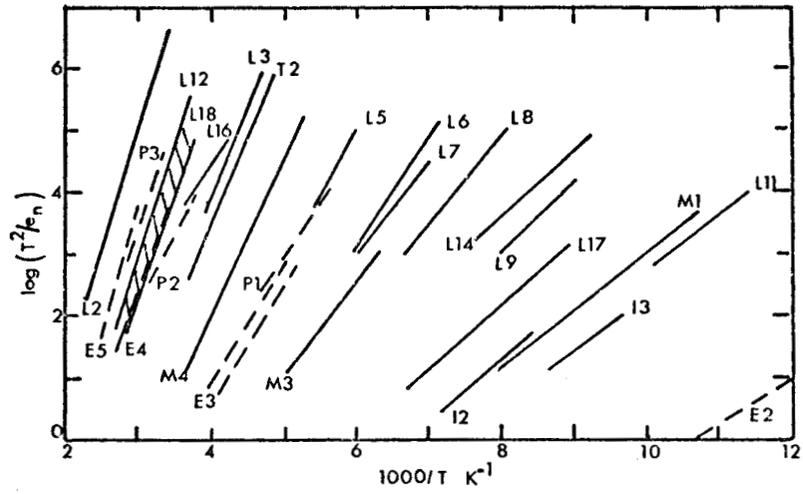


Figure 1 : Signatures des pièges à électrons

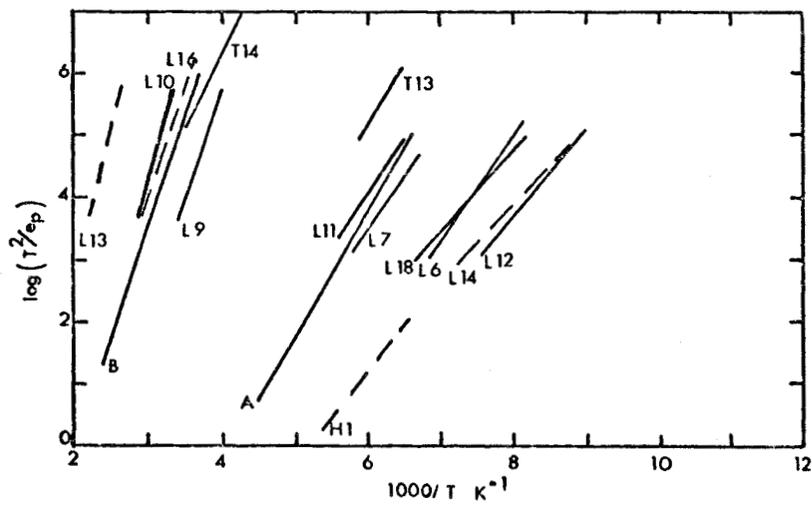


Figure 2 : Signatures des pièges à trous

I - DEFAUTS NATIFS

1 - Cristal massif (obtenu par tirage Bridgman ou Czochralski)

Les pièges à électrons L2 et L6 (figure 1) sont caractéristiques du matériau massif et peuvent atteindre des concentrations de 10^{16} cm^{-3} .

La concentration de L6 augmente avec le désordre du cristal, c'est à dire qu'elle est plus forte près de la surface polie, mais non décapée chimiquement.

Le piège le plus important est L2 (ou EL2). La nature de ce centre n'est cependant pas encore établie définitivement.

Contrairement à ce que l'on a longtemps supposé, L2 n'est pas lié à l'oxygène. Ceci a été montré récemment par des analyses chimiques corrélées avec des mesures de caractérisations électriques, montrant que la concentration d'oxygène est plus faible d'un facteur 10 que la concentration de L2 dans le même échantillon [4].

Une étude thermique faite par Hasegawa et Majerfeld [5] suggère que EL2 est une lacune de Gallium ; mais une autre étude plus récente, due à Lagowski [6] n'arrive pas aux mêmes conclusions. En effet, ce dernier a montré que la concentration de EL2 augmentait avec la pression d'arsenic présent lors du tirage du matériau (méthode Bridgman). Des effets secondaires corrélés avec la concentration de dopants tels Si, Se et Te l'ont amené à établir que le piège L2 est un défaut d'antisite d'arsenic sur un site gallium (As_{Ga}). La discussion reste ouverte.

Un autre défaut, dont l'énergie d'ionisation varie de $E_c - 0,14$ à $E_c - 0,18$ eV, est présent avec une concentration de l'ordre de 10^{15} cm^{-3} . Sa présence a été décelée vers les années 60 par Effet Hall. Ce niveau provoquerait une conduction de type n dans des cristaux contenant du Silicium.

2 - Epitaxie en phase vapeur (VPE)

Le défaut le plus rencontré est L2, le même défaut que celui observé dans le matériau massif. Cependant, sa concentration est plus faible (inférieure à 10^{14} cm^{-3}).

Les conditions de croissance de la couche épitaxiale influent sur la stoechiométrie et sur le taux de croissance [7,8].

La présence d'autres défauts est liée à ces conditions : L5 est observé pour des taux de croissance élevés alors que L18 apparaît pour des taux de croissance très bas [9].

D'autres pièges à trous ont été décelés, le plus important étant L9 (figure 2).

3 - Epitaxie par jet moléculaire (MBE)

Les défauts liés à la MBE ont été étudiés par Lang[10]. Sous conditions normales, (riche en Arsenic), quelques pièges sont décelés. Les plus importants sont M4 (figure 1) et un de la zone hachurée, L18. Ce dernier est similaire à celui observé dans le matériau VPE et au piège E4 dû à des irradiations d'électrons à température ambiante.

4 - Epitaxie en phase liquide (LPE)

Il n'y a pas de pièges à électrons dans le GaAs obtenu par LPE. Odurama a cru déceler L2 avec une concentration de $4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Cependant, cette observation était en contradiction avec d'autres expériences [11].

Le piège le plus important est un piège à trous, le centre "B" (figure 2).

II - DEFAUTS DUS AUX IRRADIATIONS

Les études des effets d'irradiation dans le GaAs (type n) sont très nombreuses. Ceci est dû à sa grande importance sur le plan de la technologie puisqu'il est, pour l'instant, le plus utilisé en tant que composant hyperfréquence ou optoélectronique tels que lasers ou diodes électroluminescentes.

1 - Défauts introduits par irradiation d'électrons

a) - Spectres DLTS

Lang et Kimmerling ont exploré rapidement ce sujet dans du GaAs, du AlGaAs et du GaP, donnant ainsi une impulsion à ce genre d'étude. Initialement, Thommen [12] avait mis en évidence 3 stades de recuit à 235°K, 280°K et 520°K.

Dans le GaAs, 5 pièges à électrons (E1 à E5) et 3 pièges à trous (H1, A et B) sont observés (figures 3 et 4).

b) - Anisotropie des taux d'introduction

Les principaux pièges créés par irradiation d'électrons à température ambiante sont très certainement des défauts primaires, c'est à dire des paires lacune - interstitiel (paires de Frenkel) pour plusieurs raisons :

- . la cinétique du recuit est du 1er ordre
- . 100% des défauts recuisent
- . le taux de création expérimental est pratiquement égal au taux de création théorique.

L'étude du recuit thermique a permis d'affirmer qu'il s'agissait d'atomes du même sous réseau, mais sans pouvoir en préciser la nature,

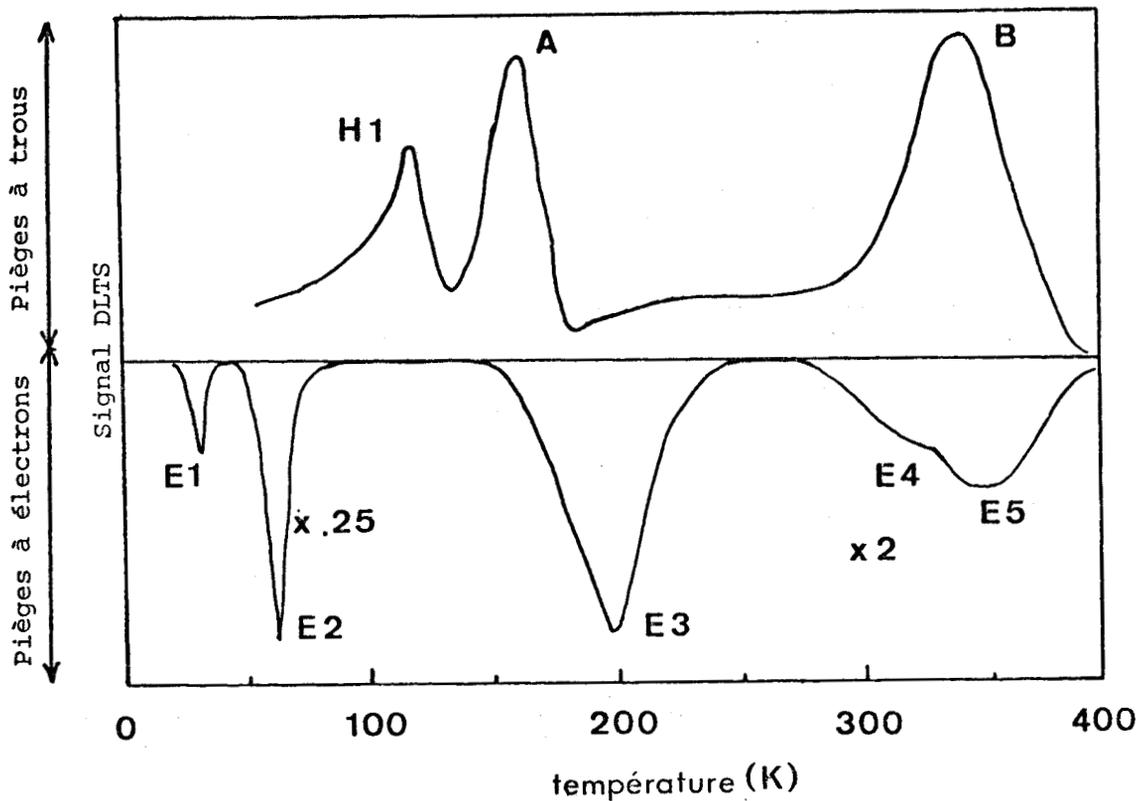


Figure 3 : Spectres DLTS de GaAs irradié aux électrons

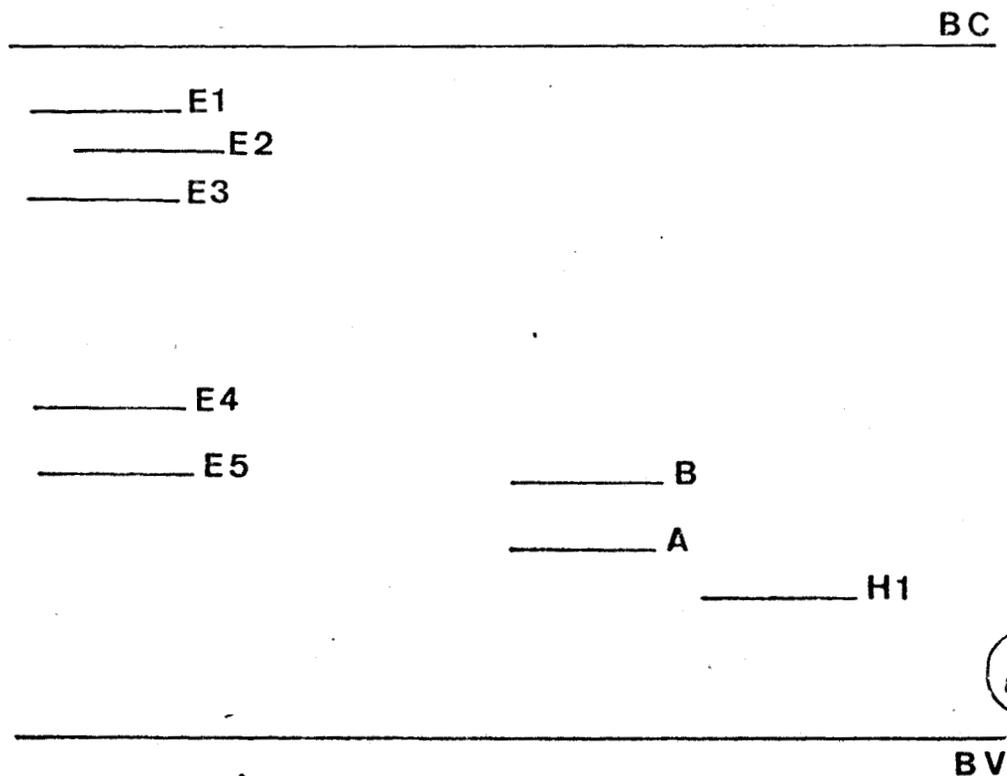


Figure 4 : Niveaux d'énergie des pièges à électrons et à trous

BUS
LILLE

Gallium ou Arsenic [13]. D. Pons a étudié l'anisotropie du taux d'introduction des défauts, de façon à identifier la nature des atomes déplacés. Le principe est le suivant : si l'on regarde la structure cristallographique du GaAs dans les directions [1 1 1] Gallium et [1 1 1] Arsenic (figure 5), on peut faire les observations suivantes :

- Lors d'une irradiation dans la direction [1 1 1] Ga, un électron incident déplacera difficilement un atome d'Arсениc parce qu'un atome de Gallium est situé devant lui dans l'axe du faisceau ; par contre, il déplacera facilement un atome Gallium car un site interstitiel possible se trouve devant lui.

- On observe l'inverse dans le cas d'une irradiation dans la direction [1 1 1] Arsenic. Pour des énergies d'irradiation élevées, le taux d'introduction est plus fort pour les faces Gallium, en accord avec les mesures de Lang. Par contre, pour des énergies faibles, la situation est inversée. Ceci est dû au fait qu'à forte énergie, l'angle de diffusion de l'atome éjecté devient grand. D. Pons [14] en conclut donc que les défauts observés sont dûs au déplacement d'atomes d'Arсениc et non de Gallium, contredisant ainsi de façon irréfutable une partie des résultats de Lang.

2 - Défauts introduits par irradiation de neutrons, de protons et d'ions lourds

A priori, il est vraisemblable de penser que des pièges plus complexes sont créés avec des particules plus lourdes que les électrons, puisque l'énergie transmise à un atome du réseau est plus grande et donc qu'une particule incidente peut créer plus de déplacements que les électrons. La figure 6 montre différents spectres obtenus avec des électrons à 1 MeV, des protons à 600 keV, des ions He^+ à 1,8 MeV et des ions O^+ à 185 keV [15]. Les spectres sont semblables, indiquant que les défauts sont les mêmes. Cependant, les spectres observés s'élargissent de plus en plus quand la masse des particules augmente. Un flux de protons de basse éner-

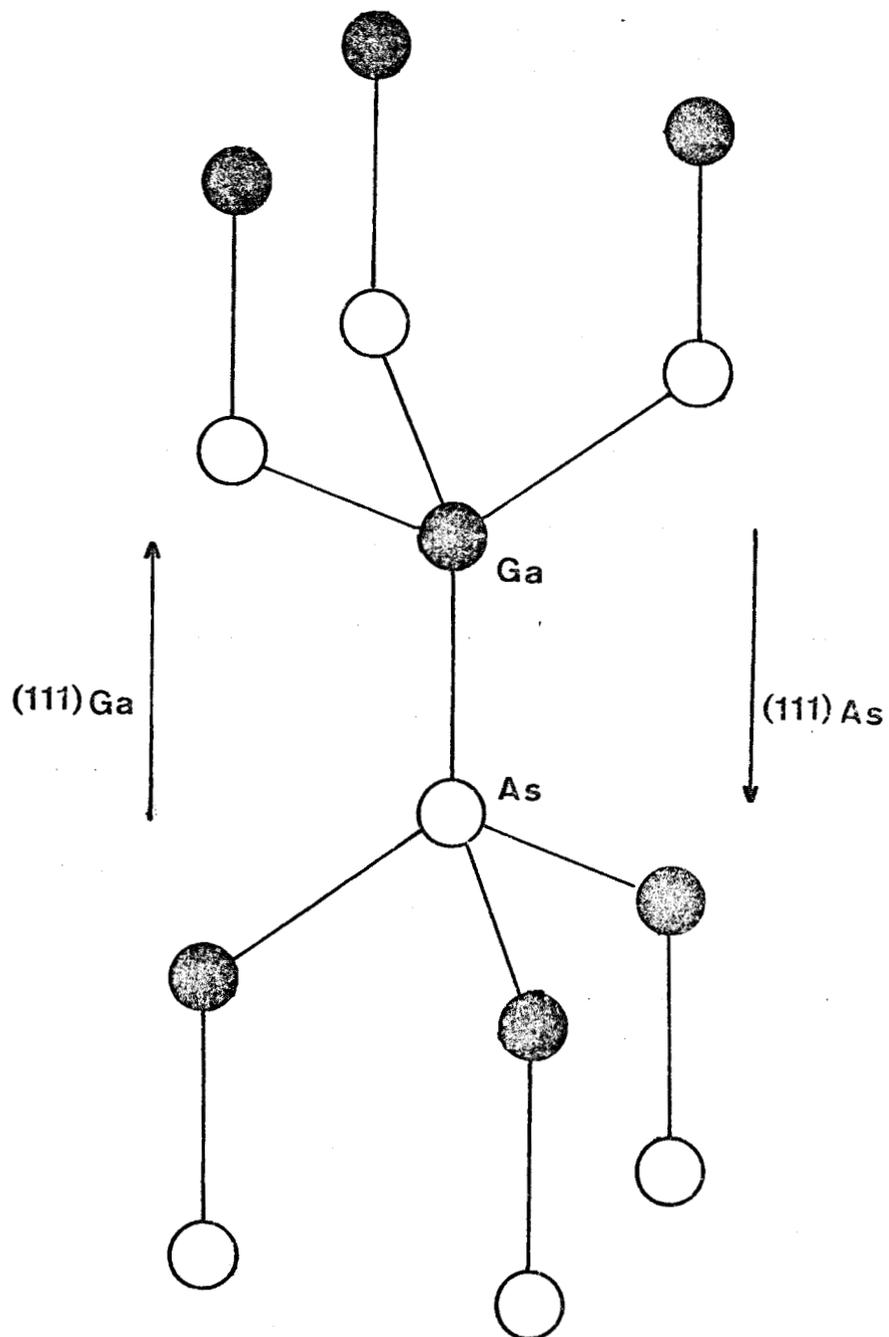


Figure 5 : Structure cristallographique du GaAs dans les directions $[1 1 1]$ Gallium et $[1 1 1]$ Arsenic illustrant l'anisotropie du taux d'introduction des défauts par irradiation.

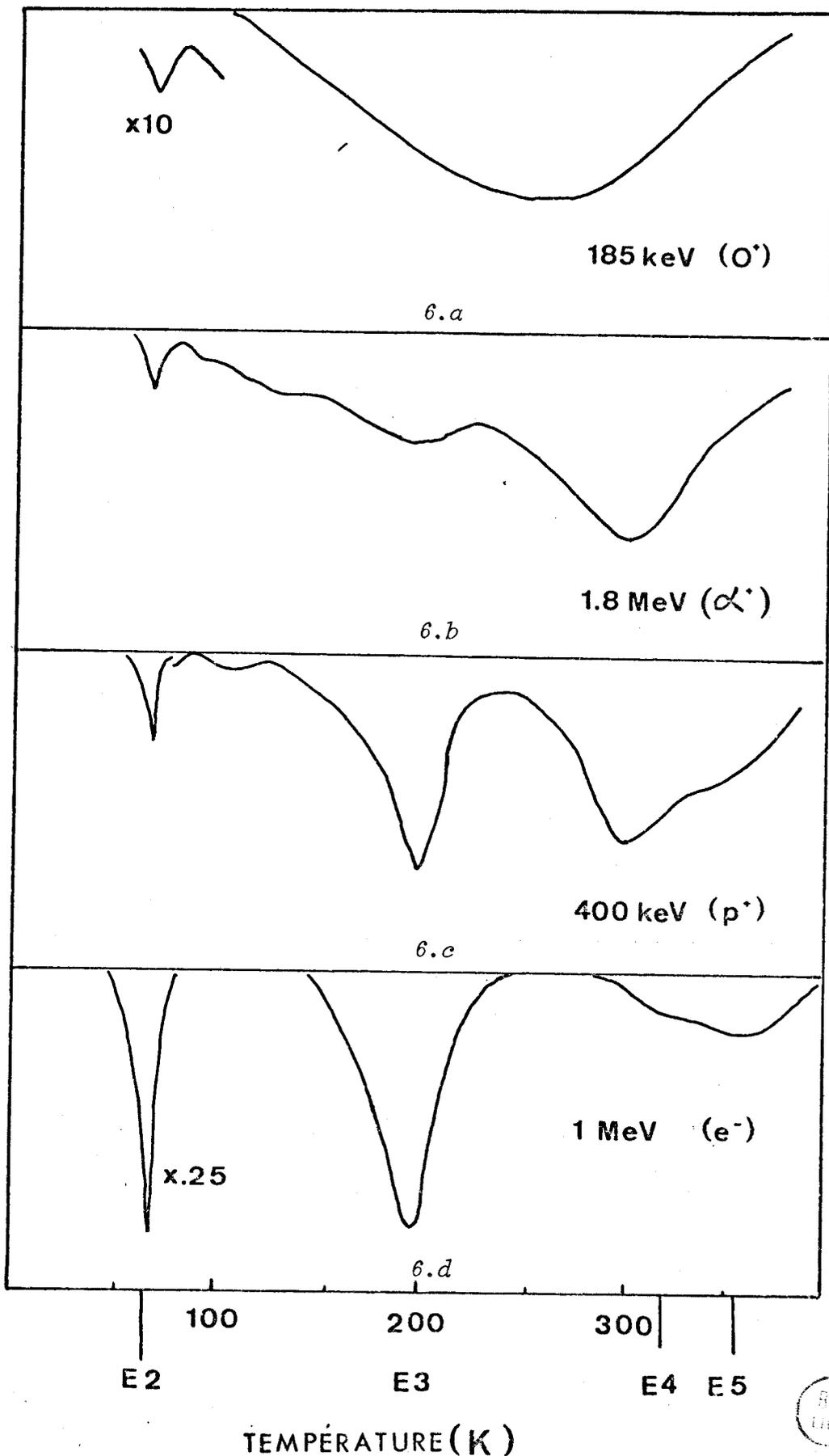


Figure 6 : Spectres DLTS de 4 échantillons irradiés aux électrons, aux protons, aux ions He^+ et O^+

gie est équivalent à un flux d'électrons de 1 MeV, avec sensiblement les mêmes pièges créés, E4 et E5 (figure 6c et 6d).

Le spectre d'implantation d'ions He^+ est dominé par un pic ressemblant à E4 (figure 6b).

Enfin, le spectre d'implantation d'ions O^+ (figure 6a) montre un large pic entre E3 et E4, avec un pic E2 très faible.

Il faut noter que les flux des particules, pour la figure 6, sont faibles : $10^{15} \text{ e}^-/\text{cm}^2$, $10^{11} \text{ protons}/\text{cm}^2$, $5 \cdot 10^9 \text{ He}^+/\text{cm}^2$ et $10^{10} \text{ O}^+/\text{cm}^2$.

3 - Recuit

Le recuit des défauts E2 à E5 se fait en 3 stades (235°K, 280°K, 500°K).

La figure 7 illustre le recuit des pièges E2 à E5 [15]. Des expériences préliminaires (D. Pons) montrent que si l'on recuit à des températures supérieures à 500°K, 3 nouveaux pièges apparaissent [2], P_1 , P_2 , P_3 . L'origine de ces pièges est développée dans le chapitre IV "Recuit Thermique".

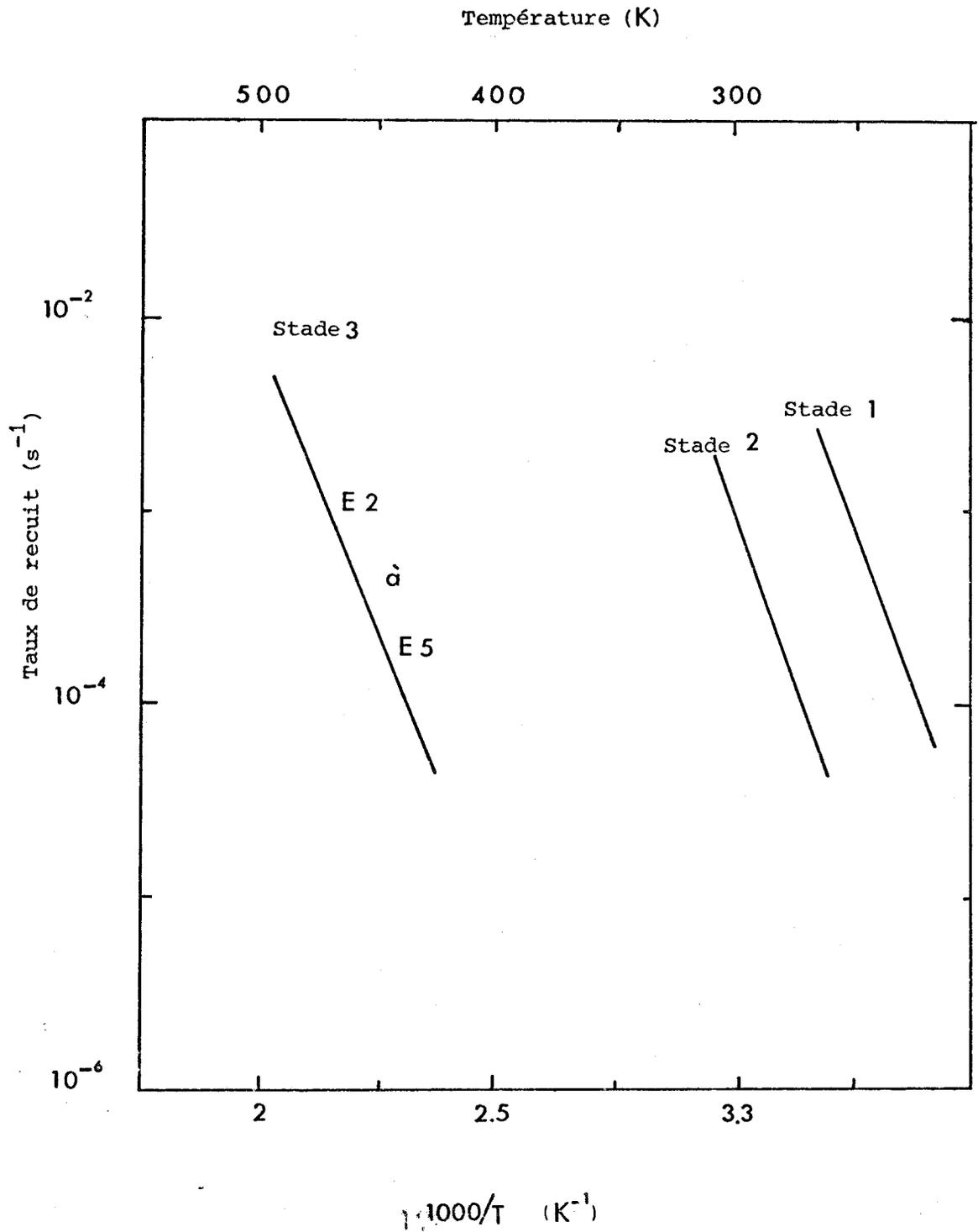


Figure 7 : Taux de recuit des pièges créés par irradiation d'électrons dans du n-GaAs. On distingue les 3 stades à 235, 280 et 500°K.

BIBLIOGRAPHIE

1. D. PONS, MAKRAM-EBEID
Le Journal de Physique, Tome 40, (1979), p. 1161
2. D. PONS
Thèse de Docteur Ingénieur (1979)
3. A. MIRCEA et D. BOIS
The Institute of Physics, Série n° 40, Chap. I (1979)
4. BROZEL, CLEGG, NEWMAN
J. Phys. D., 11, (1978), p. 1331-1339
5. HASEGAWA, MAJERFELD
Electr. Letters, Vol. 12, n° 2, (1976), p. 52
6. LAGOWSKI, GATOS, PARSEY, WADA, KAMINSKA, WALECKIEWICZ
Appl. Phys. Lett. 40 (4), (1982), p. 342
7. HUMBERT, HOLLAN, BOIS
J.A.P. Vol. 47, n° 9, (1976), p. 4137
8. MILLER, OLSEN, ETENBERG
Appl. Phys. Lett., Vol. 31, n° 8, (1977), p. 538
9. WADA, YANASIGAWA, TAKANASHI
Appl. Phys. 13.5 - 13, (1977)
10. LANG, CHO, GOSSARD, ILLEGEMS, WIEGEMANN
J.A.P. 17, (1976), p. 2258
11. LANG, LOGAN
Phys. Rev. Lett. 39, (1977), p. 635
12. THOMMEN
Rad. Effects, 2, 201, (1970)

13. D. PONS, MIRCEA, J.C. BOURGOIN
J.A.P., 51 (8), (1980), p. 4150
14. D. PONS, J.C. BOURGOIN, A. ZYLBERSZTEIN, G. BASTIDE
Etude des Niveaux Profonds Associés aux Défauts d'Irradiation
dans GaAs - Rapport DGRST n° 79 - 7 - 0720 (1980)
15. D.V. LANG
Inst. Phys. Conf., Série n° 31, Chap. I (1977), p. 70

CHAPITRE II

TECHNIQUE DE CARACTERISATION

=====

INTRODUCTION

Un défaut, dont le niveau d'énergie se situe dans la bande interdite, échange des porteurs (électrons ou trous) avec les bandes de conduction et de valence. L'étude de la statistique d'occupation de ce défaut, caractéristique de son état de charge, se fait par une spectroscopie thermique, et permet de déterminer les propriétés électroniques de ce défaut, à savoir son niveau d'énergie dans le gap, sa section de capture, sa concentration ainsi qu'éventuellement l'enthalpie et l'entropie d'ionisation.

Le but de ce chapitre est d'expliquer simplement la méthode de caractérisation par spectroscopie thermique (Deep Level Transient Spectroscopy).

Un second chapitre consacre l'étude détaillée d'une technique originale de mesure de section de capture.

I - DONNEES GENERALES

Soit un centre profond d'énergie E_T . Le mécanisme d'émission et de recombinaison dont il est le siège est schématisé figure 1 :

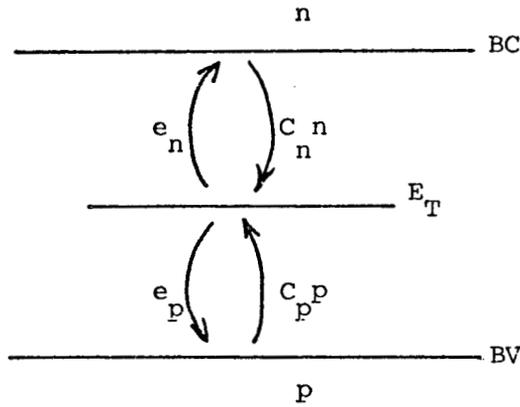


Figure 1

La statistique d'occupation du niveau E_T (transition de l'état de charge S ($n^{i\text{ème}}$) à l'état de charge B ($n+1^{\text{ème}}$) est régie par quatre taux d'émission et de capture [1] :

- taux d'émission de trous :

$$e_p = N_v \sigma_p \bar{V}_{p^p} (g_p)^{-1} \exp\left(-\frac{E_T - E_v}{kT}\right) \quad (\text{II.1})$$

- taux de capture de trous :

$$C_p^p = \sigma_p \bar{V}_{p^p} \quad (\text{II.2})$$

- taux d'émission d'électrons :

$$e_n = N_c \sigma_n \bar{V}_n g_n \exp\left(-\frac{E_c - E_T}{kT}\right) \quad (\text{II.3})$$

- taux de capture des électrons :

$$C_n^n = \sigma_n \bar{V}_n$$

Les notations sont les suivantes :

- E_T : niveau d'énergie du piège dans la bande interdite
- σ_n, σ_p : section de capture pour les électrons et les trous
- g_n, g_p : facteurs de dégénérescence
- n, p : densité de porteurs libres
- N_c, N_v : densité effective d'états des bandes de conduction et de valence
- \bar{V}_n, \bar{V}_p : vitesse moyenne thermique des porteurs
- E_c, E_v : énergie du bas de la bande de conduction et du haut de la bande de valence
- k : constante de Boltzman
- T : température

Les taux d'émission des porteurs peuvent se mettre sous une autre forme en se rappelant que N_c et N_v sont proportionnels à $T^{3/2}$ et \bar{V}_n et \bar{V}_p à $T^{1/2}$:

$$- e_n = \gamma_n T^2 \sigma_n g_n \exp\left(-\frac{E_c - E_T}{kT}\right) \quad (\text{II.5})$$

$$- e_p = \gamma_p T^2 \sigma_p g_p^{-1} \exp\left(-\frac{E_T - E_v}{kT}\right) \quad (\text{II.6})$$

Pour le GaAs,

$$\gamma_n = 2,28 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2}$$

$$\gamma_p = 1,7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2}$$

En mesurant e_n en fonction de la température, on détermine $(E_c - E_T)$ et σ_n , ou $(E_T - E_v)$ et σ_p pour e_p .

Remarques :

- les facteurs de dégénérescence g_n et g_p sont pris égaux à 1
- on ne mesure pas réellement $E_c - E_T = \Delta E$ et σ_n car ces deux grandeurs varient avec la température. On se limitera à la mesure de ΔE_a et σ_{n_a} , énergie d'activation et section de capture apparentes d'un centre.

II - STATISTIQUE D'OCCUPATION D'UN PIEGE

L'occupation d'un piège est donnée par l'équation [2] :

$$\frac{\partial n_T}{\partial t} = (C_n n + e_p) (N_T - n_T) - (C_p p + e_n) n_T \quad (\text{II.7})$$

où n_T : densité d'électrons piégés

N_T : concentration du piège.

Expérimentalement, si l'on se place dans le cas où $n \gg p$ et si on étudie un piège à électrons ($e_n \gg e_p$), l'équation (II.7) se réduit alors à :

$$\frac{\partial n_T}{\partial t} = C_n n (N_T - n_T) - e_n n_T \quad (\text{II.8})$$

soit
$$\frac{\partial f}{\partial t} = C_n n (1 - f) - e_n f \quad (\text{II.9})$$

avec $f = \frac{n_T}{N_T} = \text{probabilité d'occupation du piège.}$

A l'équilibre thermodynamique, f se confond avec la distribution de Fermi-Dirac, f_{FD} , que l'on peut assimiler à une fonction en escalier :

$$\begin{aligned} f_{FD} &= \frac{1}{2} \text{ lorsque } E_T = E_F && (E_F : \text{niveau de Fermi}) \\ f_{FD} &= 1 \text{ si } E_T < E_F && \text{piège rempli} \\ f_{FD} &= 0 \text{ si } E_T > E_F && \text{piège vide} \end{aligned}$$

Lorsque n est constant, l'équation (II.9) s'intègre facilement :

$$f(t) - f_{FD} = [f(0) - f_{FD}] \exp - \frac{e t}{1-f_{FD}} \quad (\text{II.10})$$

On voit donc que, si à $t = 0$, on est parvenu à remplir le piège, ce dernier retournera à l'équilibre en se vidant, suivant un régime transitoire exponentiel, de constante e_n^{-1} (à l'équilibre, on suppose que le piège est vide, soit $f_{FD} = 0$).

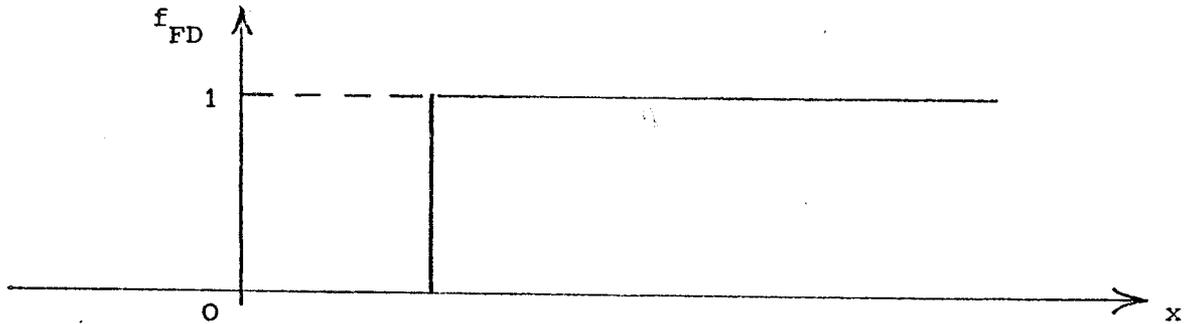
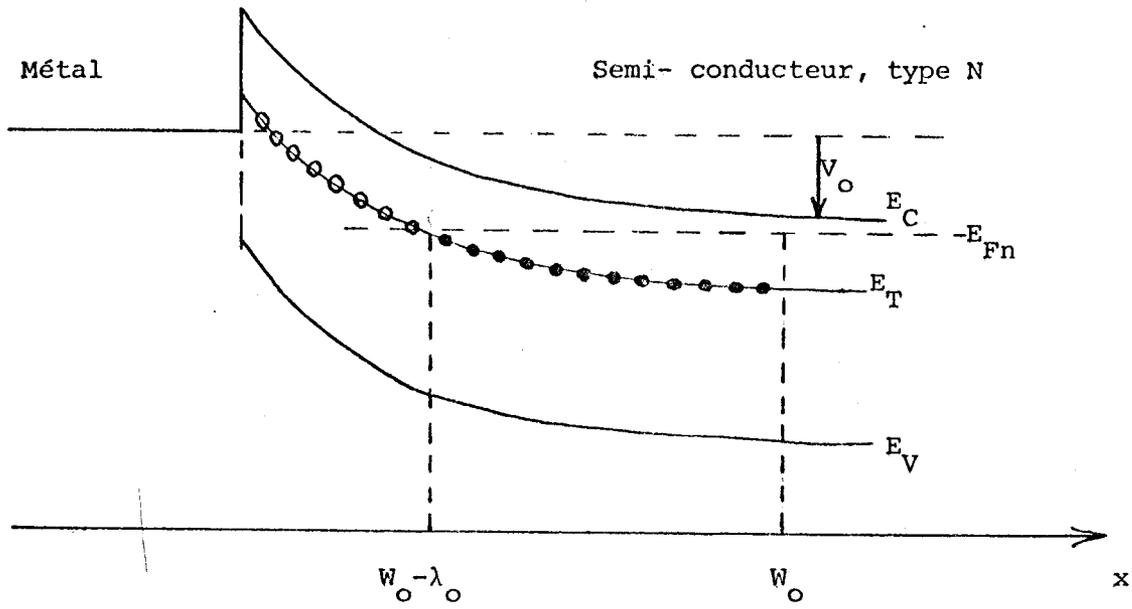
Le problème est maintenant de mesurer ce transitoire et d'en extraire e_n . Ceci est l'objet du paragraphe suivant.

III - CAPACITE TRANSITOIRE

Une diode Schottky (ou une jonction abrupte $p^+ n$) polarisée en inverse, par une tension V_0 , est équivalente à une capacité C_0 , capacité de la zone de charge d'espace, de largeur W_0 .

La structure de bande correspondante est représentée figure 2.

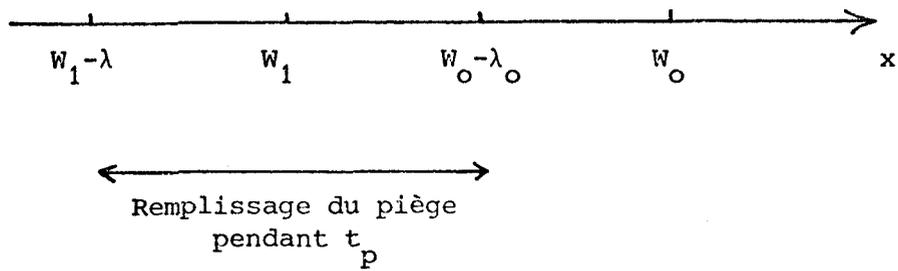
Si l'on diminue la tension V_0 pendant un temps t_p , jusque la valeur V_1 , la zone de charge d'espace aura une largeur W_1 , avec $W_1 < W_0$, et le piège E_T se remplira jusque $W_1 - \lambda$.



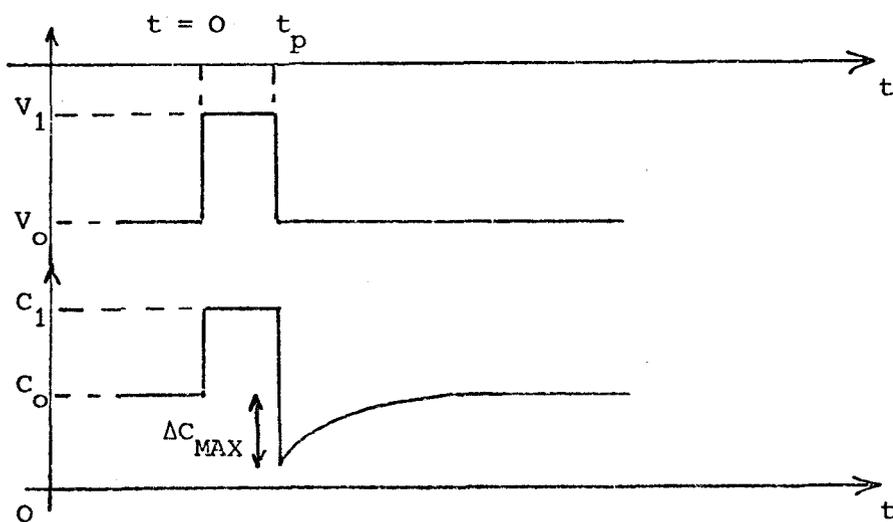
- E_{Fn} : Niveau de Fermi des électrons
- E_T : Niveau piège
- V_0 : Tension appliquée
- W_0 : Largeur de la zone désertée
- $W_0 - \lambda_0$: Point de croisement de E_T avec E_F

*Figure 2 : Structure de bande d'une diode Schottky polarisée en inverse
Fonction d'occupation f_{FD} d'un piège*





L'allure de la polarisation et de la capacité sera la suivante :



A $t = t_p$, C ne revient pas à C_0 mais à $C_0 - \Delta C$. Ceci s'explique par le fait que, des pièges ayant capté des électrons, il faut plus de charges positives (N_D^+ , N_D : dopage du semi-conducteur) pour les compenser, et donc, la largeur de la zone de charge d'espace est supérieure à W_0 .

Lorsque la tension revient à V_0 ($t = t_p$), les pièges remplis pendant l'impulsion vont se vider, de $W_1 - \lambda$ à $W_0 - \lambda_0$, avec un régime transitoire exponentiel de la forme :

$$\Delta C(t) = \Delta C_{MAX} \exp - e_n (t - t_p) \quad (\text{II.11})$$

La théorie complète a été introduite par Pons [3], pour des pulses répétitifs, et précisée par Lannoo et Bourgoïn [4].

En régime permanent, l'intégration de l'équation de Poisson donne :

$$C = \left[\frac{q N_D \epsilon_s S}{2(V_D + V_R)} \right]^{1/2} = \frac{\epsilon_s S}{W} \quad \text{Capacité de la zone de déplétion} \quad (\text{II.12})$$

avec S : Surface de la diode
 V_D : Potentiel de diffusion
 V_R : Tension de polarisation

On a alors :

$$N_D(V_R) = \frac{2}{q \epsilon_s S^2 \frac{\partial^2 C^{-2}}{\partial V^2}(V_R)} \quad (\text{II.13})$$

La pente de la courbe $1/C^2 = f(V_R)$ donne N_D , et l'intersection avec l'axe des abscisses donne $-V_D$.

D'autre part, λ est obtenu en intégrant l'équation de Poisson entre W_0 et $W_0 - \lambda$:

$$\lambda = \left[\frac{2\epsilon_s}{q N_D} (E_F - E_T) \right]^{1/2} \quad (\text{II.14})$$

IV - LA D.L.T.S. (Deep Level Transient Spectroscopy)

La technique DLTS est une opération de filtrage. On voit, équation (II.5), que e_n varie fortement avec la température. On effectue alors une corrélation de e_n avec un filtre. Quand $e_n = e_{n_0}$, "fenêtre du filtre", la fonction de corrélation passe par un maximum, pour une température T_0 (figure 4).

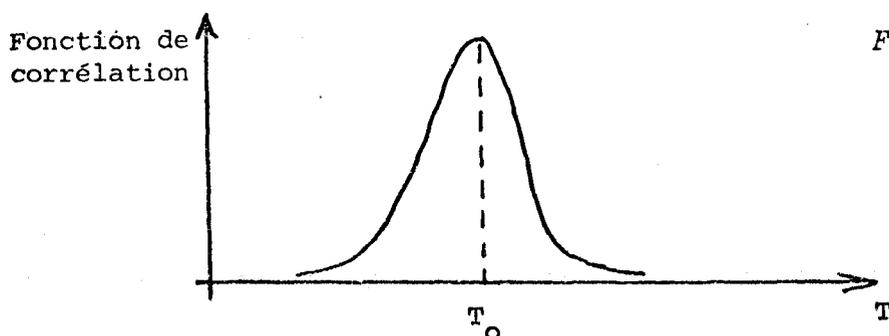


Figure 4

Il existe différents moyens de filtrer le transitoire :

- avec un "Double Box Car", employé pour l'automatisation des mesures (voir Annexe 1) et introduite par Lang [5]
- avec une détection simple phase, introduite par Kimmerling [6]
- avec une détection double phase, introduite par Pons [3]
- avec une exponentielle de constante de temps $\frac{1}{e_{n_0}}$ [7].

Une étude comparative de ces techniques a été faite par Crowell et Alipanahi [8] . Pour nos mesures en manuel, nous avons utilisé une double détection synchrone [3] .

La fonction de transfert $F(t)$ du filtre obtenu est la suivante :

$$\left\{ \begin{array}{ll} F(t) = 0 & 0 < t < t_f/4 \\ F(t) = \frac{2}{t_f} = 2f & t_f/4 < t < t_f/2 \\ F(t) = 0 & t_f/2 < t < 3t_f/4 \\ F(t) = -\frac{2}{t_f} = -2f \cdot \frac{3t_f}{4} & 3t_f/4 < t < t_f \end{array} \right. \quad (\text{II.15})$$

avec $f = \frac{1}{t_f}$: fréquence de répétition des pulses.

En corrélant (II.15) et (II.11), la réponse du système devient :

$$R(e_n) = 2\Delta C_{MAX} f \int_{t_f/4}^{t_f/2} \exp(-e_n t) dt - \int_{3t_f/4}^{t_f} \exp(-e_n t) dt \quad (\text{II.16})$$

$$= \frac{2\Delta C_{MAX} f}{e_n} \exp\left(-\frac{e_n}{4f}\right) - \exp\left(-\frac{e_n}{2f}\right) - \exp\left(-\frac{3e_n}{4f}\right) + \exp\left(-\frac{e_n}{f}\right) \quad (\text{II.17})$$

Cette réponse est maximale pour :

$$\left\{ \begin{array}{l} e_n = e_{n_0} = 1,72f \\ R_{MAX} = 0,152 \Delta C_{MAX} \end{array} \right. \quad (\text{II.18})$$

En changeant f , e_{n_0} change. On peut alors tracer la signature du piège : $\text{Log } T^2/e_n = f(\frac{1}{T})$, qui doit être une droite de pente $(E_c - E_T)$ et dont l'ordonnée à l'origine donne σ .

Des erreurs importantes peuvent être faites sur e_{n_0} si le rapport t_p/t_f devient plus grand que 10^{-2} . Une correction est alors nécessaire et facile grâce à l'emploi d'abaques [9].

V - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif de mesure est schématisé figure 5.

Les mesures de capacité sont faites avec un capacimètre P.A.R. modèle 410, dont le signal de mesure, de fréquence 1 MHz, a une amplitude crête de 15 mV.

L'échantillonneur bloqueur permet de ne pas saturer la détection synchrone double phase pendant l'impulsion.

La régulation de température a été conçue au laboratoire et permet une gamme de mesures de - 200 à + 200°C, en manuel ou pilotée par un calculateur.

VI - CONCLUSION

Ce chapitre nous a donc permis d'expliquer le principe de la DLTS et de ses applications : mesure du niveau d'énergie d'un piège dans la bande interdite et mesure de sa section de capture.

Cette dernière peut être évaluée directement, en relevant $\frac{\Delta C}{C} = f(t_p)$ [10], [11].

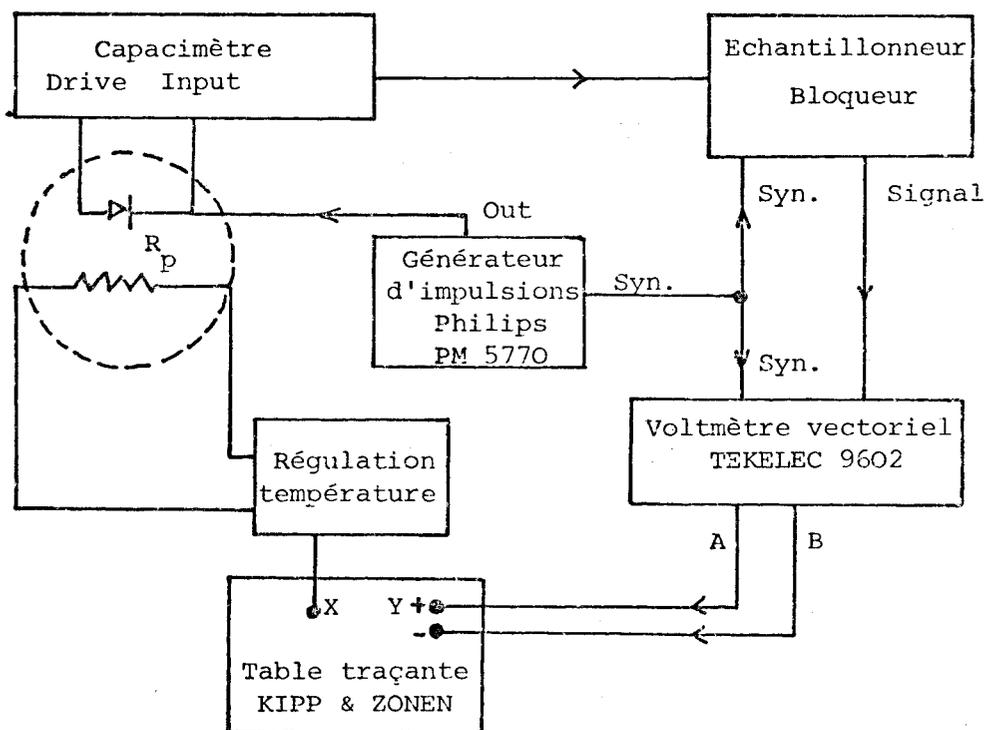


Figure 5 : Dispositif expérimental

Mais, les techniques employées demandent de faire des mesures avec des impulsions allant de la nanoseconde à la microseconde, ce qui n'est pas possible avec des capacités de quelques centaines de picofarads.

Nous avons donc mis au point une nouvelle technique qui demande des impulsions supérieures à la microseconde, ce qui devient un ordre de grandeur raisonnable pour mesurer des capacités de quelques centaines de picofarads.

La théorie et la mise en application de cette nouvelle méthode fait l'objet du chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIE

=====

1. W. SCHOCKLEY, W.T. READ
Phys. Rev. 87 (1952), p. 835
2. SAH, FORBES, ROSIER, TASCH
Solid State Electr. 13 (1970), p. 759
3. D. PONS, MOONEY, J.C. BOURGOIN
J.A.P. Vol. 51 (4), (1980), p. 2038
4. J.C. BOURGOIN et M. LANNOO
Points Defects in Semiconductors, Springer Verlag, Vol. 2, à paraître
5. D.V. LANG
J.A.P. Vol. 45 n° 7 (1974), p. 3023
6. MILLER, LANG, KIMMERLING
Ann. Rev. Mater. Sci. (1977), p. 371
7. MILLER-RAMIREZ, ROBINSON
J.A.P. Vol. 46 n° 6, (1975)
8. CROWELL, ALIPANAHI
Solid State Electr., Vol. 24, (1981), p. 25
9. A. BLOSSE
Thèse de Docteur Ingénieur (1981)
10. JUDITH, BORSUK, SWANSON
J.A.P. Vol. 52 n° 11, (1981), p. 6704
11. GRIMMERS, LEDEBO, MEIJER
Appl. Phys. Letters 36 (4), (1980), p. 307

CHAPITRE III

SECTION DE CAPTURE
=====

INTRODUCTION

La détermination des sections de capture dans le GaAs est un problème délicat car il est difficile d'obtenir des matériaux où le dopage soit inférieur à 10^{15} cm^{-3} . Avec de telles valeurs de dopage, les constantes de capture t_c ($t_c = \frac{1}{\sigma_n \bar{v}_n N_D}$ avec $\bar{v}_n \sim 10^7 \text{ cm/s}$, $N_D > 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) sont inférieures à quelques dizaines de nanosecondes pour des sections de capture supérieures à 10^{-15} cm^2 , ce qui est le cas usuel.

On est alors confronté, si l'on veut déterminer t_c , et donc σ_n , à appliquer des impulsions de l'ordre de la nanoseconde, ce qui est impossible sur des échantillons dont la capacité est typiquement de l'ordre de la centaine de picofarads, à moins d'utiliser des FET [1].

De plus, il est difficile de mettre le semi-conducteur en bande plate lors de l'impulsion de remplissage. Il existe alors une région, entre le bord de la zone de charge d'espace (W_1) et l'interface métal-semi-conducteur où la densité de porteurs n décroît rapidement avec x . On montre que

$$n(x) = N_D \exp - \frac{(x - W_1)^2}{2L_D^2} \quad \text{où } L_D \text{ est la longueur de Debye [2].}$$

Ceci veut dire qu'il y a une zone de capture rapide entre $W_0 - \lambda_0$ et W_1 (voir notation chapitre II) où $n = N_D$, et une zone de capture lente qui correspond à une distribution de constantes de captures, fonction de n . Une simulation [3] a permis de mettre en évidence la variation de Δf^{**} en fonction de la durée de remplissage (figure 1). Jusqu'à présent, les mesures de section de capture ont été faites sur la partie rapide du remplissage, soit par mesure capacitive [4], soit par mesure de courant transitoire [5].

Ici, nous montrons qu'il est aussi possible de déterminer la section de capture en se servant de la zone lente de remplissage. L'avantage est d'utiliser des impulsions plus larges, allant typiquement de 20 μs à 900 μs , ce qui devient très facile à réaliser, quelque soit la valeur de la capacité de l'échantillon.

L'intérêt de mesurer facilement la section de capture est grand car cela permet de déterminer l'énergie d'activation de la section de capture. En effet, reprenons l'expression du taux d'émissions des électrons (II. 3) :

$$e_n = \gamma_n T^2 g_n \sigma_n \exp - \frac{\Delta E}{kT}$$

Si la section de capture est activée thermiquement, σ_n s'écrit :

$$\sigma_n = \sigma_{n_a} \exp - \frac{E_B}{kT}$$

où E_B représente l'énergie d'activation de la section de capture.

On a alors :

$$e_n = \gamma_n T^2 g_n \sigma_{n_a} \exp - \frac{(\Delta E + E_B)}{kT}$$

et la signature du piège donne σ_{n_a} , section de capture apparente du piège.

(**): Δf est la fraction de pièges remplie.

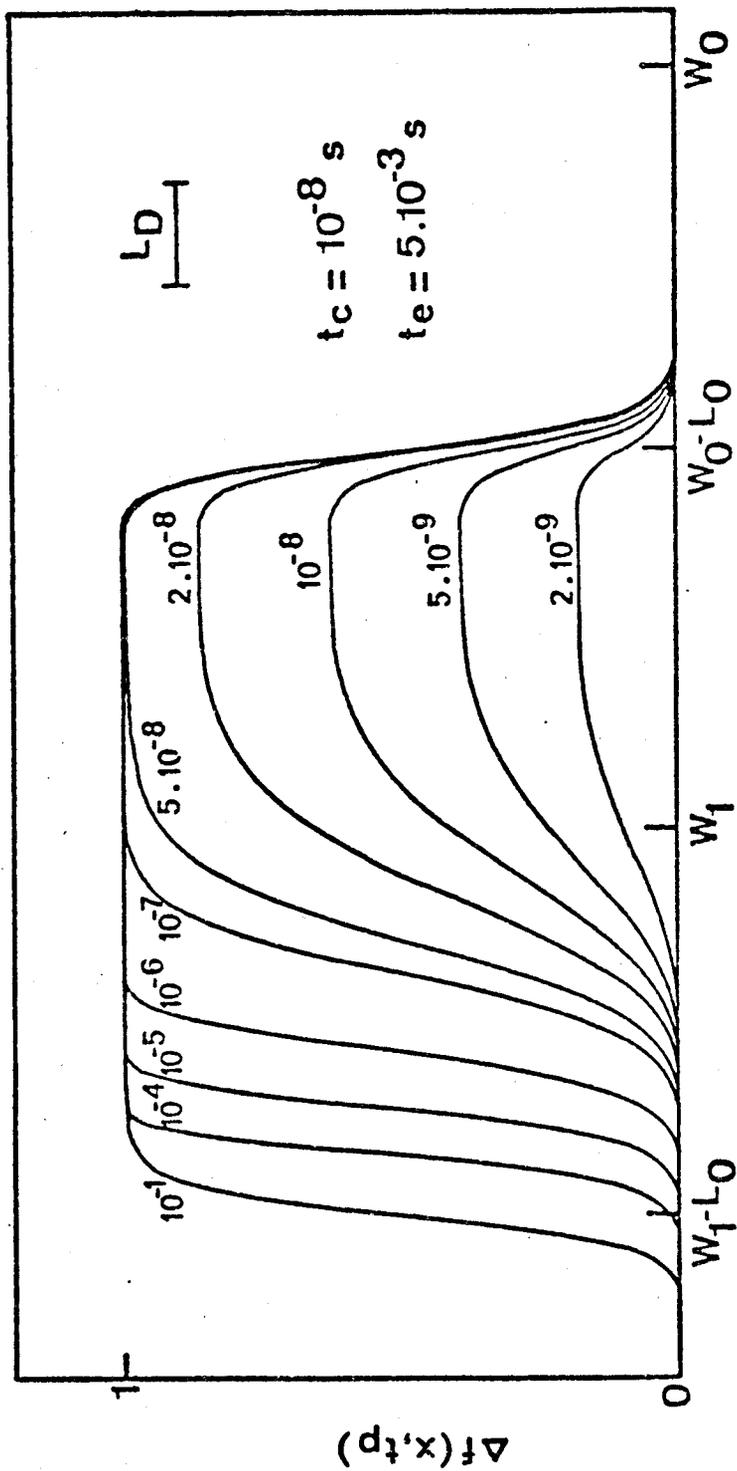


Figure 1 : Fraction de pièges remplis par une impulsion.

Les courbes sont paramétrées avec la durée

(en seconde) de l'impulsion de remplissage



En étudiant la cinétique de capture à une température donnée, on mesure $\sigma_n = \sigma_{n_a} \exp - \frac{E_B}{kT}$. On peut alors en déduire E_B puisqu'on connaît σ_{n_a} .

La mesure de σ_n pour différentes températures permet de déterminer à la fois σ_{n_a} et E_B .

Nous allons exposer dans la première partie de ce chapitre le principe de la mesure et les approximations que nous prenons. La détermination de σ_n se fait par un programme de "FIT" qui ajuste une courbe théorique aux résultats expérimentaux, avec t_c comme paramètre. Ce programme est détaillé dans l'Annexe 2.

Dans la seconde partie, nous donnons les résultats obtenus sur le piège E3. Grâce à ces mesures, nous pourrions comparer les résultats donnés par notre technique à ceux obtenus par l'étude de la zone rapide de capture qui a été réalisée par D. PONS [3]. La fiabilité de notre technique sera alors établie.

I - PRINCIPE THEORIQUE

1 - Calcul de la variation relative de capacité $\frac{\Delta C}{C}$

Considérons la polarisation (figure 2) appliquée à la diode. V_0 représente la tension continue de polarisation et V_1 la tension correspondant au remplissage.

A l'instant t_p , les pièges remplis pendant l'impulsion commencent à se vider et le régime correspondant est observé en DLTS. Nous avons représenté, figure 3, les fonctions d'occupations $f = \frac{n}{N_T}$ des pièges pour les deux polarisations V_0 et V_1 .

L'équation (II.10) donne alors, pour $t < t_p$, la cinétique de remplissage :

$$f(t_p) - f_1 = [f(0) - f_1] \exp - \frac{e_n t_p}{1-f_1} \quad (\text{III.1})$$

où $f(0)$ est la fonction de remplissage à $t = 0$.

Pour $t > t_p$, on a de la même manière :

$$f(t) - f_0 = [f(t_p) - f_0] \exp - \frac{e_n (t-t_p)}{1-f_0} \quad (\text{III.2})$$

La grandeur qui nous intéresse étant C_n , on remplace e_n par :

$$e_n = \frac{C_n (1-f)}{f} \quad (\text{III.3})$$

qui exprime que, à l'équilibre thermodynamique, il y a égalité entre émission et capture. Les équations (III.1) et (III.2) s'écrivent alors :

$$f(t_p) - f_1 = [f(0) - f_1] A_1(t_p) \quad (\text{III.4})$$

$$f(t) - f_0 = [f(t_p) - f_0] A_0(t) \quad (\text{III.5})$$

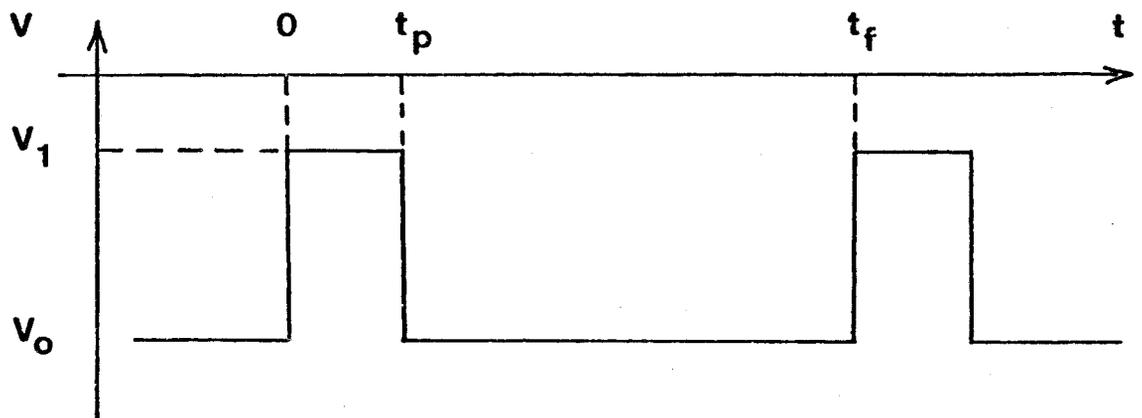


Figure 2 : Polarisation de la diode

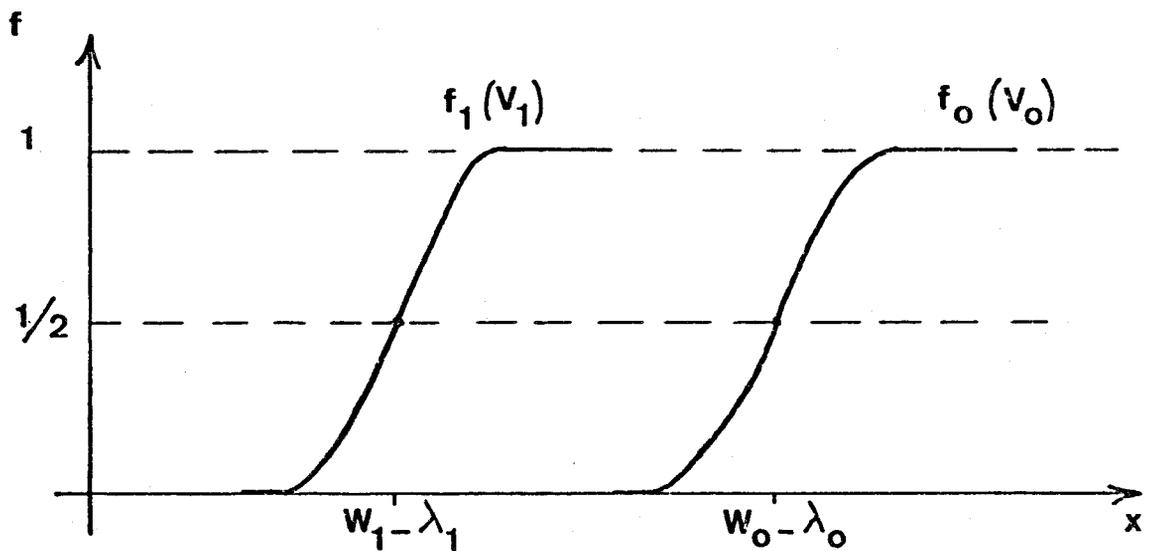


Figure 3 : Fonctions d'occupation des pièges



avec
$$A_1(t_p) = \exp - \frac{C n_1}{f_1} t_p \quad (\text{III.6})$$

$$A_0(t) = \exp - \frac{e_n}{1-f_0} (t - t_p) \quad (\text{III.7})$$

où n_1 est la densité de porteurs libres pour $V = V_1$.

La variation relative de capacité s'écrit [6] :

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{1}{N_D(W_0)} \int_0^{\infty} N_T(x) \Delta f(x,t) \frac{x dx}{W_0^2} \quad (\text{III.8})$$

La quantité qu'il faut donc calculer $\Delta f(x,t)$ est $\Delta f = f(t_p) - f_0$.

On utilise pour cela le fait que :

$$\begin{aligned} f(t_p) - f_0 &= f_1 - f_0 + f(t_p) - f_1 \\ &= (f_1 - f_0) + (f(0) - f_1) A_1(t_p). \end{aligned}$$

De plus, $f(0) = f(t_f)$, si t_f est grand devant e_n (Cette approximation devient limite si l'on utilise une double détection synchrone car, à la température du pic, $e_n = e_{n_0} = \frac{1,72}{t_f}$).

On a alors, à partir de (III.5) :

$$f(0) - f_0 = [f(t_p) - f_0] A_0(t_f)$$

D'où :

$$\Delta f(x,t) = (f_1 - f_0) + [f_0 - f_1 + (f(t_p) - f_0) A_0(t_f)] A_1(t_p)$$

Soit :
$$\Delta f(x,t) = (f_1 - f_0) \frac{1 - A_1(t_p)}{1 - A_0(f) A_1(t_p)} \quad (\text{III.9})$$

On arrive donc à une expression qui, une fois développée, s'écrit :

$$\Delta f(x, t_p) = (f_1 - f_0) \frac{1 - \exp\left(-\frac{C n_1}{f_1} t_p\right)}{1 - \exp\left(-\frac{e_n (t_f - t_p)}{1 - f_0}\right) \exp\left(-\frac{C n_1}{f_1} t_p\right)}$$

Pour simplifier, on fait les approximations suivantes :

a) on peut négliger t_p par rapport à t_f

b) entre $W_0 - \lambda_0$ et $W_1 - \lambda_1$, on a :

$$f_1 \sim 1$$

$$f_0 \sim 0$$

Alors, $f(x, t_p)$ se réduit à :

$$\Delta f(x, t_p) = \frac{1 - \exp\left(-C n_1 t_p\right)}{1 - \exp\left(-e_n t_f\right) \exp\left(-C n_1 t_p\right)}$$

Les variations de n_1 et de $\Delta f(x, t_p)$ sont schématisées figure 4.

L'approximation sur $\Delta f(x, t_p)$ est alors la suivante :

$$- \Delta f(x, t_p) = \Delta f(x, t_p)_{\text{MAX}} \quad (n_1 = N_D) \text{ entre } W_0 - \lambda_0 \text{ et un point } W_1 - L_1(t_p), \text{ et}$$

$$- \Delta f(x, t_p) = 0 \text{ pour } x < W_1 - L_1(t_p)$$

Le point $W_1 - L_1(t_p)$ sera calculé en posant qu'en ce point, on a :

$$\Delta f(x, t_p) = \frac{1}{2} \Delta f(x, t_p)_{\text{MAX}}$$

La variation relative de capacité s'écrit alors (en remplaçant $\Delta f(x, t_p)$ par sa valeur dans (III.8)) :

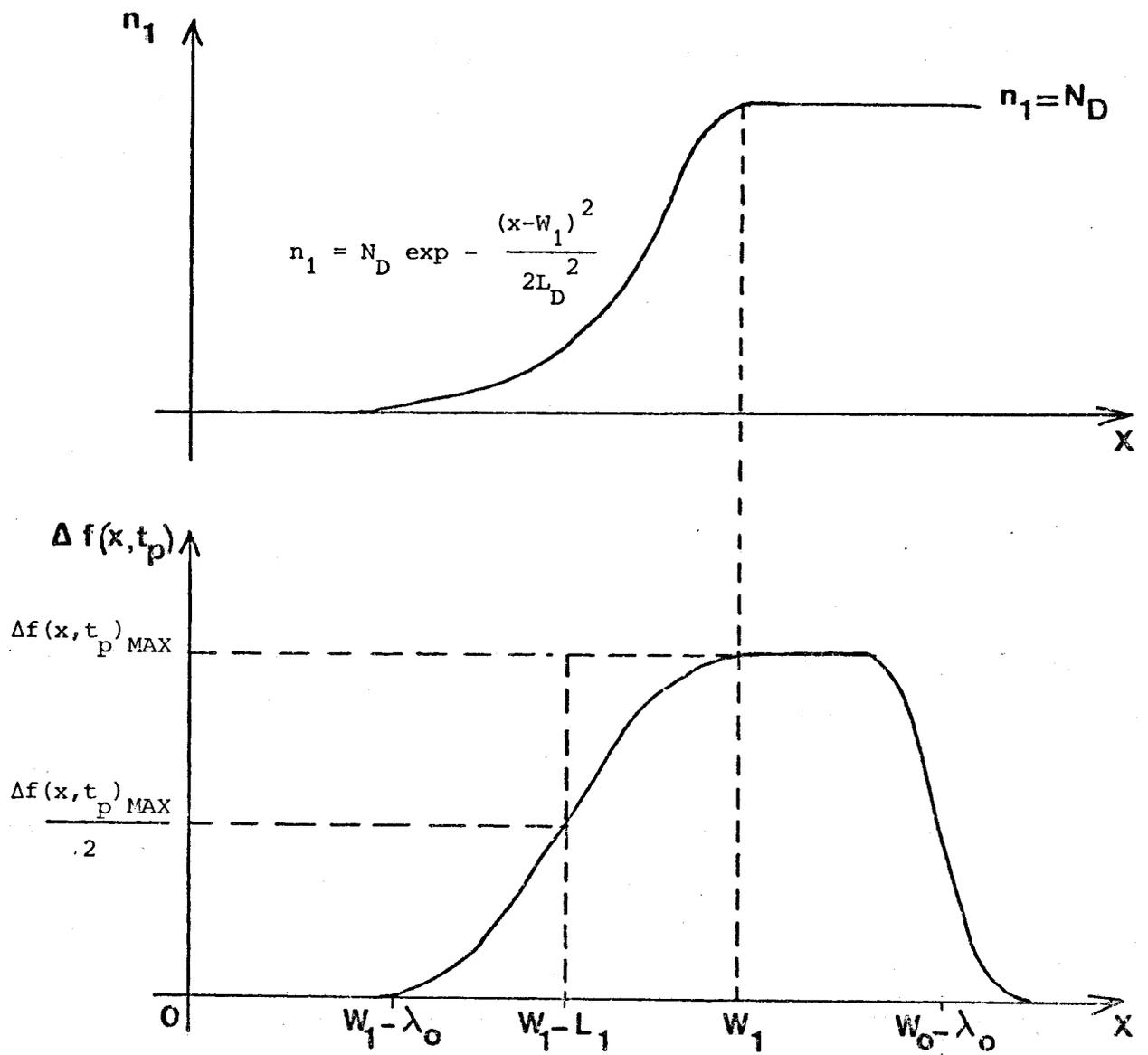


Figure 4 : Variations de $n_1(x)$ et de $\Delta f(x, t_p)$ en fonction de x



$$\frac{\Delta C}{C} = 2B \int_{W_1 - L_1}^{W_0 - \lambda_0} \frac{1 - \exp(-C_n N_D t_p)}{1 - \exp(-e_n t_f) \exp(-C_n N_D t_p)} x dx \quad (\text{III.12})$$

avec $B = \frac{1}{2} (f_0 - f_1) \frac{N_T}{N_D W_0^2}$

Une fois L_1 calculée, le problème se réduit à l'intégrale de $x dx$, tous les autres paramètres ne dépendant pas de x .

Le calcul de L_1 se fait de la façon suivante :

. on pose $X = \exp - C_n n_1 t_p$
 $Y = \exp - C_n N_D t_p$
 $K = \exp - e_n t_f$

. et L_1 vérifie alors l'équation :

$$\frac{1 - X}{1 - KX} = \frac{1}{2} \frac{1 - Y}{1 - KY} \quad (\text{III.13})$$

d'où $X = \frac{1 + Y - 2 KY}{2 - K - KY}$ (III.14)

On en déduit :

$$n_1(L_1) = \frac{1}{C_n t_p} \text{Log} \frac{2 - K - KY}{2 - K - Y} = N_D \exp - \frac{L_1^2}{2L_D^2} \quad (\text{III.15})$$

L_1 est donné alors par :

$$L_1^2(t_p) = 2 L_D^2 \text{Log} \left[\frac{C_n N_D t_p}{\text{Log} \left(\frac{2 - K - KY}{1 + Y - 2KY} \right)} \right] \quad (\text{III.16})$$

Il est intéressant, à ce niveau des calculs, de regarder les ordres de grandeur de K et Y .

a) $K = \exp - e_n t_f$: dans nos mesures, nous utilisons une détection synchrone double phase, en nous plaçant à la température du maximum du pic DLTS.

On a alors : $K = \exp - 1,72f \cdot t_f$ (voir Eq. (II.18))

= 0,18 au maximum car, si t_p , t_f augmente, le coefficient 1,72 augmente également [7].

$K = 0,18$ tant que $t_p t_f < 10^{-2}$, ensuite, K tend vers 0.

$$b) Y = \exp - C N_D t_p = \exp - \frac{1}{N_D t_c} N_D t_p = \exp - \frac{t_p}{t_c}$$

Typiquement,

t_p varie de 20 μ s à 1 ms et

t_c varie de 10^{-6} (dans la zone lente) à 10^{-12} s (dans la zone rapide).

Dans tous les cas, on aura $Y < \exp - \frac{20 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 10^{-6}} = 2 \cdot 10^{-9} \ll 1$

L'expression de L_1^2 peut donc se simplifier et se réduire à :

$$L_1^2(t_p) = 2 L_D^2 \text{Log} \left[\frac{t_p}{t_c \text{Log} (2-K)} \right] \quad (\text{III.17})$$

D'où :

$$\frac{\Delta C}{C} = 2B \int_{W_1 - L_1}^{W_0 - L_0} x \, dx$$

Soit :

$$\frac{\Delta C}{C} = B [(W_0 - L_0)^2 - (W_1 - L_1(t_p))^2] \quad (\text{III.18})$$

où $L_1(t_p)$ est donnée par l'équation (III.17).

2 - Principe de la mesure

Expérimentalement, on relève $\frac{\Delta C}{C}$ en fonction de t_p , pour $t_p > (C_n n_1)^{-1} = t_c$, typiquement de 20 μ s à 1 ms.

On ajuste ensuite t_c par un programme de FIT, à partir de l'expression de $\frac{\Delta C}{C}$ (III.18).

De la valeur de t_c ainsi déterminé, on tire :

$$\sigma_n = \frac{1}{t_c v_n N_D}$$

Les paramètres W_0 , W_1 , λ_0 , N_D et L_D sont obtenus à partir d'une mesure $C(V)$ (voir chapitre II), faite à la température du maximum du pic DLTS, qui est la température de référence.

Remarques :

- si le piège est profond, λ_0 peut être important par rapport à $W_0 - W_1$.

On peut avoir alors la configuration suivante :



Le remplissage ne se fait alors qu'en zone lente.

Le principe de la détermination reste le même, mis à part que l'approximation $n_1 = N_D$ est remplacée par :

$$n_1 = N_D \exp - \frac{(W_0 - \lambda_0 - W_1)^2}{2 L_D^2}$$

- De plus, si $W_0 - \lambda_0$ se rapproche de $W_1 - L_1$, le terme $f_0 - f_1$ ne peut plus être considéré comme égal à 1.

On le détermine en écrivant :

$$B = \frac{1}{2} (f_0 - f_1) \frac{N_T}{N_D W_0^2} = \frac{(\Delta C/C) t_{P_0}}{(W_0 - \lambda_0)^2 - (W_1 - L_1)^2}$$

où t_{P_0} est grand pour minimiser les erreurs de mesures sur t_p .

Connaître $(f_0 - f_1)$, c'est connaître B. On impose donc B arbitrairement au départ (en prenant $L_1 = 0,8 \lambda_0$), ce qui donne $L_1(t_{P_0})$. On ajuste ensuite B par le programme de FIT.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR E3

1 - Références

La mesure directe de σ_n par une technique basée sur la zone rapide de remplissage a été faite par D. PONS [3], et les résultats sont représentés à la figure 5.

On en a déduit les valeurs suivantes :

$$E_B = 80 \text{ meV} \quad (100 \text{ meV pour LANG})$$

$$\sigma_{n_a} = 3,3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$$

2 - Mesures sur la zone lente

Par la D.L.T.S., nous avons obtenu $\sigma_{n_a} = 3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. La figure 6 représente un exemple de FIT. Les croix sont les points expérimentaux et la courbe en trait plein correspond à la courbe théorique de $\frac{\Delta C}{C} = f(t_p)$ qui a été "fittée" sur les points expérimentaux.

Le programme ne donne pas une solution unique mais plusieurs, en faisant varier légèrement L_D qui est donnée théoriquement par :

$$L_D = \left[\frac{\epsilon_0 \epsilon_v kT}{q^2 N_D} \right]^{1/2}$$

mais où N_D n'est pas constant en pratique. On obtient alors un encadrement pour σ_n à 200°K :

$$1,7 \cdot 10^{-18} < \sigma_n < 7,1 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$$

A cette température, on en déduit alors E_B :

$$E_B = 77 \pm 12 \text{ meV}$$

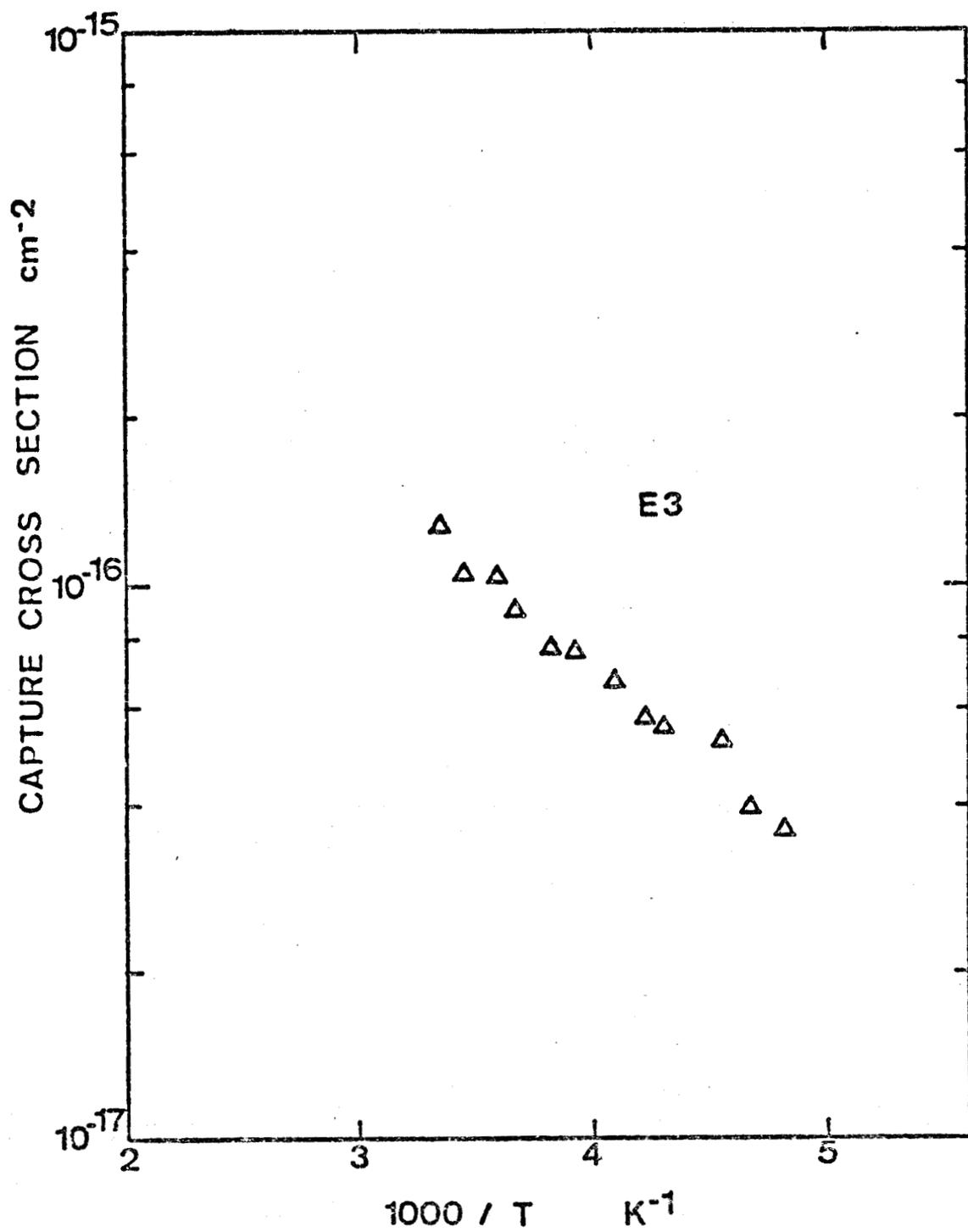


Figure 5 : Section de capture de E3 en fonction de la température (d'après [3])



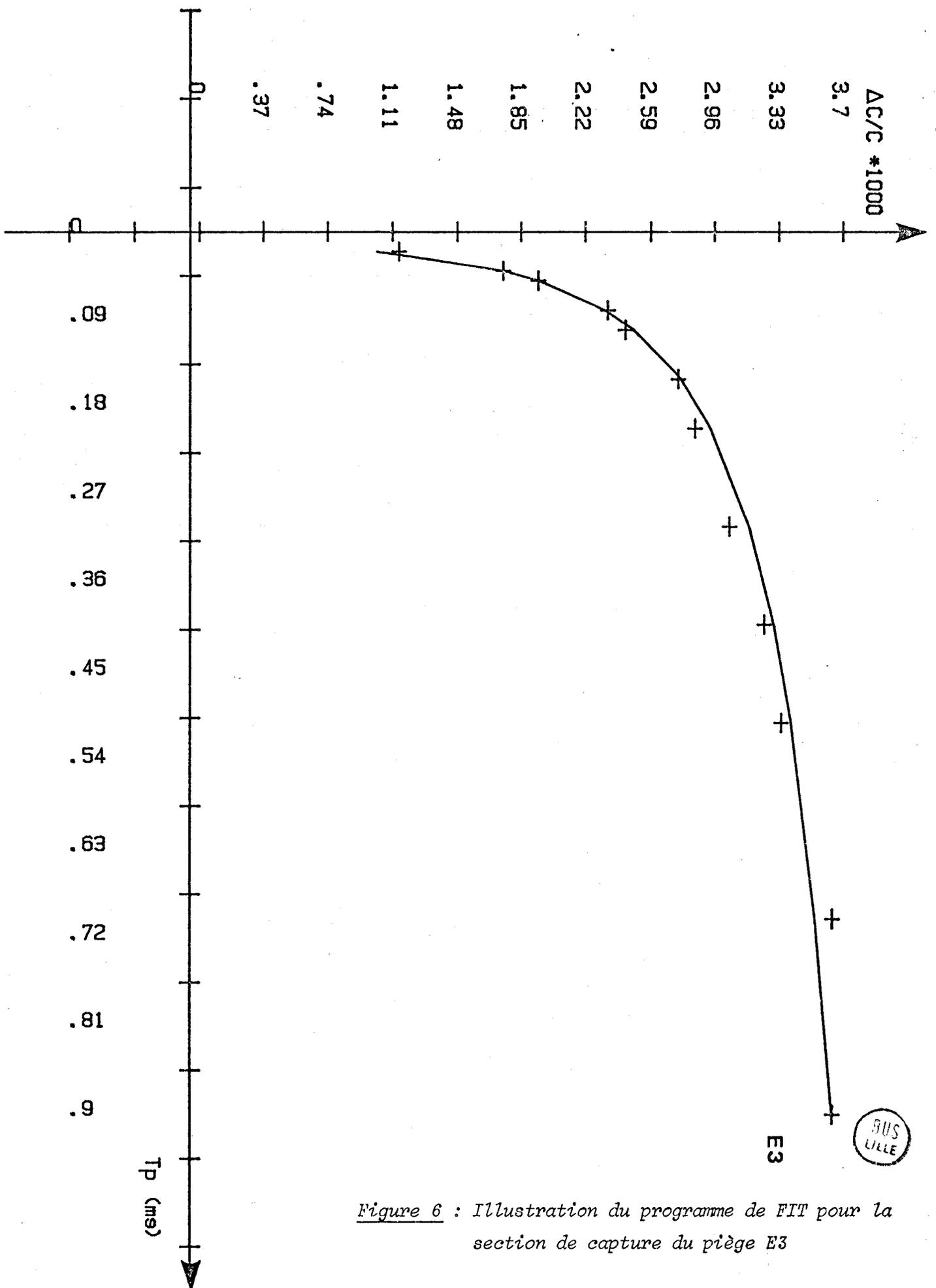


Figure 6 : Illustration du programme de FIT pour la section de capture du piège E3

Cette valeur est en bon accord avec celle trouvée par D. PONS ($E_B = 80$ meV) par une technique basée sur la zone rapide de remplissage.

3 - Conclusion

La validité de notre technique ayant été établie, elle nous paraît très intéressante, vu sa facilité et sa rapidité de mise en oeuvre sur le plan expérimental.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. ZYBERSZTEJN
Appl. Phys. Lett. 33 (2), (1978), p. 200-202
2. L.C. KIMERLING
J.A.P., Vol. 45, n° 4, (1974), p. 1839-1845
3. D. PONS
Rapport D.G.R.S.T. n° 79 - 7 - 0720
4. D.V. LANG and R.A. LOGAN
Journal of Electronics Materials, Vol. 4, n° 5, (1975), p. 1053-1066
5. Judith A. BORSUK and Richard M. SWANSON
J.A.P., Vol. 52, n° 11, (1981), p. 6704-6712
6. J.C. BOURGOIN et M. LANNOO
Point Defects in Semiconductors - Tome II - Springer Verlag, (1982),
à paraître
7. A. BLOSSE
Thèse de Docteur Ingénieur, (1981)

CHAPITRE IV

RECUI THERMIQUE
=====

INTRODUCTION

Les objectifs de ce chapitre sont les suivants :

- caractériser les pièges créés par irradiation d'électrons à température ambiante. Cette étude a pour but de permettre la vérification de la présence des pièges E3, E4, E5, normalement présents après irradiation et déjà étudié [1].

- étude du recuit de ces pièges et détermination du taux de recuit en fonction de la température.

- étude des pièges qui apparaissent éventuellement lorsqu'on recuit E3, E4 et E5. En particulier, nous avons déterminé les sections de capture et les énergies d'activation associées de ces pièges par la technique de mesure que nous avons développée (voir le chapitre "Section de Capture").

I - CARACTERISATION DES DEFAUTS CREES PAR IRRADIATION D'ELECTRONS A TEMPERATURE AMBIANTE

1 - Echantillons utilisés

Les mesures ont été réalisées à partir de deux séries d'échantillons, l'une utilisée pour l'étude du recuit thermique et l'autre pour l'étude des sections de capture.

Les caractéristiques de ces échantillons sont les suivantes :

a) Première série

- couche obtenue par épitaxie en phase vapeur
- dopage de type N (Silicium), typiquement $2 \cdot 10^{16}$ at/cm³
- dose d'irradiation : $5 \cdot 10^{15}$ cm⁻²
- énergie d'irradiation : 1 MeV.

b) Deuxième série

- couche obtenue par épitaxie en phase vapeur
- dopage de type N (Silicium), 10^{16} et $9 \cdot 10^{15}$ at/cm³
- dose d'irradiation : 10^{14} cm⁻² pour le dopage 10^{16} at/cm³ et $2 \cdot 10^{14}$ cm⁻² pour le dopage $9 \cdot 10^{15}$ at/cm³
- énergie d'irradiation : 1 MeV.

Les irradiations ont été faites avec l'accélérateur Van de Graaf du groupe de Physique des Solides de l'E.N.S. La température des échantillons, durant les irradiations, ne dépasse jamais 50°C et le faisceau électronique est balayé de manière à obtenir une irradiation uniforme sur toute la surface de l'échantillon.

Les métallisations sont faites après irradiation, pour éviter une possible diffusion du métal pendant l'irradiation (Aluminium, couche d'envi-

ron 1 000 Å d'épaisseur). Le contact reliant la diode aux appareils de mesure se fait avec un fil de cuivre (d'un diamètre de quelques dixièmes de millimètre) collé à la laque à l'argent ou par un fil d'Aluminium (d'un diamètre de quelques centièmes de millimètre) fixé par soudure à ultrasons.

2 - Spectres DLTS et signatures des pièges

Dans tous les cas, les 3 principaux pièges E3, E4 et E5 (voir chapitre "Revue des Pièges") ont été observés par technique capacitive. Le piège E2, accessible au dessous de 77 K par mesure de courant transitoire, étant bien connu, n'a pas été étudié ici.

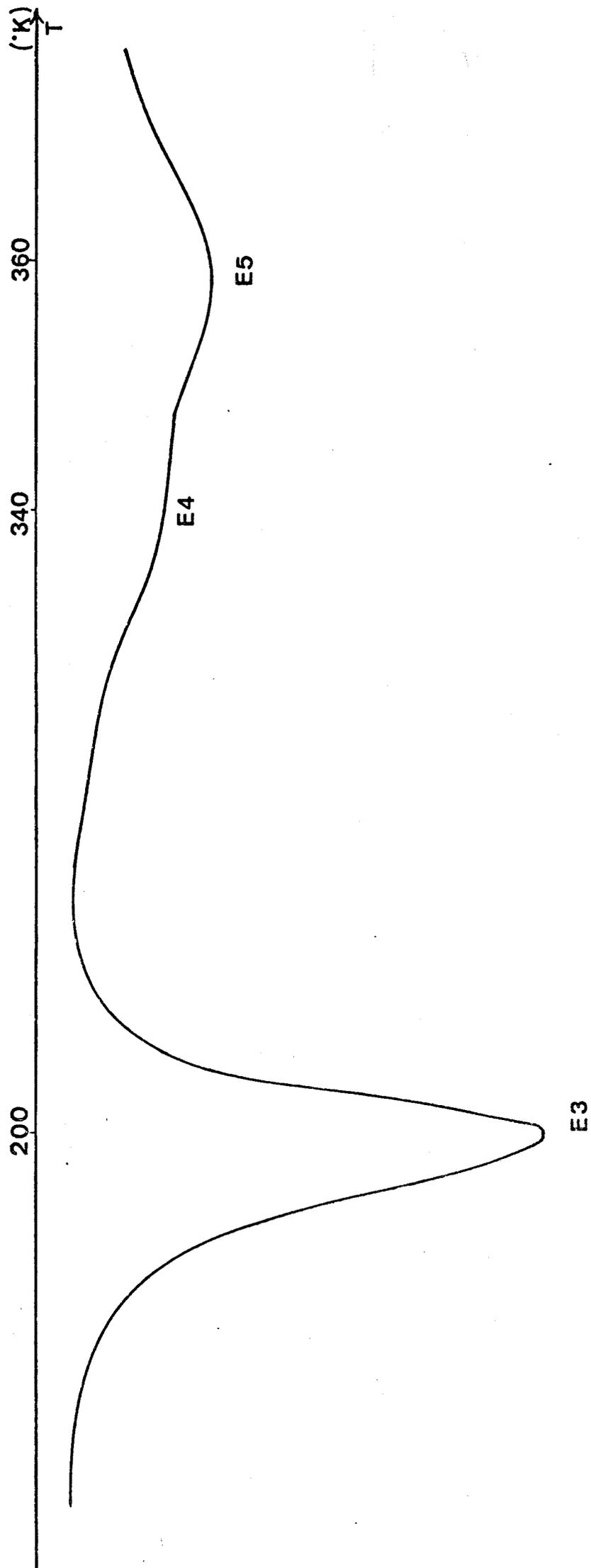
La figure 1 montre un spectre typique obtenu sur un échantillon de la première ou de la deuxième série.

L'allure du spectre pour E4 et E5 varie fortement avec la polarisation. Ceci est dû à la forte variation du taux d'émission avec le champ électrique. Un exemple est donné figure 2. Il illustre une façon de séparer la réponse de 2 pièges en changeant l'amplitude de l'impulsion (le piège en concentration plus forte répond mieux pour les faibles amplitudes) ou sa largeur (le piège avec une grande section de capture répond encore pour des impulsions de faibles largeurs). Le même problème s'est posé pour les pièges P2 et P3 que nous traiterons plus loin.

Les signatures des pièges E3, E4 et E5 sont données sur la figure 3.

3 - Energie d'activation et section de capture apparentes des pièges

Le tableau 1 résume ces caractéristiques. Si l'on compare ces valeurs aux références de LANG [2] ou PONS [3], tableau 2, on constate que l'identification des 3 pièges est formelle.



*Figure 1 : Spectre DIPS d'un échantillon irradié aux électrons
à température ambiante*

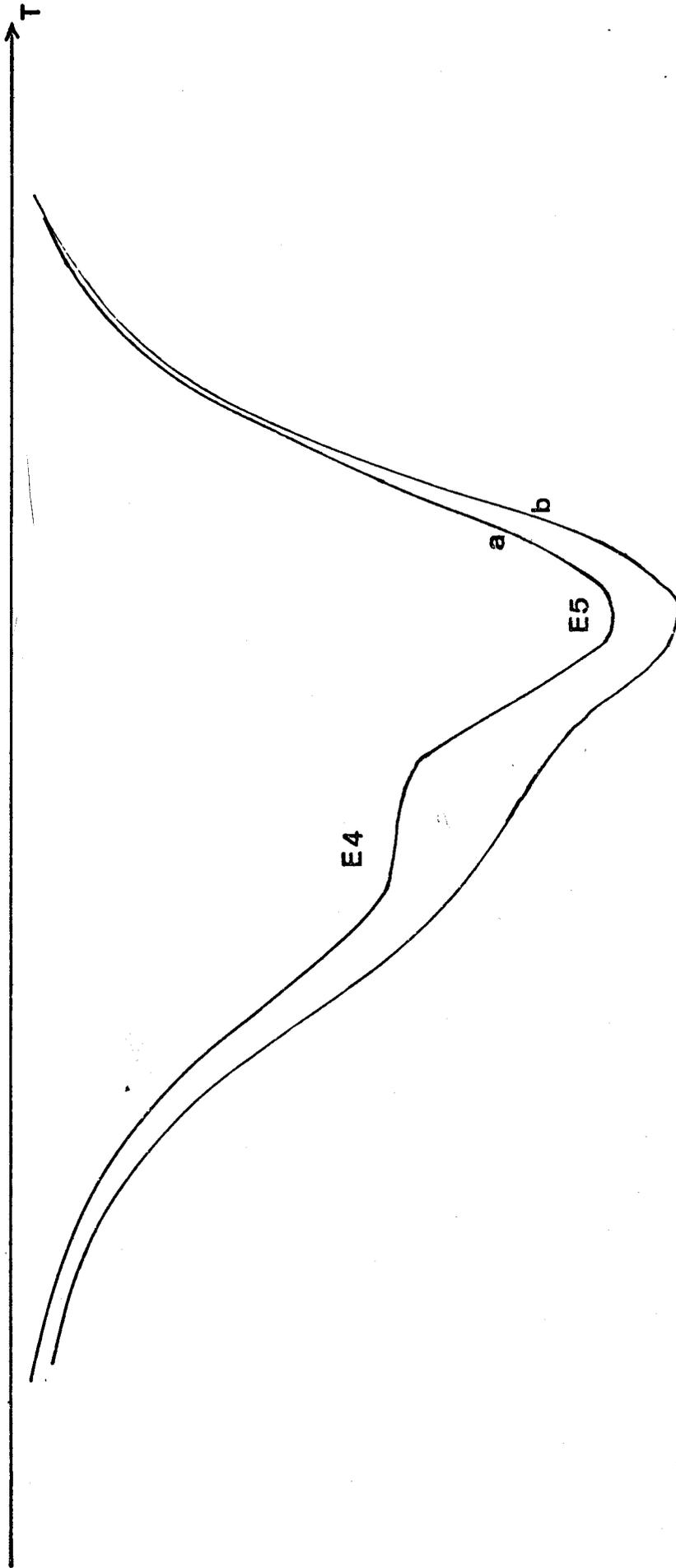


Figure 2 : Spectres de E4 et E5 illustrant l'effet de la polarisation

a) Impulsion V_0 : - 1V, V_1 : - 0.5V, t_p : 2 ms

b) Impulsion V_0 : - 2.5V, V_1 : 0V, t_p : 1 ms

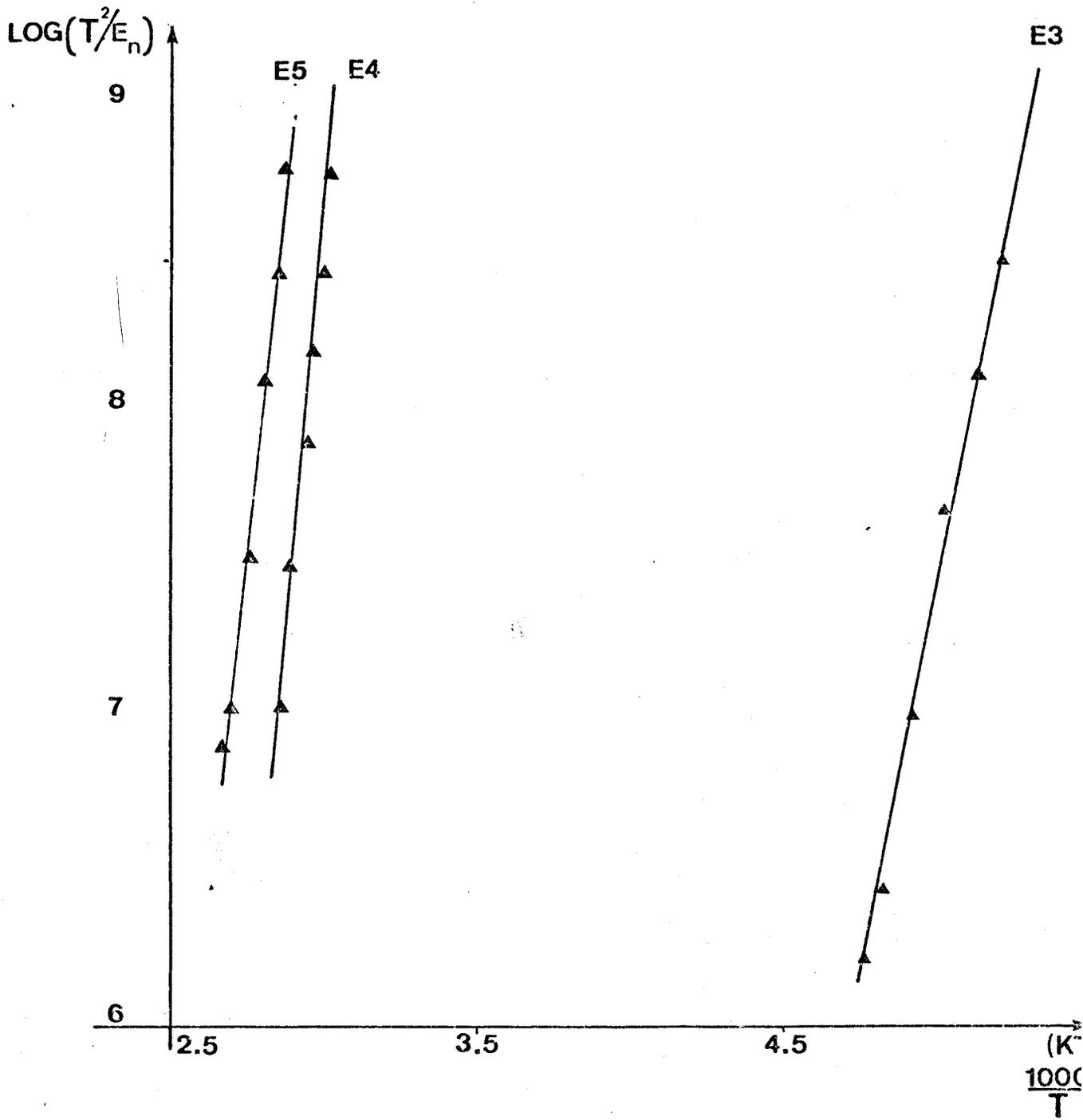


Figure 3 : Signatures des pièges E3, E4, E5



	E3	E4	E5
E_a (eV)	0,44	0,72	0,83
σ_a (cm ²)	$5,3 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-14}$	$3,7 \cdot 10^{-12}$

Tableau 1 : Caractéristiques des pièges E3, E4 et E5

	Référence	E3	E4	E5
E_a (eV)	2	0,41	0,71	0,90
	3	0,38	0,62	0,83
σ_a (cm ²)	2	$2,6 \cdot 10^{-13}$	$8,3 \cdot 10^{-13}$	$3 \cdot 10^{-11}$
	3	$1,4 \cdot 10^{-14}$	$3,1 \cdot 10^{-14}$	$1,9 \cdot 10^{-12}$

Tableau 2 : Caractéristiques des pièges E3, E4 et E5
d'après LANG [2] et PONS [3]

Nous n'avons pas approfondi ces mesures (évaluation exacte de la concentration en relevant $\Delta C = f(V_o - V_1)$ ou calcul de l'énergie réelle d'activation des pièges en tenant compte de l'énergie d'activation des sections de capture puisque l'objectif était de vérifier que les pièges observés étaient ceux déjà étudiés dans la littérature.



II - ETUDE DU RECUIT THERMIQUE DE E3, E4 ET E5

1 - Introduction

THOMMEN [4] a mis en évidence 3 stades de recuit pour des défauts créés par irradiation d'électrons à 77°K. Le stade I se situe vers 235°K (recuit d'environ 20 %), le stade II à 280°K (recuit de 10 %) et le stade III autour de 520°K.

Après irradiation à température ambiante (environ 300°K), seuls les défauts du stade III peuvent être observés. Nous avons donc étudié le taux de recuit des pièges de ce stade (E3, E4, E5) pour des échantillons de la première série de façon à :

- a) vérifier leur température de recuit (en vue d'application aux cellules solaires au GaAs),
- b) vérifier la présence des pièges P1, P2 et P3 qui doivent apparaître après une température de recuit supérieure à 500°K et déjà observés lors de mesures préliminaires par PONS [5].

2 - Recuit des pièges E3, E4, E5

Nous avons effectué des recuits isochrones de 10', de 440°K à 540°K. Les recuits sont faits dans des tubes dégazés puis remplis d'Hélium afin d'obtenir une atmosphère propre et inerte. De plus, l'Hélium présente l'avantage d'une très bonne conduction thermique, ce qui assure l'homogénéité de la température dans tout l'échantillon.

Le taux de recuit pour chaque piège a été calculé en prenant une concentration de 1 avant recuit (c'est à dire correspondant à un ΔC_{MAX} donné). Le taux de recuit d'un piège devient alors inversement proportionnel à l'amplitude du pic DLTS.

La figure 4 représente les taux de recuit pour les pièges E3, E4 et E5, en fonction de la température de recuit. On peut remarquer que E4 recuit apparemment légèrement plus vite que E3 et E5. Ce qui apparaît clairement, et c'était là l'objet de nos mesures, c'est qu'à partir de 500°K, les 3 pièges sont recuits à plus de 90 %.

Ces résultats sont cohérents avec les résultats préliminaires de D. PONS [5] ; nous mettrons cette propriété de guérison des pièges en application dans le cas de cellules solaires au GaAs (Chapitre V) afin d'en prévoir la dégradation et la guérison à long terme.

3 - Caractérisation des pièges P1, P2, P3

a) Spectres DLTS et signatures

Afin d'isoler ces pièges, nous avons recuit un échantillon peu dopé (N_D typiquement $9 \cdot 10^{15}$ at/cm³) à 510°K. Le spectre DLTS alors observé est donné figure 5. En apparence, on retrouve la même allure que pour E3, E4 et E5, mais avec une amplitude plus faible. En fait, le piège P1 semble provenir du recuit de E3, et les pièges P2 et P3 doivent certainement être masqués par E4 et E5 puisque ces pièges ont déjà été détectés après irradiation à température ambiante non suivie d'un recuit [3].

Les signatures des pièges P1, P2 et P3 sont données à la figure 6.

b) Energie d'activation et section de capture apparentes

Les énergies d'activation et les sections de capture apparentes des pièges sont données dans le tableau 3. Le tableau 4 représente les valeurs déterminées par D. PONS [3].

La comparaison avec la référence [3] permet de vérifier que les pièges observés sont bien les pièges P1, P2, P3, ce qui confirme leur présence après un recuit à plus de 500°K. Cette confirmation est importante parce que cette étude n'avait été réalisée qu'une seule fois.

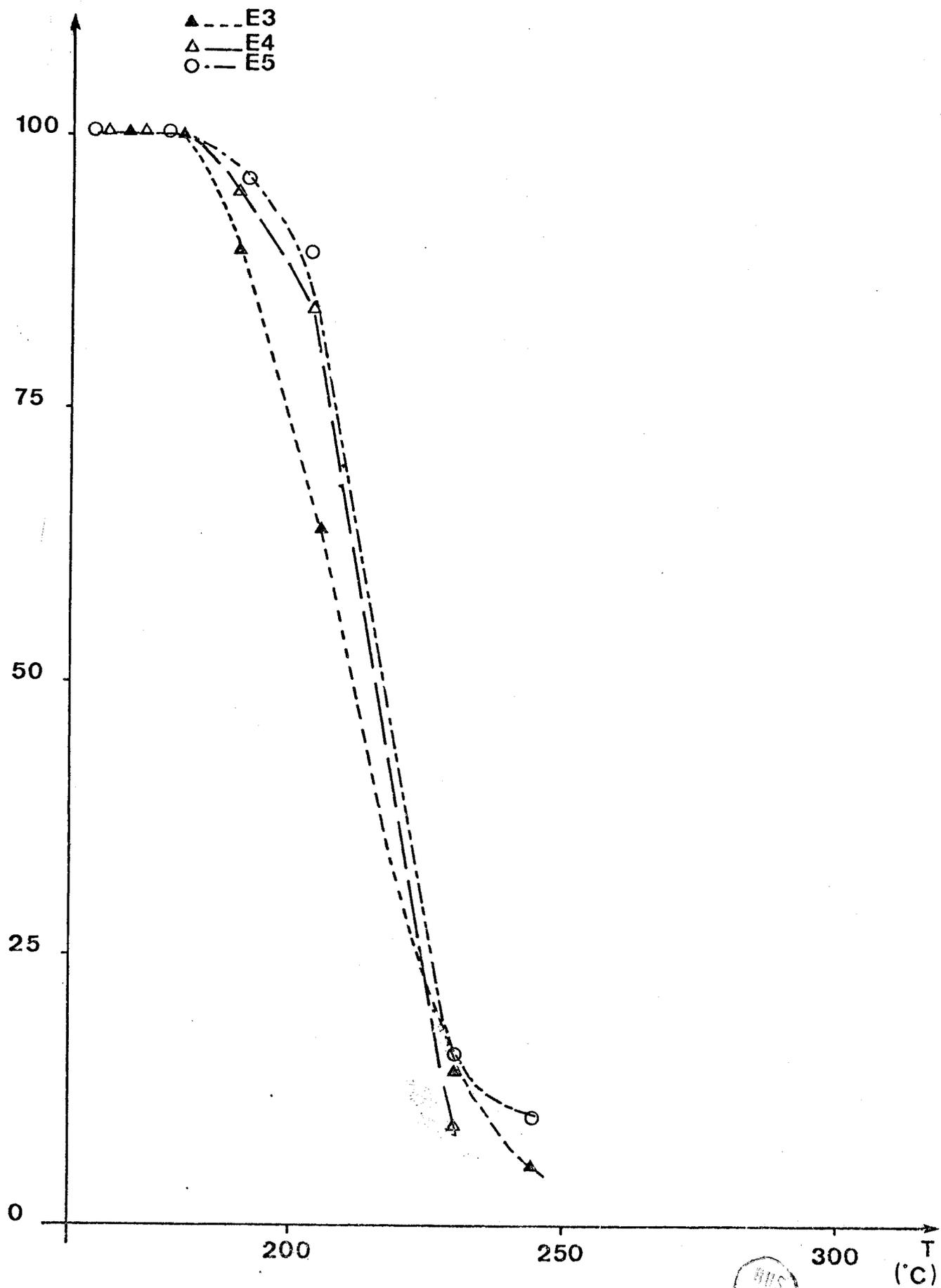


Figure 4 : Recuit des pièges E3, E4, E5



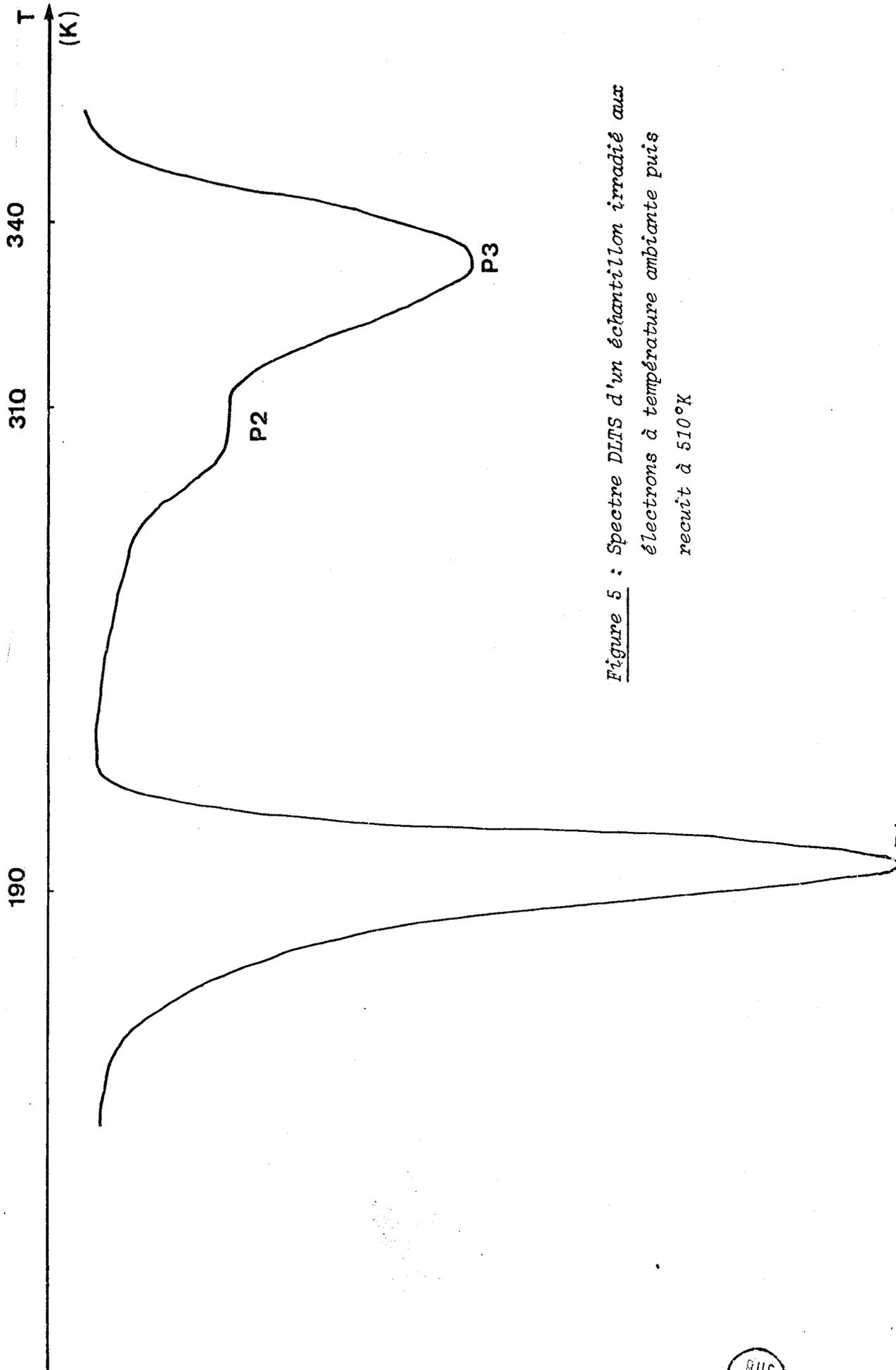


Figure 5 : Spectre DLTS d'un échantillon irradié aux électrons à température ambiante puis recuit à 510°K

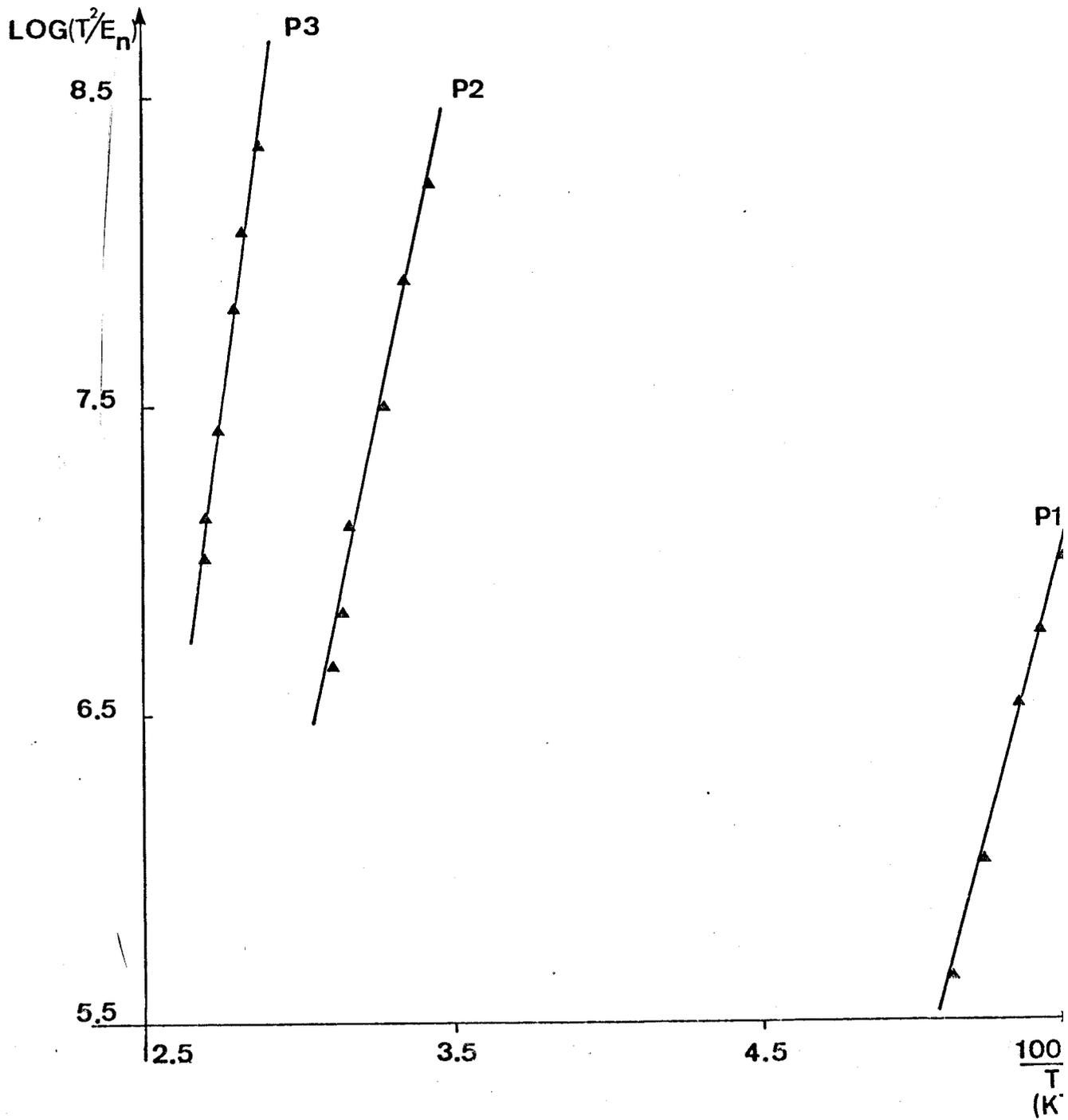


Figure 6 : Signatures des pièges P1, P2, P3



	P1	P2	P3
E_a (eV)	0,34	0,46	0,76
σ_a (cm ²)	$8,6 \cdot 10^{-15}$	$8 \cdot 10^{-17}$	$1 \cdot 10^{-13}$

Tableau 3 : Caractéristiques des pièges P1, P2 et P3

	P1	P2	P3
E_a (eV)	0,36	0,50	0,72
σ_a (cm ²)	$6,9 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{-13}$

*Tableau 4 : Caractéristiques des pièges P1, P2 et P3
d'après PONS [3]*

c) Energie d'activation des sections de capture

A partir de notre technique de mesure de la cinétique de capture sur sa zone lente (voir chapitre III), nous avons étudié les 3 pièges P1, P2, P3, pour déterminer leur section de capture afin d'en déduire, par comparaison avec les mesures de DLTS, l'énergie d'activation de ces sections de capture. Les mesures ont été réalisées à des températures respectives de 190, 310 et 360°K.

A partir de notre programme de FIT, nous avons pu déterminer les valeurs suivantes (tableau 5) pour les sections de capture :

	σ_n (cm ²)
P1	$2.2 \pm 1.0 \cdot 10^{-18}$
P2	$3 \pm 1.5 \cdot 10^{-18}$
P3	$4.2 \pm 2.5 \cdot 10^{-18}$

Tableau 5 : Sections de capture des pièges P1, P2, P3

On en déduit alors les énergies d'activation des sections de capture, reportées au tableau 6 :

	E_B (meV)
P1	137 ± 7
P2	96 ± 10
P3	320 ± 20



Tableau 6 : Energie d'activation des sections de capture des pièges P1, P2, P3

Des exemples de FIT correspondant aux valeurs moyennes déterminées pour les sections de capture des pièges P1, P2 et P3 sont respectivement aux figures 7, 8 et 9.

Si l'on compare ces énergies avec les énergies d'ionisation des pièges (respectivement 340, 460 et 760 meV), on voit qu'elles en représentent 40, 21 et 42 %, ce qui est loin d'être négligeable. Les énergies réelles d'ionisation des pièges P1, P2 et P3 seraient donc 203, 364 et 440 meV respectivement.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons donc confirmé :

- 1) l'identification des pièges E3, E4, E5 présents avant recuit
- 2) la mesure du taux de recuit de ces pièges.

Nous avons ensuite caractérisé complètement les pièges P1, P2 et P3.

La mesure du taux de recuit va être appliquée (chapitre V) à l'étude de la dégradation et de la guérison des cellules solaires au GaAs.

La caractérisation des pièges P1, P2 et P3 confirme et complète les travaux préliminaires de D. PONS. La détermination des énergies d'activation des sections de capture de ces trois pièges est originale de par la technique employée et aussi par le fait de la nouveauté.

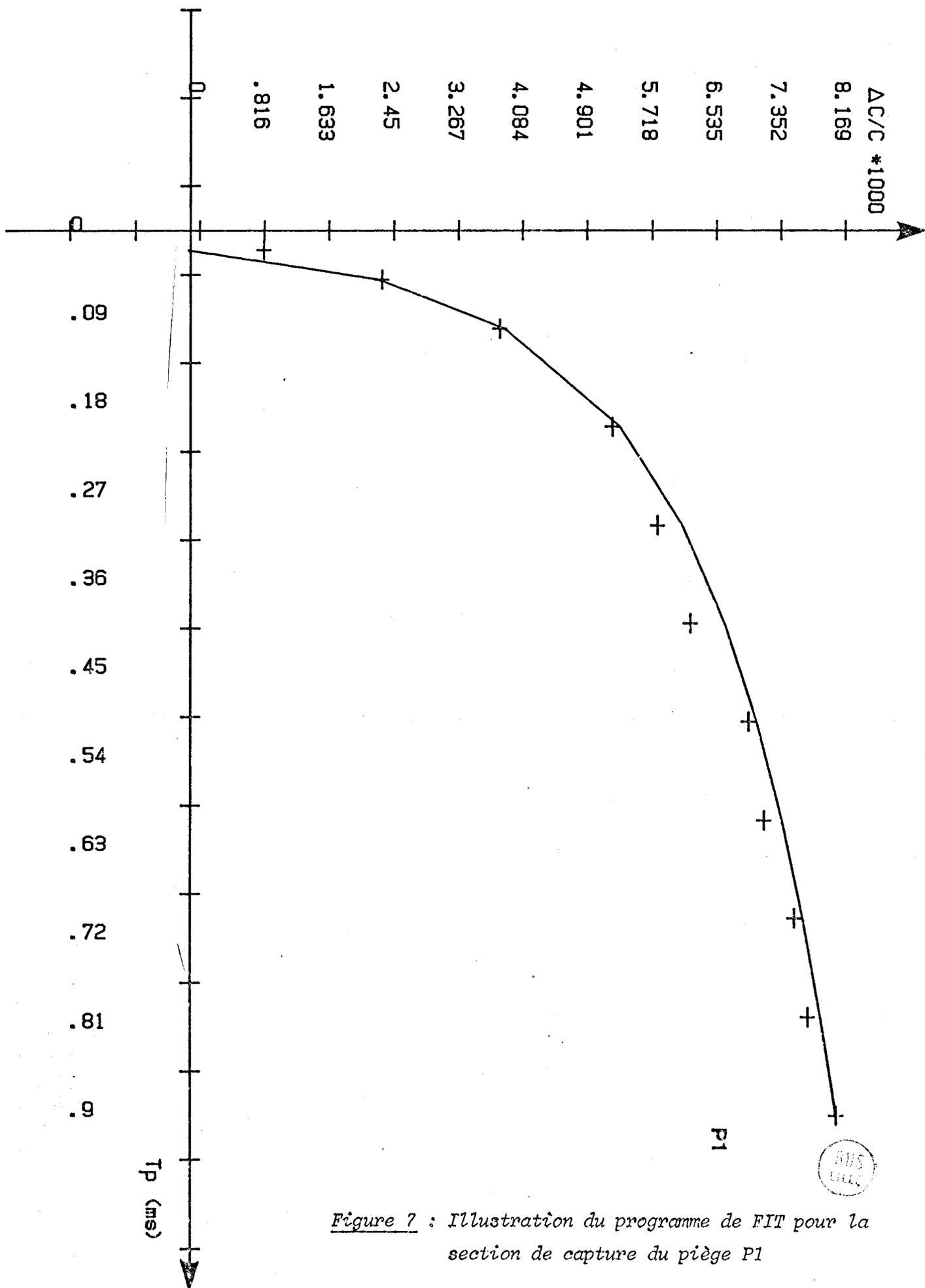


Figure 7 : Illustration du programme de FIT pour la section de capture du piège P1

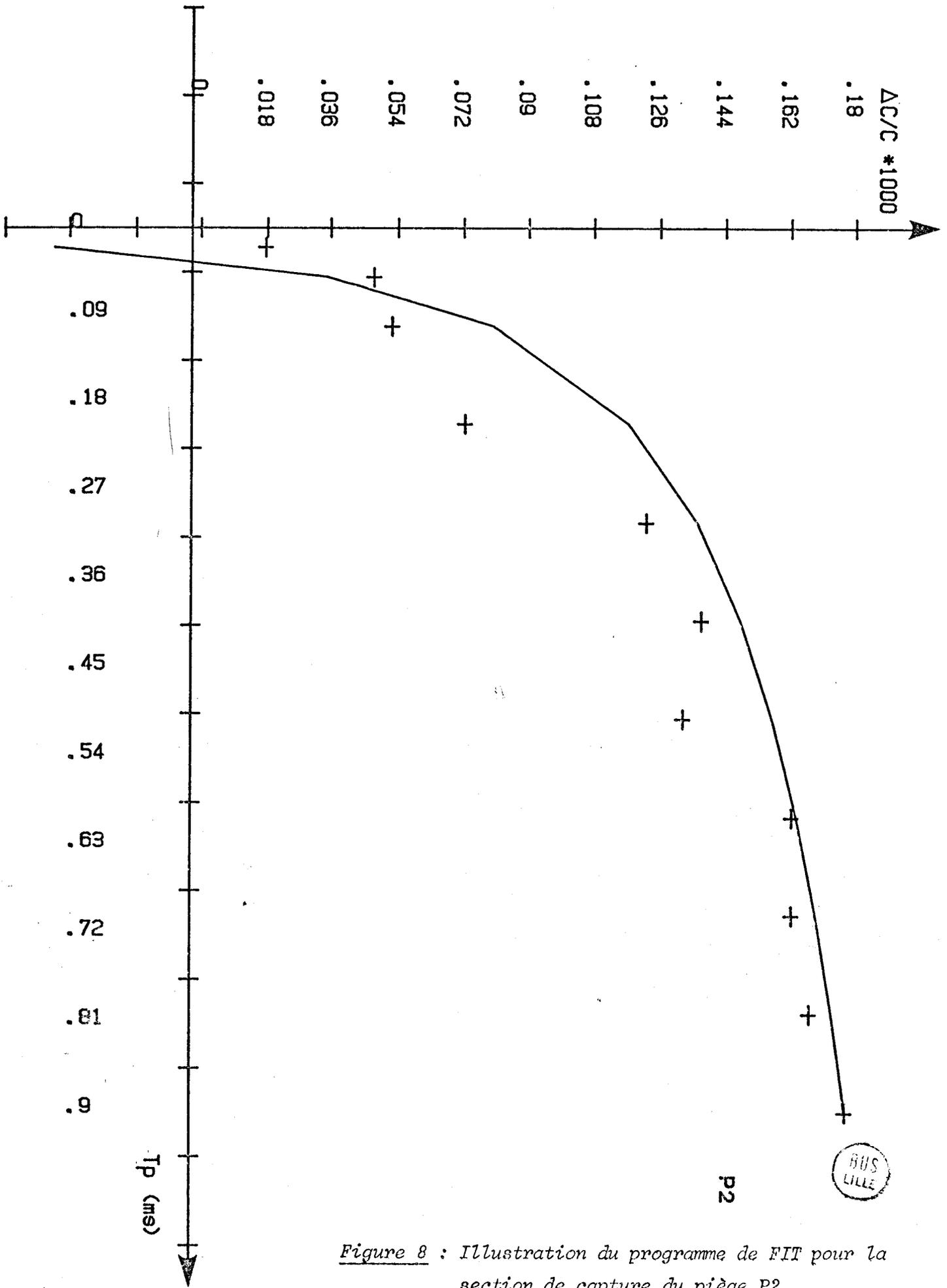


Figure 8 : Illustration du programme de FIT pour la section de capture du piège P2

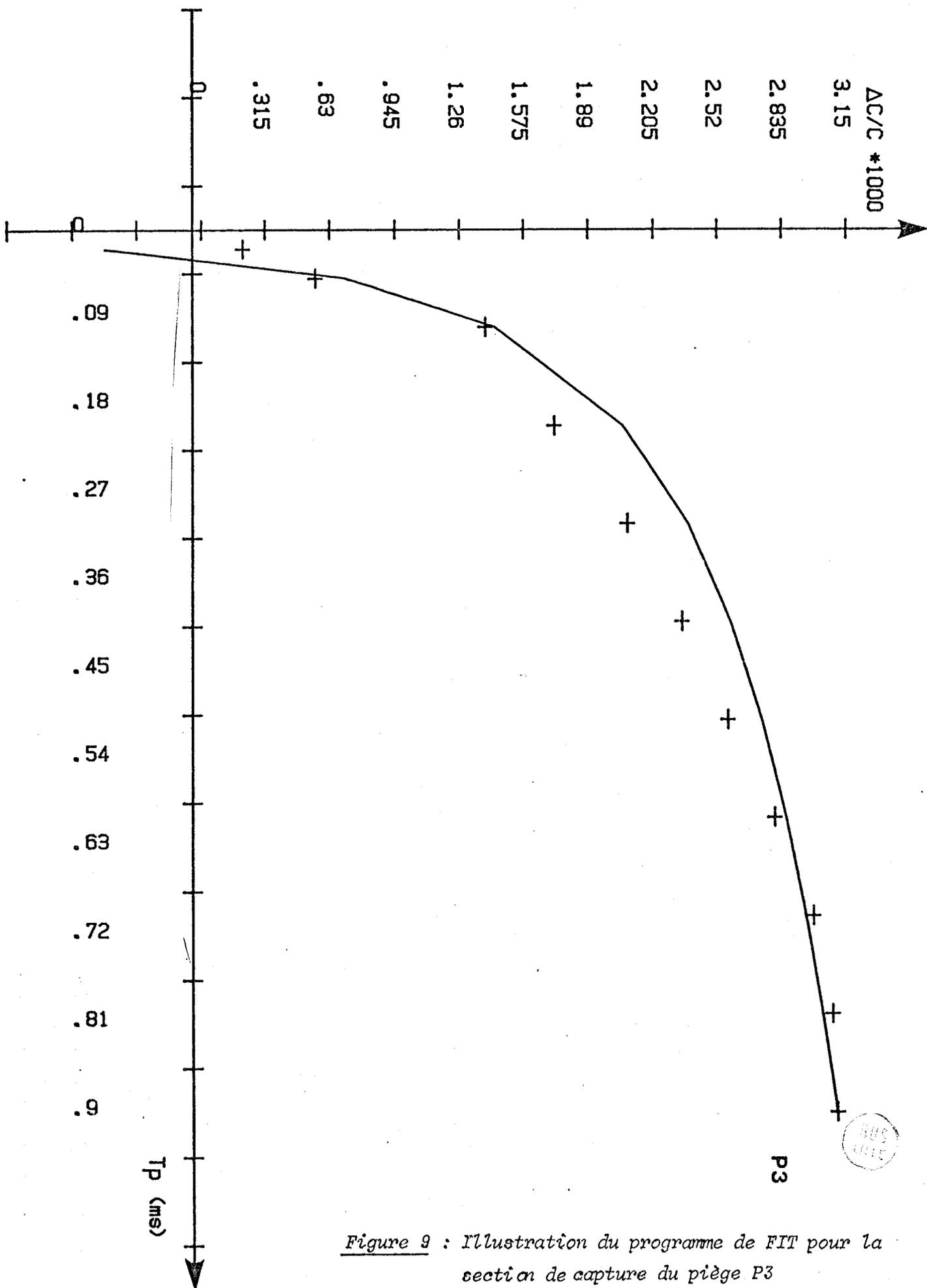


Figure 9 : Illustration du programme de FIT pour la section de capture du piège P3

BIBLIOGRAPHIE

=====

1. D.V. LANG
Inst. Phys. Conf., Série n° 31, (1977), Chapitre I
2. D.V. LANG, L.C. KIMERLING
Inst. Phys. Conf., Série n° 23, (1975), p. 581-588
3. D. PONS
Thèse de Docteur Ingénieur, Université de PARIS VI, (1979)
4. THOMMEN
Rad. Effects, 2, 201, (1970)
5. D. PONS, A. MIRCEA, J.C. BOURGOIN
J.A.P. 51 (8), (1980), p. 4151

CHAPITRE V

CELLULES SOLAIRES
=====

INTRODUCTION

Les cellules solaires ont une grande importance de par leur champ d'applications, soit au grand public, soit dans l'alimentation des satellites. Une partie de notre travail a porté sur la seconde application.

Il est très important de prévoir la dégradation des cellules solaires utilisées sur satellites. En effet, dans l'espace, les cellules sont soumises à des irradiations d'électrons, de protons, de rayons γ , etc, provoquant des défauts dans la structure cristalline de ces cellules. Les défauts créés se comportent comme des pièges qui perturbent les propriétés électriques des cellules et principalement la durée de vie des porteurs, avec pour effet de diminuer le rendement de la cellule. Jusqu'à présent, on essayait de se préserver de cette dégradation en choisissant un matériau avec un dopage particulier (par exemple du Silicium dopé Lithium). Un autre moyen non encore utilisé consisterait à utiliser un matériau dans lequel on puisse recuire les pièges créés. C'est ce que l'on propose ici, en utilisant du matériau GaAs, de type n.

Afin de mieux comprendre ce problème de la dégradation, nous allons donner rapidement le principe de fonctionnement d'une cellule solaire.

Nous décrirons ensuite l'environnement spatial des cellules pour illustrer les causes de la dégradation.

Notre étude consiste, après avoir caractérisé les cellules solaires vierges, à étudier l'évolution des défauts après irradiation et recuits successifs. Nous montrerons que la guérison des cellules est effective lorsque les pièges recuisent.

I - PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES CELLULES SOLAIRES

La cellule solaire est en fait une photodiode utilisée comme source d'énergie. Le problème posé pour un bon fonctionnement est le suivant : il faut récolter les paires électrons - trous générées par l'absorption de lumière (effet photoélectrique) avant que celles-ci ne se recombinent. Une méthode simple et efficace consiste à utiliser le champ électrique existant dans une jonction p-n pour entraîner les électrons et les trous hors de la zone de déplétion où ils ont été créés.

1 - Zone de déplétion et photocourant

Les électrons et les trous qui sont générés dans la zone de déplétion par effet photoélectrique ont très peu de risques de s'y recombiner, puisqu'il ne s'y trouve pas de charges mobiles. De plus, sous l'effet du champ électrique qui existe dans cette zone, les trous et les électrons qui y sont générés en sont chassés immédiatement. De façon à augmenter les chances d'absorption de photons dans cette zone, on réalise souvent des diodes p-i-n. Dans ce cas, la zone intrinsèque est une zone de déplétion.

Les figures 1, 2, 3 et 4 donnent respectivement le schéma d'une cellule solaire, les concentrations d'électrons et de trous suivant l'axe de la diode, la charge volumique et le champ électrique [1].

La zone n^+ est très fine pour que les photons puissent la traverser pratiquement sans être absorbés. Il reste alors deux régions d'absorption possibles : la zone de déplétion et la région neutre de type p. La génération de paires électron - trou par effet photoélectrique donne un flux de trous qui atteint la zone p. Les paires de la zone p diffusent. On s'intéresse essentiellement aux électrons qui diffusent jusque dans la zone de déplétion car ils sont alors entraînés par le champ électrique et atteignent la zone n^+ .

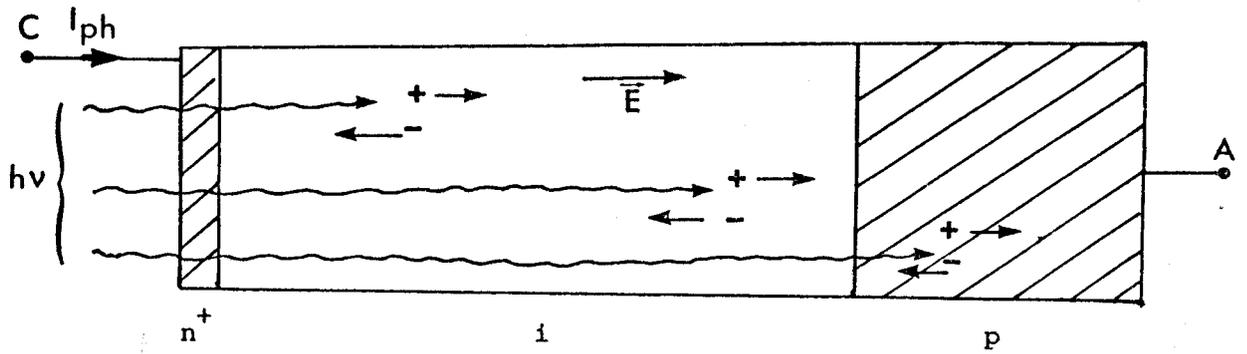


Figure 1 : Schéma d'une cellule solaire

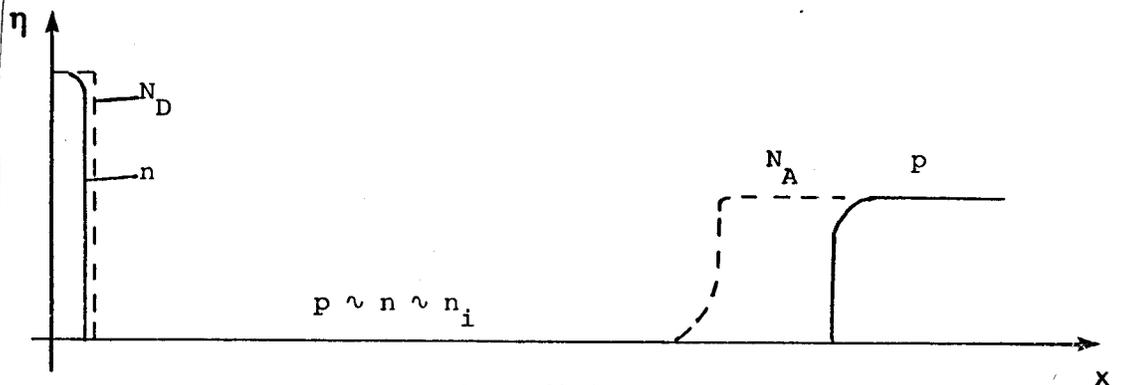


Figure 2 : Concentrations d'électrons et de trous suivant l'axe de la diode

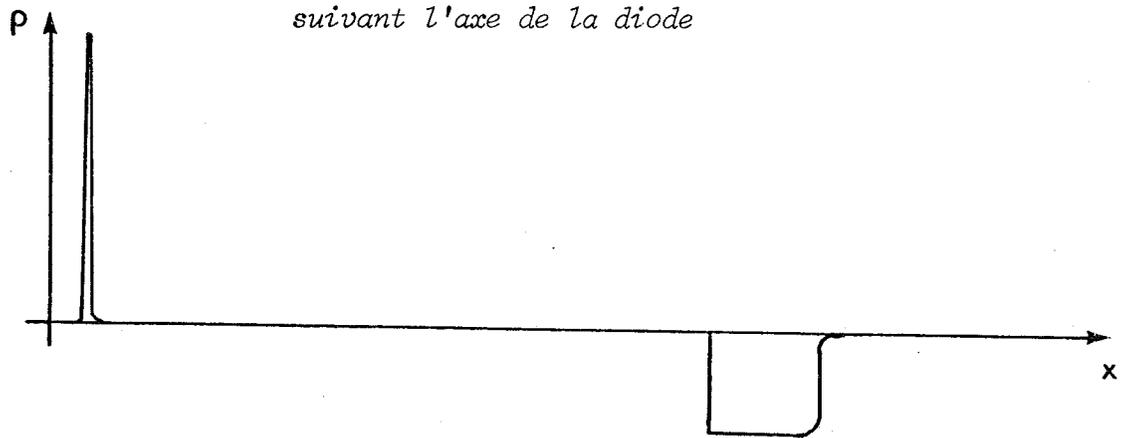


Figure 3 : Charge volumique

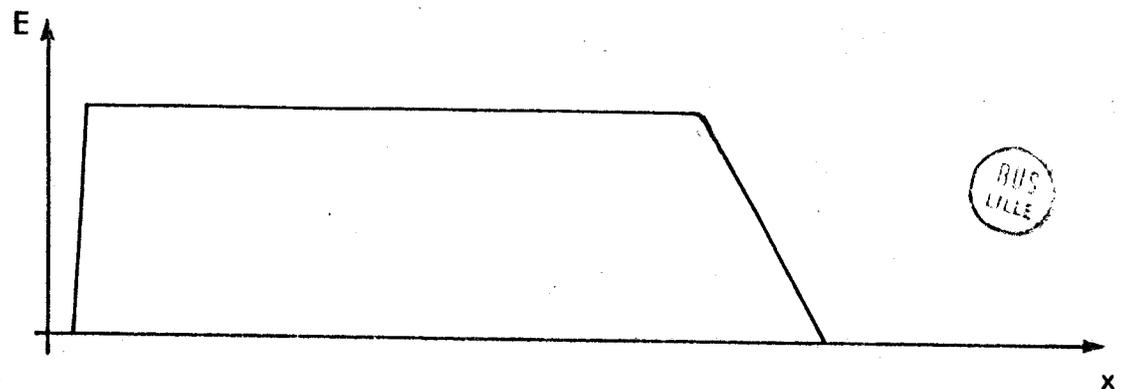


Figure 4 : Champ électrique

BUS LILLE

Le "Photocourant de Conduction I_{phc} " est le courant dû aux électrons générés dans la zone de déplétion, et le "Photocourant de Diffusion I_{phd} " est le courant dû aux électrons générés dans la zone p et qui arrivent par diffusion jusqu'au bord de la zone de déplétion. Le "Photocourant I_{ph} " total est : $I_{ph} = I_{phc} + I_{phd}$, compté positivement de n vers p.

Le photocourant est calculé avec les hypothèses suivantes :

- la zone n^+ est assez mince pour qu'aucun photon n'y soit absorbé,
- aucune des paires électrons - trous générées dans la zone de déplétion ne s'y recombine.

On montre alors que I_{ph} vaut :

$$I_{ph} = e A \phi_0 \left[1 - \frac{e^{-\alpha W}}{1 + \alpha L_n} \right]$$

- avec
- e : charge d'un électron
 - A : surface de la jonction
 - ϕ_0 : flux de photons incidents en $x = 0$
 - α : coefficient d'absorption des photons ($\phi(x) = \phi_0 e^{-\alpha x}$)
 - W : largeur de la zone de déplétion
 - L_n : longueur de diffusion des électrons.

On constate donc que, pour avoir un courant important, il faut (à surface et flux de photons donnés) que :

- $\alpha W \gg 1$
- $\alpha L_n \gg 1$

Si W est trop grand, le temps de transit augmente et l'on peut avoir des problèmes de fonctionnement en fréquence élevée (ce qui n'est pas un problème pour une cellule solaire). Pour un coefficient α donné,

caractéristique du matériau, il faut avoir L_n la plus grande possible. S'il existe des pièges dans la zone de déplétion, ils capteront les porteurs, et la longueur de diffusion, donc le photocourant, diminueront.

Ces considérations permettent de dissocier, dans la photodiode, l'effet photoélectrique, qui se traduit par une source de courant, du comportement électrique classique de la diode. Ainsi, on peut représenter la photodiode par le schéma équivalent de la figure 5, dans lequel D est une diode théorique classique. L'expression de la caractéristique de la photodiode est alors donnée par la relation :

$$I = I_F - I_{ph} = I_S [\exp (U/U_T) - 1] - I_{ph}$$

$$\text{où } U_T = \frac{kT}{q}$$

I_S : courant de saturation de la diode D.

La figure 6 schématise la caractéristique $I(U)$ de la photodiode.

2 - Cellule solaire

La cellule solaire est une photodiode utilisée comme source d'énergie. Si l'on considère sa caractéristique (figure 6), on constate que, dans le "quadrant" ($I < 0, V < 0$), la photodiode est susceptible de fournir de l'énergie à une charge puisque le courant sort du dispositif par la borne à laquelle le potentiel est le plus élevé (figure 7). Pour un éclairement donné, on constate que la puissance fournie dépend du point de fonctionnement et passe par un maximum (figure 8).

$$\text{On pose : } u = U/U_T, \quad u_o = U_o/U_T, \quad P_o = I_{ph} U_o$$

$$\text{Alors : } \frac{P}{P_o} = \frac{u}{u_o} \left(1 - \exp (u - u_o) \right)$$

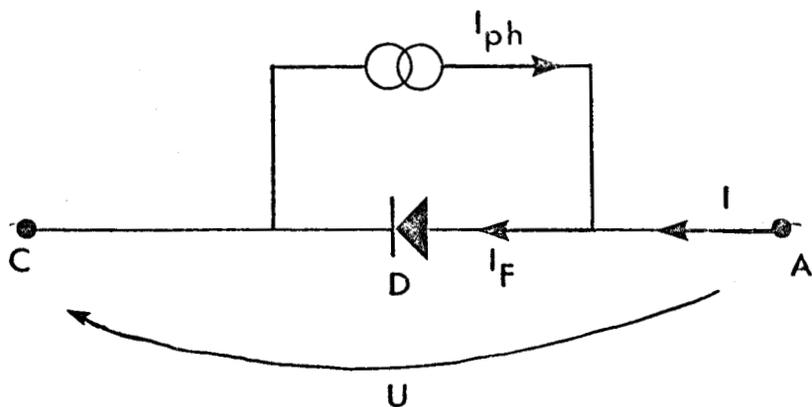


Figure 5 : Schéma d'une photodiode

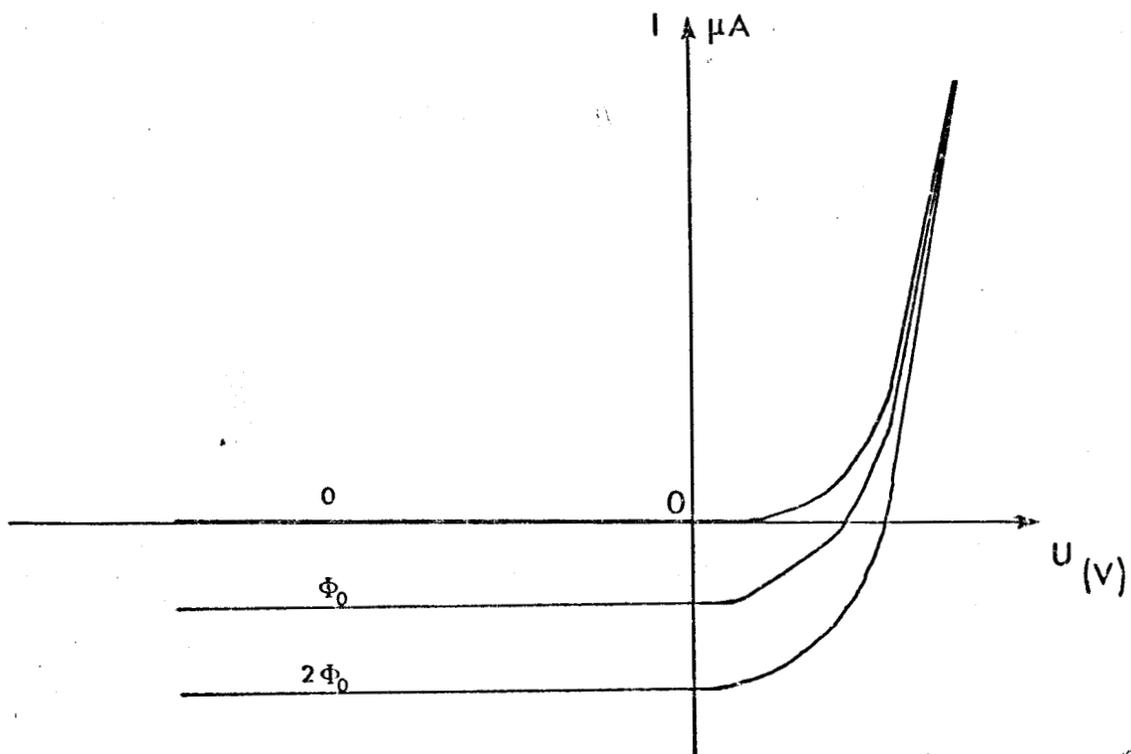


Figure 6 : Caractéristique $I(U)$ d'une photodiode



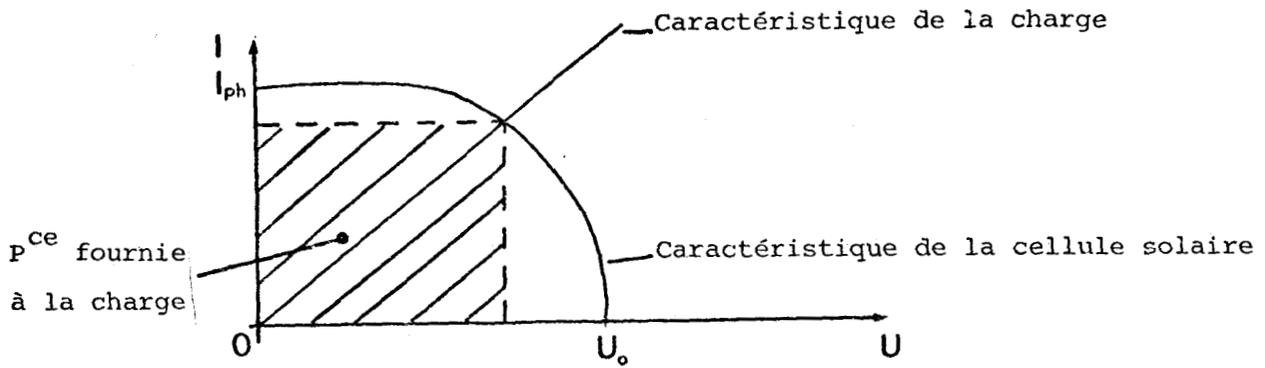
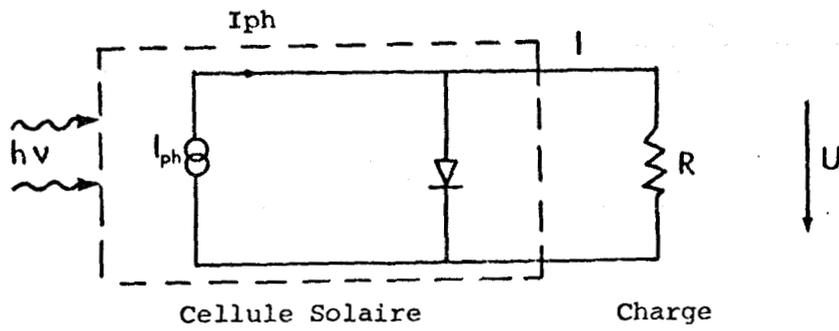


Figure 7 : Caractéristique $I(U)$ d'une cellule chargée

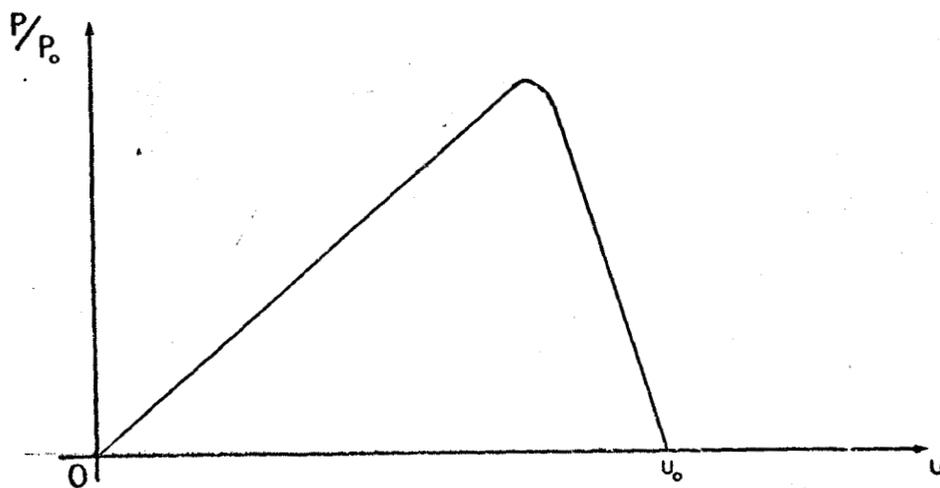


Figure 8 : Puissance fournie par une cellule en fonction de la tension réduite à ses bornes u



L'optimisation des cellules solaires est très différente de celle des photodiodes utilisées comme détecteurs, le but étant de transmettre la puissance maximale possible à une charge dans des conditions d'éclairement données. Cette optimisation est fonction de l'environnement de la cellule, environnement qui prend une importance considérable pour les cellules subissant les irradiations des particules de l'espace.

Nous allons maintenant présenter rapidement l'origine des dégradations que subit une cellule montée sur un satellite.

II - ENVIRONNEMENT SPATIAL

Les particules que l'on trouve sur orbite sont d'origines variées : rayons cosmiques, vent et éruptions solaires, et les particules prisonnières de la "ceinture de radiation terrestre" [2].

Ces particules sont liées à :

- les rayons cosmiques, composés essentiellement de noyaux d'atome de nombre atomique inférieur à 30 et d'énergie élevée (jusque 10^{18} eV) sont négligeables car leur flux est très faible (moins d'une particule par seconde).

- les éruptions solaires sont à l'origine de flux de protons d'énergie $\sim 10^3$ MeV. Si l'on excepte les missions lointaines, ces irradiations sont négligeables car très ponctuelles et donc, de valeur moyenne très faible.

- les vents solaires, composés de protons et d'électrons de basse énergie (30 eV pour les électrons et 1 keV pour les protons), interviennent seulement pour les orbites en dehors de la magnétosphère. Ces particules ne provoquent que des défauts en surface car leur énergie est

insuffisante pour pénétrer en profondeur dans la cellule.

- "la ceinture de radiations terrestre" est la principale source de protons et d'électrons pour les orbites terrestres. Elle semble être stable de 500 à 36 000 km. En fait, cette stabilité peut être dérégulée par de fortes activités solaires (qui se traduisent alors par une compression de cette ceinture, faisant donc varier fortement la densité des particules).

Les irradiations étant dues essentiellement aux électrons et aux protons, on sait donc (voir chapitre "Revue des Pièges") que les pièges créés seront de même nature et pourront être simulés par des irradiations d'électrons.

III - ETUDE EXPERIMENTALE

Nous avons étudié une cellule solaire GaAs (Jonction P.N.) provenant du C.N.E.S. Nous l'avons caractérisée par D.L.T.S. et par des mesures électriques (I_{cc} : courant de court-circuit et V_{co} : tension à vide) sous éclairage. N'ayant pas d'appareillage pour mesurer exactement le flux de photons arrivant sur la cellule, nous nous sommes contentés d'éclairer la cellule de façon reproductible (alimentation stabilisée, tube canalisant la lumière) afin de pouvoir faire, pour un éclairage donné, des mesures comparatives entre différents états de la cellule (vierge, irradiée et recuite).

1 - Cellule vierge

a) - Mesures D.L.T.S.

Le dopage est de l'ordre de 10^{17} at cm^{-3} . Aucun piège n'ayant été décelé, cela signifie donc qu'avec la sensibilité de la technique, s'il y a

des pièges, ils sont en concentration inférieure à 10^{13} à 10^{14} at cm^{-3} . Avec de telles concentrations, ils ne doivent pas perturber le rendement de la cellule.

b) - Mesures électriques

Les mesures de courant de court-circuit et de tension à vide sous éclairage sont les suivantes :

- I_{cc} : 1 083 μA
- V_{co} : 759 mV.

Ces valeurs vont nous servir de référence pour la suite.

2 - Cellule irradiée

Sachant que le dopage de la cellule est de 10^{17} at cm^{-3} et que le taux d'introduction des pièges est voisin de 1 pour une énergie d'irradiation de 1 MeV [3], nous avons irradié la cellule avec une dose de 10^{16} e⁻ cm^{-2} et une énergie de 1 MeV. Cette dose correspond à une durée d'irradiation, pour un satellite, d'environ 3 ans [4].

a) - Mesures D.L.T.S.

La figure 9 représente un spectre typique obtenu après irradiation. Nous pouvons faire les constatations suivantes :

- on décèle trois pièges qui ont été identifiés à E3, E4 et E5 par comparaison de signatures ;
- il n'y a pas d'autres pièges que ceux auxquels on s'attendait, ce qui est important. En effet, il était possible, à priori, que d'autres pièges soient créés puisqu'on a irradié à travers les contacts d'or qui

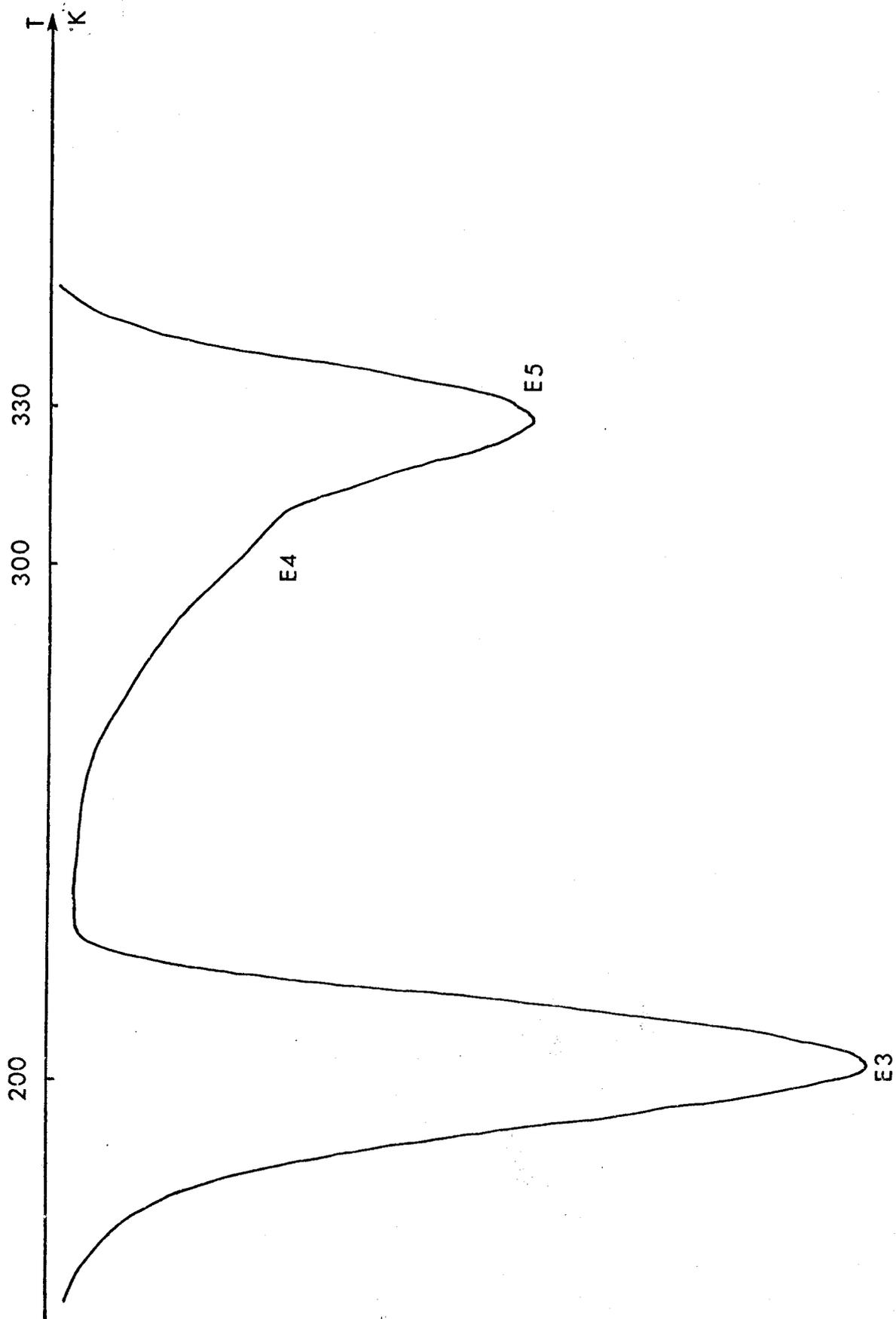


Figure 9 : Spectre D.L.T.S. obtenu après irradiation



permettent de faire les mesures électriques.

b) - Mesures électriques

Les mesures de I_{cc} et V_{co} sont les suivantes :

- I_{cc} : 700 μA
- V_{co} : 720 mV.

La tension à vide n'a donc pratiquement pas bougé, alors que le courant de court-circuit, et c'est là le facteur intéressant pour la dégradation, a diminué fortement. La cellule a donc été dégradée sans être détruite. On vérifie bien que les pièges créés captent des électrons générés par l'effet photoélectrique, ce qui entraîne une diminution du courant I_{cc} .

Nous allons maintenant essayer de guérir la cellule en recuisant les pièges.

3 - Cellule recuite

Nous avons effectué deux recuits successifs à 215°C, durant dix minutes chacun.

a) - Mesures D.L.T.S.

La figure 10 représente les spectres obtenus dans les mêmes conditions de mesures après chaque recuit. Nous avons reporté le spectre de la cellule irradiée comme référence. On voit donc que l'on observe toujours les mêmes pièges, et que leur concentration diminue après chaque recuit. Le tableau 1 donne la concentration de E3 après irradiation et recuits.

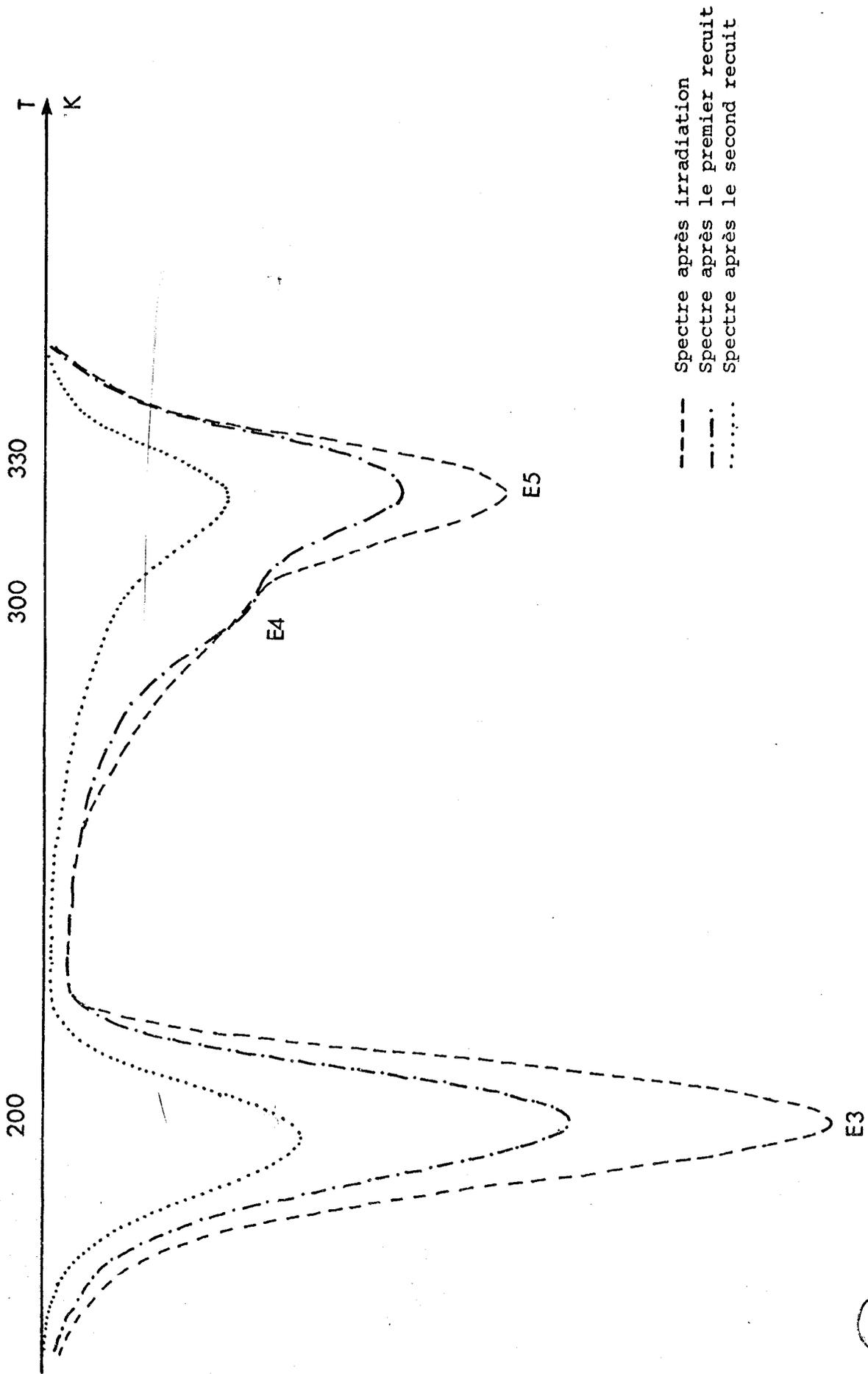


Figure 10 : Spectres D.L.T.S. après irradiation et recuits

BHS
LILLE

	Irr. 10^{16}	1er Recuit	2ème Recuit
N_T	$8 \cdot 10^{15}$	$5.6 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{15}$

Tableau 1 : Concentration de E3 après irradiation et recuits

Son évolution correspond bien à nos mesures antérieures (chapitre IV, Recuit Thermique). Le recuit de E3 est linéaire en fonction du temps, à température constante. Les pièges E4 et E5 se comportent de la même manière. Les pièges se recuisant, nous allons observer l'évolution des caractéristiques électriques de la cellule qui doivent s'améliorer.

b) - Mesures électriques

Le tableau 2 représente les valeurs de I_{cc} et V_{co} après chaque recuit, toujours sous le même éclairage.

	1er Recuit	2ème Recuit
I_{cc} (μA)	750	800
V_{co} (mV)	700	700

Tableau 2 : Caractéristiques électriques de la cellule après recuits

La tension à vide V_{co} n'évolue plus. Par contre, et c'est là un

résultat très positif, le courant de court-circuit I_{cc} augmente puisqu'il passe de 700 μA après irradiation à 750 puis 800 μA après les recuits.

L'effet du recuit confirme donc nos hypothèses, puisque nous parvenons à guérir la cellule. De plus, nous ne décelons pas d'autres pièges dûs, par exemple, à une éventuelle diffusion des contacts dans le GaAs. La température de recuit des pièges est donc telle qu'elle n'affecte que les pièges, et non le composant, ce qui est important pour la technologie.

CONCLUSION

Nos hypothèses ont donc été vérifiées : nous sommes parvenus à guérir en partie une cellule, sans que les traitements thermiques la détruisent. Si l'on extrapôle nos mesures, en comptant une augmentation de 50 μA de I_{cc} par 10 minutes de recuit à 215°C, il faudrait recuire durant 70 minutes la cellule pour la guérir totalement. Il est certain qu'en augmentant légèrement la température, le temps de recuit devrait diminuer. Nos mesures ne sont que préliminaires et montrent la faisabilité de la guérison. Il faut maintenant chercher à optimiser les conditions de recuit, par une étude systématique, sur un grand nombre de cellules. Après guérison totale, il faudra irradier à nouveau la cellule, recommencer le recuit et déterminer le nombre maximum de cycles qu'elle supporte afin de connaître le facteur par lequel on pourra multiplier la durée de vie d'un panneau solaire.

Après avoir étudié le recuit des pièges et leur application à la guérison des cellules solaires, nous allons maintenant montrer, dans les deux derniers chapitres, la faisabilité de semi-isolant GaAs par irradiation d'électrons à haute température.

BIBLIOGRAPHIE

=====

1. Jean Daniel CHATELAIN
"Dispositifs à Semiconducteurs" - Traité d'Electricité, Vol. VII,
p. 271, Ed. Georgi
2. J. BERNARD, D. BIELLE DASPET, J. BOURGOIN, L. CASTANER MUNOZ
Contrat Estec/No. 4510/80/NL/JS
3. D. PONS, P.M. MOONEY, J.C. BOURGOIN
J.A.P. 51 (4), 1980, p. 2040
4. G. MOUILHAYRAT
Satellite Symphonie : Bilan du Générateur Solaire aux Equinoxes,
C.N.E.S./CT-PRT-QPE-CP, n° 147, Mai 1978

CHAPITRE VI

LE SUBSTRAT SEMI-ISOLANT GaAs
=====

INTRODUCTION

L'objet de ce chapitre est de présenter le substrat semi-isolant GaAs.

Pour cela, nous décrirons d'abord les applications technologiques de ce matériau, de façon à voir comment il est utilisé et les traitements qu'il subit lors de la réalisation de composants.

Nous remonterons alors la filière de fabrication en détaillant les caractéristiques cristallographiques et électriques qu'attendent les constructeurs pour en faire de "bons composants".

Nous parlerons ensuite des moyens d'obtention de ce substrat (dopage au Chrome, Liquid Encapsulated Czochralski, tirage Bridgman sous oxygène, irradiations aux protons, neutrons, et électrons), de façon à faire la synthèse des problèmes de fiabilité actuels, problèmes liés aux différentes techniques d'élaboration.

Enfin, dans la dernière partie, nous avancerons une nouvelle solution possible pour obtenir du matériau semi-isolant : l'irradiation d'électrons à haute température ($> 300^{\circ}\text{C}$).

I - APPLICATIONS, TRAITEMENTS ET BESOINS DU SEMI-ISOLANT

Le substrat semi-isolant d'Arséniure de Gallium a une importance capitale dans la technologie développée autour de ce semi-conducteur car il est le point de départ, l'élément de base pour l'élaboration de transistors à effet de champ [1], de circuits intégrés numériques [2], de composants hyperfréquences tels les diodes IMPATT [3], des varactors [4] ou d'ensembles plus complexes comme des amplificateurs radiofréquences, des amplificateurs bande étroite, des mélangeurs ou des oscillateurs [5]. Il est même probable que dans un futur proche soit réalisé un récepteur radiofréquence complet sur un simple "chip" de GaAs.

Prenons par exemple un transistor à effet de champ à grille Schottky (MESFET), élément de base d'un circuit intégré.

Un tel transistor est schématisé figure 1.

Le composant est développé à partir du substrat semi-isolant. La couche active doit avoir une épaisseur et un dopage uniformes pour assurer le bon fonctionnement du transistor. Or, ces caractéristiques sont fonction du substrat semi-isolant et des technologies employées pour son élaboration. Ces dernières sont les suivantes :

- épitaxie en phase liquide (LPE)
- épitaxie par jets moléculaires (MBE)
- épitaxie par phase vapeur (VPE)
- implantation ionique.

Examinons rapidement ces technologies car les processus qu'elles mettent en jeu (surtout thermiques) ont des répercussions sur le semi-isolant qui peuvent l'altérer de façon irréversible. Il est donc bon de les passer rapidement en revue pour connaître quels traitements devra subir un substrat semi-isolant en vue de tester sa fiabilité.

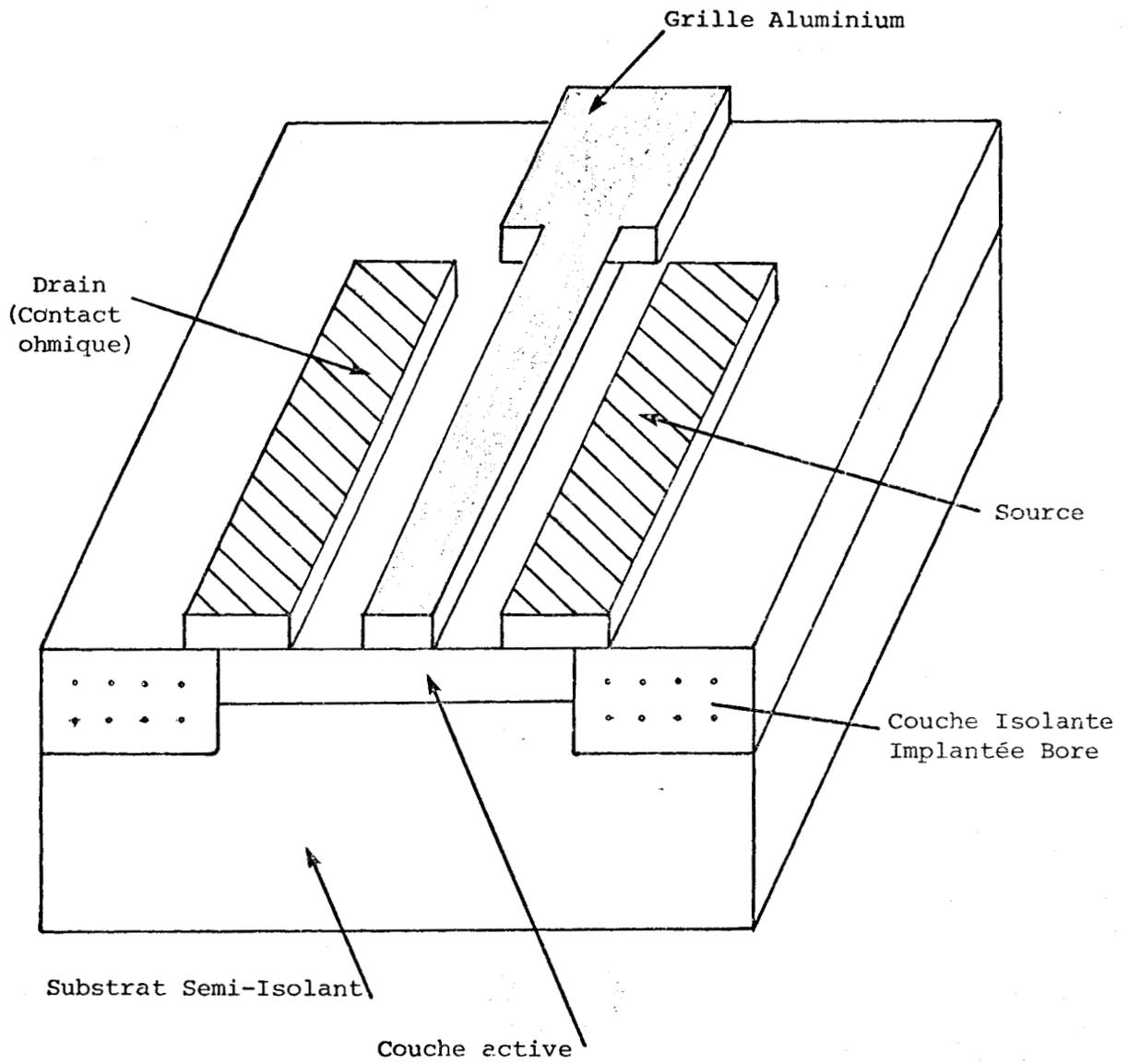


Figure 1 : Schéma d'un FET



1 - Epitaxie en phase liquide

Cette technique permet difficilement d'obtenir un bon contrôle de l'épaisseur de la couche active. Elle est donc peu employée.

2 - Epitaxie par jets moléculaires

Elle présente à priori beaucoup d'avantages [6].

D'abord, la vitesse de croissance est faible ($1\mu\text{ m h}^{-1}$) ce qui permet un contrôle d'épaisseur du dépôt à mieux que $0,01\mu\text{ m}$. Ensuite, la température de dépôt est basse (600°C) ce qui limite la diffusion du dopant à l'intérieur de la couche épitaxiale et des impuretés du substrat semi-isolant vers cette même couche. On peut enfin obtenir n'importe quel type de profil.

Cette technique est donc très prometteuse mais devrait surtout s'appliquer à l'élaboration d'hétérojonction [7].

3 - Epitaxie en phase vapeur

C'est la plus étudiée des techniques épitaxiales car elle permet une grande souplesse d'utilisation et des possibilités de traitement industriel économique. Les deux principaux procédés sont le procédé aux organo-métalliques [8] et le procédé par transport chimique par les chlorures [9]. La température de dépôt varie typiquement de 600 à 800°C . La maîtrise du dopage à l'interface substrat - couche épitaxiée est le problème majeur de cette technologie.

4 - Implantation ionique

Dans le matériau massif, elle permet d'obtenir des bonnes couches actives. C'est le procédé qui sera sans doute le plus utilisé dans l'avenir, aussi, nous allons le détailler un peu plus.

L'implantation ionique est utilisée pour modifier superficiellement les propriétés tant chimiques que physiques des solides par incorporation de dopants préalablement mis sous forme d'ions et accélérés électrique-

ment pour pénétrer à une profondeur voulue dans le matériau.

a) - Les principes de dopage N ou P

Ce sont les suivants :

. Les donneurs légers (introduisant dans le GaAs des niveaux énergétiques voisins de la limite inférieure de la bande de conduction) appartiennent aux colonnes IV et VI du tableau de Mendeléeïeff.

. Les éléments de la colonne VI (à part l'oxygène qui donne un niveau au voisinage du milieu de la bande interdite) se comportent vis à vis du GaAs comme des éléments de la colonne V vis à vis du Silicium ou du Germanium.

. Les éléments de la colonne IV sont amphotères : ils peuvent théoriquement communiquer au GaAs une conductivité de type P ou N suivant qu'ils se substituent dans le réseau respectivement à l'Arsenic ou au Gallium.

. Pour les couches actives des FET, les éléments donneurs les plus utilisés sont le soufre, le tellure et le sélénium. Les éléments de la colonne II donnent un matériau de type P (avec le Zinc, par exemple).

b) - Les principaux avantages de cette technologie

- C'est un procédé propre : une machine d'implantation comporte principalement un séparateur de masses qui permet à partir des sources de dopant de choisir jusqu'à l'isotope de l'élément dopant. L'implantation peut se faire à température ambiante ou à chaud. La première méthode est utilisée pour des ions de faibles masses (tels que Si ou S) pour lesquels le freinage électronique est prédominant, la seconde, pour les ions lourds (tels que Se ou Te) qui se freinent principalement par collisions nucléaires provoquant ainsi un désordre ; chauffer l'échantillon (entre 400 et 500°C) est un moyen de réduire ce désordre. Dans tous les cas, le vide est bon ($\sim 10^{-5}$ Pa).

- Le contrôle de la quantité de dopant introduite dans le matériau peut se faire avec une reproductibilité (concentration, profil) et une précision meilleure que 1%.

- Il s'agit d'un processus hors équilibre qui permet donc d'obtenir de meilleures homogénéités, reproductibilité et variétés de dopage que celles obtenues par les procédés de dopage classique (diffusion, épitaxie).

- En ce qui concerne les circuits intégrés au GaAs, l'implantation ionique a permis de réaliser des structures planes [10] par implantation localisée, ce qui libère le technicien des impératifs imposés par la technique classique de décapage en mésas des couches épitaxiées.

c) - La distribution des ions implantés

Elle est importante car c'est précisément le profil des porteurs qui détermine en partie le bon fonctionnement d'un composant

Globalement, le processus de répartition des particules implantées est un phénomène aléatoire et obéit aux lois classiques de la statistique. Les paramètres sont les suivants :

. Pour le substrat : température, orientation cristalline et degré de cristallinité instantané (un cristal parfait évolue progressivement vers l'amorphisation au cours d'une implantation à haute dose), numéro et masse atomiques, densité atomique, pureté initiale... (On notera au passage que la connaissance du substrat semi-isolant est fondamentale).

. Pour les ions incidents : énergie, numéro et masse atomiques, dose implantée par unité de surface et de temps.

La théorie élémentaire prévoit la distribution des ions suivant une direction parallèle au faisceau à partir des deux premiers moments : R_p (projected range), la distance d'arrêt la plus probable comptée à partir de la surface du substrat et ΔR_p , l'écart type, aussi noté σ_p , qui traduit l'étalement de la distribution.

La gaussienne correspondante est représentée figure 2 et s'écrit :

$$N(x) = \frac{N_s}{\Delta R_p \sqrt{2}} \exp \left[-\frac{(x - R_p)^2}{2(\Delta R_p)^2} \right]$$

avec N_s : dose par unité de surface

$N(x)$: concentration volumique des atomes implantés.

Les calculs donnant ΔR_p et R_p se basent sur un substrat amorphe dans lequel les atomes sont répartis de façon aléatoire. Dans le cas d'un substrat monocristallin, un phénomène de canalisation peut apparaître si les ions pénètrent parallèlement à une direction cristallographique de bas indice [11], ce qui fausse alors totalement les prévisions. Il est heureux de constater que les conditions de canalisation sont très critiques ($\pm 1^\circ$ par rapport à une direction cristallographique de bas indice) et une légère désorientation du cristal permet d'éliminer ce problème.

d) - Recuit et encapsulation

L'implantation n'est qu'une première étape. En effet, une couche implantée est électriquement morte, inutilisable telle quelle. Il est nécessaire d'opérer une activation électrique des espèces implantées.

En effet, le bombardement ionique a plus ou moins détruit le réseau, créant de nombreux pièges et centres recombirants qui rendent pratiquement nulles la mobilité et la durée de vie des porteurs libres. De plus, les atomes implantés se trouvent dans une grande majorité en position interstitielle et donc électriquement inactifs. La guérison des défauts et le passage en position substitutionnelle des impuretés demandent un traitement thermique (recuit), assez énergique, mais n'exigeant que des températures et des durées en général inférieures à celles mises en jeu pour la diffusion.

Pour le GaAs, qui se dissocie à haute température ($\sim 600^\circ\text{C}$), on a recours à une encapsulation, technique qui vise à conserver la stoechiométrie du cristal.

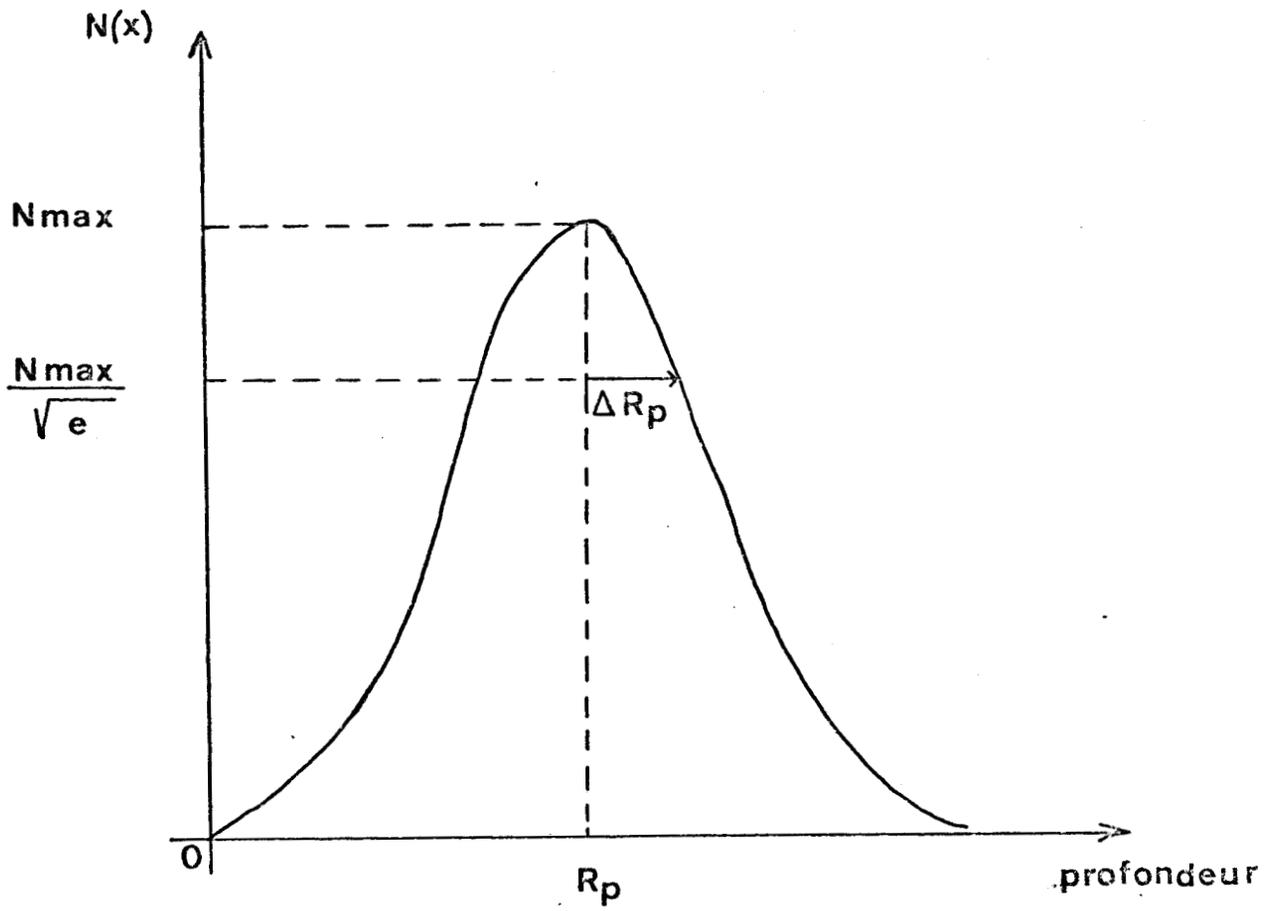


Figure 2 : Profil de concentration des atomes implantés

Les températures de recuit pour le GaAs varient entre 700 et plus de 1 000°C. La tension de vapeur de l'arsenic devient alors importante (de 10^{-3} à 10^2 Pa) et la stoechiométrie peut s'altérer sur des couches de plusieurs milliers d'angströms.

Il est donc nécessaire de déposer une mince couche d'une substance capable de s'opposer à l'évaporation de l'arsenic.

Les deux méthodes les plus couramment utilisées sont l'encapsulation solide et l'encapsulation gazeuse.

. Pour l'encapsulation solide, on utilise :

- l'aluminium
- la silice SiO_2 [12]
- et surtout le nitrure de silicium Si_3N_4 [13].

. Pour l'encapsulation gazeuse, une première méthode consiste à contrebalancer la pression de dissociation du GaAs par une pression partielle d'arsenic ($\sim 10^2$ Pa).

Une deuxième méthode ne demande qu'un gaz inerte pur, la suppression de l'évaporation d'arsenic étant obtenue en empilant des échantillons polis et aussi plans que possible [14], le faible intervalle (quelques microns) séparant les plaques se sature rapidement en composants volatils, la viscosité du gaz s'opposant à son renouvellement dans des interstices aussi petits.

Ces deux méthodes semblent prometteuses car elles suppriment les contraintes mécaniques et ont une simplicité et une rapidité de mise en oeuvre.

Après avoir étudié les applications du substrat semi-isolant et les traitements qu'il subit lors de l'élaboration de composants, (en particulier lors de l'implantation ionique), nous allons maintenant décrire les propriétés cristallographiques et électriques recherchées par les constructeurs pour mener à bien la réalisation des composants.

II - PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES ET ELECTRIQUES D'UN "BON" SEMI-ISOLANT

1 - Critère de qualité cristallographique

La qualité cristallographique s'évalue généralement par la mesure du taux de dislocations ou EPD (Etch Pit Density) par topographie X en transmissions.

Les matériaux tirés par la méthode Bridgman [15] ont un taux de dislocations compris entre 10^3 et 10^4 cm^{-2} , avec une tendance à diminuer vers la queue du lingot.

Dans les matériaux isolants Czochralski ou LEC [16], ce taux est plus fort, de l'ordre de 10^4 cm^{-2} , avec une tendance à l'augmentation de la tête vers la queue du lingot.

Le taux de dislocations est-il primordial si l'on veut avoir un rendement non nul de fabrication de circuits intégrés LSI (Large Scale Integration) ou même MSI (Medium Scale Integration). Des calculs [17] prévoyaient un rendement de 30% (80%) pour un circuit de 100 portes et 0% (9%) pour un circuit de 1 000 portes pour un taux de dislocations de $5 \cdot 10^4$ (10^4) cm^{-2} .

Des mesures faites aux laboratoires de Rockwell [18] ont donné un rendement de 15% pour un circuit de 256 portes et un circuit de 1 008 portes a été obtenu sur du matériel LEC. Il ne semblerait donc pas que les dislocations soient un obstacle crucial pour la réalisation de TEC.

De plus, il faut signaler que des cristaux Czochralski non dopés ont été obtenus au LEP [19], sans aucune dislocation, avec, il est vrai, un diamètre de 2 cm seulement.

2 - Qualités électriques

L'élaboration de la couche active demande les exigences suivantes :

- maîtrise des profils de dopage, modulables suivant le type de

dispositif recherché : par exemple, une transition très raide entre la partie dopée et le substrat isolant est très souhaitable

- mobilité maximale des électrons dans toute la couche dopée
- uniformité des propriétés électriques de cette couche sur des plaques de l'ordre de 10 cm^2
- interfaces et surfaces exemptes de défauts, cette dernière exigence étant encore un peu vague car des effets parasites variables ont été observés sur des couches identiques après les mêmes traitements technologiques pour obtenir des circuits intégrés. L'influence du substrat semi-isolant sur les couches actives sera développée dans le paragraphe IV ("Problèmes existants").

III - MOYENS D'OBTENTION D'UN SUBSTRAT SEMI-ISOLANT

Le substrat semi-isolant peut être obtenu de plusieurs façons :

- soit directement (croissance LEC ou croissance Bridgman sous pression d'oxygène),
- soit indirectement en dopant le substrat massif obtenu par tirage Bridgman ou Czochralski avec du chrome, méthode la plus utilisée et la plus étudiée mais qui sera peut-être supplantée par la croissance LEC.

1 - Matériau dopé au chrome

Le matériau obtenu par tirage Bridgman ou Czochralski, non dopé volontairement, est généralement de type N, les donneurs légers (Silicium) étant en excès (dopage résiduel de l'ordre de 10^{15} cm^{-3}).

Pour obtenir un matériau semi-isolant, c'est à dire fixer le niveau de Fermi au centre de la bande interdite, on introduit dans le bain, au cours du tirage, un accepteur, le chrome, dont le niveau d'énergie se situe très près du milieu du gap, et ce en concentration supérieure à celle des donneurs légers résiduels.

Les cristaux dopés au chrome ont les caractéristiques suivantes à 300°K :

- résistivité : 10^8 à 10^9 Ω cm
- nombre d'électrons libres : 10^7 cm⁻³
- mobilité des électrons : 3 000 à 4 500 cm² V⁻¹ s⁻¹
- niveau de Fermi : entre 0,73 et 0,78 eV (Gap_{GaAs} : 1,43 eV).

2 - Croissance LEC et Bridgman sous oxygène

Des matériaux isolants, de résistivité pratiquement égale à celle de matériaux dopés au chrome peuvent être obtenus sans dopage de chrome par croissance LEC (le dopage est donc le dopage résiduel), ou par croissance Bridgman si le cristal est tiré avec une pression partielle d'oxygène suffisante [20].

On a montré [21] que ces matériaux sont isolants du fait qu'un niveau donneur profond, appelé EL2, compense l'accepteur résiduel ($N_A - N_D$) où N_A représente la concentration de l'ensemble des niveaux accepteurs légers comme Zn, Mn, Mg... et profonds (situés dans la moitié inférieure de la bande interdite) comme Cu, Fe, Ni.

La plupart de ces matériaux permettent d'obtenir des profils de dopage pratiquement gaussiens sans que la présence de donneurs ou d'accepteurs en excès donnant lieu à un dopage ou à une compensation notable soit néfaste.

Une troisième voie pour obtenir du semi-isolant est d'irradier le GaAs.

3 - Irradiations

Il est intéressant de voir, par exemple, que si l'on irradie du GaAs avec des ions B^+ ou N^+ à 1 MeV, 200 porteurs sont captés par ion implanté et défaut créé [22]. Aussi, si seulement 0,5% des défauts créés restent, ils seront suffisants pour compenser tout dopage ! Les irradiations sont encore fortement étudiées, car on ne maîtrise pas encore totalement les mécanismes physiques et les types de défauts créés (lacune, interstitiel, substitutionnel, combinaisons avec des impuretés...). Les particules les plus utilisées sont les protons, les neutrons et les électrons [23].

La stabilité thermique des substrats obtenus restent le point sensible. Un exemple type des stades de recuit est représenté figure 3 pour des neutrons, des ions et des électrons.

Il semblait que les électrons irradiés à température ambiante soient les moins stables (recuit autour de 200°C) et qu'au contraire, les neutrons recuisent autour de 600 à 700°C. Mais les électrons sont intéressants car ils pénètrent profondément et créent des couches homogènes.

Nous allons maintenant regarder les problèmes existants, liés aux technologies, et qui déterminent la fiabilité du semi-isolant.

IV - PROBLEMES EXISTANTS

Nous avons vu que le semi-isolant était obtenu principalement par du GaAs dopé ou non au chrome, les irradiations étant encore au stade du laboratoire.

1 - Matériaux dopés au chrome

Lorsque la concentration ($N_D - N_A$) mesurée dans le matériau de

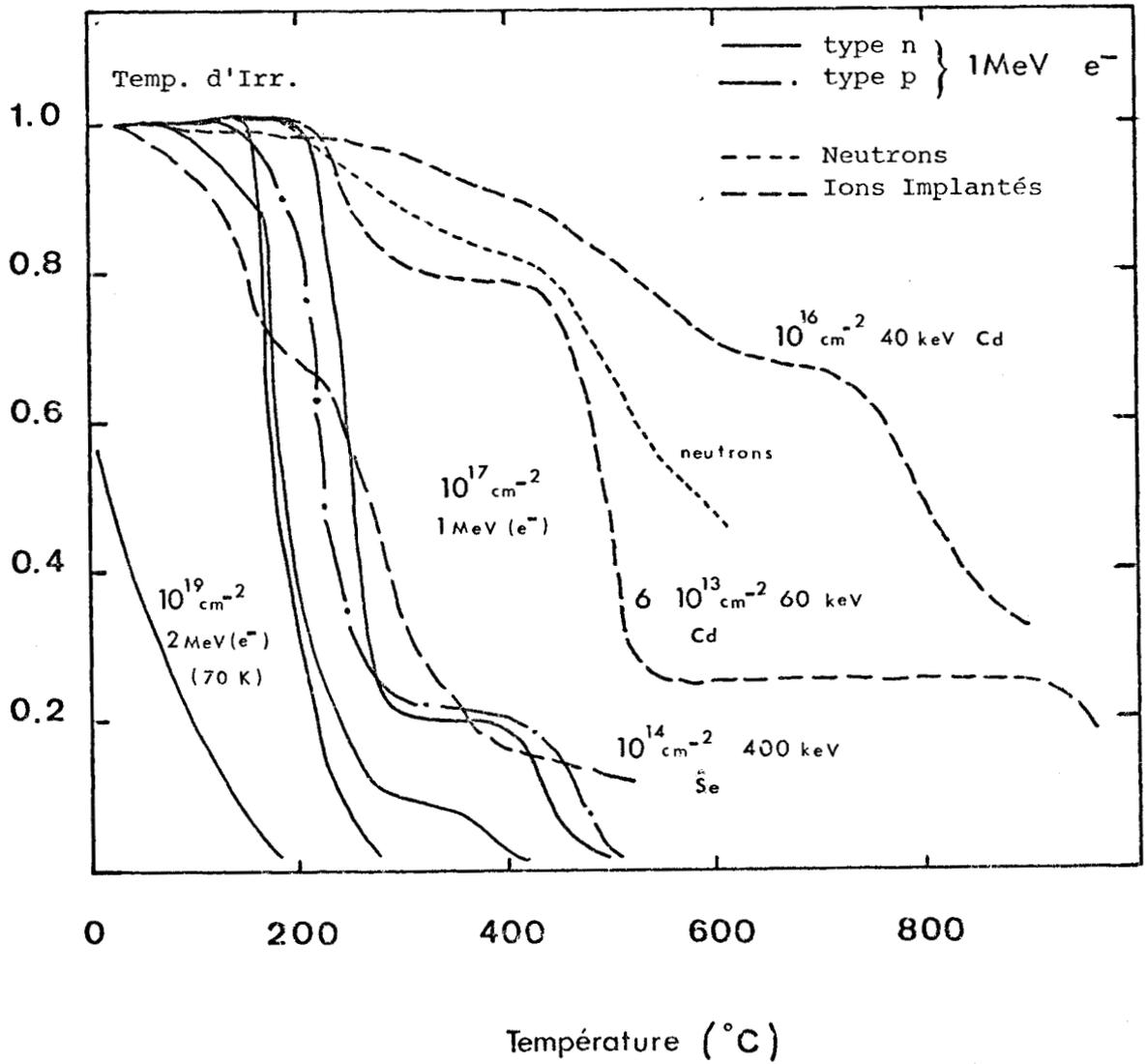


Figure 3 : Recuit de n GaAs irradié aux électrons, neutrons et ions



départ ($N_D - N_A$ représente le dopage résiduel N à compenser avec du chrome) augmente au-delà de $2 \cdot 10^{16} \text{ At/cm}^3$, on observe la présence de donneurs en excès dans les profils de dopage après implantation et recuit, le profil obtenu étant plus large qu'un profil gaussien.

Lorsque la concentration de chrome augmente entre 10^{16} et quelques 10^{17} At/cm^3 , on aboutit à l'effet contraire : on observe alors une réduction du niveau de dopage.

Ces deux corrélations sont cohérentes avec les mesures de profils de concentration chimique de chrome effectuées par sonde ionique SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) qui montrent que le chrome (figure 4) exodiffuse vers la surface [24].

On fait alors l'hypothèse suivante : les donneurs légers (Si, Se) présents dans le matériau de départ n'exodiffusent pas ou peu ; n'étant plus compensé par le chrome, ils représentent les donneurs en excès observés. L'exodiffusion du chrome n'est pas encore maîtrisée et reste fortement corrélée à l'encapsulation ou aux défauts de surface.

2 - Matériaux non dopés au chrome

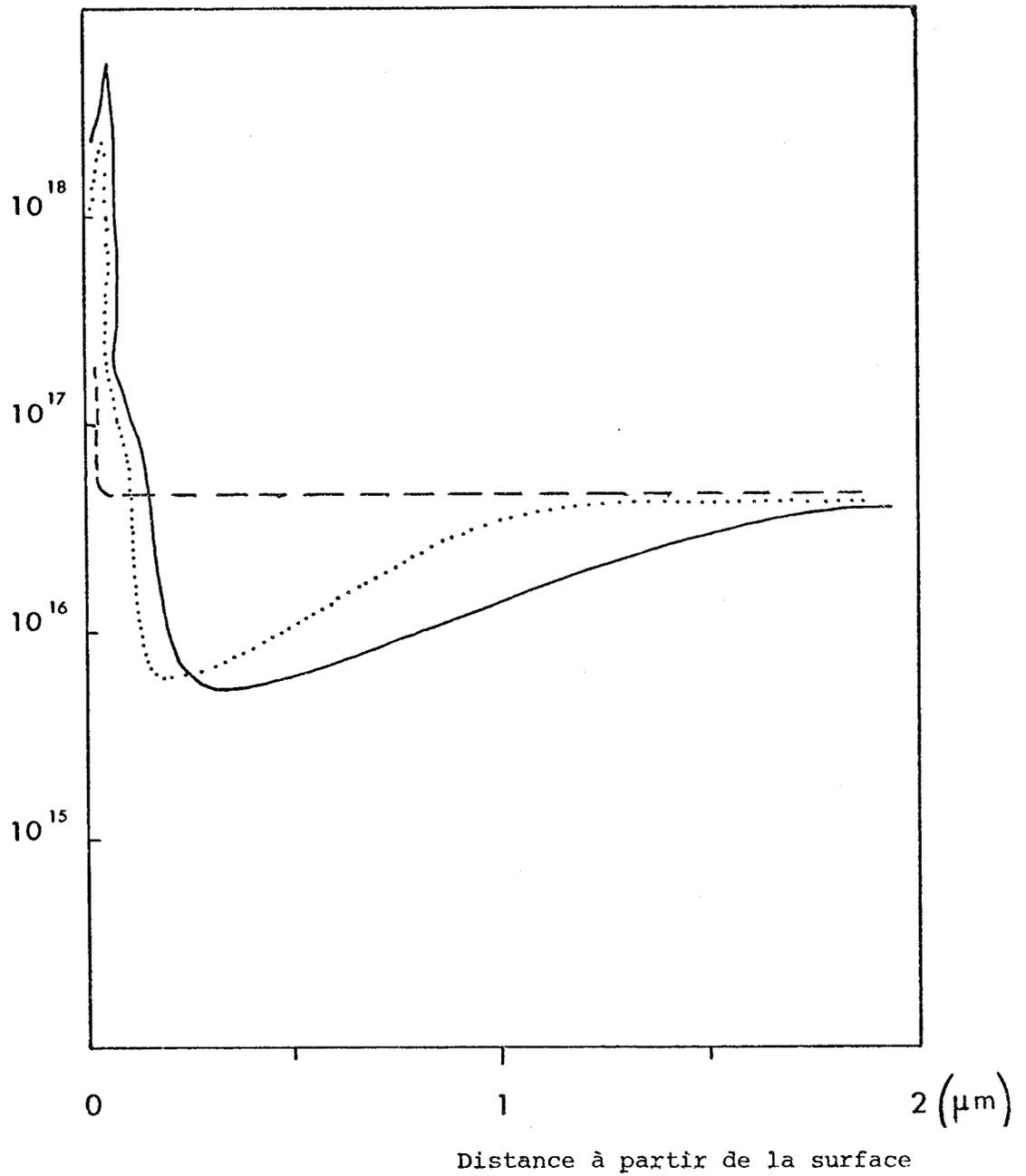
On constate pour ces matériaux une exodiffusion du niveau donneur profond EL2 [25] dans les conditions d'implantation et de recuit déjà mentionnées (légende de la figure 3). Un profil de EL2 est représenté figure 5.

Il est donc clair que, là encore, la concentration $N_A - N_D$ des impuretés résiduelles n'est plus compensée dans une zone d'épaisseur importante ($< 1 \mu \text{ m}$).

On voit donc que les problèmes suivants ne sont pas résolus :

- exodiffusion du chrome ou de EL2
- contrôle du profil de dopage (suite à l'exodiffusion).

Concentration de Chrome
(cm^{-3})



- — Matériau Massif dopé Cr
..... Même matériau recuit à 870°C sous encapsulation de Si_3N_4
——— Même matériau après implantation

BUS
LILLE

Figure 4 : Profils de concentration de Chrome obtenus par sonde ionique (SIMS) d'après [25]

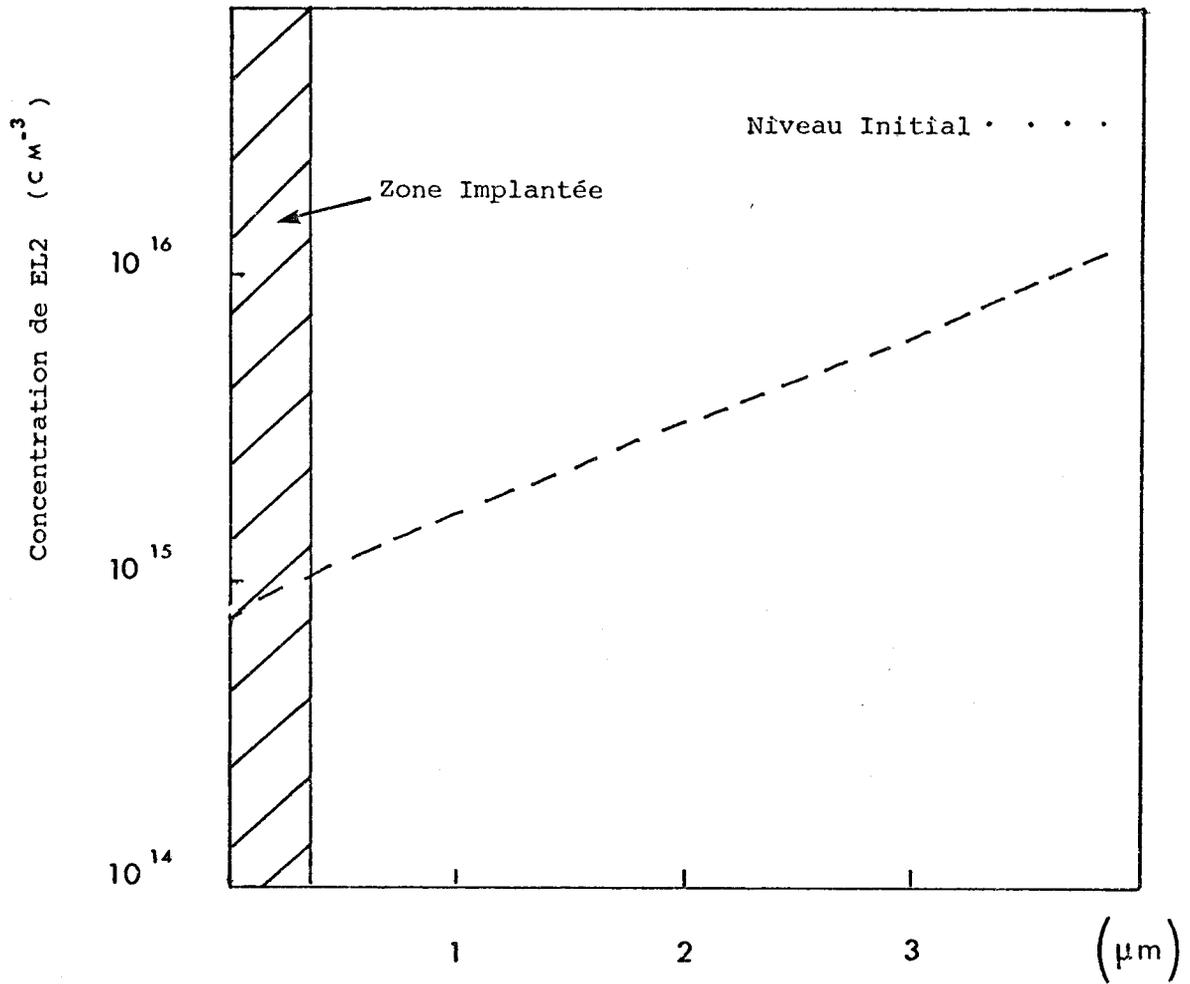


Figure 5 : Profil de concentration de EL2 tiré de matériau massif Bridgman de type N ($n \sim 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) après implantation (Se, $3.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 280 keV) et recuit à 870°C sous Si_3N_4 d'après [25]



3 - Influence du matériau de départ

Les résultats obtenus jusqu'à présent ont été très variés. Ils sont plus dispersés pour les implantations à faibles doses que pour celles à fortes doses pour une même plaque, ce qui donne à penser que ce sont beaucoup plus les propriétés intrinsèques du matériau de départ qui semblent primordiales que les conditions opératoires.

Lorsque le niveau de dopage est très élevé, les différences d'inhomogénéité pour une même plaque sont effacées alors qu'inversement, elles sont prépondérantes si le niveau de dopage est du même ordre de grandeur que celui des impuretés résiduelles.

Il est intéressant de définir les critères de sélection d'un matériau pour une implantation ionique.

4 - Critères de sélection

- Un premier test consiste à soumettre l'échantillon non implanté à un traitement thermique identique au recuit d'implantation. Le cristal sera présumé bon si l'on n'observe pas de variations de ses propriétés.

- Un autre test consiste à simuler l'implantation des dopants avec une impureté électriquement neutre (en général, un gaz rare) en se rapprochant le plus possible des conditions réelles. Si après recuit les propriétés initiales sont conservées, le matériau est considéré comme bon.

V - SOLUTION POSSIBLE

On a vu que le chrome posait des problèmes. Il vaut donc mieux se tourner vers des matériaux sans chrome. On tombe alors sur le problème de l'exodiffusion de EL2. Mais ce piège natif étant en concentration moindre

dans des couches VPE ou LPE que dans des méthodes LEC ou Bridgman sous oxygène (d'un facteur 10 à 100), il serait possible de le masquer en irradiant ces couches pour créer d'autres pièges.

On va voir dans notre étude que les pièges créés par irradiations d'électrons à haute température ($> 300^{\circ}\text{C}$) sont plus stables que les pièges créés par irradiation à température ambiante et pourraient peut-être répondre au problème posé.

De plus les électrons possèdent les avantages suivants :

- parfait contrôle de la dose
- profil de défauts homogène
- simplicité de mise en oeuvre et de localisation.

Cette méthode fait partie de notre travail et les résultats obtenus sont détaillés dans le chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIE

=====

1. HIGGINS, KUVAS, EISEN and CHIEN
IEEE Trans., (1978), E-D 25, p. 587-596
2. VANTUYL, LIECHTI and GOWEN
IEEE J. Solid State Circuits, (1977), SC 12, n° 5, p. 485-496
3. BERENZ, FANK and HIERL
Electr. Lett., (1978), Vol. 14, n° 21, p. 683-684
4. NIKURA, NOBORJUKI, SHIMURA, YOKOYAMA
Electr. Lett., (1978), Vol. 14, n° 1, p. 9-10
5. PODELL
Microwaves, (1980), n° 12, p. 54-61
6. MORKOC, CHO
J.A.P. 50 (10), (1979), p. 6413-6416
7. MIMURA, HIYAMIZU, FUJY, NANBU
Jpn. J.A.P., Vol. 19, n° 5, (1980), p. L225-L227
8. BOCCON - GIBOD
Acta Electronica, 23, 2, (1980), p. 99-109
9. HOLLAN
Acta Electronica, 21, (1978), p. 117-127
10. EDEN, WELCH, ZUCCA
IEEE Journal of Solid State Circuit, Vol. SC 13, n° 4, (1978), p. 419
11. HARRIS, SEALY, SURRIDGE
Electr. Letters, (1976), Vol. 12, n° 25, p. 664-665
12. YOKOTA, TAMURA, GAMO
Jpn. J.A.P., Vol. 17, (1978), n° 10, p. 1881-1882

13. HENRY, LAMY, GUIVARC'H, PELOUS
Le Vide, 183, (1976), p. 101-106
14. LEE, MALBON
Appl. Phys. Lett. 30, (1977), p. 327-329
15. AINSLIE, BLUM, WOODS
J.A.P., Vol. 33, (1962), p. 2391-2393
16. BASS, OLIVIER
Inst. Phys. Conf., Série n° 33, (1977), p. 1-10
17. ZUCCA
Proc. Semi-Insulating III-V Materials Conf., Nottingham, (1980),
G.J. Rees, ed. Orpington
18. LEE, SHEN, KAELIN, WELCH, EDEN and LONG
GaAs IC Symp. Las Vegas, (1980), paper 3
19. MARTIN, JACOB, POIBLAUD, GOLTEZENE, SCHAWAB
Proc. 11th Inst. Conf. on Defects and Radiation Effects in Semi-
conductors, Oiso, (1980)
20. JACOB, VENGER, FARGES, HALLAIS, MARTIN et BERTH
Proc. 8th Inst. Symp. on Gallium Arsenide and Related Compounds,
Vienne, (1980)
21. MARTIN, FARGES, JACOB, HALLAIS et POIBLAUD
J.A.P., Vol. 51, (1980), p. 2840-2852
22. DAVIES, KENNEDY, YANG
Appl. Phys. Letters, (1973), Vol. 23, p. 615-616
23. D.V. LANG
Inst. of Physics Conf., Série n° 31, (1976)
24. HUBER, MORILLOT, LINH
Appl. Phys. Lett. 34, (12), (1979), p. 858-859
25. MARTIN G.M.
Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. de PARIS VI, (1980)

CHAPITRE VII

IRRADIATIONS A HAUTE TEMPERATURE
=====

INTRODUCTION

Comme nous l'avons discuté dans le chapitre IV, les défauts créés par irradiation d'électrons à température ambiante dans du GaAs sont des défauts primaires (paires de Frenkel). Ces défauts sont stables jusqu'à 500°K et leur mécanisme de recombinaison montre qu'il s'agit bien de défauts proches (lacune - interstitiel). Afin de créer des défauts complexes, association de lacunes et d'interstitiels avec des impuretés stables à plus haute température, nous avons eu l'idée d'irradier le GaAs à des températures supérieures à 500°K. En effet, la stabilité de la paire lacune - interstitiel (schématisée sur la figure 1) dépend de deux barrières de potentiel : une, E_R , qui correspond à la recombinaison de l'interstitiel avec la lacune et l'autre, E_L , qui correspond au contraire à une libération de l'interstitiel.

Soient P_R la probabilité de franchir la barrière E_R
et P_L la probabilité de franchir la barrière E_L .

Alors, la probabilité P de libération de l'interstitiel est :

$$P \approx \frac{P_L}{P_L + P_R}$$

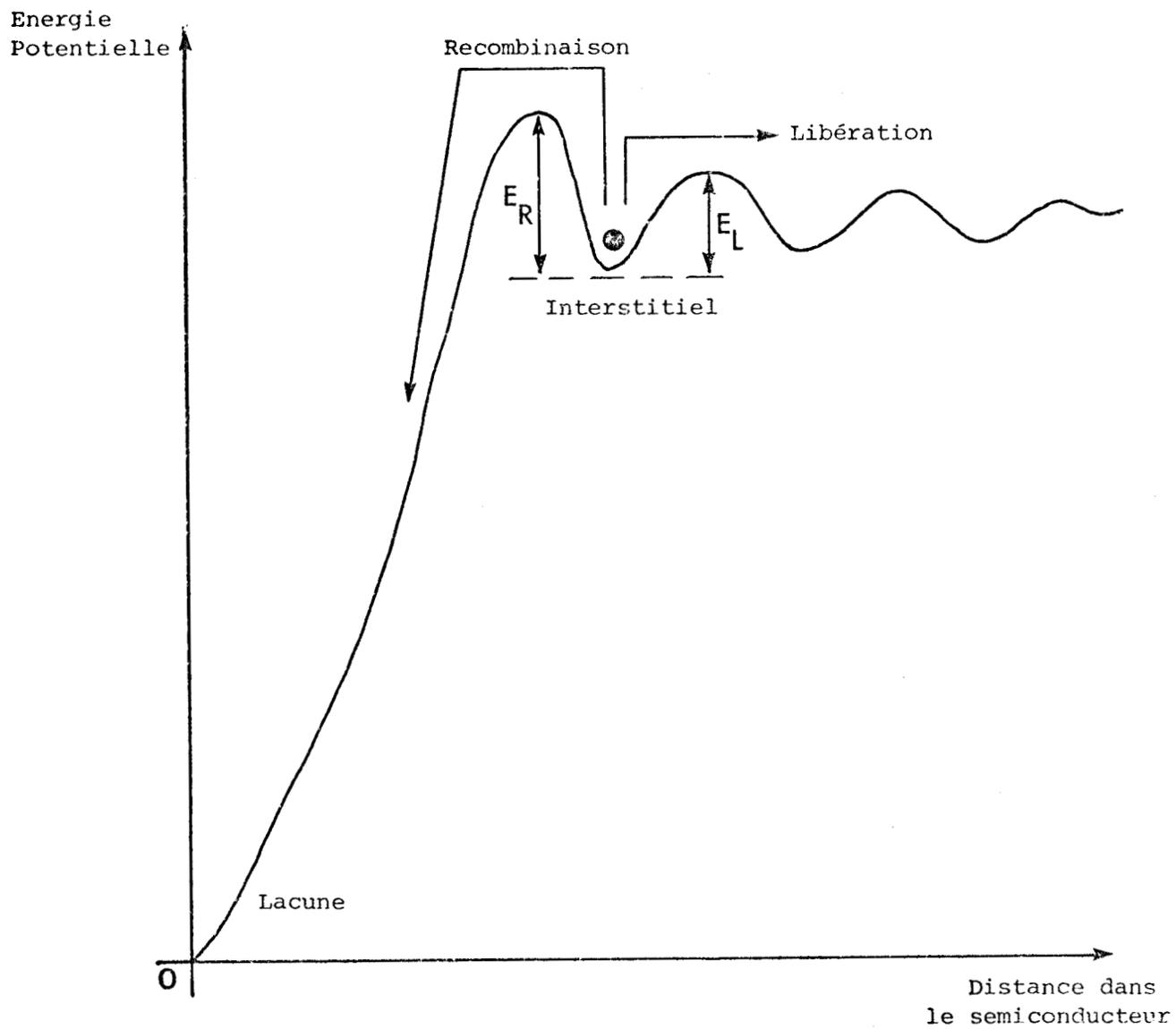


Figure 1 : Stabilité de la paire Lacune-Interstitial d'après [1]

P se met alors sous la forme [2] :

$$P = \frac{1}{1 + \lambda \exp - \frac{E_L - E_R}{kT}}$$

où λ est le poids statistique des sauts qui annihilent la paire, divisé par le poids statistique des sauts qui mènent à la libération.

Comme chaque poids statistique se ramène à une fréquence de vibration qui est probablement la même pour les deux processus, on peut considérer que $\lambda \sim 1$.

Lorsque la température augmente, il est évident d'après cette relation que les chances de recombinaison ou de libération deviennent équiprobables : il y a donc autant de chances de libérer l'interstitiel que de le recombiner ($P = 1/2$ pour $E_R - E_L \ll kT$), alors qu'à basse température c'est la recombinaison qui domine puisqu'on observe qu'environ 100 % de défauts disparaissent. En augmentant ainsi les chances de libération et parce que les coefficients de diffusion des interstitiels et des lacunes augmentent (de façon exponentielle) avec la température, il est donc raisonnable de penser que les interstitiels et les lacunes qui ne se recombinent pas vont être piégés par des impuretés, c'est à dire s'associer pour former des défauts complexes dont certains vont être stables à des températures plus élevées que celles auxquelles sont faites les irradiations.

Notre travail s'est alors déroulé en 2 phases :

- démonstration de la faisabilité de ces hypothèses, c'est à dire vérification de la présence de pièges et caractérisation de ceux-ci,

- étude du taux d'introduction des pièges en fonction de la dose d'irradiation et de la température. Cette étude a porté sur deux séries d'échantillons : la première a consisté à irradier du GaAs à 300°C, avec

des électrons d'énergie 1 MeV et des doses de 10^{16} et 10^{17} e^-/cm^2 , la seconde a été réalisée à 330°C, avec la même énergie, mais avec quatre doses d'irradiation : $2 \cdot 10^{15}$, 10^{16} , $3 \cdot 10^{16}$, et 10^{17} e^-/cm^2 .

Les deux séries ont été réalisées à partir de matériau massif Czochralski sur lequel ont été développées des couches de type N (Silicium) par épitaxie en phase vapeur.

I - ETUDE DE LA PREMIERE SERIE D'ECHANTILLONS IRRADIES A 300°C

1 - Spectres DLTS

La figure 2 représente un spectre obtenu sur un échantillon irradié à 300°C avec une dose de $10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2$. On constate la présence de 7 pièges que l'on note I1 à I7.

Nous avons choisi une nouvelle nomenclature parce qu'aucune étude n'a encore été faite dans ces conditions et apparemment tous les pièges sont observés ici pour la première fois. De par les amplitudes respectives des pics DLTS, on peut dire qu'il n'y a en fait, pour cette dose et cette température, que deux pièges dominants. Ce sont I1 et I2, dont la concentration paraît a priori être de l'ordre de 10 à 30 fois plus grande que celle des autres. Nous évalueront par la suite avec plus de précision les concentrations relatives des pièges. Nous allons maintenant caractériser ces pièges.

2 - Caractéristiques

Les signatures des pièges sont représentées sur la figure 3.

Le tableau 1 donne les énergies d'ionisation E_i et les sections de capture apparentes σ_a pour les 7 pièges.

Nous avons essayé de comparer ces pièges aux pièges créés par irradiations ou aux pièges natifs déjà observés dans la littérature. Le tableau 2 rappelle les énergies d'activation et les sections de capture apparentes des pièges E3, E4, E5, P1, P2, P3, et donne les caractéristiques du piège EL2, piège natif [3], provenant de la même couche épitaxiale que celle employée pour les échantillons irradiés (la figure 4 donne la signature de EL2 obtenue).

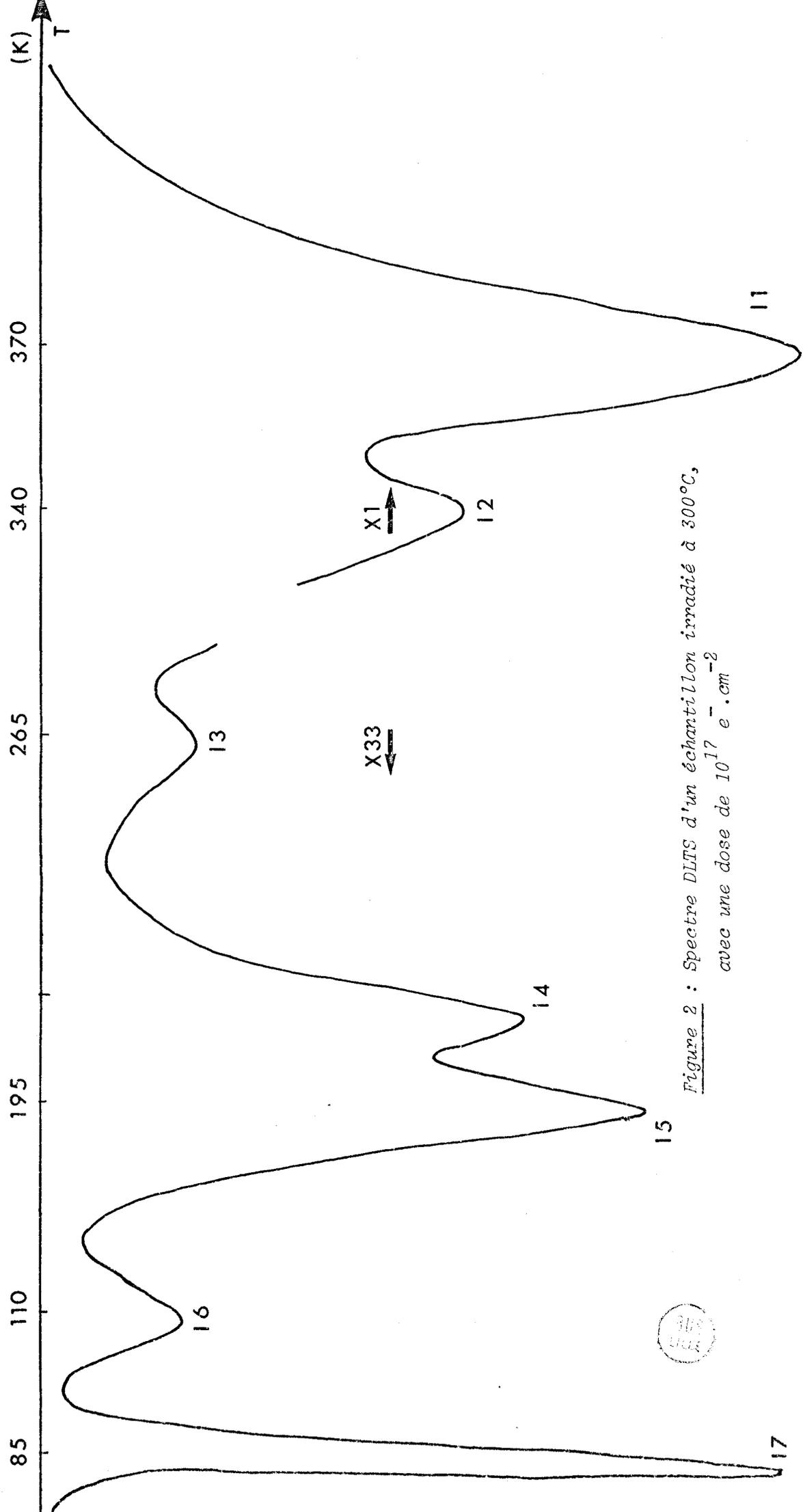
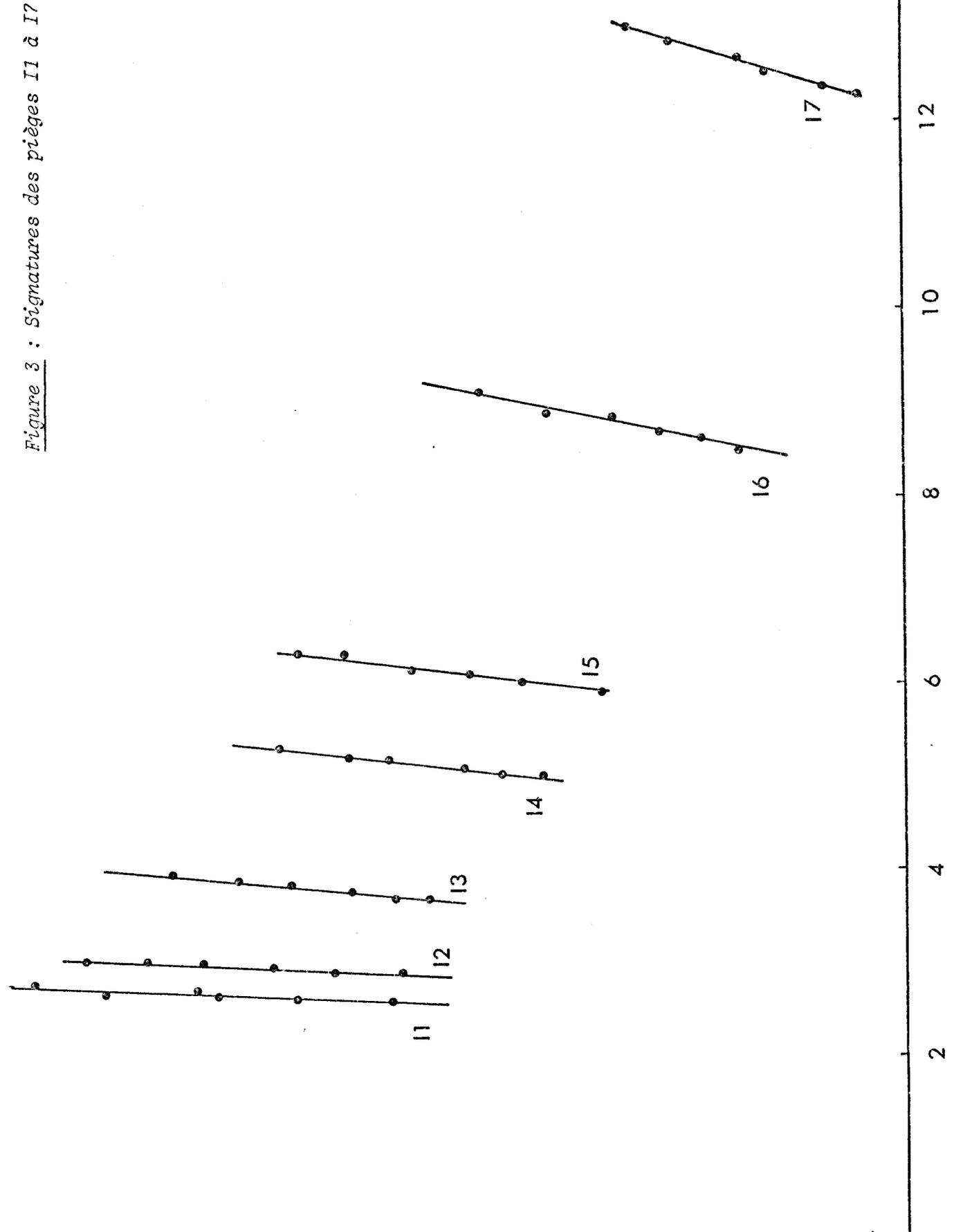


Figure 2 : Spectre DLTS d'un échantillon irradié à 300°C, avec une dose de $10^{17} \text{ e}^{-} \cdot \text{cm}^{-2}$



$\text{Log}(V_{eN}^2)$



BUS
LILLE

Figure 3 : Signatures des pièges II à I7

$\frac{1000}{T}$
(K)

	I1	I2	I3	I4	I5	I6	I7
E_a (eV)	0.72	0.62	0.50	0.37	0.26	0.19	0.16
σ_a (cm ²)	$1.16 \cdot 10^{-14}$	$4.25 \cdot 10^{-15}$	$1.34 \cdot 10^{-14}$	$3.0 \cdot 10^{-14}$	$5.46 \cdot 10^{-16}$	$4.66 \cdot 10^{-15}$	$4.9 \cdot 10^{-13}$

Tableau 1 : Caractéristiques des pièges I1 à I7

	EL2	E3	E4	E5	P1	P2	P3
E_a (eV)	0.72	0.44	0.72	0.83	0.34	0.46	0.76
σ_a (cm ²)	$1.5 \cdot 10^{-14}$	$5.3 \cdot 10^{-13}$	$2.0 \cdot 10^{-14}$	$3.7 \cdot 10^{-12}$	$8.6 \cdot 10^{-15}$	$8.0 \cdot 10^{-17}$	$1.0 \cdot 10^{-13}$

Tableau 2 : Caractéristiques des pièges EL2, E3 à E5 et P1 à P3



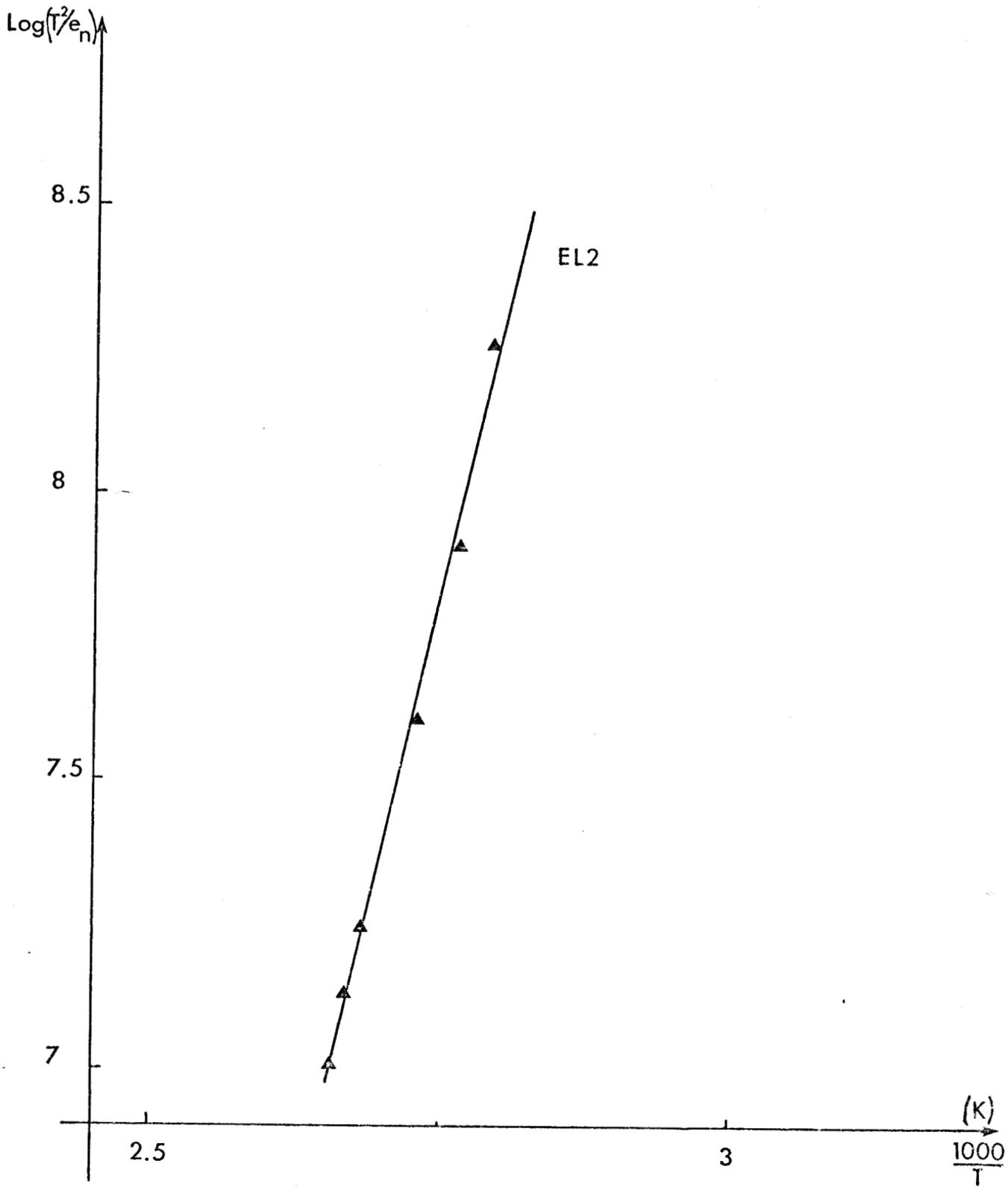


Figure 4 : Signature du piège EL2



On peut voir que :

- I1 peut être identifié soit à EL2, soit à E4 ou P3,
- I4 peut être identifié à P1.

En fait, les indications données par l'énergie et la section de capture sont insuffisantes. La comparaison des signatures des pièges est faite à la figure 5. On constate alors qu'effectivement, les pièges EL2, E4 et P3 sont "proches" de I1 sans toutefois une identification sûre possible. Il en est de même pour I4 et P1, piège identifié à EL5 [4] (figure 5).

La figure 6 représente la variation de la concentration des pièges E3, E4, E5 et P1, P2, P3 en fonction de la température de recuit [5]. A 570°K, température de notre irradiation, on voit que E4 est recuit (ce que nous avons aussi vérifié dans le chapitre IV) et que seuls P1, P2, P3 existent. Il n'est donc pas le piège E4. Il faudra irradier à plus haute température (supérieure au recuit de P3) pour voir si I1 demeure et est le piège EL2. Ceci est très important car une partie du semi-isolant est obtenue à partir de matériau compensé par EL2. De plus, s'il s'avérait qu'I1 soit EL2, piège obtenu par irradiation sous vide, cela pourrait apporter une preuve qu'EL2 n'est pas dû à l'oxygène mais à un défaut d'antisite As_{Ga} (voir la discussion actuelle sur l'origine d'EL2 dans le chapitre I).

3 - Comparaison des concentrations relatives des pièges

La variation relative de capacité $\frac{\Delta C}{C}$ (voir chapitre II) s'écrit :

$$\frac{\Delta C}{C} = S \exp - e_n t$$

$$S = \frac{N_T}{2N_D} \frac{(W_o - \lambda_o)^2 - (W_1 - \lambda_1)^2}{W_o^2} \quad (VII.1)$$

avec

Au maximum du pic DITS, $\Delta C_{MAX} = k \Delta C$, avec $k = 0.152$ si $t_p/t_f \ll 1$ et si l'on utilise une détection synchrone double phase (voir Eq. 18, chap. II).

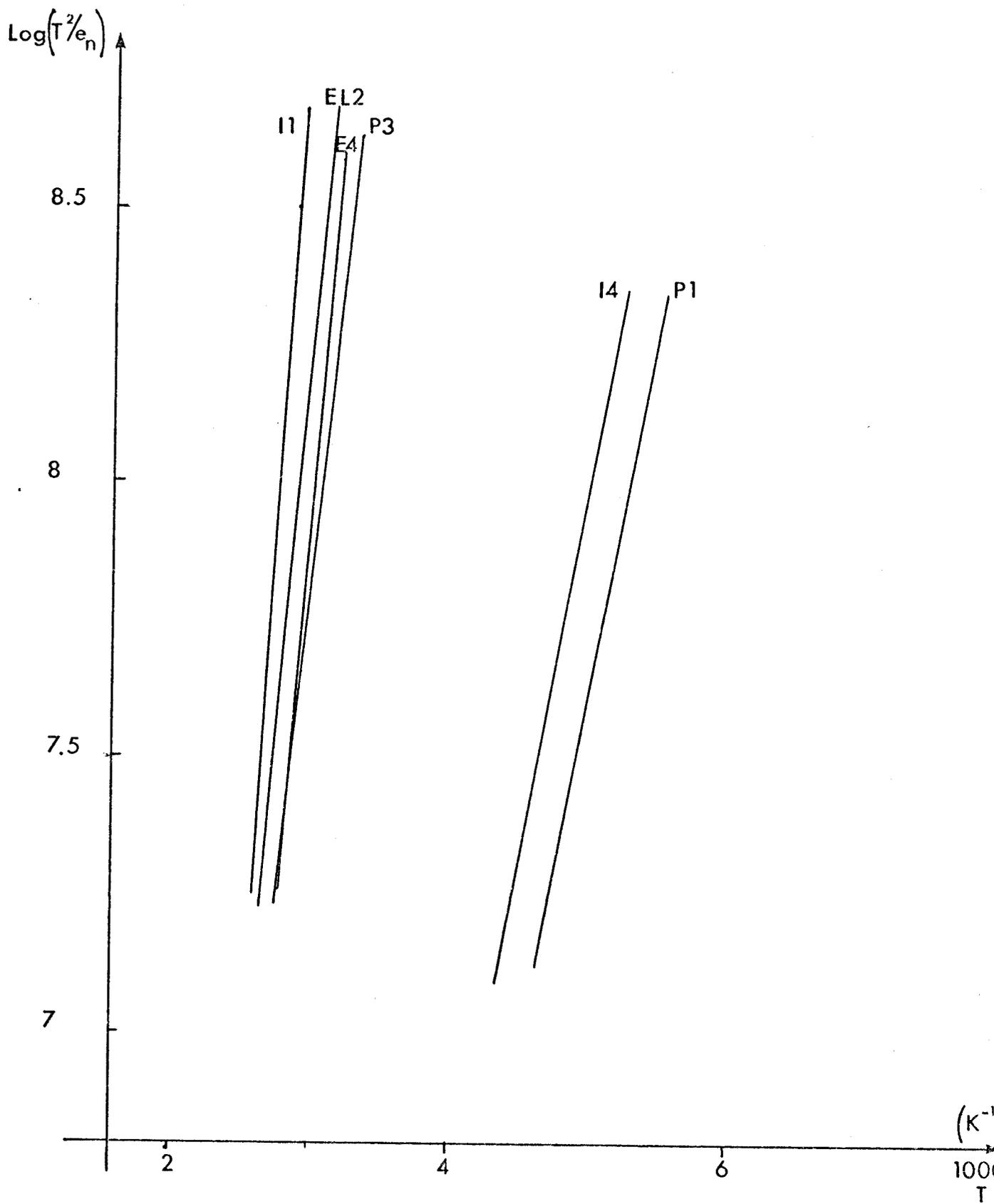


Figure 5 : Comparaison des signatures des pièges :

- I1 et EL2, E4, P3

- I4 et P1



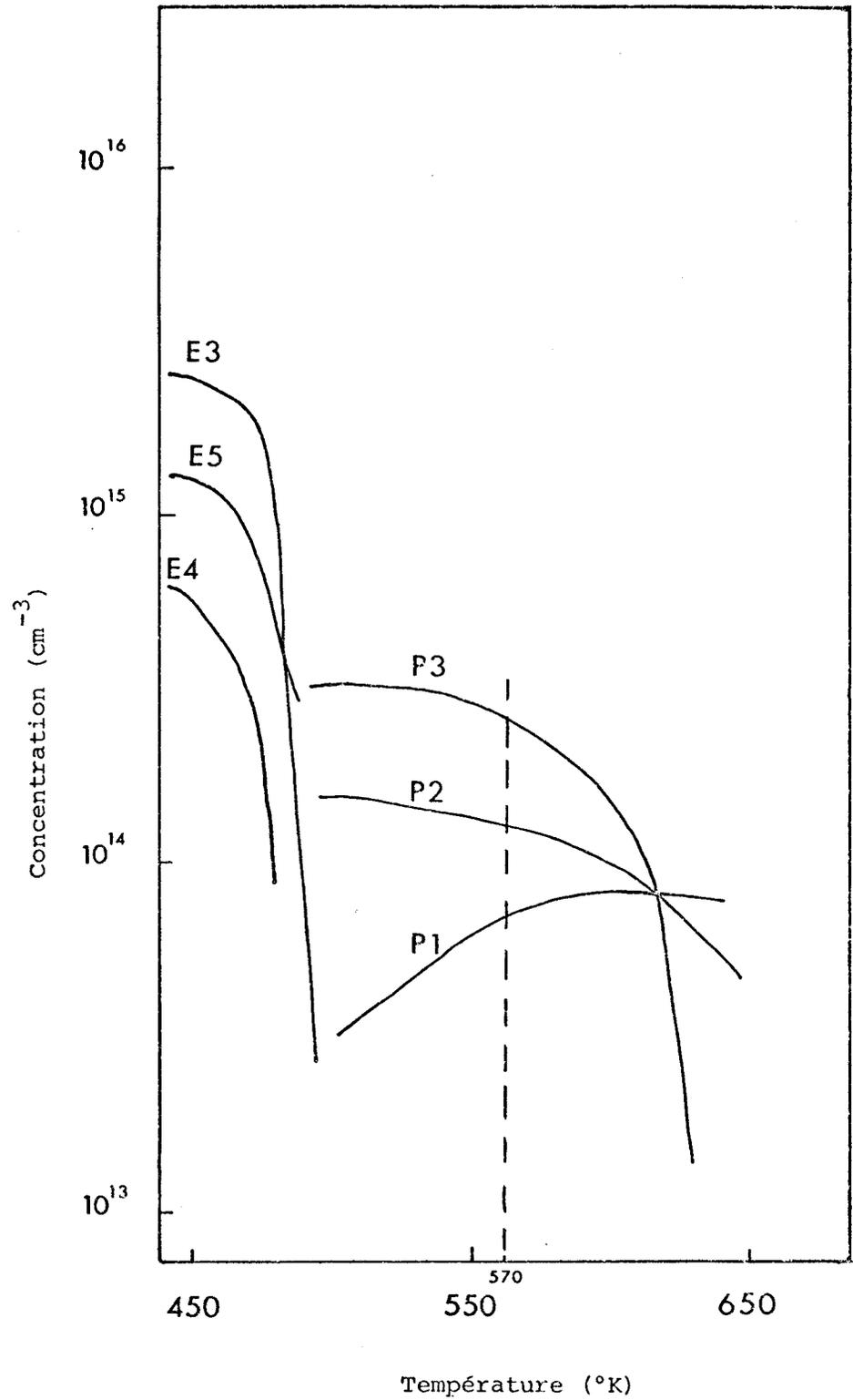


Figure 6 : Variation de la concentration des pièges E3, E4, E5 et P1, P2, P3 en fonction de la température de recuit d'après [5]



On a alors :

$$\frac{\Delta C_{MAX}}{C} = k S$$

On détermine tous les paramètres par une mesure $C(V)$ à la température du pic et en utilisant les formules suivantes :

$$\cdot \lambda_0 = W_0 \left[\frac{E_F - E_T}{eV_0} \right]^{1/2}$$

$$\cdot E_F - E_T = (E_C - E_T) - (E_C - E_F) = E_{na} - \xi$$

$$\cdot \xi = \frac{kT}{q} \text{Log} \frac{N_C}{N_D}$$

$$\cdot N_C = 54.92 \cdot 10^{14} T^{3/2} \text{ at/cm}^3$$

$$\cdot \lambda_1 = 0.8 \lambda_0$$

Cette dernière valeur est arbitraire mais réaliste en prenant en considération le rapport t_p/t_f et en comparant aux valeurs trouvées pour $L_1(t_p) = \lambda_1$ par le programme de FIT (voir le chapitre III).

L'importance des concentrations relatives des pièges est résumée dans le tableau 3 où l'on a normalisé (à 100) les valeurs par rapport au piège I1.

	I1	I2	I3	I4	I5	I6	I7
Concentration normalisée	100	22	4.5	6.4	0.5	0.09	0.60

Tableau 3 : Concentrations relatives des pièges normalisées à 100 par rapport à N1

On constate que I1 est le piège le plus important et que I2 a une concentration environ 4 fois plus faible. Les autres pièges ont des concentrations allant de 6.5 à 0.09 % de celle de I1. On négligera leur existence dans la formation de semi-isolant, parce que la compensation des porteurs est faite principalement par I1 et I2.

L'importance de ces pièges va d'ailleurs être vérifiée dans la seconde série d'échantillons.

4 - Compensation des porteurs

Des mesures C(V) nous ont permis d'évaluer la concentration des porteurs libres et leur évolution entre un échantillon non irradié et 2 échantillons irradiés respectivement à 10^{16} et 10^{17} e⁻/cm². Le tableau 4 donne les valeurs typiques des concentrations.

Dose d'irradiation (cm ⁻²)	0	10 ¹⁶	10 ¹⁷
Porteurs libres n(at/m ³)	2.0 10 ¹⁷	1.5 10 ¹⁷	1.1 10 ¹⁷

*Tableau 4 : Concentration des porteurs libres
en fonction de la dose d'irradiation*

La compensation n'est donc pas très importante, de l'ordre d'un facteur 2. Pour obtenir une compensation de 100 %, si l'on extrapole les deux points, cela nécessiterait une dose d'environ 10^{32} e⁻/cm², ce qui est impensable.

Pour conclusion de cette première étude, on peut dire que dans les conditions d'irradiation nouvelles, on a créé, comme prévu, de nouveaux défauts. Par l'étude de leur recuit, on pourra sûrement apporter des informations sur leur identité. Cependant, le but pratique de l'étude étant de compenser du GaAs pour obtenir du semi-isolant, il est évident qu'à ce stade la démonstration n'est pas encore faite.

II - ETUDE DE LA DEUXIEME SERIE D'ECHANTILLONS IRRADIES A 330°C

1 - Spectres DLTS

La figure 7 représente un spectre typique obtenu sur un échantillon irradié à 330°C, avec une dose de 10^{17} e⁻/cm². On constate que l'on retrouve, comme dans la première série, les deux pièges I1 et I2 qui dominent avec une concentration de l'ordre de 30 fois celle des autres pièges. L'identité de I1 et I2 a été vérifiée par des comparaisons de signatures. Par contre, l'allure du spectre pour les pièges I3 à I7 a varié. En effet, les pics sont moins marqués et on observe plutôt un "pseudo-continuum" de pics. La différence observée dans la nature et la concentration des pièges est due probablement à la différence de nature et de concentration des impuretés résiduelles entre la 1ère et la 2ème série d'échantillons. D'autre part, il y a peut-être un recuit partiel des pièges I3 à I7. L'effet de la température est d'ailleurs très net quand on mesure la capacité, comme nous allons le voir.

2 - Etude de la compensation : profil des porteurs libres

Le tableau 5 donne la capacité des échantillons mesurée à température ambiante et pour une tension de polarisation de zéro volt.

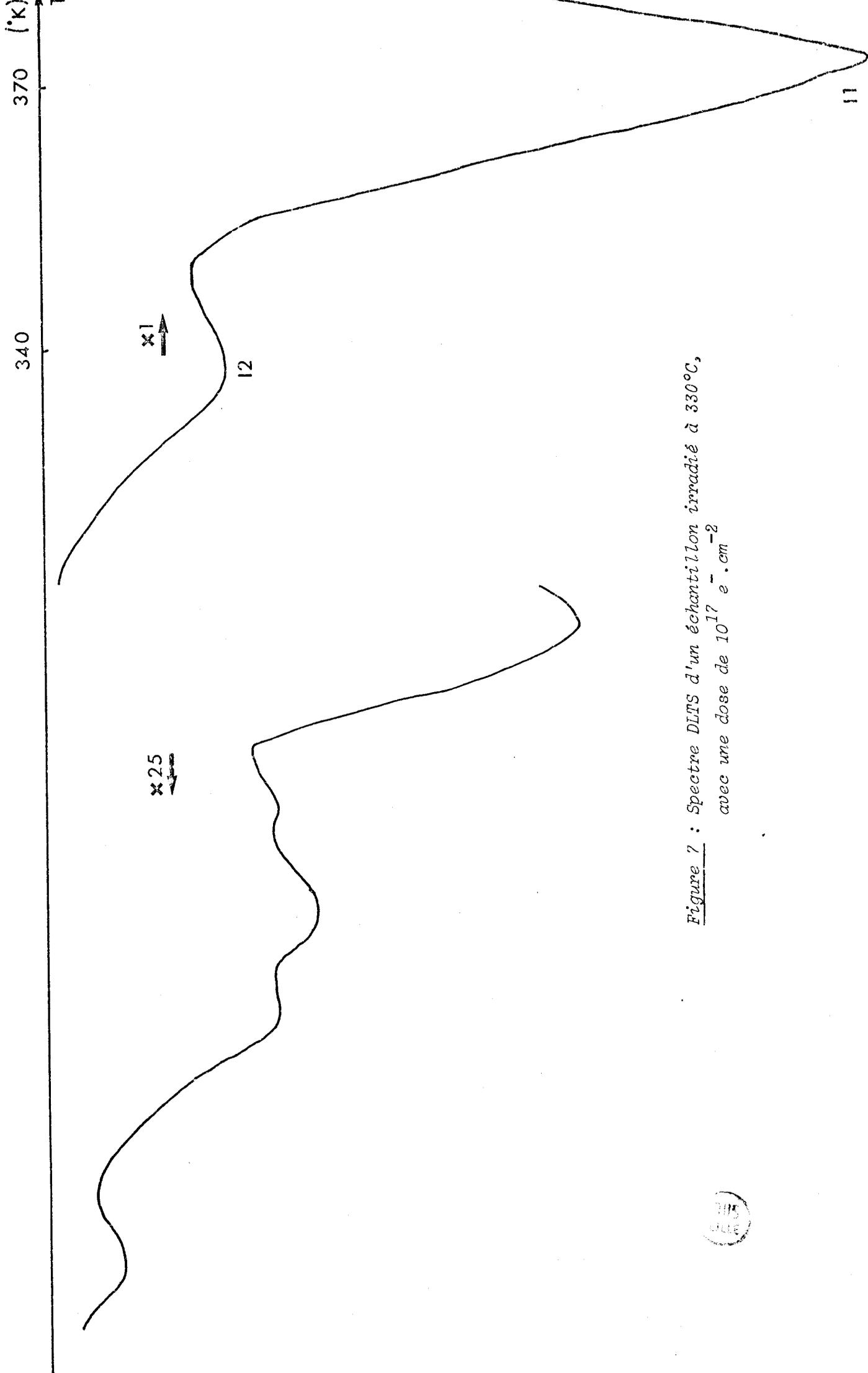


Figure 7 : Spectre DLTS d'un échantillon irradié à 330°C,
avec une dose de $10^{17} \text{ e}^{-} \cdot \text{cm}^{-2}$



Dose (e^-/cm^2)	$2 \cdot 10^{15}$	10^{16}	$3 \cdot 10^{16}$	10^{17}
Capacité (pF)	365	340	110	17

Tableau 5 : Capacité des échantillons en fonction de la dose d'irradiation

La capacité diminue d'un facteur 20 ce qui montre qu'en irradiant, pour une même dose et à une température de 30 degrés supérieure à la première série, on arrive maintenant à la création de pièges en nombre assez important. La température d'irradiation semble donc être le facteur important, plus que la dose. A dose constante, la compensation augmente avec la température, ce que l'on prévoyait dans le modèle de stabilité (figure 1). La figure 8 donne les profils des porteurs pour les quatre doses. La concentration des porteurs passe de 10^{16} à moins de 10^{13} cm^{-3} , soit une compensation de plus d'un facteur 1000, en ayant augmenté la température d'irradiation de 30° . La capacité étant faible pour les fortes doses, la mesure C(V) ne permet pas de voir ce qui se passe pour une profondeur inférieure à quelques microns ($W = \frac{\epsilon S}{C}$).

Nous allons maintenant examiner la concentration des pièges.

3 - Concentration des pièges en fonction de la dose d'irradiation

A partir de la relation (VII.1), nous avons évalué la concentration des pièges I1 et I2 en fonction de la dose d'irradiation (figure 9). On peut faire les constatations suivantes :

- les concentrations paraissent croître de façon quasi-linéaire

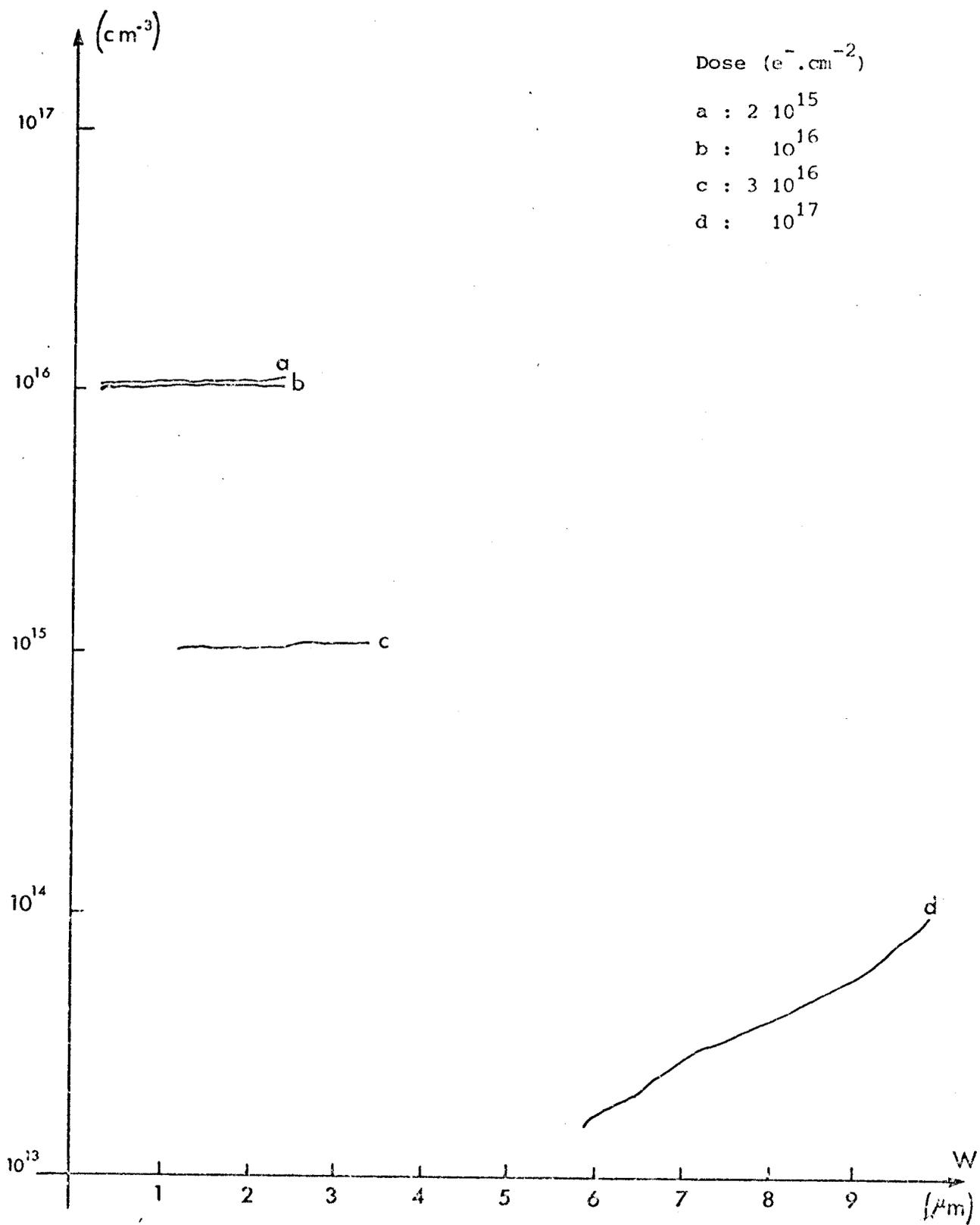


Figure 8 : Profil des porteurs libres en fonction de la dose d'irradiation

▲ I1

△ I2

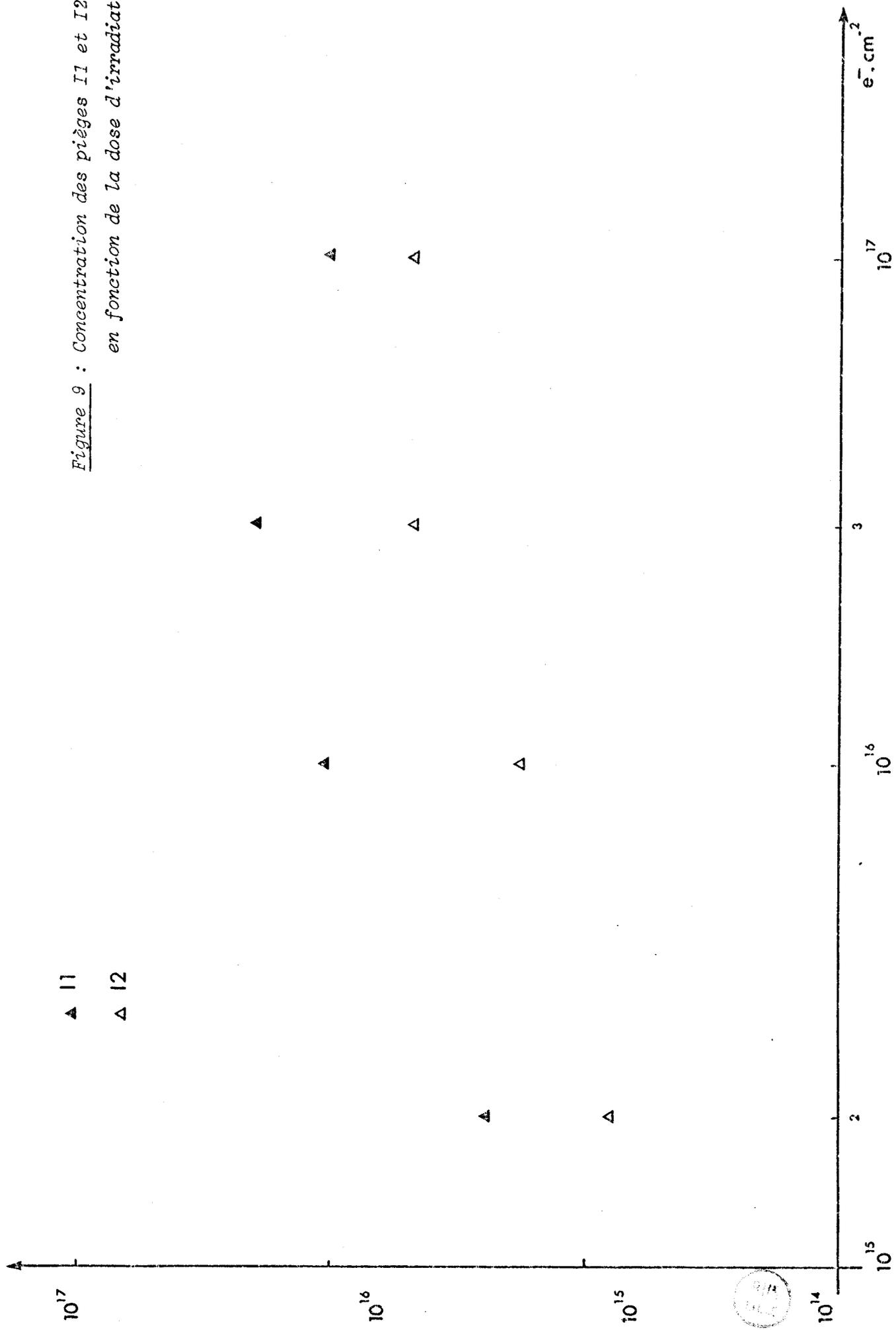


Figure 9 : Concentration des pièges I1 et I2
en fonction de la dose d'irradiation



pour les doses d'irradiation allant de $2 \cdot 10^{15}$ à $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$,

- le taux d'introduction des pièges est voisin de 1 pour I1 et de l'ordre de 0.6 pour I2,

- les concentrations chutent pour la dose de 10^{17} cm^{-2} alors que les mesures C(V) prouvent qu'au contraire, la compensation est grande pour cette dose.

Ces observations sont à prendre avec prudence car :

- il est difficile de tirer des conclusions définitives avant de rajouter des points expérimentaux,

- la relation (VII.1) n'est en fait exacte que si la concentration d'un piège N_T est négligeable par rapport au dopage N_D , ce qui n'est plus vrai pour les fortes doses. Un calcul plus complet est alors nécessaire. Une première approche a été faite par Bleicher et Lange [6]. Elle n'est pas suffisante pour être exploitable dans notre cas. C'est là un point d'étude que nous sommes entrain d'approfondir.

- les non linéarités peuvent aussi s'expliquer par le fait que les pièges créés ne sont plus de simples paires de Frenkel mais des défauts plus complexes dont la concentration est fonction des impuretés résiduelles dans le matériau.

CONCLUSION

Les objectifs que nous nous étions fixés ont été atteints, à savoir :

- création de pièges par irradiation à haute température,
- caractérisation de ces pièges,

- étude de la compensation en vue de créer du semi-isolant.
Sur ce dernier point, le résultat obtenu pour les irradiations à 330°C avec une dose de $10^{17} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-2}$ est très encourageant puisque nous sommes parvenus à diminuer le nombre des porteurs libres d'un facteur supérieur à 1 000.

BIBLIOGRAPHIE

1. J.C. BOURGOIN et M. LANNOO
Points Defects in Semiconductors, Springer Verlag, Vol. 2, à paraître
2. WERTHEIM
Phys. Rev. 115, (1959), p. 568
3. LAGOWSKI, PARSEY, KAMINSKA
Proc. 2nd Conference on Semi-Insulating III - V Materials (1982), EVIAN
4. D. PONS, A MIRCEA, A MITONNEAU, G.M. MARTIN
Inst. Phys. Conf. Ser. N° 46, Chapitre 5
5. D. PONS, A MIRCEA, J.C. BOURGOIN
J.A.P. 51 (8), (1980), pp. 4150-4157
6. BLIECHER, LANGE
Solid State Electronics, (1973), Vol. 16, pp. 375-380

CONCLUSION

=====

Nous avons étudié les défauts introduits par irradiation d'électrons à température ambiante et à haute température dans l'Arséniure de Gallium. Ces défauts ont été détectés et analysés à l'aide d'une technique capacitive, la D.L.T.S., appliquée à des diodes Schottky ou des jonctions PN polarisées en inverse.

Les défauts créés par irradiation à température ambiante ont été caractérisés. L'étude de leur recuit thermique a confirmé les travaux préliminaires de D. PONS, à savoir un recuit voisin de 100 % à partir de 200°C. Les trois pièges apparaissant pour des températures de recuit supérieures à 500°K ont été caractérisés et, pour la première fois, l'énergie d'activation de leur section de capture a été déterminée. Cette propriété de recuit a ensuite été appliquée à des cellules solaires dans le but d'en prévoir la dégradation et aussi la guérison. Nous avons prouvé qu'une cellule irradiée peut être guérie par un recuit thermique. Cet aspect technologique est très important car son application permettra de prolonger la vie des panneaux solaires et d'en diminuer ainsi le prix de revient.

A partir de l'étude de la stabilité de la paire lacune-interstitiel et des problèmes posés actuellement par la technologie du substrat

semi-isolant, nous avons proposé une nouvelle voie d'obtention de ce dernier au moyen d'irradiation d'électrons à haute température ($>300^{\circ}\text{C}$). Nous avons ainsi décelé sept nouveaux pièges (I1 à I7) après irradiation. Ils ont été caractérisés par D.L.T.S. et l'étude de leur concentration a mis en évidence l'importance de deux d'entre eux, I1 et I2, qui représentent environ 90 % de la concentration totale des pièges. L'étude de leur taux d'introduction a mis en évidence l'importance de la température, puisque d'une série d'échantillons irradiés à 300°C à l'autre irradiée à 330°C , pour une même dose, la compensation des porteurs libres est passée d'un facteur 2 à un facteur supérieur à 1 000. Nos études préliminaires semblent donc montrer la faisabilité de semi-isolant qui sera obtenu avec des couches profondes (plusieurs microns) et homogènes grâce aux électrons qui pénètrent facilement le GaAs.

La technique D.L.T.S. s'est révélée très efficace pour l'étude des défauts. Elle devient cependant limitée quand on s'attache à déterminer la section de capture car, habituellement, cela demande de travailler avec des impulsions inférieures à la microseconde. Pour lever cette difficulté, nous avons mis au point une nouvelle technique qui permet d'utiliser des impulsions supérieures à quelques dizaines de microsecondes.

Cette étude a été très intéressante à mener car elle a apporté des données importantes, tant sur le plan fondamental que sur le plan technologique. Il reste maintenant à l'approfondir en déterminant des conditions de recuit (et donc de guérison) optimales pour les cellules solaires, en vérifiant la stabilité des pièges créés par irradiation à haute température et en déterminant les conditions les plus favorables d'irradiation (dose et température) pour parvenir à un substrat semi-isolant.

ANNEXE 1

AUTOMATISATION DES MESURES
=====

L'automatisation des mesures est basée sur le principe du Box-Car qui consiste à venir analyser le transitoire $C(t)$ à deux instants t_1 et t_2 et à regarder la différence $C(t_2) - C(t_1)$. La fonction de ce filtre s'écrit :

$$F(t) = \delta(t-t_1) - \delta(t-t_2)$$

et on montre facilement que la fonction de corrélation entre $F(t)$ et le transitoire $S(e_n, t) = S \exp - e_n t$ passe par un maximum pour :

$$e_n = e_{n_0} = \text{Log} \frac{t_2/t_1}{t_2-t_1} .$$

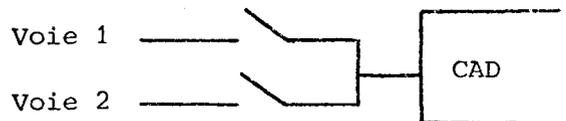
En faisant varier t_1 et t_2 , on fait alors varier la "fenêtre" du filtre Box-Car.

Nous avons donc appliqué ce principe en venant échantillonner le transitoire à des instants t_i variant de 1.5 à 900 ms. L'avantage de ce procédé est qu'il permet, en calculant des $C(t_i) - C(t_j)$, de faire varier artificiellement le nombre des fenêtres du Box-Car.

L'automatisation est développée autour d'un calculateur HP 85 et

d'un multiprogrammeur HP 6940 B qui contient toutes les cartes nécessaires à l'acquisition des données. Le synoptique de l'ensemble est représenté à la figure 1. Les symboles de la figure sont les suivants :

- T1 : Carte Timer qui bat la seconde et qui synchronise toutes les mesures.
- T2 : Carte Timer qui déclenche un convertisseur Analogique-Digital C1 au rythme de une mesure toutes les 1.5 ms.
- C1 : Convertisseur Analogique-Digital qui échantillonne le transitoire toutes les 1.5 ms.
- C2 : Convertisseur Analogique-Digital qui mesure la température V_T et la capacité continue.
- C3 : Convertisseur Digital-Analogique qui impose la température de référence $V_{Réf}$.
- R1 : Carte de Relais qui permet de transformer les CAD qui n'ont qu'une voie d'entrée en des CAD à plusieurs voies.



- F1 : Carte de filtrage qui transforme l'impulsion du générateur en une impulsion TTL pour déclencher le Timer 2.
- F2 : Carte de filtrage qui bloque le signal venant du capacimètre durant l'impulsion pour éviter la saturation des appareils et qui retire la composante continue pour gagner de la sensibilité.

Le timing des mesures est donné à la figure 2.

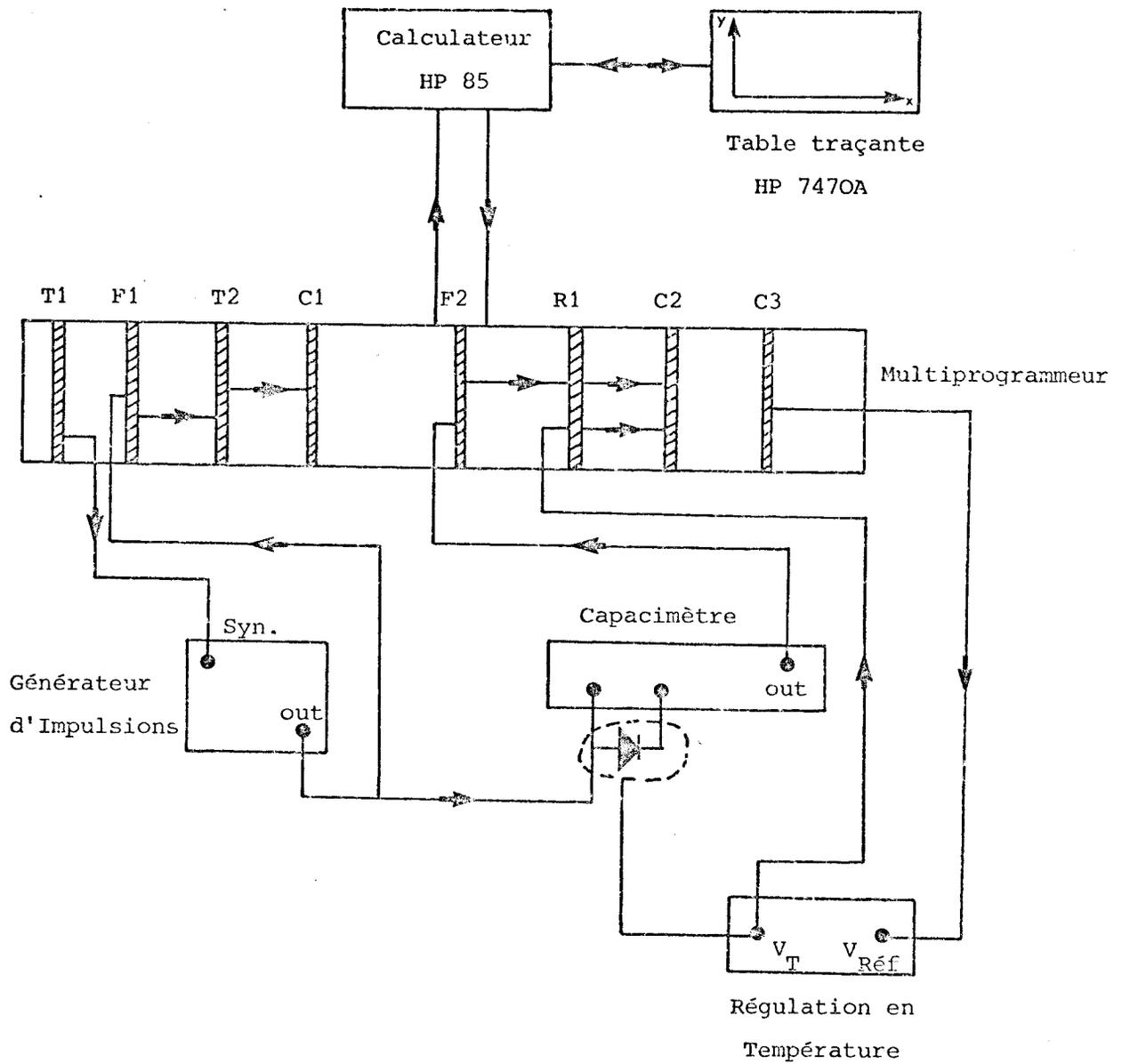
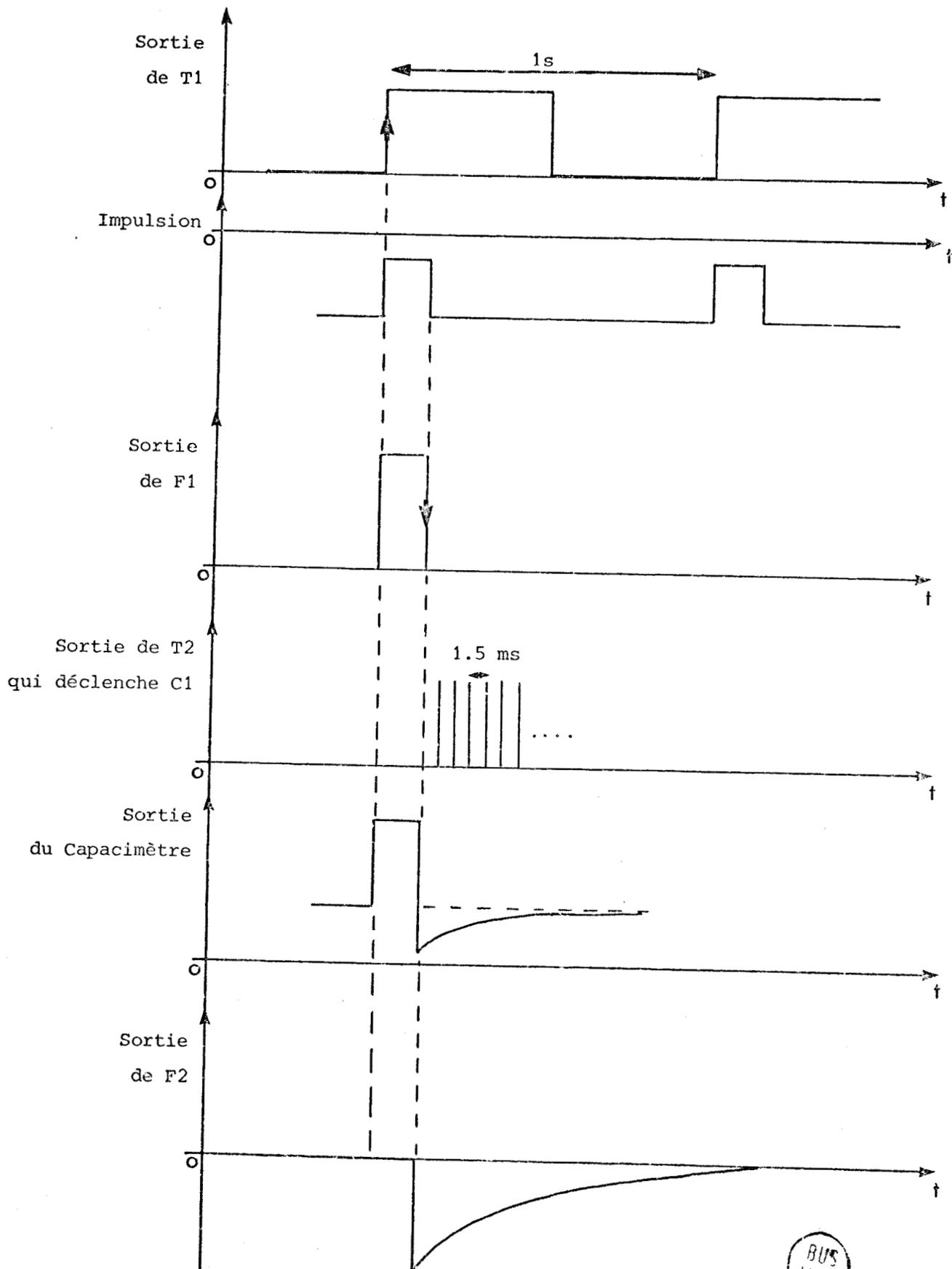


Figure 1 : Synoptique de l'automatisation des mesures



BUS
LILLE

La gestion générale des mesures se fait en BASIC. Une partie des calculs se fait en ASSEMBLEUR pour des raisons de rapidité.

ANNEXE 2

Programme de FIT

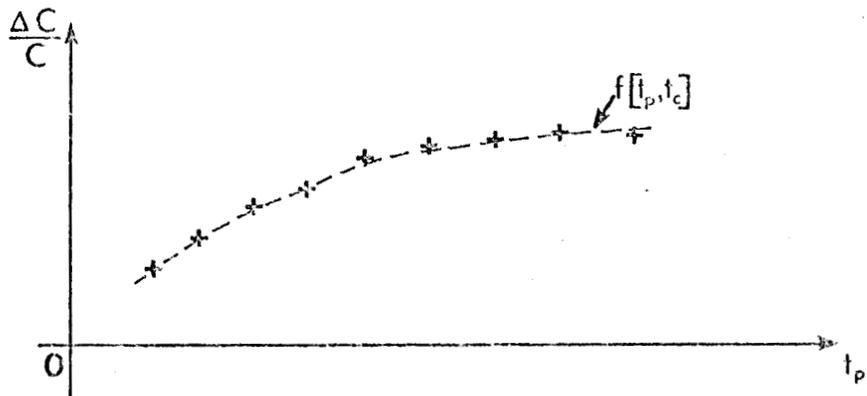
On connaît la forme théorique de la variation relative de capacité $\frac{\Delta C}{C}$:

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{N_T}{2N_D W_0^2} [(W_0 - \lambda_0)^2 - (W_1 - L_1)^2] = f(t_p, t_c)$$

où $W_1 - L_1$ est le point jusqu'où les pièges sont remplis à $t = t_p$ (fin de l'impulsion),

$$\text{et } L_1^2 = 2L_D^2 \text{Log} \left(\frac{t_p}{t_c \text{Log}(2 - e^{-k})} \right) \quad (\text{voir chapitre III})$$

Les mesures expérimentales donnent les points $\frac{\Delta C}{C} = f(t_p)$.



Le programme de FIT va alors ajuster sur ces points expérimentaux la courbe $\frac{\Delta C}{C} = f(t_p, t_c)$, en prenant comme paramètre t_c .

Le calcul se fait à partir d'une fonction d'erreur ϵ que l'on cherche à minimiser :

$$\epsilon(t_c) = \sum_{i=1}^n \left[f(t_p, t_c) - f(t_p) \right]^2$$

ϵ sera minimum pour $t_c = t_{c_{opt}}$ et on aura alors $\frac{\delta \epsilon}{\delta t_{c_{opt}}} = 0$.

$$\text{Soit } F(t_c) = \frac{\delta \epsilon}{\delta t_c}$$

Cette fonction vaut :

$$F(t_c) = 2 \sum_{i=1}^n \left(f(t_p, t_c) - f(t_p) \right) \left(\frac{\delta f(t_p, t_c)}{\delta t_c} \right)$$

Le principe de recherche de $t_{c_{opt}}$ est le suivant :

- on commence le calcul avec un t_{c_1} arbitraire et on a alors

$$R_1 = F(t_{c_1})$$

- on développe R_1 en série de Taylor limitée au 1er ordre autour de $t_{c_{opt}}$:

$$\begin{aligned} R_1 &= F(t_{c_{opt}}) + (t_{c_1} - t_{c_{opt}}) \dot{F}(t_{c_1}) \\ &= (t_{c_1} - t_{c_{opt}}) \dot{F}(t_{c_1}) \end{aligned}$$

- on en déduit alors $t_{c_{opt}} = t_{c_1} - \frac{R_1}{\dot{F}(t_{c_1})}$

- on boucle ensuite en posant $t_{c_2} = t_{c_1} - \frac{R_1}{\dot{F}(t_{c_1})}$

On s'arrête soit en testant le nombre de boucles, soit en testant la valeur de l'erreur.

La fonction $F(t_c)$ s'écrit :

$$F(t_c) = 2 \sum_{i=1}^n \left(\frac{\delta f(t_p, t_c)}{\delta t_c} \right)^2 + 2 \sum_{i=1}^n [f(t_p, t_c) - f(t_p)] \frac{\delta^2 f(t_p, t_c)}{\delta t_c^2}$$

où les dérivées partielles ont les valeurs suivantes :

$$\frac{\delta f(t_p, t_c)}{\delta t_c} = 2 A (W_1 - L_1) \left(\frac{-L_D^2}{L_1 t_c} \right) \text{ avec } A = \frac{N_T}{2N_D W_0^2}$$

$$= C(I)$$

$$\frac{\delta^2 f}{\delta t_c^2} = \left(\frac{\delta^2 f}{\delta L_1^2} \right) \left(\frac{\delta L_1}{\delta t_c} \right)^2 + \left(\frac{\delta f}{\delta t_c} \right) \left(\frac{\delta^2 L_1}{\delta t_c^2} \right) + \left(\frac{\delta f}{\delta L_1} \right) \left(\frac{\delta^2 L_1}{\delta t_c^2} \right)$$

avec $\frac{\delta^2 f}{\delta L_1^2} = -2 A$

$$\left(\frac{\delta L_1}{\delta t_c} \right)^2 = \frac{L_D^4}{(L_1 t_c)^2} = E(I)^2 = G(I)$$

$$\frac{\delta^2 L_1}{\delta t_c^2} = \frac{L_D^2}{(L_1 t_c)^2} - \frac{L_D^4}{t_c^2 L_1^3} = H(I)$$

Les notations $C(I)$, $E(I)$, $G(I)$, $H(I)$ sont données car elles facilitent la compréhension du programme de FIT dont le listing est donné ci-après.

```
10 ! *****
30 ! *   PROGRAMME DE FIT   *
30 ! *****
40 !
50 !
60 PRINT "*****
*****"
70 DIM H$(50)
80 DISP "ECHANTILLON?" @ INPUT
H$
90 PRINT H$
100 PRINT "*****
*****"
110 DIM B(20),C(20),L1(20),O(20),
,Y(20),Z(20),E(20),G(20),H(2
0),X(20)
120 DISP "NOMBRE DE POINTS?" @ I
NPUT C
130 !
140 ! *****
150 ! LECTURE DES PARAMETRES: Nt,
Nd, No, Ao, W1, Ld
160 ! *****
170 !
180 READ P, Z, W, X, V, L
190 DATA 2.514, 7.5E15, .000000665
, .00000004, .0000000593, .000000
11
200 GOTO 270
210 DISP "ENTREZ Nt" @ INPUT P
220 DISP "ENTREZ Nd" @ INPUT Z
230 DISP "ENTREZ No" @ INPUT W
240 DISP "ENTREZ Ao" @ INPUT X
250 DISP "ENTREZ W1" @ INPUT V
260 DISP "ENTREZ Ld" @ INPUT L
270 DISP "Tc INITIAL?" @ INPUT J
280 PRINT USING 290 ; J
290 IMAGE 1X, "Tc initial:", 1X, 10
.40E, 1X, "s"
300 PRINT
310 !
320 ! *****
330 ! ENTREE DE Tc(I), ΔC/C(I)
340 ! *****
350 !
360 DISP "ENTREE DE Tc(I), ΔC/C(
I)"
370 DISP "ENTREE DE Nt*(Fo-F1/2*
Nd*No²" @ INPUT A
380 REM C2: COMPTUER DE BOUCLE PO
UR A
390 C2=0
400 FOR I=1 TO C
410 READ X(I)
420 NEXT I
430 DATA .00002, .00005, .0001, .00
02, .0003, .0004, .0005, .0006, .
0007, .0008, .0009
440 FOR I=1 TO C
450 READ Z(I)
```



```
460 NEXT I
470 DATA .000252, .000606, .001435
      .001771, .002125, .002393, .00
      2619, .002847, .003036, .003128
      .00315
480 G=2*EXP(-((V-W+X)^2/(2*L^2))
      )
490 DISP G
500 Q=0
510 !
520 ! *****
530 ! CALCUL DE LA FONCTION D'ERR
      REUR
540 ! *****
550 !
560 FOR I=1 TO C
570 B(I)=X(I)/LOG(2-.18)
580 L1(I)=L*SQR(2)*SQR(ABS(LOG(B
      (I)/J)))
590 E(I)=-((L^2/(L1(I)*J))
600 C(I)=-((2*A*(V-L1(I))*L^2/(L1
      (I)*J))
610 G(I)=L^4/(L1(I)^2*X(I))
620 H(I)=L^2/(L1(I)*X(I)^2)-L^4/
      (X(I)^2*L1(I)^3)
630 D(I)=-((2*A*G(I))+C(I)*H(I)+
      *A*(V-L1(I))*H(I)
640 Y(I)=A*((W-X)^2-V^2+2*L1(I)*
      V-L1(I)^2)
650 F=(Y(I)-Z(I))*C(I)+0
660 Q=F
670 NEXT I
680 Q=2*Q
690 Q=0
700 FOR I=1 TO C
710 F=C(I)^2+(Y(I)-Z(I))*D(I)+0
720 Q=F
730 NEXT I
740 Q=2*Q
750 !
760 ! *****
770 ! TEST SUR LA FONCTION D'ERR
      EUR
780 ! *****
790 !
800 IF ABS(Q)<.0000001 THEN 1040
810 J=ABS(J-Q/0)
820 DISP Q
830 DISP J
840 GOTO 870
850 PRINT "J=";J
860 PRINT "ERREUR=";Q
870 V1=(W-X)^2-V^2-L1(C)^2+2*V*L
      1(C)
880 A=Z(C)/V1
890 DISP USING 900 ; A
900 IMAGE "A=",10.6DE
910 C2=C2+1 @ DISP "C2=";C2
920 !
922 !
```



```
930 ! *****
940 ! TEST SUR LE NOMBRE DE BOUC
    LES
950 ! *****
960 !
970 IF C2>90 THEN 1040
980 GOTO 500
990 !
1000 ! *****
1010 ! EDITION DES RESULTATS: ERR
    EUR, Fo-F1, Tc, SECTION DE CHP
    TUBE
1020 ! *****
1030 !
1040 PRINT USING 1050 ; Q
1050 IMAGE 1X, "ERREUR=", 1X, 20.50
    E
1060 PRINT
1070 PRINT USING 1080 ; J
1080 IMAGE 1X, "Tc=", 1X, 10.40E, 1X
    , "s"
1090 PRINT
1100 PRINT USING 1110 ; L*100000
    Q
1110 IMAGE 1X, "Lq=", 1X, 10.20E, 1X
    , "pm"
1120 PRINT
1130 PRINT USING 1140 ; G
1140 IMAGE 1X, "Nd corrise=", 1X, 1
    D.40E, 1X, "At/cm3"
1150 PRINT
1160 PRINT USING 1170 ; A
1170 IMAGE 1X, "A=", 1X, 10.50E
1180 PRINT
1190 FOR I=1 TO 40 @ BEEP 50,75
    @ NEXT I
1200 DISP "ENTREZ VITESSE DES EL
    ECTRONS" @ INPUT V
1210 S=1/(V*J+2)
1220 PRINT USING 1230 ; S
1230 IMAGE 1X, "SECT. DE CAPTURE"
    , 1X, 10.30E, "cm2 "
1240 IMAGE 2X, 10.4E
1250 PRINT
1260 R2=P/(2*G*W^2)
1270 F=A/R2
1280 PRINT USING 1290 ; F
1290 IMAGE 1X, "Fo-F1=", 1X, 10.40
1300 FOR I=1 TO C
1310 DISP "Y(";I;)" ";" ; Y(I)*10
    00
1320 DISP "Z(";I;)" ";" ; Z(I)*10
    00
1330 NEXT I
1340 !
1345 !
```



```
1350 ! *****
1360 ! TRACE DE COURBE: ΔC/C=F(Tp
      ,Tc)
1370 ! *****
1380 !
1390 REM TRACE DES COURBES
1400 S1=0
1410 S2=X(C)
1420 S3=0
1430 S4=Z(C)*1000
1440 GOCLEAR
1450 SCALE S1-(S2-S1)/4,S2+(S2-S
      1)/6,S3-(S4-S3)/3.5,S4+(S4-
      S3)/10
1460 XAXIS S3,(S2-S1)/10
1470 YAXIS S1,(S4-S3)/10
1480 DEG
1490 LOIR 90
1500 REM #LABEL DE L'AXE X#
1510 FOR X=S1 TO S2 STEP (S2-S1)
      /10
1520 MOVE X,S3-(S4-S3)/5.5
1530 LABEL VAL#(X*1000)
1540 NEXT X
1550 MOVE S2+(S2-S1)/20,S3-(S4-S
      3)/15
1560 LOIR 0 @ LABEL "Tp (ms)"
1570 REM #LABEL DE L'AXE Y#
1580 LOIR 0
1590 FOR Y=S3 TO S4 STEP (S4-S3)
      /10
1600 MOVE S1-(S2-S1)/6,Y
1610 LABEL VAL#(1P(Y*1000)/1000)
1620 NEXT Y
1630 MOVE S1-(S2-S1)/8,S4+(S4-S3
      )/20
1640 LABEL "ΔC/C *1000"
1650 FOR I=1 TO C
1660 MOVE X(I),Z(I)*1000
1670 DRAW X(I),Z(I)*1000
1680 IMOVE 0,(S4-S3)/100 @ IDRAW
      0,-((S4-S3)/50)
1690 INOVE (S2-S1)/100,(S4-S3)/1
      00 @ IDRAW -((S2-S1)/50),0
1700 NEXT I
1710 PAUSE
1720 PENUP
1730 FOR I=1 TO C
1740 PLOT X(I),Y(I)*1000
1750 NEXT I
1760 PAUSE
1770 COPY
1780 END
```

