

N° d'ordre : 2094

# THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE**

**spécialité : ELECTRONIQUE**

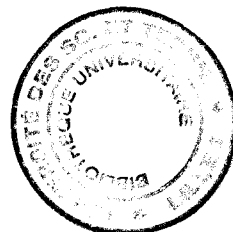
par

Sébastien MEZIERE

**HYDROGENATION ET NEUTRALISATION DES DONNEURS  
DANS LES SEMICONDUCTEURS DE LA FILIERE GaAs.  
EVOLUTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE,  
DU CHAMP ELECTRIQUE ET DU COURANT.**

Soutenue le 23 octobre 1997 devant la commission d'examen

Membres du jury :	M. G. SALMER	Président
	M. E. CONSTANT	Directeur de thèse
	M. J. CHEVALLIER	Rapporteur
	M. A. ETCHEBERRY	Rapporteur
	Mme M. CONSTANT	Examineur
	M. D. PONS	Examineur
	M. P. A. ROLLAND	Examineur



## **Remerciements**

*Ce travail a été effectué au Département Hyperfréquences et Semiconducteurs (DHS) de l'Institut d'Electronique et de Microélectronique du Nord (IEMN) dirigé par Monsieur le Professeur E. CONSTANT, à l'Université des Sciences et Technologies de Lille.*

*Je remercie Monsieur le Professeur G. SALMER, directeur du Département Hyperfréquences et Semiconducteurs, de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de me faire l'honneur de présider cette commission d'examen.*

*Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance envers Monsieur le Professeur E. CONSTANT qui a dirigé ce travail et dont les nombreux conseils m'ont permis de mener à terme cette étude.*

*Monsieur J. CHEVALLIER, directeur du Laboratoire de Physique des Solides de Bellevue, et Monsieur A. ETCHEBERRY, Directeur de Recherche à l'Institut de Réactivité, Electrochimie et Microporosité, à L'Université de Versailles, ont accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs. Je les en remercie.*

*Je remercie Madame la Professeur M. CONSTANT, du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, Monsieur D. PONS, directeur de la recherche à United Monolithic Semiconductors, et Monsieur le Professeur P.A. ROLLAND, de l'IEMN-DHS qui ont accepté de participer au jury de cette thèse.*

*Ce travail n'aurait pas été possible sans l'aide et la disponibilité du personnel de la centrale de technologie. Je tiens à remercier Mesdames A. FATTORINI et P. LEGRY, et Messieurs M. FRANCOIS, B. GRIMBERT, A. LEROY, M. MULLER et P. TILMANT. Leurs conseils m'ont été très précieux.*

*Je remercie vivement Monsieur D. VANDERMOERE dont la disponibilité et la maîtrise de l'art du montage de diodes en boîtiers m'ont permis de ne jamais manquer d'échantillons.*

*Je remercie également Messieurs J.L. CODRON et J.L. LORRIAUX pour les nombreuses couches épitaxiées qu'ils ont toujours su habilement faire croître pour moi dans leur bâti de MBE.*

*Je tiens aussi à remercier Monsieur J.C. PESANT pour avoir conçu le bâti de plasma d'hydrogène que j'ai eu la joie d'utiliser tout au long de ce travail et pour avoir pris en charge les analyses SIMS, réalisées au Laboratoire de Physique des Solides de Bellevue par Madame A. BOUTRY et Monsieur C. DOLIN, que je remercie également.*

*Je remercie Mesdames E. DELOS et S. LEPILLIET de la centrale de caractérisation pour leur aide et leurs conseils lors de la caractérisation de mes composants.*

*Merci aussi à Monsieur J.P. DEHORTER qui a assuré la reproduction de ce mémoire.*

*Enfin, je tiens à remercier mes amis de l'IEMN, pour leur sympathie témoignée tout au long de ces années, en particulier Monsieur Eric LHEURETTE, musicien virtuose, habile et éclairé, pour son humour, ses conseils dans des domaines très variés et pour avoir, à de nombreuses reprises, parfois avec succès, tenté de me distraire de ma rédaction en me proposant d'aller boire une pinte, et Monsieur Alfred ACOLATSE pour les nombreuses discussions que j'ai eues avec lui. Je remercie également tous ceux qui ont eu la gentillesse de pousser mon automobile capricieuse à chaque fois qu'elle a refusé de démarrer.*

Avant-propos.....	6
-------------------	---

\*  
\* \*

## Chapitre I : Introduction générale et rappel des faits concernant la neutralisation du GaAs:Si de type N.

Introduction.....	7
<b>I.1. Neutralisation des impuretés dans le GaAs de type N par l'hydrogène atomique.....</b>	<b>7</b>
I.1.1. Effets de l'hydrogène dans le GaAs dopé Si de type N.....	7
I.1.2. Réversibilité de la neutralisation par plasma d'hydrogène.....	8
I.1.3. Dégradation de la surface des échantillons par le plasma.....	10
<b>I.2. Applications de la neutralisation par plasma d'hydrogène en micro-électronique.....</b>	<b>11</b>
I.2.1. Isolation de composants.....	12
I.2.2. Transistors à effet de champ hydrogénés.....	13
<b>I.3. Les principaux problèmes qui restent posés.....</b>	<b>14</b>
<b>I.4. Les principaux objectifs de ce travail, et le plan du mémoire qui le relate.....</b>	<b>15</b>
Conclusion.....	17
Bibliographie.....	18

\*  
\* \*

## Chapitre II : Modèle de Mathiot.

Introduction.....	19
<b>II.1. Présentation du modèle.....</b>	<b>19</b>
II.1.1. Phénomènes mis en jeu.....	20
II.1.1.1. <i>Diffusion</i> .....	20
II.1.1.2. <i>Formation des complexes SiH</i> .....	21
II.1.1.3. <i>Effets d'autres types de pièges</i> .....	22
II.1.2. Mise en équations.....	22
II.1.2.1. <i>Diffusion</i> .....	22
II.1.2.2. <i>Formation et dissociation des complexes</i> .....	23
II.1.2.3. <i>Densité d'électrons libres</i> .....	23
<b>II.2. Valeurs des grandeurs physiques en jeu.....</b>	<b>24</b>
II.2.1. Coefficient de diffusion $D_{H^0}$ .....	25
II.2.2. Coefficient de diffusion $D_{H^-}$ .....	26
II.2.3. Position du niveau accepteur $E_a$ .....	27

II.2.4. Fréquence de dissociation des complexes SiH. ....	27
<b>II.3. Constantes de temps associées à l'hydrogénation et phénomènes que l'on devrait observer dans un cas spatialement uniforme.</b> .....	<b>28</b>
II.3.1. Etude des constantes de temps intervenant dans la phase initiale d'exposition au plasma. ....	29
II.3.1.1. <i>Temps pour obtenir une couche uniformément hydrogénée.</i> .....	29
II.3.1.2. <i>Temps nécessaire à l'introduction de la quantité d'hydrogène suffisante pour neutraliser tous les dopants.</i> .....	30
II.3.1.3. <i>Temps nécessaire pour obtenir un quasi régime d'équilibre dans la réaction de complexation.</i> .....	32
II.3.2. Etude de la neutralisation des dopants et de la stabilité de cette neutralisation lors des phases de refroidissement et de recuit. ....	34
<b>Conclusion.</b> .....	<b>36</b>
<b>Bibliographie.</b> .....	<b>37</b>
<b>Annexe du chapitre II : Etude détaillée du modèle de Mathiot dans le cas spatialement uniforme.</b> .....	<b>38</b>

\*  
\* \*

## Chapitre III : Simulation du comportement de l'hydrogène atomique dans des couches épitaxiées de GaAs dopé Si de type N.

<b>Introduction.</b> .....	<b>43</b>
<b>III.1. Déroulement de la simulation.</b> .....	<b>43</b>
III.1.1. Présentation du modèle. ....	43
III.1.1.1. <i>Phénomènes physiques pris en compte.</i> .....	43
III.1.1.1.1. Les Phénomènes pris en compte dans les travaux antérieurs. ....	43
III.1.1.1.2. Phénomènes non pris en compte jusqu'à maintenant. ....	44
a. La dégénérescence. ....	44
b. Potentiel de surface. ....	44
III.1.1.2. <i>Les données de départ introduites dans le procédé de simulation.</i> .....	45
III.1.1.2.1. Caractéristiques de l'échantillon. ....	45
III.1.1.2.2. Les différentes caractéristiques des expériences simulées. ....	46
III.1.2. Méthode de calcul. ....	46
III.1.2.1. <i>Conditions aux limites.</i> .....	47
III.1.2.1.1. Concentration en hydrogène libre. ....	47
III.1.2.1.2. Position du niveau de Fermi. ....	48
III.1.2.2. <i>Procédure utilisée pour la résolution du système.</i> .....	50
III.1.3. Les différents types de résultats. ....	50
III.1.3.1. <i>Etat du système à la fin de chaque étape.</i> .....	50
III.1.3.1.1. Profils de concentration. ....	50
III.1.3.1.2. Mobilité et résistance carrée. ....	51
III.1.3.1.3. Diagramme énergétique et carte de champ. ....	51
III.1.3.2. <i>Grandeurs données en fonction du temps.</i> .....	52

III.1.3.2.1. Flux d'hydrogène.....	52
III.1.3.2.2. Quantité de silicium complexé par unité de surface.....	52
III.1.3.2.3. Quantité d'électrons libres par unité de surface.....	52
III.1.3.2.4. Quantité d'hydrogène totale par unité de surface.....	53
<b>III.2. Exemples de simulation.....</b>	<b>53</b>
III.2.1. Simulation d'une hydrogénation suivie d'un recuit.....	53
III.2.1.1. <i>Conditions initiales</i> .....	53
III.2.1.2. <i>Evolution des profils de concentrations</i> .....	54
III.2.1.3. <i>Evolution du diagramme énergétique et de la carte de champ</i> .....	56
III.2.1.4. <i>Evolution du flux d'hydrogène à la surface et des taux d'hydrogénation au cours du traitement</i> .....	56
III.2.2. Influence de la couche tampon.....	57
III.2.3. Effusion d'hydrogène.....	58
<b>III.3. Influence sur les résultats obtenus des différentes grandeurs physiques caractérisant le phénomène d'hydrogénation d'un semi-conducteur.....</b>	<b>59</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>61</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>62</b>
<b>Annexe du chapitre III : Influence des différentes grandeurs sur la diffusion de l'hydrogène et la neutralisation des donneurs.....</b>	<b>63</b>

\*  
\* \*

## Chapitre IV : Etudes expérimentales.

<b>Introduction.....</b>	<b>67</b>
<b>IV.1. Dispositifs d'analyse des échantillons.....</b>	<b>67</b>
IV.1.1. Méthode d'incorporation de l'hydrogène.....	67
IV.1.1.1. <i>Description du bâti de plasma d'hydrogène</i> .....	67
IV.1.1.2. <i>Description d'une hydrogénation</i> .....	68
IV.1.2. Echantillons utilisés.....	69
IV.1.2.1. <i>Couches épitaxiées sur substrat semi-isolant</i> .....	69
IV.1.2.2. <i>Couches épitaxiées sur substrat N<sup>+</sup> et diodes Schottky</i> .....	69
IV.1.3. Techniques d'analyse et de dépouillement.....	70
IV.1.3.1. <i>Analyse par SIMS</i> .....	70
IV.1.3.2. <i>Mesure de la résistance carrée</i> .....	71
IV.1.3.3. <i>Spectroscopie d'absorption infra-rouge</i> .....	71
IV.1.3.3.1. <i>Infra-rouge moyen (<math>370\text{ cm}^{-1} &lt; 1/\lambda &lt; 10000\text{ cm}^{-1}</math>)</i> .....	71
IV.1.3.3.2. <i>Infra-rouge lointain (<math>10\text{ cm}^{-1} &lt; 1/\lambda &lt; 710\text{ cm}^{-1}</math>)</i> .....	72
IV.1.3.4. <i>Profils de dopage par mesures C(V)</i> .....	75
<b>IV.2. Neutralisation et stabilité thermique dans des couches épitaxiées sur substrat semi-isolant.....</b>	<b>77</b>
IV.2.1. Couches dopées $4 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ .....	77

IV.2.1.1. <i>Hydrogénation des échantillons</i> .....	78
a. Couche d'épaisseur 0,07 $\mu\text{m}$ .....	78
b. Couche d'épaisseur 0,2 $\mu\text{m}$ .....	78
c. Couche d'épaisseur 1,2 $\mu\text{m}$ .....	78
d. Calcul des taux de complexation.....	80
IV.2.1.2. <i>Recuits</i> .....	81
a. Couche d'épaisseur 0,07 $\mu\text{m}$ .....	82
b. Couche d'épaisseur 0,2 $\mu\text{m}$ .....	82
c. Couche d'épaisseur 1,2 $\mu\text{m}$ .....	82
IV.2.1.3. <i>Calcul des coefficients de dissociation apparents</i> .....	84
IV.2.2. Couche épitaxiée dopée $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .....	85
IV.2.2.1. <i>Hydrogénation</i> .....	85
IV.2.2.2. <i>Recuits</i> .....	86
<b>IV.3. Neutralisation et stabilité dans les échantillons épitaxiés sur substrat <math>\text{N}^+</math> et munis de contacts Schottky</b> .....	87
IV.3.1. Neutralisation des dopants.....	88
IV.3.2. Recuits en l'absence de polarisation.....	88
IV.3.3. Recuits de diodes polarisées en inverse.....	88
IV.3.4. Effet de l'application d'une polarisation à température ambiante.....	89
IV.3.5. Calcul des fréquences de dissociation.....	89
<b>Conclusion</b> .....	94
<b>Bibliographie</b> .....	95

\*  
\* \*

## Chapitre V : Interprétations.

<b>Introduction</b> .....	96
<b>V.1. Etude à partir de comparaisons théorie expérience de la diffusion de l'hydrogène dans le semi-conducteur et de sa complexation avec les impuretés donneuses</b> .....	96
V.1.1. Diffusion dans le GaAs non intentionnellement dopé.....	97
V.1.2. Diffusion dans les échantillons dopés.....	98
V.1.2.1. <i>Les principaux faits expérimentaux et leur interprétation qualitative</i> .....	98
V.1.2.2. <i>Simulation numérique des phénomènes</i> .....	98
V.1.3. Profils de donneurs actifs dans les diodes Schottky hydrogénées.....	99
V.1.3.1. <i>Résultats obtenus en simulation avec la fréquence de dissociation des complexes <math>\nu_1</math> (Pearton)</i> .....	100
V.1.3.2. <i>Résultats obtenus avec le coefficient de dissociation <math>\nu_2</math> (ce travail)</i> .....	100
V.1.4. Etude de l'hydrogénation d'une couche épitaxiée à partir de l'évolution de sa résistance carrée.....	101

<b>V.2. Etude à partir de comparaisons théorie expérience de la stabilité de la complexation dans des conditions de "faible perturbation".</b> .....	103
V.2.1. Stabilité thermique des complexes dans les diodes Schottky.....	103
V.2.1.1. <i>Stabilité dans les diodes avec le coefficient de dissociation de Pearton (<math>\nu_1</math>).</i> .....	104
V.2.1.2. <i>Stabilité dans les diodes avec notre coefficient <math>\nu_2</math>.</i> .....	104
V.2.2. Stabilité des complexes SiH dans les couches épitaxiées sur substrat semi-isolant. ....	105
V.2.2.1. <i>Recuits isothermes.</i> .....	105
V.2.2.2. <i>Effusion d'hydrogène.</i> .....	106
a. Principe de l'expérience d'effusion. ....	106
b. Simulation de l'effusion. ....	107
V.2.3. De l'influence de la recomplexation sur la stabilité thermique de la neutralisation.....	108
<b>V.3. Etude à partir de comparaisons théorie expérience de la stabilité de la complexation dans des conditions de "forte perturbation".</b> .....	110
V.3.1. Premier essai d'interprétation des résultats portant sur le recuit de diodes hydrogénées polarisées en inverse.....	110
V.3.2. De l'influence du champ électrique sur la stabilité des complexes SiH.....	111
V.3.2.1. <i>Modifications apportées au procédé de simulation numérique.</i> .....	111
V.3.2.2. <i>Résultats de simulations.</i> .....	113
V.3.3. De l'influence du courant traversant la diode sur la stabilité des complexes SiH.....	113
V.3.3.1. <i>Etude expérimentale de la stabilité des complexes dans une diode polarisée sous tension élevée à température ambiante.</i> .....	114
V.3.3.2. <i>Calcul du nombre de complexes SiH dissociés en fonction du nombre d'électrons ayant traversé la diode.</i> .....	114
V.3.3.3. <i>De la probabilité d'interaction électron complexe.</i> .....	116
V.3.3.4. <i>De l'énergie des électrons traversant la diode sous tension élevée.</i> .....	116
<b>Conclusion.</b> .....	119
<b>Bibliographie.</b> .....	120
* * *	
<b>Conclusion générale.</b> .....	121
<b>Bibliographie.</b> .....	125



## **AVANT-PROPOS.**

## AVANT-PROPOS.

Un nombre considérable de travaux ont été entrepris dans le but de mettre en évidence les effets de l'hydrogène dans les semi-conducteurs. Les premières études rapportés concernaient le germanium. Plus tard a été découvert l'effet de neutralisation des accepteurs et des donneurs dans le silicium et le GaAs monocristallins. Par la suite, de nombreux travaux ont montré que la neutralisation des donneurs et des accepteurs était un phénomène quasi général dans les semiconducteurs, aussi bien dans les matériaux de type IV, que dans ceux de type III-V et II-VI. Parallèlement, des actions exploratoires ont été entreprises pour appliquer ces résultats aux processus de fabrication des composants.

C'est à la lumière des résultats obtenus dans ces deux grands domaines qu'a été définie la finalité de ce travail. C'est pourquoi, avant d'exposer les grands objectifs de notre étude, il nous paraît nécessaire, dans un premier chapitre, de résumer brièvement les principaux acquis et les principaux problèmes qui restent posés.

## **CHAPITRE I :**

**Introduction générale et rappel des faits concernant  
la neutralisation du GaAs:Si de type N.**

# Chapitre I

## Introduction générale et rappel des faits concernant la neutralisation du GaAs:Si de type N.

### Introduction.

Une synthèse complète des travaux effectués dans les différents domaines liés à l'hydrogénation des semi-conducteurs vient d'être élaborée par J. Chevallier [1]. En conséquence nous nous limiterons à la présentation des résultats utiles pour ce travail. Nous allons d'abord rappeler les principaux faits connus concernant l'hydrogène dans le GaAs dopé Si de type N, puis les différentes applications en micro-électronique de la neutralisation des impuretés par plasma d'hydrogène.

### I.1. Neutralisation des impuretés dans le GaAs de type N par l'hydrogène atomique.

L'introduction d'hydrogène dans les semi-conducteurs se fait aisément, bien souvent de façon involontaire lors de la croissance des matériaux, ou au cours de la fabrication de composants. Le moyen le plus communément utilisé pour hydrogéner les échantillons est l'exposition à un plasma d'hydrogène, qui constitue une source d'hydrogène atomique. Différents types de plasma peuvent être utilisés : continu, basse fréquence, radio-fréquence, micro-onde, multipolaire, et de différentes manières : avec l'échantillon placé dans la décharge, ou en-dehors.

#### I.1.1. Effets de l'hydrogène dans le GaAs dopé Si de type N.

Lorsqu'un échantillon de GaAs de type N est exposé à un plasma d'hydrogène (ou de deutérium), l'hydrogène diffuse sous forme atomique dans le matériau et provoque une réduction de l'activité des donneurs. Cela se traduit par une augmentation de la résistivité du matériau, une augmentation de la mobilité des porteurs et une diminution de la densité de porteurs libres. La figure I.1 représente le profil de diffusion obtenu par analyse SIMS dans un échantillon de GaAs massif initialement dopé  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  exposé à un plasma de deutérium, ainsi que l'effet de cette exposition sur le profil de donneurs actifs mesuré par C(V).

Chevallier *et al.* [2] ont remarqué que la profondeur de diffusion de l'hydrogène diminuait lorsque la concentration en donneurs silicium augmentait. Ils en ont déduit que l'hydrogène se piègeait sur les donneurs et ont alors émis l'hypothèse de la formation d'un complexe neutre SiH mettant en jeu un électron libre. Cette hypothèse a par la suite été confirmée grâce à des analyses par spectroscopie d'absorption en infrarouge [3]. Les spectres obtenus à partir d'échantillons hydrogénés et d'échantillons deutérés ont permis de mettre en évidence l'existence d'une liaison Si-H conduisant à la désactivation du donneur Si.

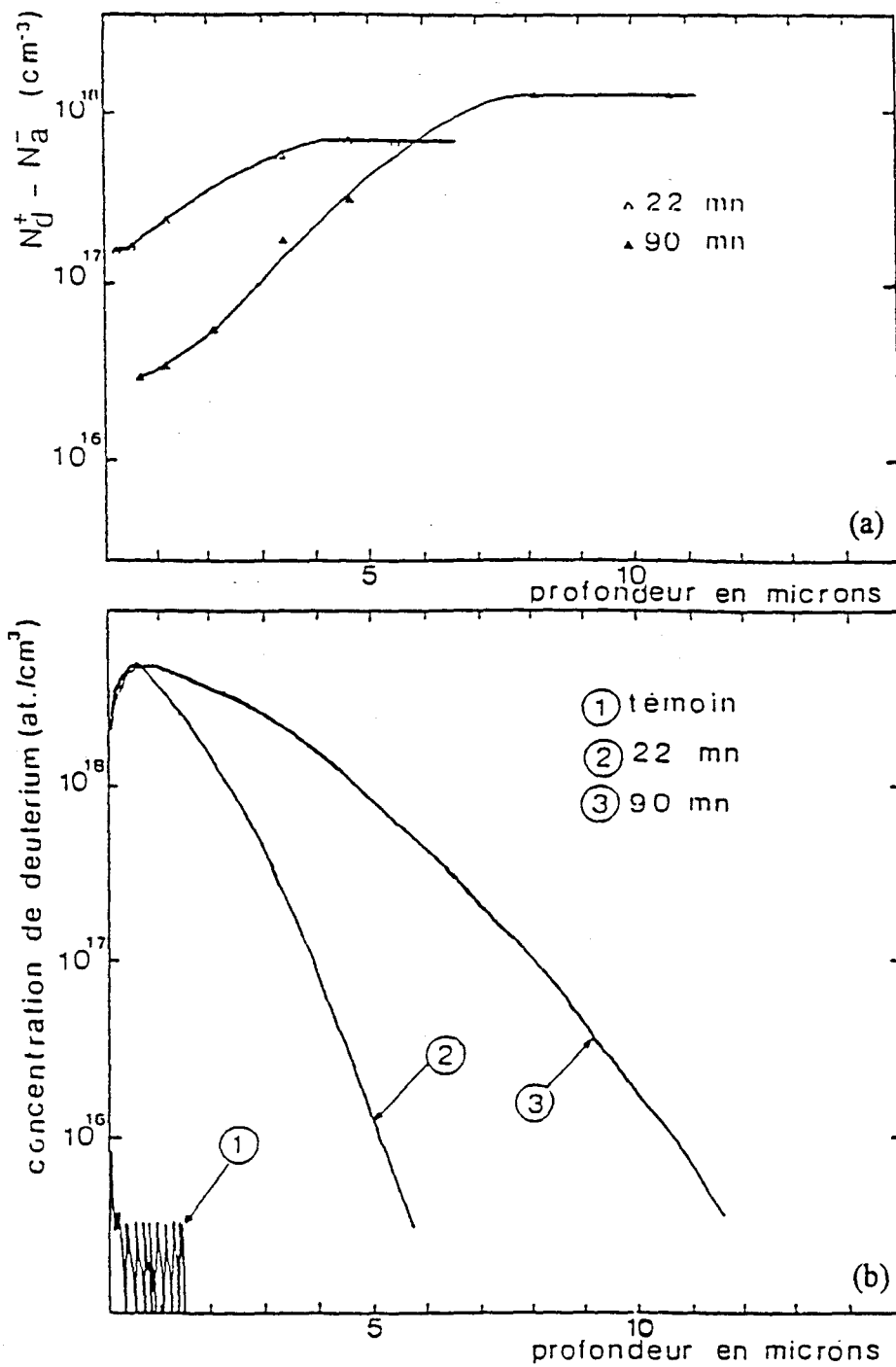


Figure I.1 : Profils de concentration en impuretés ionisées (C(V)) et profils de diffusion de deutérium (SIMS) dans deux échantillons massifs de GaAs:Si (n) dopés  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (plasma : 30 Watts,  $225^\circ\text{C}$ , 22 et 90 minutes) [21].

Des études menées sur des couches enterrées de GaAs:Si [4] ont permis de montrer que la solubilité de l'hydrogène dans le GaAs était liée à la concentration initiale en donneur Si, et que l'hydrogène existait dans ce matériau sous au moins deux formes distinctes : une forme mobile pouvant être éliminée par un recuit à 250°C pendant 20 minutes, et une forme beaucoup plus stable dans laquelle l'hydrogène est associé à un atome de Si pour former un complexe neutre SiH.

Par ailleurs, des expériences de recuit sous champ électrique de GaAs hydrogéné [5], effectuées à l'aide d'échantillons munis de contacts Schottky ont montré qu'il existait différents états de charge pour l'hydrogène dans le GaAs. Ainsi, dans le GaAs de type N, l'hydrogène existe majoritairement sous forme H<sup>-</sup>. Les complexes neutres se forment par attraction coulombienne entre un atome d'hydrogène H<sup>-</sup> et un donneur ionisé, selon la réaction :



où D représente l'atome donneur.

### I.1.2. Réversibilité de la neutralisation par plasma d'hydrogène.

La réaction de complexation (I.1) entre un atome donneur et un atome d'hydrogène est réversible. Les impuretés neutralisées peuvent aisément être réactivées. La méthode la plus simple consiste à recuire l'échantillon hydrogéné à des températures supérieures à 200°C. La vitesse de réactivation des donneurs dépend fortement de la température de recuit. La figure I.2 présente le taux de complexes SiH restant après des recuits de 20 minutes à différentes températures dans des couches épitaxiées de GaAs dopé Si de 0,2 μm d'épaisseur. Ce type d'expérience a permis de réaliser les premières évaluations des fréquences de dissociation des complexes dans le GaAs pour différents dopants [2].

Un autre moyen pour réactiver les impuretés neutralisées consiste à chauffer une diode Schottky hydrogénée polarisée en inverse. La combinaison du chauffage (entre 100 et 200°C) et du champ électrique et/ou de la position du niveau de Fermi dans la zone désertée donne lieu à des réactivations des donneurs beaucoup plus rapides qu'avec un simple recuit. Selon certains auteurs [6], la rapidité de cette réactivation s'explique par le fait que le champ électrique entraîne les atomes d'hydrogène chargés H<sup>-</sup> hors de la zone de charge d'espace de la diode, rendant impossible toute reformation de complexes. La fréquence de dissociation observée correspond alors à la fréquence de dissociation intrinsèque des complexes, alors que dans le cas d'un recuit simple, on observe le résultat de la dissociation et de la reformation des complexes. Pour d'autres auteurs [7], le champ électrique pourrait intervenir directement dans le processus de réactivation des donneurs.

Fraction de complexes restant après recuit ( $[SiH]/[SiH]_0$ )

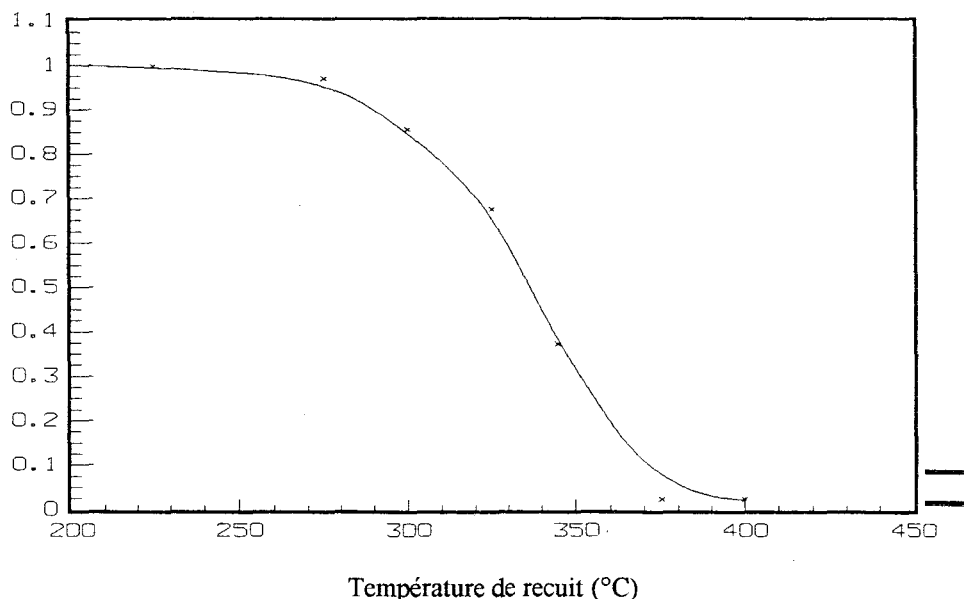


Figure I.2 : Evolution de la fraction de complexes SiH restant dans les échantillons de GaAs hydrogénés et recuits pendant 20 minutes à différentes températures (Couche épitaxiée de GaAs:Si (n) initialement dopé  $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , d'épaisseur  $0,2 \mu\text{m}$ ) [8].

D'autres méthodes permettent de réactiver localement les impuretés neutralisées [8]. La première consiste à exposer un échantillon hydrogéné à des rayonnements ultraviolets. Compte tenu de la faible profondeur de pénétration des UV dans le GaAs (entre 5 et 20 nm) cette méthode ne s'applique qu'à des couches épitaxiées de très faible épaisseur. L'évolution de la résistance carrée d'un échantillon de GaAs hydrogéné soumis à un rayonnement UV est présentée dans le tableau I.1.

	avant plasma	après plasma	Exposition aux ultraviolets					
			10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
$R_{\square}$ (ohms)	53	1 M	900	600	380	270	230	210

Tableau I.1 : Evolution de la résistance carrée en fonction du temps d'exposition aux ultraviolets (lampe de l'aligneur utilisé en photolithographie) d'un échantillon de GaAs:Si hydrogéné (plasma : 3 W,  $180^{\circ}\text{C}$ , 20 mn, GaAs dopé Si ( $N_d = 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), d'épaisseur  $700 \text{ \AA}$ ) [8].

Les donneurs neutralisés peuvent aussi être réactivés par exposition à un faisceau d'électrons. Pour cela on peut utiliser le faisceau fourni par un masqueur électronique [8]. L'effet sur la résistance d'un échantillon hydrogéné de l'exposition au faisceau d'électrons est présenté figure I.3.



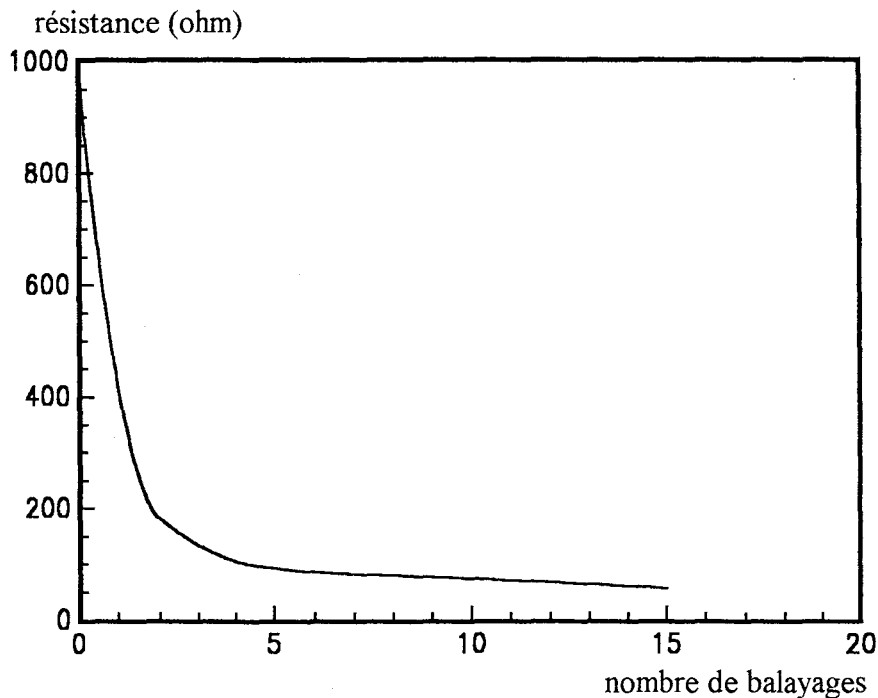


Figure I.3 : Effet de balayages successifs du faisceau d'électrons sur la résistance d'un échantillon de GaAs:Si (n) hydrogéné [8].

Dopage initial :  $2 \cdot 10^{18}$  at.cm<sup>-3</sup>, épaisseur : 0,2  $\mu$ m.

Plasma : 10 W, 200°C, 60 mn.

Fréquence du faisceau : 1 KHz.

Surface balayée : 5 x 100  $\mu$ m.

Une dernière méthode de réactivation localisée des donneurs consiste à éclairer l'échantillon avec un laser infrarouge tout en le chauffant [9]. La température doit être suffisamment faible (100°C) pour que le chauffage seul ne produise pas de réactivation significative des donneurs. La réactivation se fait par l'action combinée du chauffage et du faisceau laser IR.

### I.1.3. Dégradation de la surface des échantillons par le plasma.

L'utilisation de l'hydrogénation pour la fabrication de composants nécessite une bonne connaissance de l'effet de l'exposition au plasma sur la surface du matériau et des conditions permettant une dégradation minimale, ceci en particulier pour ne pas avoir à procéder, après exposition au plasma d'hydrogène, à des gravures sèches ou humides de la couche de matériau endommagé, et donc conserver à la structure sa planarité.

Les premières observations ont été faites par Chevallier *et al.* [2], qui ont remarqué que, dans le cas d'une couche d'épaisseur 0,05  $\mu$ m, il n'était pas possible de retrouver après recuit la résistance carrée initiale de l'échantillon, contrairement aux cas de couches plus épaisses. Ils en ont déduit que, pour les couches minces, la passivation n'était pas uniquement due à la neutralisation par l'hydrogène, mais également à un autre effet, qui n'était pas visible pour des couches épaisses, et qu'ils ont attribué à une dégradation de la surface liée au



bombardement par l'hydrogène lors de l'exposition au plasma. Des études plus récentes effectuées à l'IEMN sur des couches épitaxiées de  $0,2 \mu\text{m}$  d'épaisseur initialement dopées  $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  hydrogénées pendant une heures à  $200^\circ\text{C}$  à différentes puissances ont montré la forte dépendance entre l'épaisseur de matériau dégradé et la puissance du plasma [8]. Elles ont montré que pour des puissances supérieures à 5 Watts, l'épaisseur de matériau dégradé est supérieure à 10% de l'épaisseur de la couche (figure I.4). Il est donc nécessaire, pour limiter ces dégradations, de limiter au maximum la puissance du plasma. Notons cependant que le temps d'exposition au plasma utilisé pour cette expérience est très supérieur au temps nécessaire pour neutraliser des couches de faible épaisseur.

Par ailleurs, une étude très complète de la structure de la première couche atomique superficielle résultant de l'exposition à un plasma a été effectuée, et des conditions opératoires permettant de limiter les défauts en surface ont pu être définies [19,22].

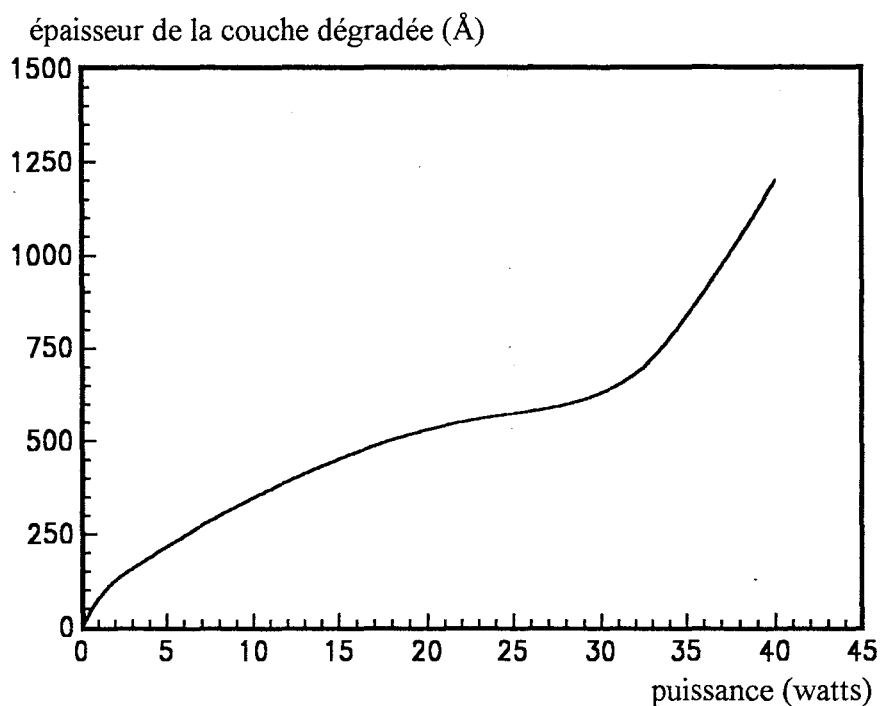


Figure I.4 : Evolution de l'épaisseur de la couche dégradée d'un échantillon de GaAs:Si en fonction de la puissance du plasma [8].

Température d'échantillon :  $200^\circ\text{C}$ .

Temps d'exposition : 1 heure.

GaAs:Si (n) dopé à  $2 \cdot 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$  et de  $0,2 \mu\text{m}$  d'épaisseur.

## I.2. Applications de la neutralisation par plasma d'hydrogène en micro-électronique.

La réversibilité du processus de neutralisation des semiconducteurs par l'hydrogène atomique en fait un outil très intéressant pour la réalisation de composants électroniques car elle donne la possibilité d'ajuster la résistivité d'une couche épitaxiée à une valeur désirée. L'hydrogénation peut être utilisée, d'une part, pour isoler électriquement les composants

réalisés sur un même substrat et, d'autre part, ajuster la résistivité de la zone active des composants tels que les transistors à effet de champ [10].

### **I.2.1. Isolation de composants.**

L'une des étapes importantes dans la fabrication de composants micro-électroniques ou opto-électroniques est l'isolation électrique des structures réalisées sur un même substrat. Classiquement, cette opération est faite par gravure du matériau ou par implantation ionique. Ces deux méthodes présentent des inconvénients. D'abord la gravure produit des structures non planaires, ce qui peut poser des problèmes de masquage pour des opérations de photolithographie et provoquer des ruptures de métallisations. L'isolation par implantation ionique engendre des défauts susceptibles de réduire les performances des composants. La neutralisation par plasma étant une méthode "douce", elle peut permettre d'obtenir des zones très résistives avec un minimum de défauts, tout en conservant à la structure sa planarité.

Les premiers essais d'isolation par plasma d'hydrogène ont été réalisés par Jackson *et al.* [11], pour des diodes laser à hétérostructures de puits quantiques AlGaAs/GaAs. Les caractéristiques I(V) de ces diodes ont montré qu'une bonne isolation avait été obtenue. En fonctionnement continu à température ambiante, le courant de seuil était de 24 mA. A 50 mA, la diode émettait 12 mW par facette. Afin d'augmenter la puissance de sortie du faisceau laser, des matrices de 10 lasers AlGaAs/GaAs ont été fabriquées, les lasers étant isolés les uns des autres par exposition au plasma d'hydrogène [12]. Des courants de seuil de 90 mA et un rendement quantique de 85% ont été obtenus en fonctionnement continu à température ambiante. A 910 mA, la puissance de sortie était de 0,75 W, avec un faible échauffement.

L'hydrogénation a également été utilisée pour isoler des lasers fabriquées à partir de matériau InP [13]. Les étapes de la fabrication de ce composant sont présentées figure I.5. On fait d'abord croître les couches actives par MOCVD sur un substrat d'InP de type N<sup>+</sup>. Le matériau est ensuite gravé pour définir la forme de la zone active. Puis une seconde croissance par MOCVD est réalisée pour déposer de l'InP dopé P<sup>+</sup>. L'hydrogénation est faite en utilisant le contact TiPt comme masque. Les lasers obtenus étaient de bonne qualité, avec des courants de seuil de 8,2 mA à température ambiante, et des puissances de sortie supérieures à 15 mW par facette.

La neutralisation par plasma d'hydrogène a aussi été utilisée pour le confinement latéral dans les hétérostructures à double barrière AlGaAs/GaAs à effet tunnel résonnant [14]. Des contacts de diamètres variant entre 0,2 et 50  $\mu\text{m}$  ont servi de masque pour une hydrogénation à 25°C pendant 1 minute, avec une puissance de 0,35 W.cm<sup>-2</sup>. La structure du composant est représentée figure I.6. L'allure des caractéristiques I(V) obtenues pour des contacts de diamètre 0,45  $\mu\text{m}$  est très différente de celles obtenues pour des contacts plus larges. Cette différence a été attribuée à un effet tunnel résonnant à travers des états de dimension zéro dans les boîtes quantiques confinées par les barrières AlGaAs et, latéralement, par des zones désertées induites par l'hydrogénation.

Tous ces résultats montrent que la neutralisation par plasma d'hydrogène est une méthode intéressante pour l'isolation des composants optoélectroniques et micro-électroniques, ainsi que pour la fabrication de nanostructures.

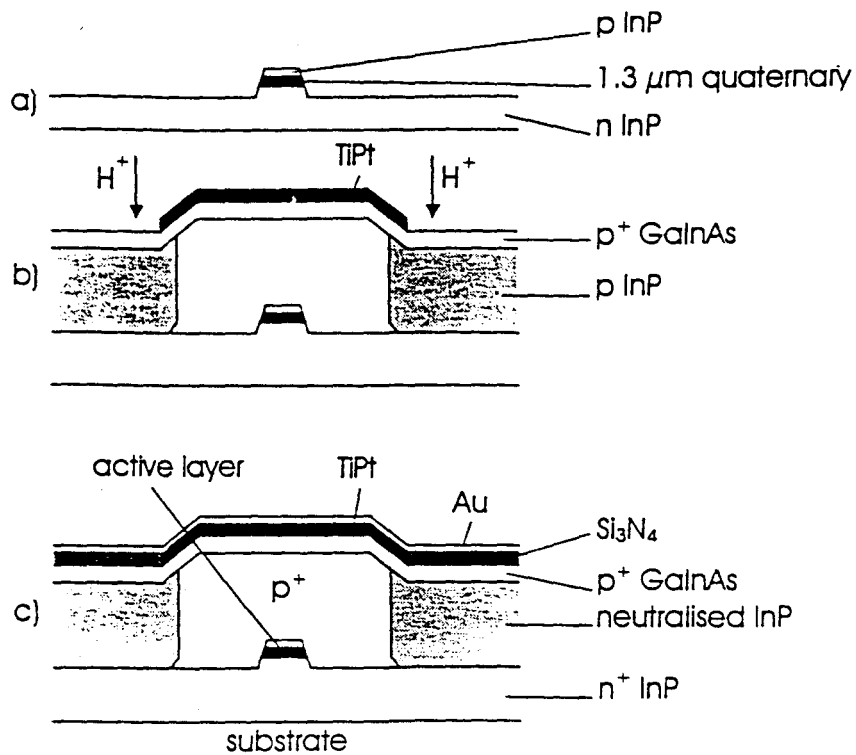


Figure I.5 : Etapes de la fabrication des lasers à base d'InP isolés par hydrogénation [13] :  
 a. première épitaxie et définition de la forme de la zone active,  
 b. seconde épitaxie et hydrogénation,  
 c. structure finale.

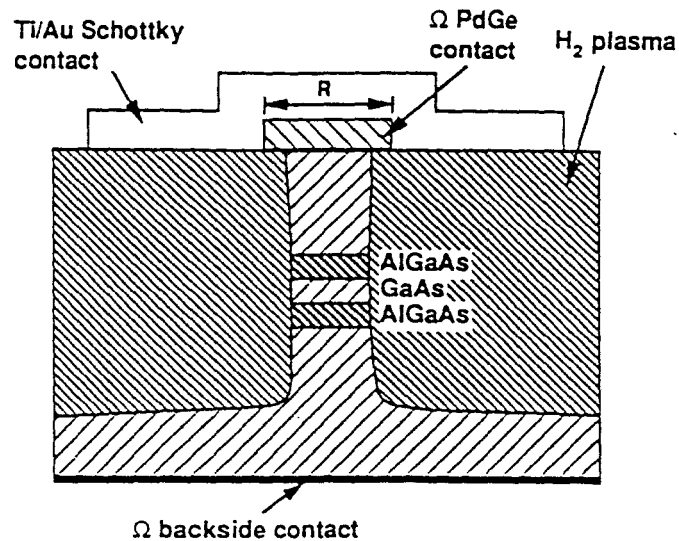
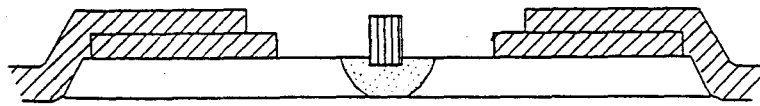


Figure I.6 : Structure de la diode à effet tunnel résonnant confinée par hydrogénation [14].






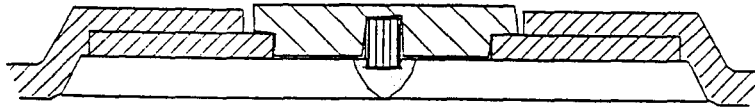
-  Contact ohmique et plots d'épaissement
-  Zone hydrogène
-  Grille

Figure I.7 : Structure du premier transistor à effet de champ (MESFET) hydrogéné ( $L_g = 1,2 \mu\text{m}$ ) [16].







-  Contact ohmique et plots d'épaissement
-  Nitrure
-  Zone hydrogène
-  Grille

Figure I.8 : Structure du transistor à effet de champ (MESFET) hydrogéné à grille simple submicronique ( $L_g = 0,55 \mu\text{m}$ ) [16].

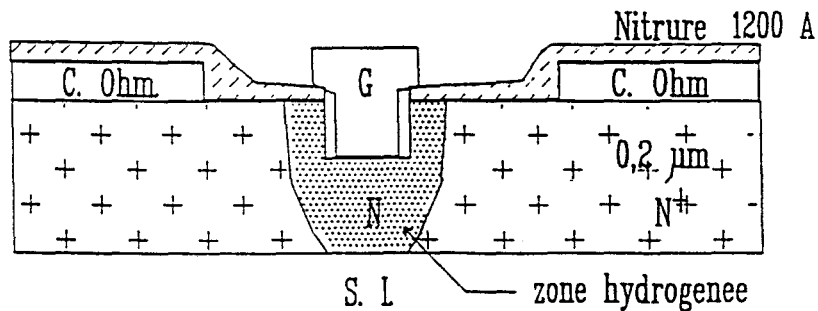


Figure I.9 : Structure du transistor à effet de champ (MESFET) hydrogéné à grille en T submicronique ( $L_g = 0,7 \mu\text{m}$ ) [16].

## I.2.2. Transistors à effet de champ hydrogénés

La neutralisation par plasma d'hydrogène s'est également révélée être une méthode intéressante pour réaliser la zone active de transistors à effet de champ. Le procédé consiste à partir d'une couche de GaAs fortement dopé et à créer, par exposition au plasma d'hydrogène, des zones plus faiblement dopées sur lesquelles sont déposées les grilles des transistors.

Les avantages de ce type de transistor par rapport à une structure classique sont nombreux [15]. Tout d'abord, le fait que la zone faiblement dopée soit limitée à la zone active située sous la grille du transistor permet d'avoir de faibles résistances d'accès. Ensuite, de par l'allure du profil de diffusion de l'hydrogène, la concentration en donneurs actifs est plus faible sous la grille que plus en profondeur. Or ce gradient de concentration a pour effet d'améliorer les tensions de claquage et la linéarité du transistor. Cette technique d'hydrogénation permet aussi de réaliser des structures planaires. Enfin, la réversibilité du processus de neutralisation des impuretés donne la possibilité, après la réalisation du composant, d'ajuster par des recuits la concentration en donneurs actifs sous la grille du transistor.




Les premiers transistors à effet de champ hydrogénés (de type MESFET) [15,16] ont été fabriqués à partir d'une couche de GaAs de  $0,2 \mu\text{m}$  d'épaisseur et dopée  $2.10^{18} \text{cm}^{-3}$  épitaxiée sur du GaAs non dopé. La structure de ce composant est présentée figure I.7. Après avoir effectué la gravure mesa destinée à isoler électriquement entre eux les composants, des contacts ohmiques ont été déposés. Une exposition à un plasma d'hydrogène pendant 10 minutes à  $225^\circ\text{C}$  a ensuite été réalisée à travers un masque de polyimide dans lequel des canaux de  $2 \mu\text{m}$  avaient été dégagés. Enfin, une grille de  $1,2 \mu\text{m}$  de longueur a été déposée sur le matériau hydrogéné, après la gravure d'un recess ( $0,1 \mu\text{m}$ ) destinée à éliminer le matériau endommagé par l'exposition au plasma. Le transistor a ensuite été recuit à  $300^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes afin d'ajuster la concentration en donneurs actifs sous la grille. Cette concentration, mesurée par  $C(V)$ , était de  $6.10^{17} \text{cm}^{-3}$  après ce recuit, et la mobilité des porteurs de  $3500 \text{cm}^2. \text{V}^{-1}. \text{s}^{-1}$ . Les performances de ces composants étaient encourageantes puisque la fréquence de coupure était supérieure à  $15 \text{GHz}$ , avec une transconductance  $g_m$  de  $290 \text{mS}. \text{mm}^{-1}$  pour une largeur de grille de  $300 \mu\text{m}$ .

Par la suite ont été réalisés des MESFET hydrogénés à grille submicronique ( $L_g = 0,55 \mu\text{m}$ ) et à grille en T submicronique ( $L_g = 0,7 \mu\text{m}$ ) [16]. La structure de ces composants est présentée figures I.8 et I.9. Leurs performances sont données dans le tableau I.2.

	grille submicronique simple ( $L_g = 0,55 \mu\text{m}$ )	grille en T submicronique ( $L_g = 0,7 \mu\text{m}$ )
$g_m$ (mS/mm)	320	425
$F_c$ (GHz)	36	27

Tableau I.2 : Performances des premiers transistors hydrogénés à grille submicronique [16].

Bien que réalisés en utilisant des techniques non optimisées, les performances de ces transistors étaient comparables à celles de MESFET GaAs réalisés avec des procédés plus classiques. C'est pourquoi des travaux ont par la suite été entrepris pour mettre au point des

-  Contacts ohmiques et plots d'épaissement
-  Grille
-  Les zones semiconductrices sont d'autant plus foncées que le dopage actif est important

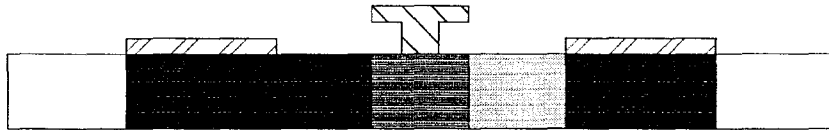


Figure I.10 : Structure du MESFET quasi idéal [8].

Exposition aux U.V. avec utilisation d'un masque

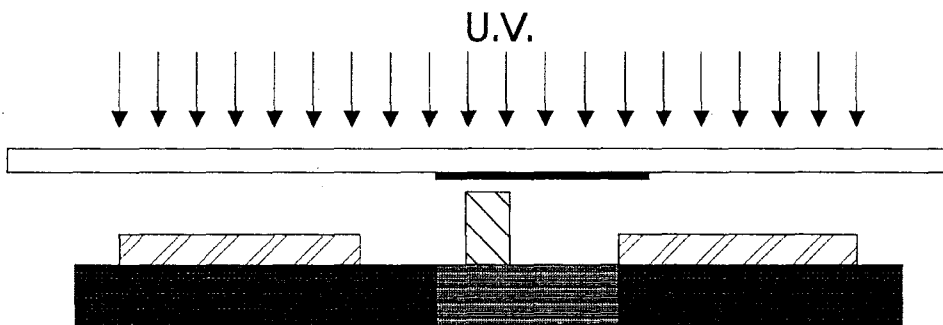


Figure I.11 : Structure du MESFET hydrogéné à résistances d'accès dissymétriques. Réactivation locale par exposition aux UV [8].

Exposition localisée à un faisceau d'électrons

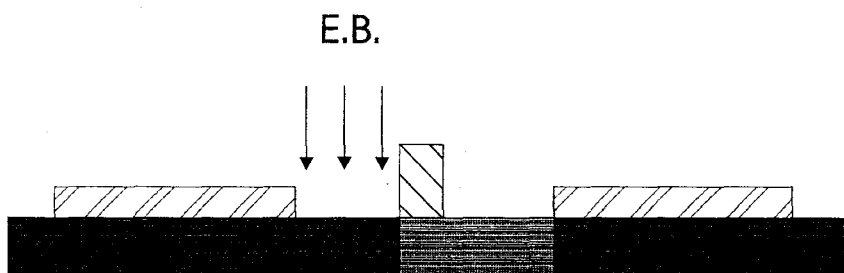


Figure I.12 : Structure du MESFET hydrogéné à résistances d'accès dissymétriques. Réactivation locale par exposition à un faisceau d'électrons [8].

op773 - 1	initial	après exposition aux U.V.
$\eta$	1,41	1,48
$V_b$ (volt)	0,53	0,53
$V_p$ (volt)	-0,6	-1,8
$I_{ds}$ (mA.mm <sup>-1</sup> ) à $V_{gs} = 0,5$ V	18	240
$R_s$ ( $\Omega$ .mm)	8,85	0,75
$R_d$ ( $\Omega$ .mm)	9,15	1,95
$C_{gs}$ (pF.mm <sup>-1</sup> )	0,167	0,45
$C_{gd}$ (pF.mm <sup>-1</sup> )	0,064	0,04
$H_{21}^2$ (dB) à 2 GHz	13,2	29,7
MSG (dB) à 26 GHz	1,9	10,7
$F_c$ (GHz)	15,8	82
$g_m$ (mS.mm <sup>-1</sup> )	16,7	231
$g_{mext}$ (mS.mm <sup>-1</sup> )	11,8	198
$g_d$ (mS.mm <sup>-1</sup> )	4,1	25,3
$V_{gs}$ (V)	-0,2	-0,2

Tableau I.3 : Caractéristiques des transistors hydrogénés à grille simple ( $L_g = 0,1 \mu\text{m}$ ) avant et après réactivation locale par exposition aux UV [8].

□ op773 - 2	initial	après exposition aux faisceau d'électrons
$\eta$	1,4	1,8
$V_b$ (volt)	0,32	0,4
$V_p$ (volt)	0,6	1,6
$I_{ds}$ (mA.mm <sup>-1</sup> ) à $V_{gs} = 0,5$ V	13	170
$R_s$ ( $\Omega$ .mm)	11,4	1,05
$R_d$ ( $\Omega$ .mm)	17	2,43
$C_{gs}$ (pF.mm <sup>-1</sup> )	0,119	0,422
$C_{gd}$ (pF.mm <sup>-1</sup> )	0,092	0,059
$H_{21}^2$ (dB) à 2 GHz	0	27,1
MSG (dB) à 26 GHz	0,3	8,8
$F_c$ (GHz)	19	60,7
$g_m$ (mS.mm <sup>-1</sup> )	7,05	161
$g_{mext}$ (mS.mm <sup>-1</sup> )	0,18	81,3
$g_d$ (mS.mm <sup>-1</sup> )	0,16	25,5

Tableau I.4 : Caractéristiques des transistors hydrogénés à grille simple ( $L_g = 0,1 \mu\text{m}$ ) avant et après réactivation locale par faisceau d'électrons [8].



structures MESFET quasi idéales, à résistances d'accès dissymétriques, utilisant les techniques de réactivation locale des donneurs [8,17]. Un schéma de cette structure est présenté figure I.10. Elle présente les avantages suivants :

- faibles résistances de contacts,
- faible résistance de source, favorable à un faible facteur de bruit et une transconductance intrinsèque élevée,
- dopage élevé dans la zone d'accès source-grille, permettant un temps de transit sous la grille court, d'où une fréquence de coupure élevée.

Des transistors de type MESFET proches de cette structure idéale ont été réalisés par hydrogénation. Ils sont présentés figures I.11 et I.12. Dans les deux cas, toute la zone comprise entre la source et le drain a été neutralisée par exposition à un plasma d'hydrogène de faible puissance ( pour éviter d'endommager la surface de l'échantillon) avant le dépôts de la grille ( $L_g = 0,1 \mu\text{m}$ ). Un recuit d'une heure à  $240^\circ\text{C}$  a permis d'ajuster le dopage sous la grille. Dans le premier cas, le matériau entre la source et la grille a été réactivé par exposition aux ultraviolets (les zones ne devant pas être réactivées étant protégées par un masque en oxyde de fer), dans le second cas, par exposition à un faisceau d'électrons. Ces procédés ont l'avantage de pouvoir être facilement intégrés dans la fabrication des composants. En effet, la réactivation par UV est réalisée avec l'aligneur utilisé pour insoler les résines optiques en photolithographie et celle par faisceau d'électrons est réalisée avec le masqueur électronique.

Les caractéristiques de ces composants avant et après la réactivation locale des donneurs sont présentées dans les tableaux I.3 et I.4. Dans les deux cas, on note une amélioration spectaculaire des caractéristiques des composants après la réactivation des donneurs entre la source et la grille.

### **I.3. Les principaux problèmes qui restent posés.**

Il nous faut maintenant compléter le panorama volontairement résumé et simplifié des résultats obtenus que nous avons présenté en mettant l'accent sur les points qui restent encore incertains et qui peuvent intervenir de façon essentielle lors de l'utilisation volontaire ou involontaire de l'hydrogénation dans la fabrication de composants.

Certes, grâce aux nombreux travaux effectués, utilisant des techniques expérimentales très variées (spectroscopie IR, SIMS, effusion, XPS, mesures par effet Hall, mesures  $C(V)$  et  $I(V)$ ), les principaux effets résultant de l'hydrogénation d'un semi-conducteur sont aujourd'hui bien identifiés. Néanmoins beaucoup reste à faire si l'on veut aboutir à une connaissance suffisamment quantitative pour maîtriser et utiliser les processus d'hydrogénation au cours de la réalisation d'un dispositif électronique ou optoélectronique.

Le but final visé est d'être en mesure, connaissant avec une précision suffisante tous les paramètres physiques qui interviennent, de déterminer la quantité d'hydrogène introduite dans l'échantillon, d'en déduire la neutralisation d'impuretés qui peut se produire, et de prévoir les évolutions en fonction de la température ou du champ électrique qui peuvent en résulter.

Or beaucoup d'étapes restent à franchir avant d'atteindre cette maîtrise. C'est ainsi que lorsque l'hydrogène est introduit par exposition du semi-conducteur à un plasma atomique, il

reste, si on veut déterminer la quantité entrée dans le matériau, à bien évaluer le rôle joué par le type de plasma utilisé, les conditions d'exposition à ce plasma, en particulier l'influence d'un potentiel accélérateur lié à une polarisation des électrodes [18], la structure superficielle du semi-conducteur [19], et l'influence des défauts pouvant être créés par les particules les plus énergétiques émises par le plasma. C'est ainsi que lorsqu'on a réussi à évaluer la quantité d'hydrogène introduite dans le matériau, il reste à en déterminer la concentration dans ses différents états possibles (atomique, moléculaire, neutre ou chargé, complexé ou non avec les atomes d'impuretés), et la concentration en impuretés actives qui peut en résulter. C'est ainsi que lorsqu'on connaît le nombre de donneurs (ou accepteurs) neutralisés, il reste à déterminer dans quelle mesure ce nombre reste inchangé en fonction de la température, du champ électrique ou éventuellement d'autres paramètres qu'il reste à déterminer.

Aujourd'hui, nos connaissances sont très largement insuffisantes pour déterminer quantitativement les phénomènes physiques qui se produisent au cours de l'hydrogénation d'un échantillon ou du fonctionnement d'un composant réalisé à partir de matériau semiconducteur hydrogéné. L'influence des conditions d'exposition au plasma est tout particulièrement difficile à prendre exactement en compte. Mais, même si on connaît la concentration d'hydrogène ayant diffusé dans le semi-conducteur, la détermination de la quantité d'impuretés neutralisée nécessite de connaître, si on se réfère à l'équation (I.1), non seulement la concentration en hydrogène chargé négativement, mais aussi la constante de complexation. Même en tenant compte des travaux les plus récents, il faut souligner qu'on ne connaît actuellement de ces deux quantités que des ordres de grandeur. Enfin, si l'influence de la température sur la stabilité des complexes formés a été étudiée extensivement [2,6], les fréquences de dissociation obtenues varient considérablement (de plusieurs ordres de grandeur!) suivant les conditions expérimentales ou le type d'échantillon utilisé. Les effets observés sont très variables, et les interprétations données sont souvent peu satisfaisantes dans les mesures où elles sont actuellement très loin d'expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux observés. C'est pourtant le degré de stabilité de la neutralisation qu'il est essentiel de connaître pour juger des implications et applications pratiques de l'hydrogénation d'un semi-conducteur, et ce sont ces considérations qui ont guidé les orientations du travail que nous avons développé.

#### **I.4. Les principaux objectifs de cette étude, et le plan du mémoire qui la relate.**

Le but principal est donc de progresser dans la connaissance quantitative de tous les phénomènes physiques associés à l'hydrogénation d'un semi-conducteur en nous intéressant tout particulièrement à l'étude de la stabilité de la neutralisation des impuretés actives en fonction de la température, du champ électrique et de la position du niveau de Fermi dans le matériau étudié. Compte tenu de l'ampleur des objectifs visés, nous allons nous limiter à l'étude du semi-conducteur III-V le plus couramment utilisé actuellement, le GaAs dopé au Si.

Ayant cet objectif en mémoire, nous procéderons à des comparaisons aussi exhaustives que possible entre les données de l'expérience et celles résultant de simulations numériques basées sur les modèles théoriques existant. Dans ce but, nous procéderons de la façon suivante :

- Afin d'obtenir de l'expérience les renseignements les plus significatifs et les plus exploitables possibles, nous utiliserons sur les mêmes échantillons (ou sur des échantillons presque identiques), des techniques expérimentales variées, non destructives et ne nécessitant

pas ou peu de traitements technologiques (susceptibles de modifier les concentrations des différentes espèces existant dans le semi-conducteur).

- Par ailleurs, afin d'être en mesure de comprendre et d'interpréter quantitativement les résultats expérimentaux observés, nous mettrons au point et utiliserons systématiquement un procédé de simulation numérique aussi complet que possible des différents effets physiques intervenant au cours de l'hydrogénation, tels qu'ils sont connus dans les derniers modèles utilisés basés sur celui développé par Mathiot [20].

Ce sont les résultats obtenus en procédant ainsi que nous allons exposer après ce premier chapitre introductif en suivant le plan suivant.

Dans un second chapitre, nous présenterons tout d'abord le modèle qui sera utilisé tout au long de ce travail pour procéder à une première analyse et interprétation des résultats expérimentaux. Après avoir présenté les relations de base qui seront employées et les valeurs les plus couramment admises pour les différentes grandeurs physiques qui y interviennent, nous procéderons, dans les cas les plus simples (par exemple un semi-conducteur uniforme), à une première évaluation des phénomènes se produisant lorsqu'on hydrogène un semi-conducteur et des constantes de temps qui y sont associées.

Dans un troisième chapitre, afin d'étudier des phénomènes plus complexes, nous présenterons le procédé de simulation numérique qui nous permettra de décrire toutes les phases d'hydrogénation d'un échantillon semi-conducteur : exposition au plasma, refroidissement, recuit de l'échantillon en présence ou non de polarisation. Pour illustrer les possibilités de notre modèle, nous décrirons enfin quelques exemples caractéristiques des résultats que l'on peut obtenir à partir du procédé de simulation que nous avons mis au point.

Dans le quatrième chapitre, nous décrirons les différentes techniques expérimentales et les procédés d'exploitation qui ont été utilisés. Si certaines sont classiques, telles que les analyses SIMS, les mesures de résistances carrées, la spectroscopie IR ou la détermination de l'évolution de la capacité en fonction de la tension, d'autres, telles que l'utilisation de l'absorption des porteurs libres en infra rouge lointain n'ont pratiquement jamais été utilisées.

Dans un cinquième chapitre, nous tenterons d'interpréter l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus avec le modèle utilisé dans nos simulations numériques. Après avoir tenté de retrouver les résultats obtenus dans la littérature, nous nous intéresserons plus particulièrement à la stabilité de la complexation et de la neutralisation qui en résulte, et nous nous placerons dans ce but tour à tour dans des conditions proches de l'équilibre, puis dans des conditions de forte perturbation où le champ électrique et/ou le courant peuvent être importants.

## Bibliographie.

- [1] J. Chevallier, *"Hydrogen-dopant interactions in crystalline semiconductors"*, defect and diffusion forum, 131-132, p. 9 à 89 (1996).
- [2] J. Chevallier, W. C. Dautremont-Smith, C. W. Tu, S. J. Pearton, *"Donor neutralization in GaAs(Si) by atomic hydrogen"*, Appl. Phys. Lett. 47, 108 (1985).
- [3] A. Jalil, J. Chevallier, J. C. Pesant, R. Mostefaoui, B. Pajot, P. Murawala, R. Azoulay, *"Infrared spectroscopic evidence of silicon related hydrogen complexes in hydrogenated n-type GaAs doped with silicon"*, Appl. Phys. Lett. 50, 439 (1985).
- [4] N. Caglio, E. Constant, J. C. Pesant, J. Chevallier, *"Hydrogen solubility in n-type silicon doped GaAs and its effects on the material electronic quality"*, Appl. Phys. Lett. 69, 1345 (1991).
- [5] M. H. Yuan, L. P. Wang, S. X. Jin, J. J. Chen, *"Negative charge state of hydrogen in n-type GaAs"*, Appl. Phys. Lett. 58, 925 (1991).
- [6] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, J. Lopata, *"Thermal stability of dopant-hydrogen pairs in GaAs"*, Appl. Phys. Lett. 59, 3571 (1991).
- [7] H. Y. Cho, S. K. Min, K. J. Chang, C. Lee, *"Negatively charged state of atomic hydrogen in n-type GaAs"*, Phys. Rev. B 44, 13779 (1991).
- [8] N. Ng Ching Hing, *"Réalisation de transistors à effet de champ par neutralisation de dopants par l'hydrogène atomique et par déneutralisation localisée des complexes Si-H"*, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille (1995).
- [9] A. W. Leitch, T. Prescha, J. Weber, *"Light-enhanced reactivation of donors in hydrogenated n-type GaAs"*, Phys. Rev. B 44, 5912 (1991).
- [10] E. Constant, *"Plasma-hydrogenated microwave and optoelectronic devices"*, Physica B 170, 397 (1991).
- [11] G. S. Jackson, N. Pan, M. S. Feng, G. E. Stillman, N. Holoniak, R. D. Burnham, Appl. Phys. Lett. 51, 20 (1987).
- [12] G. S. Jackson, D. C. Hall, L. J. Guido, W. E. Plano, N. Pan, N. Holoniak, G. E. Stillman, Appl. Phys. Lett. 52, 9 (1988).
- [13] C. Kazmierski, B. Theys, B. Rose, A. Mircea, A. Jalil, J. Chevallier, *"Plasma hydrogenated low-threshold wide-band 1.3  $\mu\text{m}$  buried ridge structure laser"*, Elect. Lett. 25, 841 (1987).
- [14] M. Van Hove, R. Pereira, W. De Raedt, G. Borghs, R. Jonckheere, C. Sala, W. Magnus, W. Schoenmaker, M. Van Rossum, *"Zero-dimensional states in submicron double-barrier heterostructures laterally constricted by hydrogen plasma isolation"*, J. Appl. Phys. 72, 158 (1992).

- [15] E. Constant, N. Caglio, J. Chevallier, J. C. Pesant, "*Fabrication of a new type of field-effect transistor using neutralisation of shallow donors by atomic hydrogen in n-GaAs (Si)*", *Elect. Lett.* 23, 841 (1987).
- [16] N. Caglio, "*Réalisation de transistors à effet de Champ en AsGa par la neutralisation des donneurs légers par hydrogène atomique*", thèse de doctorat, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois (1989).
- [17] N. Ng Ching Hing, S. Mézière, I. Valin, E. Constant, "*New processing methods for n-GaAs field effect transistors using neutralisation of shallow donors by hydrogen and dissociation process by UV light*", *Elect. Lett.* 31, 1391 (1995).
- [18] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, R. G. Wilson, F. Ren, J. M. Zavada, "*Effect of ion energy on hydrogen diffusion in n- and p-GaAs*", *Elect. Lett.* 31, 496 (1995).
- [19] C. Debiemme-Chouvy, D. Ballutaud, J. C. Pesant, C. Severac, A. Etcheberry, "*Modification of GaAs surface stoichiometry and reactivity induced by a hydrogen plasma*", *Appl. Surf. Sci.* 65/66, 643 (1993).
- [20] D. Mathiot, "*Modeling of hydrogen diffusion in n- and p-type silicon*", *Phys. Rev. B* 40, 5867 (1989).
- [21] A. Jalil, "*Etude des interactions hydrogène-dopant dans l'arséniure de gallium*", thèse de doctorat d'état, Université Paris VI (1987).
- [22] C. Debiemme-Chouvy, D. Ballutaud, J. C. Pesant, A. Etcheberry, "*X-ray photoelectron spectroscopy study of GaAs surface exposed to a radio-frequency hydrogen plasma*", *Appl. Phys. Lett.* 62, 2254 (1993).

## **CHAPITRE II :**

**Modèle de Mathiot.**

## Chapitre II

### Modèle de Mathiot.

#### Introduction.

Les études sur la neutralisation du GaAs par l'hydrogène atomique ont montré qu'elle était liée à la formation d'un complexe neutre mettant en jeu un atome d'hydrogène et un atome dopant. Le modèle que nous avons adopté pour l'étude théorique de la neutralisation est le modèle de Mathiot qui prend en compte la possibilité, pour l'atome d'hydrogène, d'avoir différents états de charge.

Dans ce deuxième chapitre, nous décrirons ce modèle appliqué au cas de l'hydrogénation du GaAs dopé silicium de type N. Puis nous évaluerons les ordres de grandeur des différentes constantes de temps relatives aux phénomènes liés à l'hydrogénation en étudiant indépendamment ces différents phénomènes. Enfin, en utilisant le modèle de Mathiot dans un cas simplifié, nous étudierons l'influences des coefficients régissant les processus liés à l'hydrogénation et des conditions d'exposition au plasma d'hydrogène sur la neutralisation des donneurs et sur la stabilité thermique de cette neutralisation. Ce modèle simplifié, ainsi que les résultats qu'il permet d'obtenir, seront exposés en détail dans une annexe à la fin de ce chapitre.

#### II.1. Présentation du modèle.

Les principaux phénomènes connus intervenant lors de l'hydrogénation d'un semiconducteur sont décrits par le modèle de Mathiot. Ce modèle a d'abord été mis au point pour décrire les phénomènes liés à la diffusion de l'hydrogène dans le silicium [1]. Il a par la suite été appliqué avec succès à l'étude de la diffusion de l'hydrogène dans le GaAs de type P [2] et dans le GaAs et le GaAlAs dopés Si de type N [3]. Il est basé sur l'existence, dans la bande interdite du semiconducteur, de deux niveaux d'énergie liés à l'hydrogène : un niveau accepteur  $E_a$  et un niveau donneur  $E_d$ . Il en résulte que l'hydrogène peut exister dans le semiconducteur avec trois états de charge différents : un état neutre  $H^0$ , un état chargé positivement  $H^+$  et un état chargé négativement  $H^-$ . Les concentrations de ces différentes espèces dépendent de la position du niveau de Fermi. Ainsi, lorsque le matériau est fortement dopé P, l'espèce  $H^+$  est majoritaire. Lorsqu'il est fortement dopé N, c'est l'espèce  $H^-$  qui est majoritaire. Si le matériau n'est pas dopé, l'hydrogène est majoritairement sous forme neutre.

Comme notre étude se limite au cas du GaAs de type N, nous ne prenons pas en compte les effets liés à l'existence du niveau donneur  $E_d$  et donc nous supposons négligeable la concentration en hydrogène  $H^+$ .

### II.1.1. Phénomènes mis en jeu.

Lors de l'hydrogénation d'un échantillon de GaAs, les principaux phénomènes qui entrent en jeu sont la diffusion des atomes d'hydrogène à l'intérieur du matériau et la capture de ces atomes par différents types de pièges. L'hydrogène peut, par exemple, réagir avec un atome de silicium donneur actif pour le neutraliser en formant un complexe neutre SiH, il peut aussi se piéger sur des défauts créés en surface par le plasma d'hydrogène lors de l'exposition [4], ou encore, deux atomes d'hydrogène peuvent s'associer pour former une molécule H<sub>2</sub>.

#### II.1.1.1. Diffusion.

Du fait de la présence dans la bande interdite du GaAs de type N d'un niveau accepteur lié à l'hydrogène, les atomes d'hydrogène peuvent diffuser sous forme chargée négativement ou sous forme neutre. Le rapport entre les concentrations de ces deux espèces dépend de la position du niveau de Fermi. Il est donné par la relation :

$$\frac{[H^-]}{[H^0]} = \exp\left(\frac{E_f - E_a}{kT}\right) \quad (\text{II.1})$$

où

- [H<sup>0</sup>] et [H<sup>-</sup>] sont les concentrations en hydrogène neutre et en hydrogène chargé négativement,

- E<sub>f</sub> est l'énergie du niveau de Fermi ,

- k la constante de Boltzmann, et

- T la température,

ou encore :

$$\frac{[H^-]}{[H_{\text{libre}}]} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_a - E_f}{kT}\right)} \quad (\text{II.2})$$

où [H<sub>libre</sub>] est la concentration en atomes d'hydrogène libres (non complexés) dans le matériau, définie par :

$$[H_{\text{libre}}] = [H^0] + [H^-] \quad (\text{II.3})$$

Comme le montrent les diagrammes de bandes de la figure II.1, dans le cas d'un matériau peu dopé, le niveau de Fermi se trouve sous le niveau accepteur, et [H<sup>-</sup>] est négligeable devant [H<sup>0</sup>]. Dans le cas d'un matériau de type N fortement dopé, le niveau de Fermi se trouve au-dessus du niveau accepteur et [H<sup>0</sup>] est négligeable devant [H<sup>-</sup>].



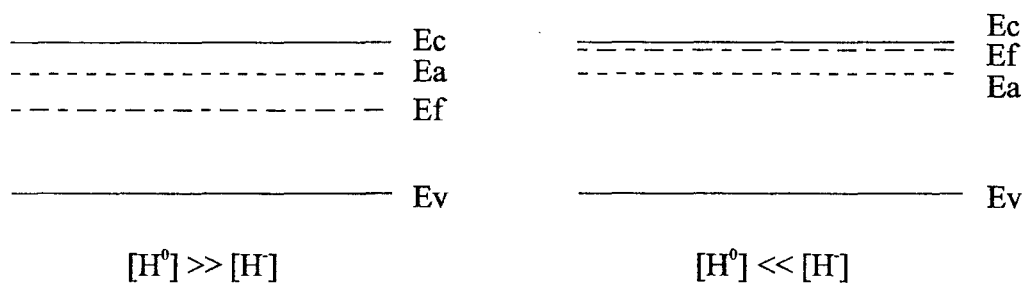


Fig. II.1 : Diagrammes de bande dans le GaAs, influence de la position relative de  $E_f$  et  $E_a$  sur les concentrations  $H^0$  et  $H^-$ .

Les atomes d'hydrogène diffusent librement dans le matériau tant qu'ils ne réagissent pas avec les dopants ou d'autres types de pièges. La diffusion est décrite par les lois de Fick. L'hydrogène neutre diffuse de façon isotrope avec un coefficient de diffusion noté  $D_{H^0}$ . Les atomes d'hydrogène chargés négativement diffusent avec un coefficient noté  $D_{H^-}$ , mais se déplacent aussi sous l'effet d'un champ électrique.

#### II.1.1.2. Formation des complexes SiH.

Nous admettons que seuls les atomes d'hydrogène chargés négativement peuvent réagir avec les donneurs ionisés  $Si^+$  pour former un complexe neutre SiH selon le processus suivant :



où

- $k_{SiH}$  est le coefficient de formation du complexe,
- $\nu_{SiH}$  est la fréquence de dissociation du complexe.

La constante de formation des complexes  $k_{SiH}$  est définie par :

$$k_{SiH} = 4\pi r_c D_{H^-} \quad [5]$$

où

- $r_c$  est le rayon de capture,
- $D_{H^-}$  le coefficient de diffusion des  $H^-$ .

Le rayon de capture est défini comme étant la distance à laquelle l'énergie thermique de l'atome d'hydrogène est égale à l'énergie de l'attraction coulombienne :

$$kT = \frac{q^2}{4\pi\epsilon r_c}$$

où

- $\epsilon$  est la permittivité du GaAs,

-  $q$  est la charge de l'électron.

La fréquence de dissociation  $\nu_{\text{SiH}}$  est reliée à l'énergie de dissociation des complexes  $E_{\text{dis}}$  par :

$$\nu_{\text{SiH}} = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{dis}}}{kT}\right)$$

où  $\nu_0$  est la fréquence de saut.

### II.1.1.3. Effets d'autres types de pièges.

La plupart des profils de diffusion de deutérium dans le GaAs issus d'analyses SIMS présente une accumulation de deutérium sous la surface de l'échantillon (fig II.2). Cette accumulation est généralement associée à la présence de défauts provoqués par le plasma et sur lesquels se piègent les atomes de deutérium [6].

Ce phénomène a été simulé par Rahbi *et al.* [7] dans le cas du GaAs non dopé en supposant l'existence d'un profil de pièges de forme gaussienne. L'allure de ce profil dépend de la puissance du plasma et de la température de l'échantillon lors de l'exposition; il peut s'étendre jusqu'à une profondeur de 0,1 à 0,5  $\mu\text{m}$ . Cette étude a montré que le fait de ne pas prendre en compte l'effet de ces pièges en surface ne modifiait en rien l'allure du profil de diffusion dans le volume.

Les mêmes auteurs ont également étudié la possibilité d'une formation de molécules  $\text{H}_2$  lors de la diffusion d'hydrogène dans le GaAs non dopé. La prise en compte de cet effet tend à "aplatir" le profil de diffusion de l'hydrogène, rendant impossible l'obtention d'un profil semblable à ceux observés en SIMS.

Dans la suite de cette étude nous négligerons le piégeage sur les défauts superficiels et la formation des molécules  $\text{H}_2$  pour ne nous intéresser qu'aux phénomènes de diffusion et de neutralisation des dopants.

## II.1.2. Mise en équations.

### II.1.2.1. Diffusion.

Seul l'hydrogène atomique participe à la diffusion. Les flux d'hydrogène  $\text{H}^0$  et  $\text{H}^-$  sont déterminés à partir de la première loi de Fick. L'expression du flux d'hydrogène  $\text{H}^-$  possède un terme supplémentaire pour tenir compte de l'action d'un champ électrique :

$$J_{\text{H}^0} = - D_{\text{H}^0} \frac{\partial[\text{H}^0]}{\partial x} \quad (\text{II.4})$$

$$J_{\text{H}^-} = - D_{\text{H}^-} \frac{\partial[\text{H}^-]}{\partial x} - D_{\text{H}^-} \frac{qE}{kT} [\text{H}^-] \quad (\text{II.5})$$

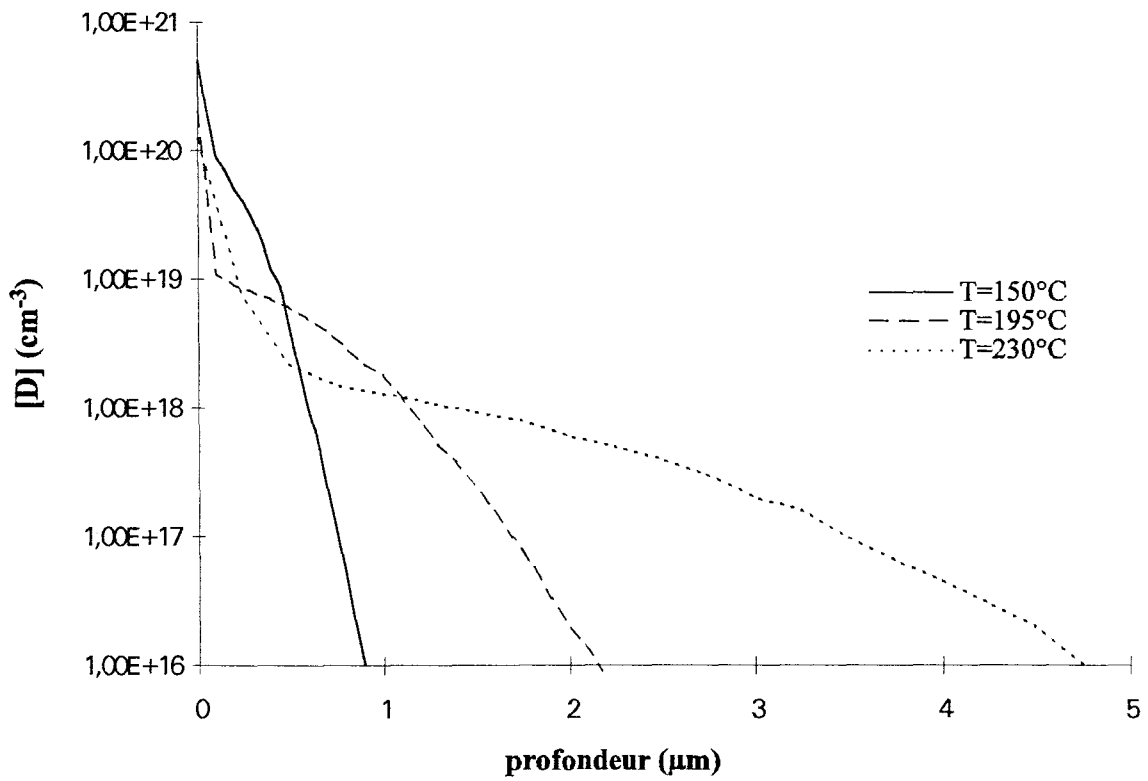


Figure II.2 : Profils de diffusion du deutérium dans des échantillons de GaAs non intentionnellement dopés, deutérés dans un plasma RF de 35 Watts pendant 30 minutes, à différentes températures (d'après [8]).

où

- $D_{H^0}$  et  $D_{H^-}$  sont les coefficients de diffusion des atomes d'hydrogène  $H^0$  et  $H^-$ ,
- $E$  est le champ électrique.

D'après la seconde loi de Fick, nous avons :

$$\frac{\partial [H^0]}{\partial t} = - \frac{\partial J_{H^0}}{\partial x} \quad (II.6)$$

$$\frac{\partial [H^-]}{\partial t} = - \frac{\partial J_{H^-}}{\partial x} \quad (II.7)$$

Dans le cas de la diffusion de l'hydrogène  $H^0$ , les équation (II.4) et (II.6) se simplifient pour donner :

$$\frac{\partial [H^0]}{\partial t} = - D_{H^0} \frac{\partial^2 [H^0]}{\partial x^2} \quad (II.8)$$

### II.1.2.2. Formation et dissociation des complexes.

La vitesse de formation des complexes SiH est donnée par l'équation différentielle :

$$\frac{\partial [SiH]}{\partial t} = k_{SiH} [Si^+] [H^-] - \nu_{SiH} [SiH] \quad (II.9)$$

Les concentrations en  $Si^+$  et  $H^-$  doivent aussi vérifier la relation :

$$\frac{\partial [SiH]}{\partial t} = - \frac{\partial [Si^+]}{\partial t} = - \frac{\partial [H^-]}{\partial t} \quad (II.10)$$

pour tenir compte de la disparition des  $Si^+$  et des  $H^-$  qui participent à la formation des complexes SiH.

### II.1.2.3. Densité d'électrons libres.

Le calcul de la densité d'électrons libres est effectué en supposant que le semiconducteur est toujours à l'équilibre thermodynamique. Dans ce cas, si le matériau n'est pas dégénéré ( $N_d$  inférieur à environ  $4.10^{17} \text{ cm}^{-3}$  dans le cas du GaAs de type N à la température ambiante), la densité d'électrons libres est définie par :

$$n = N_c \exp\left(- \frac{E_c - E_f}{kT}\right) \quad (II.11)$$

Dans le cas où le matériau est dégénéré ( $N_d$  supérieur à environ  $4.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), elle est définie par :

$$n = N_c \mathcal{F}_{1/2}(\eta), \quad (\text{II.12})$$

$$\text{avec } \mathcal{F}_{1/2}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2}}{1 + e^{\varepsilon - \mu}} d\varepsilon,$$

$$\text{où } \eta = \frac{E_f - E_c}{kT} \quad \text{et} \quad \varepsilon = \frac{E - E_c}{kT}.$$

La position du niveau de Fermi est déduite de l'expression :

$$- \frac{1}{q} \frac{\partial^2 (E_c - E_f)}{\partial x^2} = \frac{q}{\varepsilon} \left( n + [H^-] - [Si^+] \right), \quad (\text{II.13})$$

qui découle de l'équation de Poisson :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{q}{\varepsilon} \left( n + [H^-] - [Si^+] \right), \quad (\text{II.14})$$

avec  $[H^-]$  défini par :

$$\frac{[H^-]}{[H_{\text{libre}}]} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_a - E_f}{kT}\right)}. \quad (\text{II.2})$$

La résolution simultanée de cette série d'équations va nous permettre de décrire le comportement des atomes d'hydrogène non seulement lors de l'exposition d'un échantillon de GaAs au plasma d'hydrogène, mais aussi lors des recuits et des phases de refroidissement.

## II.2. Valeurs des grandeurs physiques en jeu.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, quatre grandeurs régissent les phénomènes liés à l'hydrogénation du GaAs de type N. Ce sont les coefficients de diffusion  $D_{H^0}$  et  $D_{H^-}$ , la fréquence de dissociation des complexes  $\nu_{SiH}$  et la position du niveau accepteur  $E_a$ . Nous présentons dans ce paragraphe les valeurs proposées pour ces coefficients dans le cas du GaAs dopé Si de type N.

### II.2.1. Coefficient de diffusion $D_{H^0}$ .

Le coefficient de diffusion des atomes d'hydrogène neutres est le seul pouvant être déterminé aisément. En effet, dans le GaAs non intentionnellement dopé, les concentrations en impuretés sont très faibles (de l'ordre de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ), l'hydrogène diffuse alors librement et majoritairement sous forme  $H^0$ . La diffusion des  $H^0$  est décrite par l'équation différentielle :

$$\frac{\partial [H^0]}{\partial t} = - D_{H^0} \frac{\partial^2 [H^0]}{\partial x^2}. \quad (\text{II.15})$$

La solution de cette équation est une fonction erreur complémentaire :

$$[H^0](x,t) = [H_s^0] \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{H^0}t}}\right), \quad (\text{II.16})$$

où

-  $[H_s^0]$  est la concentration en hydrogène à la surface de l'échantillon,

-  $t$  est la durée d'exposition au plasma.

Le coefficient de diffusion  $D_{H^0}$  varie avec la température selon une loi d'Arrhénius :

$$D_{H^0} = D_{H^0}^0 \exp\left(-\frac{E_{d_{H^0}}}{kT}\right). \quad (\text{II.17})$$

De bons accords entre des fonctions de type erreur complémentaire et des profils SIMS de diffusion de deutérium dans le GaAs non dopé ont été obtenus en utilisant le coefficient de diffusion du deutérium suivant :

$$D_{D^0} = 4,4 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{q \cdot 0,97}{kT}\right) [2].$$

Le coefficient de diffusion étant inversement proportionnel à la racine carrée de la masse, le rapport entre les coefficients de diffusion de l'hydrogène et du deutérium est donné par :

$$\frac{D_{H^0}}{D_{D^0}} = \sqrt{\frac{m_D}{m_H}} = \sqrt{2},$$

$m_H$  étant la masse de l'hydrogène et  $m_D$  celle du deutérium,

d'où

$$D_{H^0} = 6,22 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{q \cdot 0,97}{kT}\right).$$

## II.2.2. Coefficient de diffusion $D_{H^-}$ .

Des valeurs du coefficient de diffusion des atomes  $H^-$  ont été proposées par Machayekhi *et al.* [3]. Elles ont été déterminées à partir de simulations de la diffusion d'hydrogène dans du GaAs et de l'AlGaAs dopés Si de type N. Elles sont rassemblées dans le tableau II.1.

T (°C)	180	200	215	220	240
$D_{H^-}$ ( $cm^2.s^{-1}$ )	$10^{-14}$	$3.10^{-14}$	$5.10^{-14}$	$6.10^{-14}$	$10^{-13}$

Tableau II.1 : Valeurs du coefficient de diffusion de l'hydrogène  $H^-$  à différentes températures d'exposition au plasma [3].

Les valeurs données dans ce tableau peuvent se traduire par la relation suivante :

$$D_{H^-} = 5,4.10^{-6} \exp\left(-\frac{q.0,78}{kT}\right).$$

Une expression du coefficient de diffusion du deutérium dans le GaAs dopé (c'est-à-dire probablement sous forme  $D^-$ ) a été proposée par Jalil *et al.* [8] :

$$D_D = 115 \exp\left(-\frac{q.1,38}{kT}\right).$$

Il s'agit là d'un coefficient de diffusion apparent, déterminé en faisant coïncider des profils SIMS de diffusion de deutérium dans du GaAs dopé Si à  $10^{18} cm^{-3}$  avec des tracés de fonctions de type erreur complémentaire. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle ne prend pas en compte la complexation des atomes d'hydrogène sur les impuretés. Or, comme l'ont montré Pearton *et al.* [9], dans le GaAs de type N, du fait du piégeage, la vitesse de diffusion apparente de l'hydrogène diminue lorsque le dopage augmente.

La comparaison des évolutions des coefficients  $D_{H^0}$  [2],  $D_{H^-}$  [3] et du coefficient apparent  $D_D$  de Jalil *et al.* [8] en fonction de  $1/T$  est représentée sur la figure II.3. Aux températures couramment utilisées pour réaliser les hydrogénations (entre 150 et 250°C), nous aurions très approximativement :

$$D_{H^-} \# \frac{D_{H^0}}{100}.$$

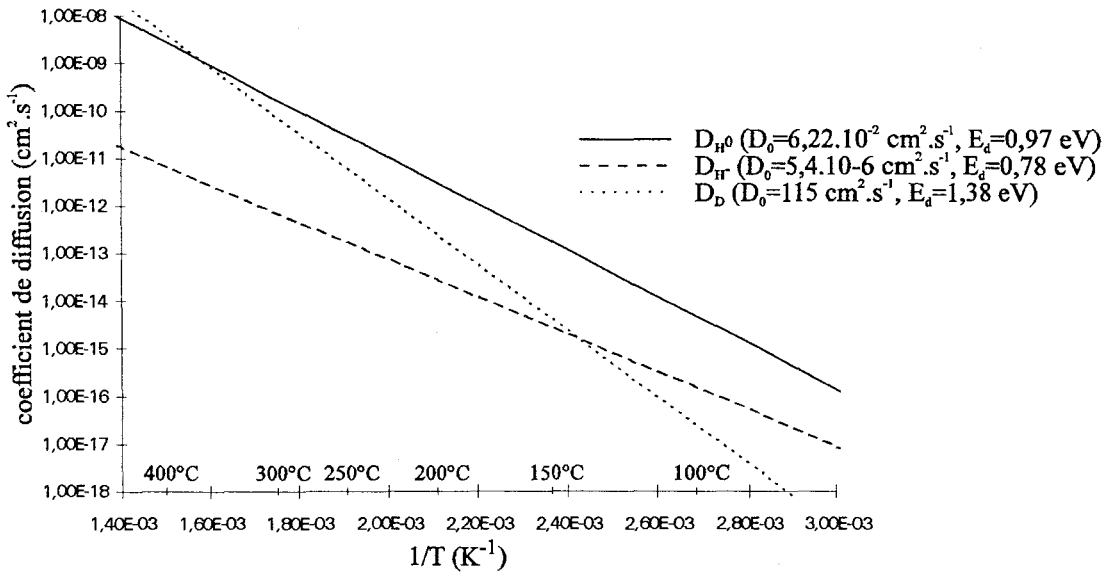


Fig II.3 : Comparaison des coefficients de diffusion de l'hydrogène  $H^0$ , de l'hydrogène  $H^-$  et du coefficient de diffusion apparent du deutérium dans le GaAs dopé.

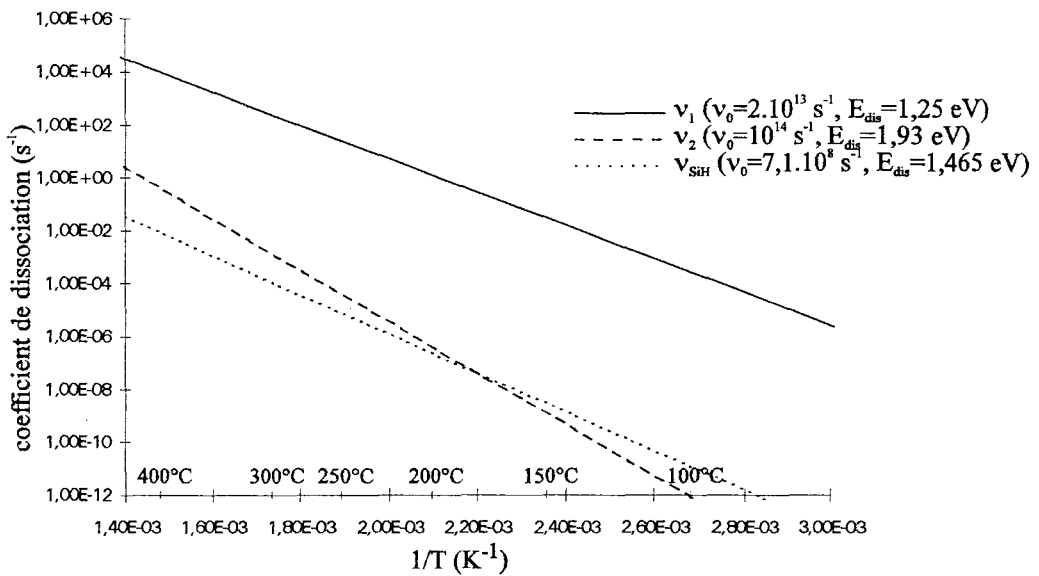


Fig II.4 : Comparaison des coefficients de dissociation  $v_1$  (Pearson) [14],  $v_2$  (ce travail) et  $v_{SiH}$  (Ng Ching Hing) [11].



### II.2.3. Position du niveau accepteur $E_a$ .

La position du niveau accepteur lié à l'hydrogène dans le GaAs et l'AlGaAs a été obtenue par Machayekhi *et al.* [3]. Elle varie en fonction du taux d'aluminium  $x_{Al}$  selon la relation :

$$E_a - E_c \# - 0,12 - 1,25 \cdot x_{Al}.$$

Dans le GaAs, elle est donnée par :

$$E_a - E_c = - 0,12 \pm 0,05 \text{ eV}.$$

### II.2.4. Fréquence de dissociation des complexes SiH.

Les calculs de fréquence de dissociation des complexes ont été effectués en supposant que la dissociation obéissait à une cinétique du premier ordre. L'évolution de la concentration de complexes au cours d'un recuit est alors régie par l'équation :

$$\frac{\partial[\text{SiH}]}{\partial t} = - \nu_{\text{SiH}}[\text{SiH}], \quad (\text{II.18})$$

d'où on déduit la valeur du coefficient de dissociation en fonction de la fraction de complexes restant après recuit :

$$\nu_{\text{SiH}} = - \frac{1}{t} \ln \left( \frac{[\text{SiH}]}{[\text{SiH}]_0} \right), \quad (\text{II.19})$$

où

-  $t$  est la durée du recuit,

-  $\frac{[\text{SiH}]}{[\text{SiH}]_0}$  est la fraction de complexes restant après recuit,  $[\text{SiH}]_0$  étant la concentration en SiH avant le recuit.

Une première méthode pour calculer ce coefficient consiste à recuire à différentes températures une série d'échantillons de GaAs hydrogénés. La fraction de complexes restant est déduite de mesures électriques. Les expressions de  $\nu_{\text{SiH}}$  suivantes ont été obtenues à partir de ce procédé :

$$\nu_{\text{SiH}} = 10^{14} \exp \left( - \frac{q \cdot 2,1}{kT} \right) \text{ [10]},$$

$$\nu_{\text{SiH}} = 7,1 \cdot 10^8 \exp \left( - \frac{q \cdot 1,465}{kT} \right) \text{ [11]}.$$

L'inconvénient de cette méthode est qu'elle ne tient pas compte de la possibilité de recomplexation, au cours du recuit, d'un donneur réactivé avec un autre atome d'hydrogène. Pour remédier à ce problème, une autre méthode a été imaginée. Elle consiste à recuire des diodes Schottky hydrogénées polarisées en inverse, ces diodes étant réalisées en déposant un contact Schottky sur du GaAs préalablement exposées à un plasma d'hydrogène. La polarisation en inverse de la diode provoque l'apparition d'une zone désertée, siège d'un champ électrique élevé qui a pour effet de chasser hors de cette zone les atomes d'hydrogène  $H^-$ , rendant impossible toute recomplexation d'un  $Si^+$  réactivé. Les expressions de  $\nu_{SiH}$  déterminées de cette façon sont rassemblées ci-dessous :

$$\nu_{SiH} = 6.10^7 \exp\left(-\frac{q.1,2}{kT}\right) [12],$$

$$\nu_{SiH} = 1,3.10^{14} \exp\left(-\frac{q.1,2}{kT}\right) [13],$$

$$\nu_{SiH} = 2.10^{13} \exp\left(-\frac{q.1,25}{kT}\right) = \nu_1 [14].$$

Nous proposons une autre expression de  $\nu_{SiH}$  donnant des valeurs proches de celles obtenues à l'IEMN par Ng Ching Hing [11], mais avec une fréquence de saut plus conforme à ce qu'on rencontre habituellement :

$$\nu_{SiH} = 10^{14} \exp\left(-\frac{q.1,93}{kT}\right) = \nu_2.$$

Cette expression a été retenue car, comme nous le verrons plus tard, son utilisation dans la simulation permet de retrouver des résultats très réalistes.

Dans la suite de ce travail, nous allons systématiquement étudier deux voies différentes. La première sera basée sur l'utilisation de ce dernier coefficient de dissociation, noté  $\nu_2$ , la seconde sur l'utilisation de celui de Pearton *et al.* [14], noté  $\nu_1$ . Une comparaison de ces deux coefficients et de celui de Ng Ching Hing est représentée sur la figure II.4. Nous remarquons que le coefficient  $\nu_1$  est considérablement plus élevé que les deux autres.

### II.3. Constantes de temps associées à l'hydrogénation et phénomènes que l'on devrait observer dans un cas spatialement uniforme.

Dans le but de n'étudier que les effets de la formation et de la dissociation des complexes  $SiH$ , nous allons nous placer dans un cas simple, un cas dans lequel nous supposons que toutes les grandeurs considérées sont indépendantes de la variable spatiale  $x$ . La diffusion n'est alors plus prise en compte et nous suivons seulement l'évolution temporelle de la concentration des différentes espèces pendant la complexation. Mais au préalable, il est nécessaire d'évaluer les différentes constantes de temps qui déterminent les phénomènes observés lors de l'hydrogénation d'un semi-conducteur.

### II.3.1. Etude des constantes de temps intervenant dans la phase initiale d'exposition au plasma.

L'objectif est de mettre en évidence l'influence des caractéristiques de la couche et des conditions d'exposition au plasma d'hydrogène sur le temps d'hydrogénation. Dans un premier temps, nous allons évaluer le temps d'exposition nécessaire à l'obtention d'une concentration en hydrogène quasi-homogène sur toute l'épaisseur d'une couche épitaxiée de GaAs. Puis nous calculerons le temps d'introduction dans une couche dopée d'une quantité d'hydrogène au moins égale à la quantité d'impuretés. Enfin, nous déterminerons le temps nécessaire à l'obtention d'un quasi régime d'équilibre temporel dans la relation (II.9) prenant en compte les phénomènes, non seulement de complexation, mais aussi de dissociation des complexes formés.

#### II.3.1.1. Temps pour obtenir une couche uniformément hydrogénée.

Nous définissons la durée minimale d'exposition au plasma pour obtenir une couche uniformément hydrogénée (notée  $\tau_1$ ) comme étant la durée d'exposition pour que la différence de concentration d'hydrogène entre les deux extrémités de la couche n'excède pas 10%.

Afin de simplifier l'étude, nous supposons que la diffusion des atomes d'hydrogène dans l'échantillon s'effectue de façon semblable à celle se produisant dans un échantillon non dopé. Le profil de diffusion de l'hydrogène est alors donné en fonction du temps et du coefficient de diffusion par une fonction erreur complémentaire :

$$[H^0](x,t) = [H_s^0] \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{H^0}t}}\right), \quad (\text{II.16})$$

avec  $D_{H^0} = 6,22 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{q \cdot 0,97}{kT}\right)$ ,

T étant la température de l'échantillon lors de l'hydrogénation.

Soit a l'épaisseur de la couche, le temps  $\tau_1$  doit vérifier la relation :

$$[H^0](a, \tau_1) = 0,9 \cdot [H^0](0, \tau_1) = 0,9 \cdot [H_s^0],$$

d'où

$$\operatorname{erfc}\left(\frac{a}{2\sqrt{D_{H^0}\tau_1}}\right) = 0,9.$$

Les résultats obtenus pour des températures d'échantillons allant de 150°C à 300°C et des épaisseurs d'épitaxie de 0,07 à 5  $\mu\text{m}$  sont rassemblés dans le tableau II.2.

a (μm)	T (°C)					
	150	180	220	240	270	300
0,07	2 h 25	25 min	3 min 21	1 min 22	24 s	8 s
0,2	19 h 40	3 h 23	26 min 50	11 min 10	3 min 21	1 min 07
1,2	777 h	123 h	16 h 30	6 h 35	1 h 59	40 min 40
3	4480 h	763 h	101 h	41 h 20	12 h 27	4 h 14
5	12200 h	2100 h	280 h	117 h	34 h 30	11 h 39

Tableau II.2 : Durées d'exposition au plasma d'hydrogène pour obtenir une couche uniformément hydrogénée.

Ces résultats montrent qu'il est très difficile d'hydrogéner complètement une couche d'épaisseur supérieure au micron même si, en augmentant la température, il est possible de réduire considérablement le temps d'exposition au plasma.

### II.3.1.2. Temps nécessaire à l'introduction de la quantité d'hydrogène suffisante pour neutraliser tous les dopants.

Pour neutraliser complètement une couche de GaAs dopé Si, c'est-à-dire transformer tous les donneurs actifs  $\text{Si}^+$  en complexes  $\text{SiH}$ , il faut au minimum introduire une quantité d'hydrogène égale à la quantité de donneurs. Pour calculer le temps pour y parvenir, nous allons supposer que l'hydrogène pénètre dans le GaAs dopé de la même façon que dans le GaAs non dopé, que la présence d'impuretés ne modifie pas le flux d'hydrogène entrant.

$N_d$  et  $a$  étant respectivement le dopage et l'épaisseur de la couche à hydrogéner, le temps d'exposition au plasma  $\tau_2$  doit être tel que l'on ait :

$$\int_0^a [\text{H}](x, \tau_2) dx = N_d \cdot a.$$

Calculer  $\tau_2$  revient alors à résoudre l'équation :

$$\int_0^a \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{H}^0}\tau_2}}\right) dx = \frac{N_d \cdot a}{[\text{H}_s]}, \quad (\text{II.20})$$

où  $[\text{H}]_s$  est la concentration en hydrogène à la surface de l'échantillon.

Les valeurs de  $\tau_2$  pour des couches de dopage  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et d'épaisseurs comprises entre 0,07 et 5 μm, des températures de 180 à 300°C et des concentrations superficielles en hydrogène de  $2 \cdot 10^{16}$  à  $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  sont rassemblées dans les tableaux II.3 à II.5.

Tableau II.3 : calcul de  $\tau_2$  pour T=180°C.

a ( $\mu\text{m}$ )	$[\text{H}_s]$ ( $\text{cm}^{-3}$ )		
	$2 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{18}$
0,07	1 h 02	35 s	0,28 s
0,2	8 h 20	4 min 54	2,54 s
1,2	300 h	3 h	1 min 48
3	1850 h	18 h 50	11 min 20
5	5170 h	52 h	32 min

Tableau II.4 : calcul de  $\tau_2$  pour T=240°C.

a ( $\mu\text{m}$ )	$[\text{H}_s]$ ( $\text{cm}^{-3}$ )		
	$2 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{18}$
0,07	3 min 24	2 s	0,02 s
0,2	27 min 10	16,4 s	0,16 s
1,2	16 h	9 min 48	5,9 s
3	103 h	62 min	37 s
5	290 h	2 h 54	1 min 42

Tableau II.5 : calcul de  $\tau_2$  pour T=300°C.

a ( $\mu\text{m}$ )	$[\text{H}_s]$ ( $\text{cm}^{-3}$ )		
	$2 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{18}$
0,07	20,6 s	0,2 s	0,002 s
0,2	2 min 48	1,6 s	0,016 s
1,2	1 h 42	1 min	0,6 s
3	10 h 20	6 min 15	3,8 s
5	29 h 10	17 min 30	10,5 s

De nouveau, nous voyons que l'augmentation de la température a pour effet de diminuer le temps d'hydrogénation. Nous voyons également que l'augmentation de la concentration en hydrogène à la surface de l'échantillon permet de réduire fortement ce temps d'hydrogénation. Cette concentration est généralement associée à la puissance fournie au plasma.

### II.3.1.3. Temps nécessaire pour obtenir un quasi régime d'équilibre dans la réaction de complexation.

Soit  $\tau_3$ , le temps nécessaire à l'obtention, après introduction dans le semi-conducteur d'une concentration d'hydrogène libre  $[\text{H}_{\text{libre}}]$ , d'un quasi régime d'équilibre dans la réaction de complexation :



Pour déterminer  $\tau_3$ , nous devons, à partir de l'équation de complexation (II.9), déterminer les évolutions temporelles des concentrations des différents éléments en présence ( $\text{Si}^+$ ,  $\text{SiH}$ ,  $\text{H}^-$ , électrons libres). Le quasi régime d'équilibre est atteint lorsque les évolutions de ces concentrations deviennent négligeables.

Cela revient à résoudre en fonction du temps le système d'équations suivant :

$$[\text{SiH}](t + \Delta t) = [\text{SiH}](t) + \Delta t K_{\text{SiH}} [\text{Si}^+](t) [\text{H}^-](t) - \Delta t \nu_{\text{SiH}} [\text{SiH}](t) \quad (\text{II.9 discrétisée})$$

$$\frac{[\text{H}^-](t)}{[\text{H}_{\text{libre}}]} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_a - E_f}{kT}\right)} \quad (\text{II.2})$$

$$n(t) = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{kT}\right) \quad (\text{II.11})$$

$$[\text{Si}^+](t) + [\text{SiH}](t) = N_d \quad (\text{II.21})$$

$$[\text{H}^-](t) + n(t) = [\text{Si}^+](t) \quad (\text{électroneutralité}) \quad (\text{II.22})$$

Nous considérons que le quasi équilibre est atteint lorsque :

$$\left| \frac{n(t + \Delta t) - n(t)}{n(t)} \right| < 1\%$$

où  $\Delta t$  est le pas sur le temps utilisé pour résoudre le système. Il doit vérifier :

$$\Delta t < \frac{1}{\nu_{\text{SiH}}} \quad \text{et} \quad \Delta t < \frac{1}{K_{\text{SiH}} N_d}$$

Les conditions initiales portent sur :

- le dopage initial  $N_d$  de l'échantillon,
- sa température  $T$ ,
- la concentration en atomes d'hydrogène libre  $[\text{H}_{\text{libre}}]$ , maintenue constante pendant le calcul.

Dans les tableaux II.6 à II.9, sont rassemblées les valeurs de  $\tau_3$  calculées pour un dopage initial de  $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , avec différentes températures d'échantillon et différentes concentrations en hydrogène libre.

Tableau II.6 : Temps d'établissement du quasi équilibre dans la réaction de complexation, calculés avec  $\nu=\nu_1$  et  $D_H=D_{H^0}$  (concentration initiale de donneurs :  $N_d = 2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ).

$[H_{\text{libre}}] (\text{cm}^{-3})$	T=180°C	T=240°C	T=300°C
$2.10^{18}$	$\tau_3=9,1 \text{ s}$ $\alpha_{\text{SiH}}=57,5 \%$ $n=1,6.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=8,3.10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_3=0,35 \text{ s}$ $\alpha_{\text{SiH}}=41,5 \%$ $n=3,8.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=1,1.10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_3=0,022 \text{ s}$ $\alpha_{\text{SiH}}=28,5 \%$ $n=7,2.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=1,4.10^{17} \text{ cm}^{-3}$
$2.10^{17}$	$\tau_3=11,8 \text{ s}$ $\alpha_{\text{SiH}}=54 \%$ $n=2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=7,2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_3=0,4 \text{ s}$ $\alpha_{\text{SiH}}=34,5 \%$ $n=4,6.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=8,5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_3=0,026 \text{ s}$ $\alpha_{\text{SiH}}=20 \%$ $n=7,4.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=8,6.10^{16} \text{ cm}^{-3}$
$2.10^{15}$	$\tau_3=14,1 \text{ s}$ $\alpha_{\text{SiH}}=2,7 \%$ $n=1,93.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=1,7.10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_3=0,33 \text{ s}$ $\alpha_{\text{SiH}}=0,95 \%$ $n=1,97.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=1,5.10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_3=0,017$ $\alpha_{\text{SiH}}=0,39 \%$ $n=1,98.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=1,3.10^{15} \text{ cm}^{-3}$

Tableau II.7 : Temps d'établissement du quasi équilibre dans la réaction de complexation, calculés avec  $\nu=\nu_1$  et  $D_H=D_{H^0}/100$  (concentration initiale de donneurs :  $N_d = 2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ).

$[H_{\text{libre}}] (\text{cm}^{-3})$	T=180°C	T=240°C	T=300°C
$2.10^{18}$	$\tau_3=17,6 \text{ s}$ $\alpha_{\text{SiH}}=3 \%$ $n=3,8.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=1,90.10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_3=0,42 \text{ s}$ $\alpha_{\text{SiH}}=1,2 \%$ $n=6,6.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=1,91.10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_3=0,017 \text{ s}$ $\alpha_{\text{SiH}}=0,55 \%$ $n=10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=1,87.10^{17} \text{ cm}^{-3}$
$2.10^{17}$	$\tau_3=17,6 \text{ s}$ $\alpha_{\text{SiH}}=2,1 \%$ $n=6,7.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=1,3.10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_3=0,42 \text{ s}$ $\alpha_{\text{SiH}}=0,72 \%$ $n=8,4.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=1,1.10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_3=0,017 \text{ s}$ $\alpha_{\text{SiH}}=0,29 \%$ $n=9,9.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=10^{17} \text{ cm}^{-3}$
$2.10^{15}$	$\tau_3=10,6 \text{ s}$ $\alpha_{\text{SiH}}=0,03 \%$ $n=1,98.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=1,7.10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_3=0,25 \text{ s}$ $\alpha_{\text{SiH}}=0,01 \%$ $n=1,98.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=1,5.10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_3=0,009 \text{ s}$ $\alpha_{\text{SiH}}=0,004 \%$ $n=1,99.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=1,34.10^{15} \text{ cm}^{-3}$

Tableau II.8 : Temps d'établissement du quasi équilibre dans la réaction de complexation, calculés avec  $\nu=\nu_2$  et  $D_H=D_{H^0}$  (concentration initiale de donneurs :  $N_d = 2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ).

$[H_{\text{libre}}] (\text{cm}^{-3})$	T=180°C	T=240°C	T=300°C
$2.10^{18}$	$\tau_3=3 \text{ h } 30$ $\alpha_{\text{SiH}}=100 \%$ $n=7,6.10^{11} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=4,2.10^{13} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_3=3 \text{ min } 40$ $\alpha_{\text{SiH}}=100 \%$ $n=5,7.10^{12} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=1,8.10^{14} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_3=9 \text{ s}$ $\alpha_{\text{SiH}}=99,5 \%$ $n=2,9.10^{13} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=5,9.10^{14} \text{ cm}^{-3}$
$2.10^{17}$	$\tau_3=3 \text{ h } 40$ $\alpha_{\text{SiH}}=100 \%$ $n=7,1.10^{12} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=3,9.10^{13} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_3=4 \text{ min } 10$ $\alpha_{\text{SiH}}=100 \%$ $n=5.10^{13} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=1,6.10^{14} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_3=11 \text{ s}$ $\alpha_{\text{SiH}}=99,5 \%$ $n=2,4.10^{14} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=4,9.10^{14} \text{ cm}^{-3}$
$2.10^{15}$	$\tau_3=10 \text{ h}$ $\alpha_{\text{SiH}}=100 \%$ $n=1,9.10^{14} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=1,1.10^{13} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_3=14 \text{ min}$ $\alpha_{\text{SiH}}=100 \%$ $n=9,8.10^{14} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=3,1.10^{13} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_3=46 \text{ s}$ $\alpha_{\text{SiH}}=98 \%$ $n=4,2.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=4,9.10^{14} \text{ cm}^{-3}$

Tableau II.9 : Temps d'établissement du quasi équilibre dans la réaction de complexation, calculés avec  $\nu=\nu_2$  et  $D_H=D_{H^0}/100$  (concentration initiale de donneurs :  $N_d = 2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ).

$[H_{\text{libre}}] (\text{cm}^{-3})$	T=180°C	T=240°C	T=300°C
$2.10^{18}$	$\tau_3=54 \text{ h}$ $\alpha_{\text{SiH}}=100 \%$ $n=7,4.10^{12} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=4,1.10^{14} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_3=52 \text{ min}$ $\alpha_{\text{SiH}}=99 \%$ $n=5,7.10^{13} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=1,8.10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_3=2 \text{ min}$ $\alpha_{\text{SiH}}=97 \%$ $n=2,9.10^{14} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=5,8.10^{15} \text{ cm}^{-3}$
$2.10^{17}$	$\tau_3=57 \text{ h}$ $\alpha_{\text{SiH}}=100 \%$ $n=6,9.10^{13} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=3,8.10^{14} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_3=58 \text{ min}$ $\alpha_{\text{SiH}}=99 \%$ $n=5.10^{14} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=1,6.10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_3=2 \text{ min } 25$ $\alpha_{\text{SiH}}=96,5 \%$ $n=2,4.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=4,8.10^{15} \text{ cm}^{-3}$
$2.10^{15}$	$\tau_3=200 \text{ h}$ $\alpha_{\text{SiH}}=99 \%$ $n=1,8.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=9,2.10^{13} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_3=4 \text{ h}$ $\alpha_{\text{SiH}}=99 \%$ $n=1,1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=2,9.10^{14} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_3=14 \text{ min}$ $\alpha_{\text{SiH}}=77,5 \%$ $n=4,5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $[H^-]=6,2.10^{14} \text{ cm}^{-3}$



Ces calculs ont été effectués pour les deux expressions de la fréquence de dissociation  $\nu_1$  et  $\nu_2$  définies dans le paragraphe II.2 :

$$\nu_1 = 2 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{q \cdot 1,25}{kT}\right),$$

$$\nu_2 = 10^{14} \exp\left(-\frac{q \cdot 1,93}{kT}\right),$$

avec pour coefficient de diffusion des  $H^-$  :

$$D_{H^-} = D_{H^0} \quad \text{et} \quad D_{H^-} = \frac{D_{H^0}}{100},$$

et avec  $E_a - E_c = -0,12$  eV.

En plus du temps  $\tau_3$ , nous avons reporté dans les tableaux II.6 à II.9 le taux d'atomes de silicium complexés  $\alpha_{SiH}$  (défini par  $\alpha_{SiH} = \frac{[SiH]}{N_d}$ ), la densité de porteurs libres et la concentration en hydrogène  $H^-$  à l'équilibre.

L'observation de ces résultats nous montre que l'augmentation de la température a pour effet de diminuer le temps d'établissement de l'équilibre, mais qu'elle a aussi pour effet de diminuer le taux de complexation  $\alpha_{SiH}$ . L'augmentation de la concentration en hydrogène libre a surtout pour effet d'augmenter ce taux de complexation.

Nous remarquons aussi que les deux expressions du coefficient de dissociation  $\nu_1$  et  $\nu_2$  donnent des résultats très différents. Avec le coefficient  $\nu_1$  de Pearton, les taux de complexation sont généralement peu élevés. Cela n'empêche pas d'obtenir des densités d'électrons libres faibles, qui s'expliquent par la présence de concentrations importantes de  $H^-$ . Dans ce cas, la neutralisation est en fait une compensation des donneurs  $Si^+$  par les atomes d'hydrogène  $H^-$ . En revanche, avec notre coefficient  $\nu_2$ , les pourcentages de complexation sont généralement proches de 100 %; la neutralisation est surtout provoquée par la formation de complexes  $SiH$ , mais les temps d'établissement d'un équilibre entre phénomènes de complexation et de dissociation peuvent être très longs.

Le choix pour le coefficient de diffusion des  $H^-$  d'une valeur peu élevée mais proche de celles rencontrées dans la littérature ( $D_{H^-} = D_{H^0}/100$ ) provoque une baisse encore plus importante du taux  $\alpha_{SiH}$  pour le coefficient de dissociation  $\nu_1$ , une forte augmentation du temps d'établissement de l'équilibre pour le coefficient  $\nu_2$ .

Les concentrations présentées dans ces tableaux sont celles à la température d'exposition au plasma, elles peuvent évoluer pendant le refroidissement [3]. En effet, à l'équilibre, le rapport entre la concentration en  $SiH$  et celles en  $Si^+$  et  $H^-$  s'exprime en fonction de la température par :

$$\frac{[SiH]}{[Si^+][H^-]} = \frac{q^2}{\epsilon kT} \frac{D_{H^0}^0}{\nu_0} \exp\left(\frac{q\Delta E}{kT}\right),$$

or quelles que soient les expressions proposées pour  $D_{H^-}$  et  $\nu_{SiH}$  (voir paragraphe II.2), on a toujours :

$$\Delta E = E_{dis} - E_{d_{H^-}} > 0.$$

Une diminution de la température provoque donc une augmentation du rapport  $\frac{[SiH]}{[Si^+][H^-]}$ , c'est-à-dire, dans la mesure où les variations de  $[H^-]$  restent faibles, la formation de nouveaux complexes SiH. En conséquence il nous faut étudier l'évolution des différentes concentrations lors de la phase de refroidissement et éventuellement de recuit.

### II.3.2. Etude de la neutralisation des dopants et de la stabilité de cette neutralisation lors des phases de refroidissement et de recuit.

Afin d'étudier plus en détail les phénomènes de neutralisation et de stabilité thermique de la neutralisation, mais toujours de façon simplifiée, nous allons exploiter les équations en régime spatialement uniforme. Ce régime est obtenu lorsque le temps d'exposition au plasma est suffisamment important pour que l'épaisseur de l'épitaxie soit comparable à la longueur effective de diffusion de l'hydrogène dans le semiconducteur. Les conditions de réalisation ou d'obtention de ce régime sont données dans le tableau II.2.

Les hypothèses utilisées et les méthodes de calculs numériques sont exposées dans l'annexe de ce chapitre, où sont présentés la plupart des résultats ainsi obtenus. Dans le corps de ce chapitre, nous nous contenterons de donner quelques-uns des exemples les plus caractéristiques que nous avons traités. Nous avons reporté figures II.5 et II.6 l'évolution temporelle des différentes concentrations correspondant aux différentes espèces existant dans le semi-conducteur (électrons libres, impuretés actives ionisées, complexes SiH neutres) durant les différentes phases de traitement de l'échantillon (exposition au plasma, refroidissement, recuit et, de nouveau, refroidissement) pour différentes températures d'exposition au plasma. Bien entendu, les résultats obtenus doivent être interprétés avec précautions puisqu'ils sont obtenus en admettant l'uniformité de l'échantillon, c'est-à-dire une diffusion "complète" de l'hydrogène dans le semi-conducteur. Néanmoins, nous pouvons faire quelques constatations intéressantes correspondant aux deux cas traités, le premier correspondant à l'utilisation des fréquences de dissociation (particulièrement élevées) obtenues par Pearton, le second à l'utilisation de fréquences de dissociation beaucoup plus faibles, proches de celles que l'on pourra déduire de l'expérience dans le cadre de ce travail.

De façon générale, les résultats obtenus sont très différents suivant les fréquences de dissociation utilisées. C'est ainsi que, dans le premier cas, après exposition au plasma, le pourcentage de complexes formés est très faible, et ce n'est qu'au cours du refroidissement que les complexes se forment. On note cependant que dans tous les cas étudiés, la neutralisation obtenue après exposition et refroidissement reste faible (25% des impuretés étant complexées); par ailleurs, l'application d'un recuit diminue très sensiblement, même à 180°C, la proportion de complexes qui devient inférieure à 10%. Au contraire, dans le second cas, on obtient dès l'exposition au plasma des taux de complexation proches de 100%, et la stabilité observée lors du recuit est, dans les conditions particulières où cette étude a été effectuée, excellente.

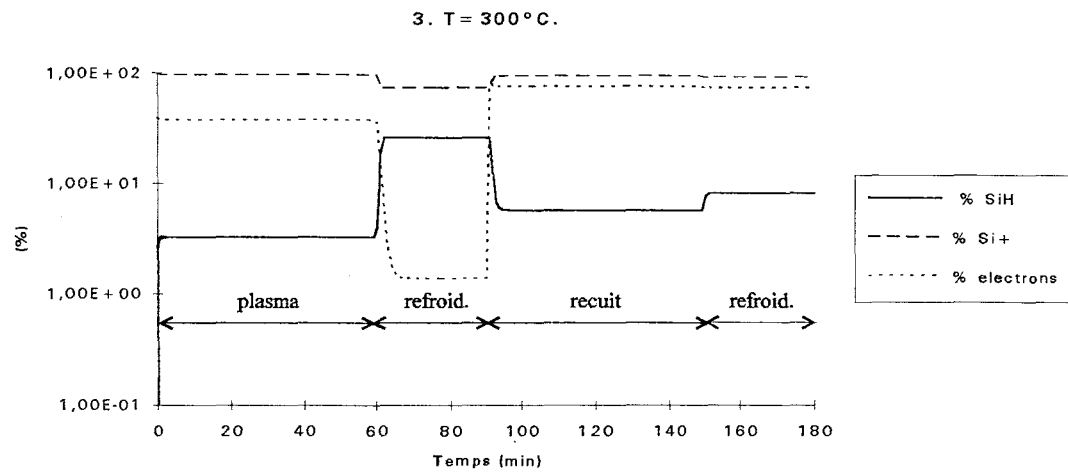
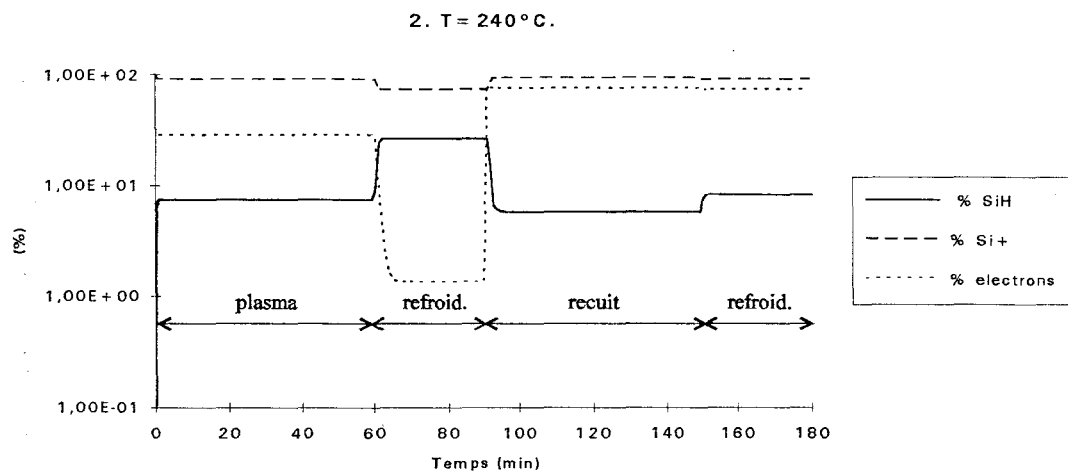
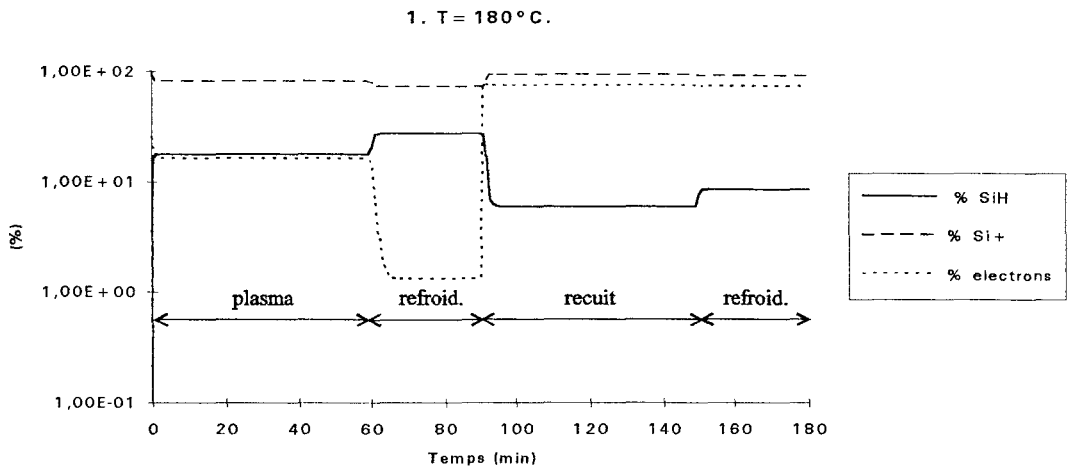


Figure II.5 : Effet de la température de l'échantillon lors de l'exposition au plasma sur la neutralisation et la stabilité, avec :  $v_{SiH} = v_1$  (Pearson) (dopage initial :  $N_d = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , plasma : 60 min,  $[H_{libre}] = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , recuit : 180°C, 60 min).

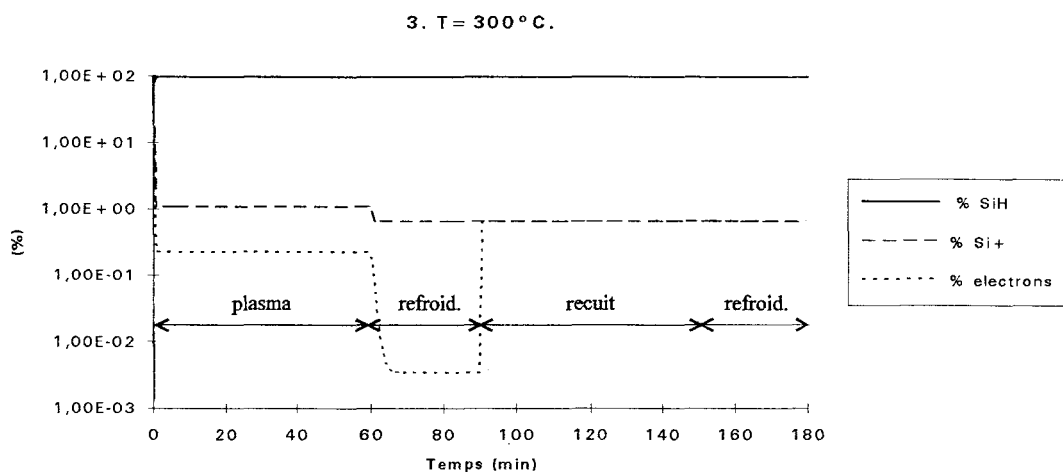
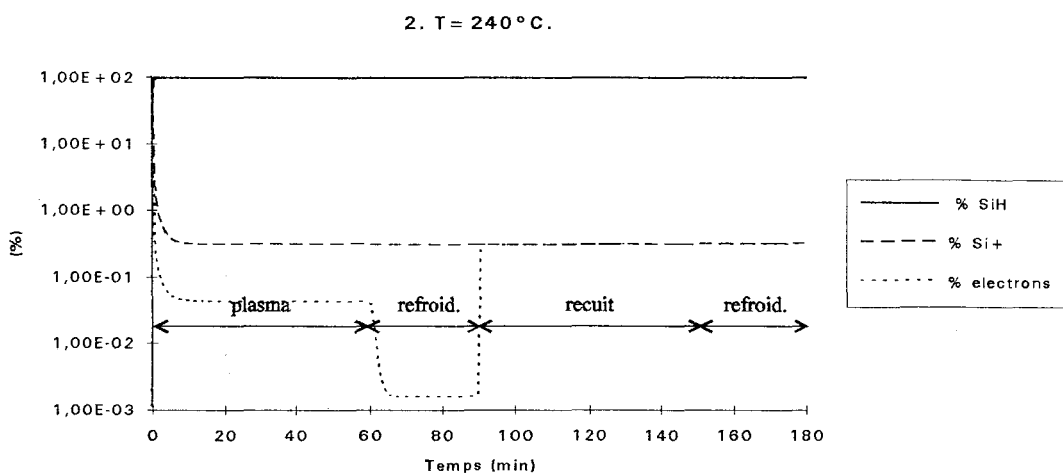
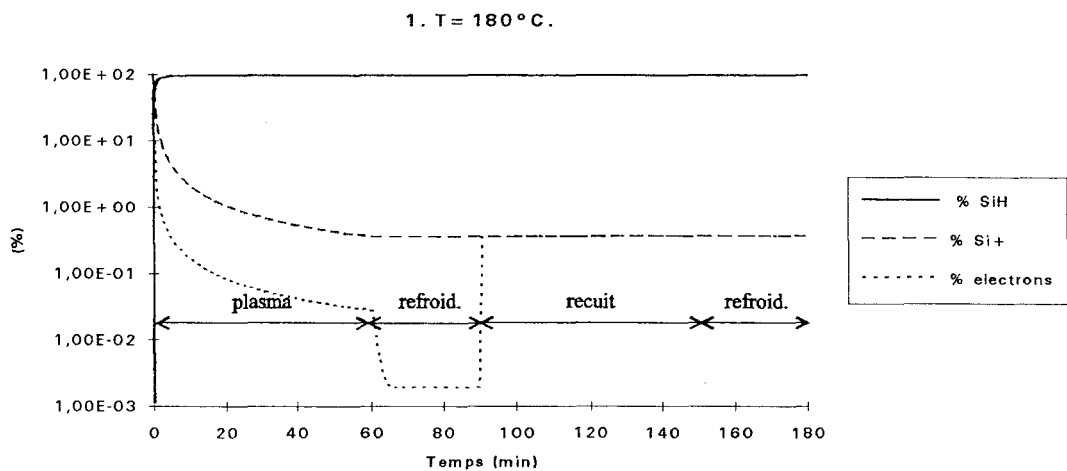


Figure II.6 : Effet de la température de l'échantillon lors de l'exposition au plasma sur la neutralisation et la stabilité, avec :  $v_{\text{SiH}}=v_2$  (dopage initial :  $N_d=2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , plasma : 60 min,  $[\text{H}_{\text{libre}}]=2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , recuit :  $180^\circ\text{C}$ , 60 min).

Le rôle joué par le phénomène de dissociation des complexes est donc tout à fait essentiel, et c'est pourquoi nous allons nous efforcer tout au cours de ce travail de progresser dans sa connaissance.

## Conclusion.

Dans ce chapitre nous avons étudié dans des cas simplifiés les processus qui entrent en jeu lors de l'hydrogénation d'un échantillon de GaAs dopé Si de type N. Ces processus sont la diffusion de l'hydrogène sous forme atomique et la formation de complexes neutres SiH.

L'étude portant sur la diffusion de l'hydrogène nous a montré qu'il était difficile d'hydrogéner complètement une couche épitaxiée d'épaisseur supérieure au micron, et que l'élévation de la température de l'échantillon et l'augmentation de la quantité d'hydrogène à la surface de l'échantillon pendant l'exposition au plasma permettaient d'améliorer l'efficacité de l'hydrogénation de ce type de couche.

Pour l'étude de la dissociation des complexes SiH, nous avons analysé deux cas :

- un cas basé sur l'utilisation de la fréquence de dissociation des complexes  $\nu_1$  (proposée par Pearton *et al.* [14]),

- un cas basé sur l'utilisation du coefficient  $\nu_2$  (que nous avons proposé), ce coefficient étant plus proche des coefficients de dissociation apparents déduits d'études expérimentales.

Dans le premier cas, le pourcentage de complexes formés est toujours faible. Ils se forment surtout pendant les phases de refroidissement et, aux températures élevées, la neutralisation est souvent liée à une compensation des donneurs par des atomes d'hydrogène H<sup>0</sup>. Quelle que soit la valeur des autres coefficients, et même en tenant compte (comme nous l'avons fait en II.3.2 et dans l'annexe de ce chapitre en maintenant [H<sub>total</sub>] constant) des phénomènes de recomplexation, les complexes ne sont jamais parfaitement stables à 180°C : la concentration en SiH à température ambiante après le recuit et le refroidissement est toujours inférieure à celle existant à température ambiante après l'exposition au plasma.

Dans le deuxième cas, quelles que soient les valeurs des coefficients et les conditions d'hydrogénation, le taux de silicium complexé est toujours proche de 100%, et ce taux ne varie pratiquement pas au cours du recuit à 180°C, ni au cours des différentes phases de refroidissement.

Notons cependant que, lorsque nous avons admis l'uniformité du semi-conducteur, nous avons négligé la diminution de la quantité totale d'hydrogène absorbée par le matériau qui, compte tenu de sa diffusion hors de l'échantillon, peut intervenir pendant les phases de recuit. En effet, dans notre modèle, cette quantité restant constante, le système finit par atteindre un équilibre entre les concentrations des espèces H<sup>0</sup>, H<sup>-</sup> et SiH qui ne reflète pas complètement la stabilité du système soumis au recuit. Pour une étude plus rigoureuse de la stabilité thermique de la neutralisation, il est nécessaire d'utiliser un modèle complet, qui tient compte de tous les phénomènes connus liés à la présence d'hydrogène dans le GaAs et à sa diffusion à l'intérieur et à l'extérieur du semi-conducteur. C'est ce modèle que nous allons décrire plus en détail et commencer à utiliser dans le chapitre suivant.

## Bibliographie.

- [1] D. Mathiot, *"Modeling of hydrogen diffusion in n- and p-type silicon"*, Phys. Rev. B 40, 5867 (1989).
- [2] R. Rahbi, D. Mathiot, J. Chevallier, C. Grattepain and M. Razeghi, *"Modeling of hydrogen in p-type GaAs:Zn"*, Physica B 170, 135 (1991).
- [3] B. Machayekhi, *"Diffusion et états électroniques de l'hydrogène dans n-GaAs et n-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As"*, thèse de doctorat, Université Paris VII (1994).
- [4] C. Debiemme-Chouvy, D. Ballutaud, J. C. Pesant, A. Etcheberry, *"X-ray photoelectron spectroscopy study of GaAs surface exposed to a radio-frequency hydrogen plasma"*, Appl. Phys. Lett. 62, 2254 (1993).
- [5] P. W. Atkins, *"Chimie physique"*, Tome 2, Vuibert, 1137-1141 (1982).
- [6] C. Debiemme-Chouvy, D. Ballutaud, J. C. Pesant, C. Severac, A. Etcheberry, *"Modification of GaAs surface stoichiometry and reactivity induced by a hydrogen plasma"*, Appl. Surf. Sci. 65/66, 643 (1993).
- [7] R. Rahbi, *"Etude de la diffusion de l'hydrogène et des interactions hydrogène-accepteur dans GaAs de type P"*, thèse de doctorat, Université Paris VII (1991).
- [8] A. Jalil, *"Etude des interactions hydrogène-dopant dans l'arséniure de gallium"*, thèse de doctorat d'état, Université Paris VI (1987).
- [9] S. J. Pearton, W. C. Dautremont-Smith, J. Lapota, C. W. Tu and C. R. Abernathy, *"Dopant-type effects on the diffusion of deuterium in GaAs"*, Phys. Rev. B 36, 4260 (1987).
- [10] J. Chevallier, W. C. Dautremont-Smith, C. W. Tu and S. J. Pearton, *"Donor neutralization in GaAs(Si) by atomic hydrogen"*, Appl. Phys. Lett. 47, 108 (1985).
- [11] N. Ng Ching Hing, *"Réalisation de transistors à effet de champ par neutralisation de dopants par l'hydrogène atomique et par déneutralisation localisée des complexes SiH"*, thèse de doctorat, Université de Lille I (1995).
- [12] G. Roos, N. M. Johnson, C. Herring and J. S. Harris, *"Thermal dissociation energy of the Si-H complex in n-type GaAs"*, Appl. Phys. Lett. 59, 461 (1991).
- [13] H. Y. Cho, S. K. Kim, K. J. Chang and C. Lee, *"Negatively charged state of atomic hydrogen in n-type GaAs"*, Phys. Rev. B 44, 13779 (1991).
- [14] S. J. Pearton, C. R. Abernathy and J. Lapota, *"Thermal stability of dopant-hydrogen pairs in GaAs"*, Appl. Phys. Lett. 59, 3571 (1991).

## Annexe du chapitre II : Etude détaillée du modèle de Mathiot dans le cas spatialement uniforme.

### 1. Modèle de Mathiot dans le cas spatialement uniforme.

Le seul phénomène pris en compte dans ce modèle simplifié est la complexation régie par l'équation différentielle :

$$\frac{\partial[\text{SiH}]}{\partial t} = k_{\text{SiH}} [\text{Si}^+][\text{H}^-] - \nu_{\text{SiH}} [\text{SiH}]. \quad (\text{II.9})$$

Les autres équations sont celles permettant le calcul des concentrations des différentes espèces :

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{kT}\right), \quad (\text{II.11})$$

$$\frac{[\text{H}^-]}{[\text{H}_{\text{libre}}]} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_a - E_f}{kT}\right)}, \quad (\text{II.2})$$

avec  $[\text{H}_{\text{libre}}] = [\text{H}^0] + [\text{H}^-]$ ,

$$[\text{SiH}] + [\text{Si}^+] = N_d, \quad (\text{II.21})$$

où  $N_d$  est le dopage initial de l'échantillon considéré.

Enfin, la neutralité électrique du matériau nous impose :

$$[\text{H}^-] + n = [\text{Si}^+]. \quad (\text{II.22})$$

La résolution simultanée de ces cinq équations nous donne l'évolution des concentrations de chacune de ces espèces au cours de l'exposition au plasma, du refroidissement suivant le plasma, d'un recuit, et du refroidissement suivant le recuit. La seule caractéristique de l'échantillon prise en compte est son dopage initial  $N_d$ .

### 2. Déroulement de la simulation.

Le modèle précédemment décrit permet de calculer la composition du système pendant l'hydrogénation, pendant le recuit et pendant les phases de refroidissement. Durant chacune de ces étapes, c'est le même système d'équations qui est résolu, seules varient les conditions initiales, qui portent sur la température et sur la concentration en hydrogène libre (définie comme étant la somme des concentrations  $[\text{H}^0]$  et  $[\text{H}^-]$ ).

#### Exposition au plasma :

La durée de l'exposition au plasma est notée  $t_1$ , pendant ce temps  $t_1$  :

- la température de l'échantillon est maintenue uniforme et égale à la valeur  $T_1$ ,
- la concentration en hydrogène libre est uniforme et reste égale à une constante  $H_1$  dont la valeur dépend des conditions d'exposition au plasma.

L'exposition au plasma est suivie par une phase de refroidissement. Au cours de ce refroidissement, la concentration en hydrogène libre est maintenue égale à la concentration  $H_1$  imposée lors de l'exposition (cela revient à supposer que, pendant le refroidissement, le semiconducteur reste exposé au plasma), et la température de l'échantillon décroît de la valeur  $T_1$  à la température ambiante  $T_0$  selon la fonction :



$$T_{fr_1}(t) = T_0 + \left( \frac{T_1 - T_0}{1 - 40/55} \right) \left( \exp\left(-\frac{t}{55}\right) - \frac{40}{55} \exp\left(-\frac{t}{40}\right) \right), \quad (\text{II.23})$$

où  $t$  est exprimé en secondes.

Cette fonction permet d'avoir une évolution de la température très proche de celle mesurée sur le porte-échantillon du bâti de plasma d'hydrogène dans les conditions d'un refroidissement suivant un plasma. Les mesures de températures effectuées sur le bâti et leur comparaison avec la fonction  $T_{fr_1}$  sont représentées sur la figure II.7. La durée du refroidissement est fixée à 30 minutes pour s'assurer que la température ambiante est bien atteinte et que toutes les concentrations sont stables.

#### Recuit :

Le recuit est caractérisé par sa durée  $t_2$  et sa température  $T_2$ . Au cours du recuit, la température évolue de la température ambiante  $T_0$  à  $T_2$  selon la fonction :

$$T_{rec}(t) = T_0 + (T_2 - T_0) \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right), \quad (\text{II.24})$$

avec  $\tau = 60$  s.

L'utilisation de cette fonction a pour but d'obtenir une augmentation progressive de la température au début du recuit au lieu d'un passage instantané de la température ambiante à celle du recuit. Elle nous permet de nous placer dans des conditions plus proches des conditions expérimentales, même s'il ne nous est pas possible de mesurer précisément l'évolution de la température de l'échantillon au début du recuit.

La concentration en hydrogène libre est posée égale à zéro au début du recuit. Les seuls atomes d'hydrogène présents dans le matériau sont ceux associés à un atome de silicium sous forme de complexe SiH. Nous supposons donc que tous les atomes d'hydrogène libres ont été chassés de l'échantillon avant le recuit. De ce fait, juste avant que le recuit ne commence, les concentrations en hydrogène vérifient :

$$\begin{cases} [H_{libre}] = 0 \\ [H_{total}] = [SiH]_{pl} \end{cases},$$

$[SiH]_{pl}$  étant la concentration en complexes neutres après l'exposition au plasma.

Au cours du recuit, l'hydrogène libéré par la dissociation des complexes devient de l'hydrogène libre, les concentration en hydrogène vérifient alors :

$$[H_{total}] = [SiH]_{pl} = [SiH] + [H_{libre}].$$

La concentration  $[H_{total}]$  reste, dans ce premier modèle, constante au cours du recuit. En effet, pour rester cohérents avec notre hypothèse d'uniformité spatiale, nous négligeons l'effusion d'hydrogène hors de l'échantillon. Cette simplification n'est vraie que si l'échantillon a une épaisseur suffisante, ou si la température de recuit est relativement basse et le temps de recuit court. Elle signifie également que nous tenons aussi compte de l'influence des recomplexations puisque l'hydrogène libre résultant de la décomplexation peut former de nouveaux complexes.

Pendant la phase de refroidissement qui suit le recuit, la concentration totale en hydrogène reste constante et égale à celle pendant le recuit. La température passe de  $T_2$  à  $T_0$  suivant la relation :

$$T_{fr_2}(t) = T_0 + (T_2 - T_0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (\text{II.25})$$

où  $\tau = 60$  s.

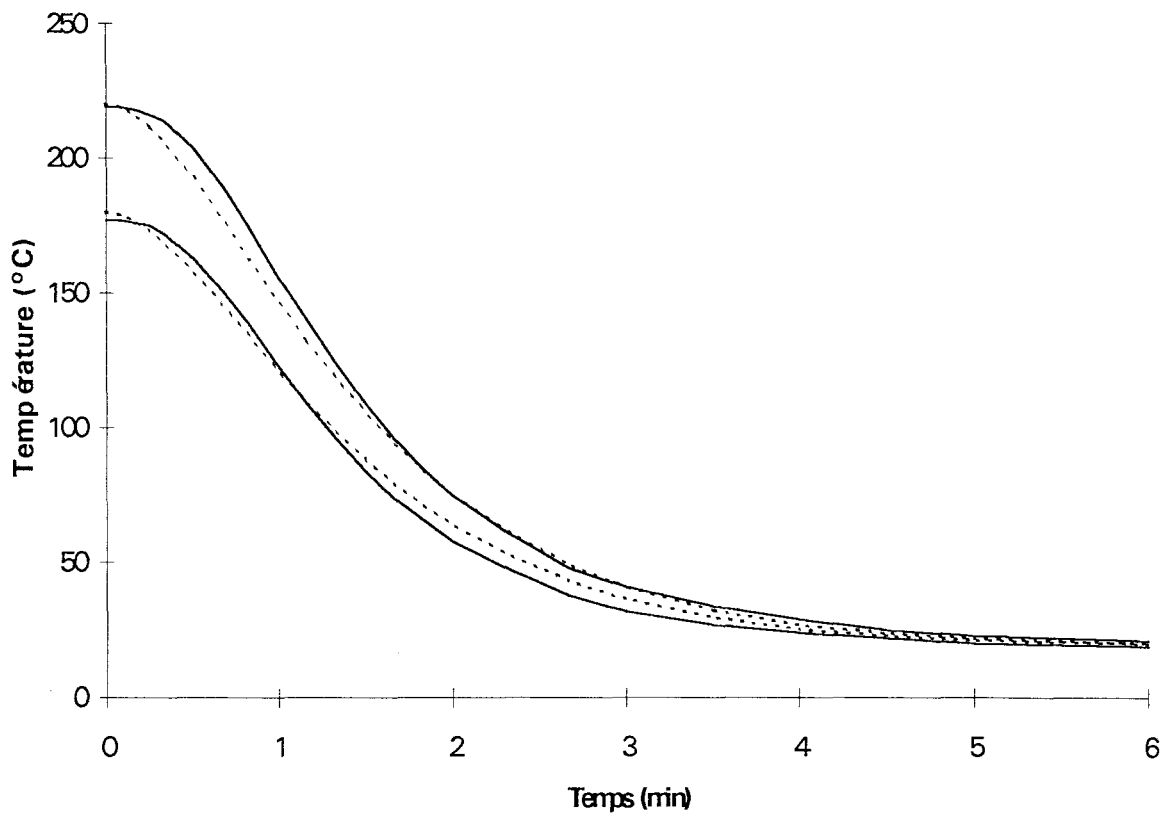


Figure II.7 : Evolution de la température de l'échantillon au cours du refroidissement suivant l'exposition au plasma, pour des températures d'exposition de 180 et 220°C (traits continus).

Comparaison avec les courbes de refroidissement obtenues avec la fonction  $T_{fi}$  (pointillés).

Comme pour la fonction  $T_{rec}$ , l'intérêt de l'utilisation de  $T_{fr_2}$  est de permettre une baisse progressive de la température après le recuit, elle n'est pas censée décrire l'évolution de la température de l'échantillon à sa sortie du four de recuit, la mesure de la température à ce moment-là étant extrêmement délicate. La durée du refroidissement est également fixée à 30 minutes.

La démarche suivie pour résoudre le système d'équations du premier paragraphe de cette annexe est présentée figure II.8.

Un exemple de résultat obtenu avec ce modèle simplifié se trouve figure II.9. Nous avons reporté l'évolution de la température et des concentrations en hydrogène dans ses différentes configurations, au cours de la simulation d'une exposition au plasma d'hydrogène d'une heure à 240°C, suivie d'un recuit d'une heure à 180°C. Les conditions imposées sont :

- pour l'exposition au plasma :

$$\begin{aligned} t_1 &= 60 \text{ min,} \\ T_1 &= 240^\circ\text{C,} \\ [H_{libre}] &= 10^{17} \text{ cm}^{-3} \end{aligned}$$

- pour le recuit :

$$\begin{aligned} t_2 &= 60 \text{ min,} \\ T_2 &= 180^\circ\text{C,} \end{aligned}$$

### 3. Effet des différentes grandeurs physiques sur la neutralisation des donneurs et sur la stabilité de la neutralisation.

Le dopage de l'échantillon à hydrogène est fixé à  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Pour étudier la neutralisation et sa stabilité thermique, nous allons simuler, en faisant varier à chaque fois l'un des paramètres, une exposition au plasma d'une heure suivie d'un refroidissement, puis un recuit d'une heure à 180°C suivi d'un second refroidissement. Dans chacun des cas, nous suivrons l'évolution en fonction du temps, au cours de ces quatre étapes, des pourcentages d'atomes de silicium complexés, de donneurs silicium actifs, et d'électrons libres, ces grandeurs étant définies par :

$$\alpha_{SiH} = \frac{[SiH]}{N_d}, \quad \alpha_{Si^+} = \frac{[Si^+]}{N_d}, \quad \alpha_n = \frac{n}{N_d}.$$

Remarquons que nos études expérimentales nous ont montré la parfaite stabilité de la neutralisation par plasma d'hydrogène pendant plusieurs heures à 180°C.

#### 3.1 Coefficients régissant le comportement de l'hydrogène.

Les coefficients dont nous allons étudier les effets sur la neutralisation et sa stabilité sont :

- la position du niveau accepteur de l'hydrogène  $E_a$ , que nous ferons varier entre 0,05 et 0,25 eV sous la bande de conduction,
- le coefficient de diffusion des atomes d'hydrogène  $H^+$ , dont la valeur variera entre  $D_{H^0}$  et  $D_{H^0}/100$ ,  $D_{H^0}$  étant le coefficient de diffusion des atomes d'hydrogène neutre  $H^0$ ,
- le coefficient de dissociation des complexes SiH; nous étudierons à chaque fois les cas  $\nu_{SiH} = \nu_1$  (Pearton) et  $\nu_{SiH} = \nu_2$  (ce travail).

La température de l'échantillon pendant l'exposition au plasma et la concentration totale en atomes d'hydrogène libres fournis par le plasma à l'échantillon sont fixés à :

- $T=240^\circ\text{C}$ ,
- $[H_{libre}]=2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

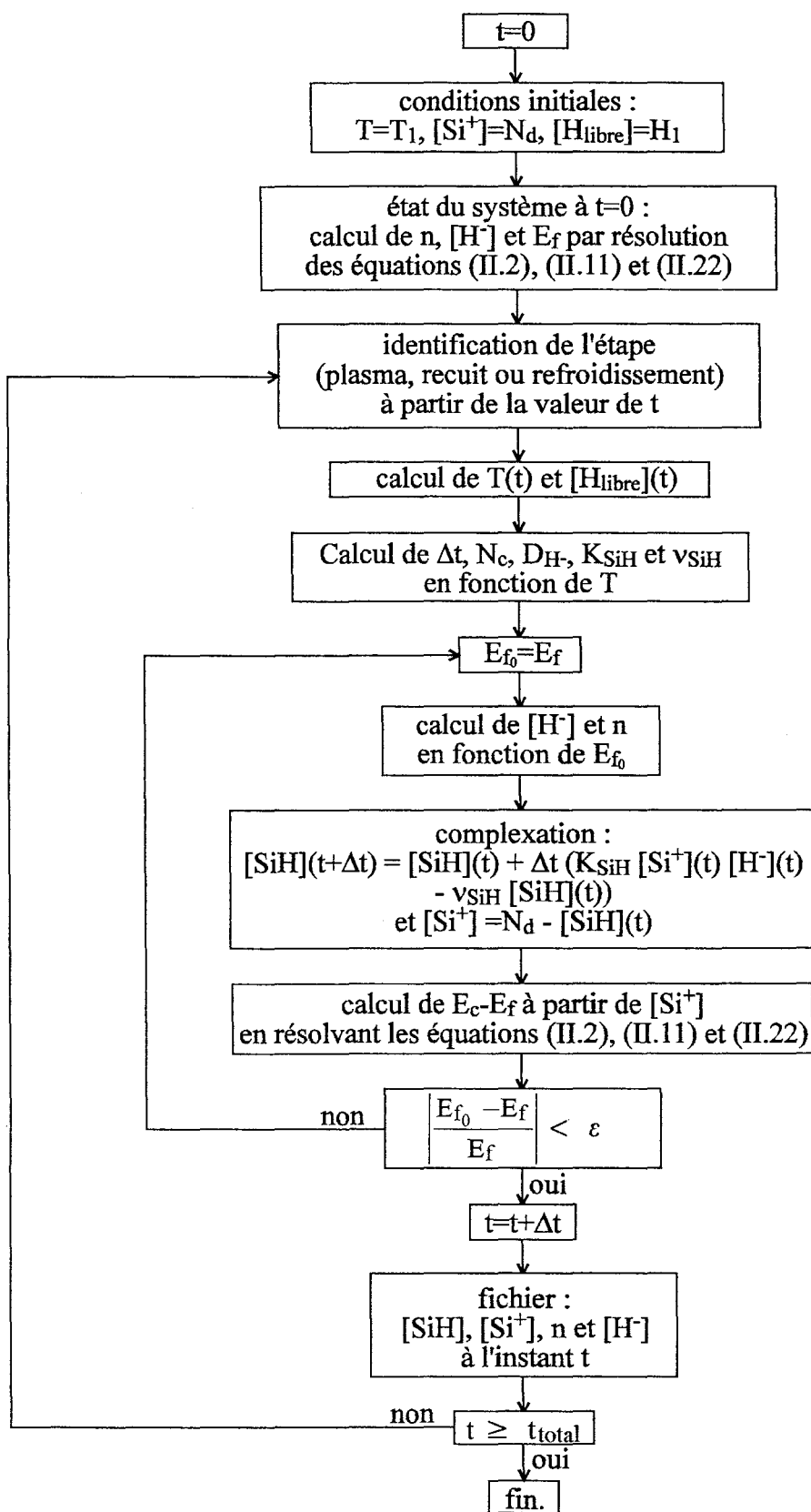
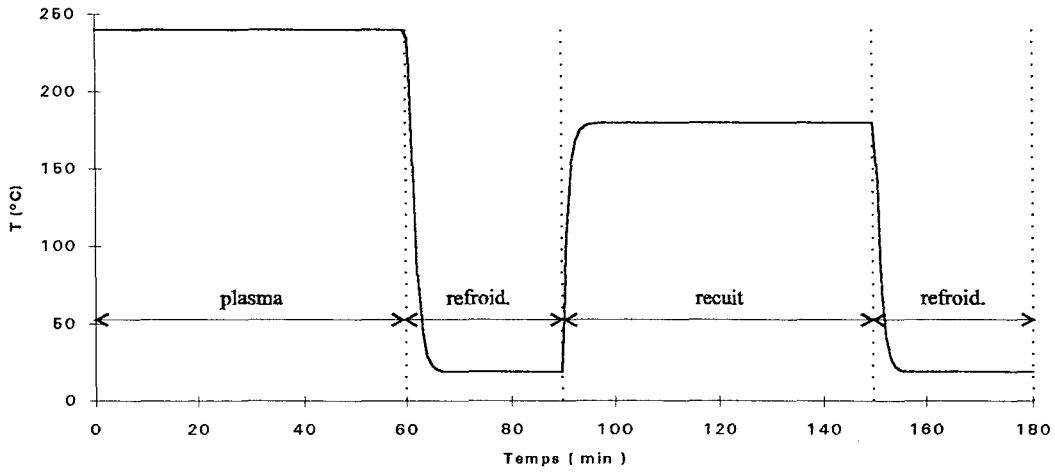
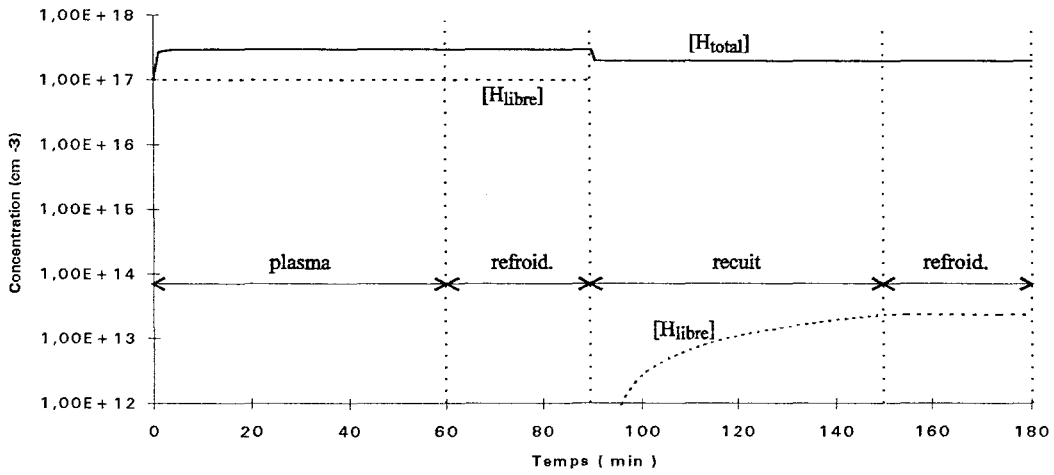


Figure II.8 : Procédure numérique pour la simulation du modèle de Mathiot dans un cas spatialement uniforme.

a. Evolution de la température.



b. Evolution des concentrations  $[H_{total}]$  et  $[H_{libre}]$ .



c. Evolution des concentrations  $[H^0]$ ,  $[H^-]$  et  $[SiH]$ .

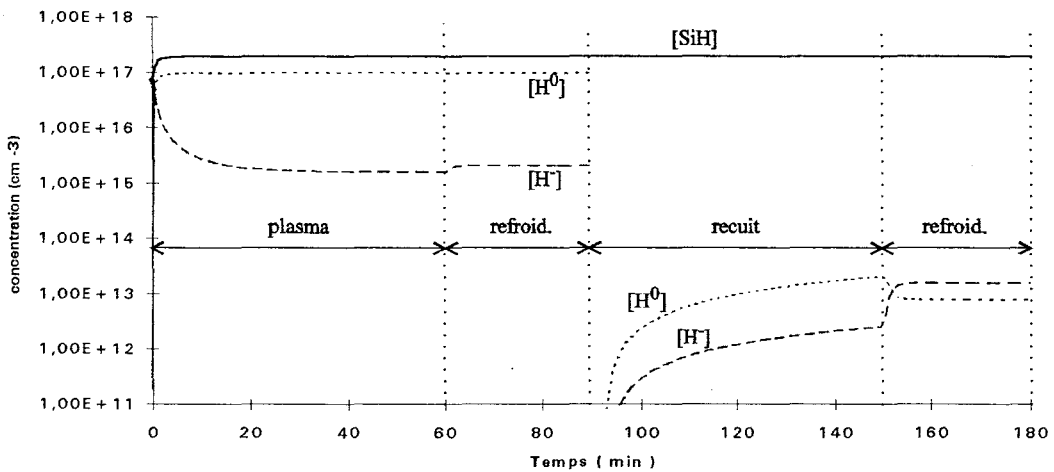


Figure II.9 : Simulation d'une hydrogénation ( $240^{\circ}\text{C}$ , 60 min,  $[H_{libre}] = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) suivie d'un recuit ( $180^{\circ}\text{C}$ , 60 min), avec  $E_a - E_c = -0,15 \text{ eV}$ ,  $D_H = D_{H0}/100$ ,  $v_{SiH} = v_2$ , pour une concentration initiale en donneurs de  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

### 3.1.1. Position du niveau accepteur $E_a$ .

La valeur du coefficient de diffusion  $D_{H^-}$  est fixée à

$$D_{H^-} = \frac{D_{H^0}}{10} = 6,22 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{q \cdot 0,97}{kT}\right).$$

L'influence de la position de  $E_a$  sur l'évolution des pourcentages de SiH,  $Si^+$  et d'électrons au cours des différentes phases de la simulation est présentée figures II.10 et II.11.

Lorsque le coefficient de dissociation vaut  $\nu_1$ , l'augmentation de  $|E_a - E_c|$  a pour effet d'augmenter légèrement la quantité de complexes formés, ainsi que la stabilité de ces complexes pendant le recuit (cette stabilité est représentée par la différence entre les taux de complexes à la fin du premier et à la fin du second refroidissement). Elle a aussi pour effet de diminuer considérablement la densité d'électrons libres.

Lorsque ce coefficient vaut  $\nu_2$ , l'effet le plus visible est une faible variation de  $n$ .

Cette diminution de la quantité d'électrons s'explique par le fait que, lorsque  $|E_a - E_c|$  augmente, la proportion d'hydrogène chargé négativement augmente (équation (II.1)). Or, dans ce modèle, le matériau est toujours électriquement neutre :

$$[H^-] + n = [Si^+].$$

Par conséquent, lorsque  $[H^-]$  augmente, la densité d'électron diminue. Nous assistons là à un phénomène de compensation des donneurs  $Si^+$  par les atomes d'hydrogène  $H^-$  qui vient s'ajouter au phénomène de neutralisation des donneurs par formation de complexes neutre SiH.

### 3.1.2. Coefficient de diffusion $D_{H^-}$ .

L'influence du coefficient de diffusion  $D_{H^-}$  est présentée figures II.12 et II.13.

Lorsque le coefficient de dissociation vaut  $\nu_1$ , la diminution du coefficient de diffusion  $D_{H^-}$  a pour effet de diminuer le taux de complexes SiH, d'augmenter la densité d'électrons libres, et de diminuer la stabilité thermique des complexes.

Lorsque ce coefficient vaut  $\nu_2$ , la diminution de  $D_{H^-}$  a le même effet sur les pourcentages de SiH et d'électrons que pour  $\nu_1$ . Cette diminution a aussi pour effet d'augmenter le temps d'établissement de l'équilibre au cours du plasma, qui passe de 2 minutes environ pour  $D_{H^-} = D_{H^0}$  à plus de 20 minutes pour  $D_{H^-} = D_{H^0}/100$ .

### 3.1.3. Coefficient de dissociation des complexes SiH.

Nous observons l'effet de ce coefficient sur les figures II.10 à II.13.

La principale différence entre les valeurs  $\nu_1$  et  $\nu_2$  utilisées réside dans le fait que, pour  $\nu_{SiH} = \nu_2$ , la neutralisation est pratiquement totale ( $\alpha_{SiH} \# 100\%$ ) et la stabilité de la neutralisation parfaite à 180°C, alors que pour  $\nu_{SiH} = \nu_1$  (Pearton), la complexation est toujours partielle et la stabilité à 180°C est très faible, même en tenant compte de possibles recomplexations. De plus, comme l'a souligné Machayekhi [3], dans ce cas, les complexes se forment au cours du refroidissement.

Nous notons également que, comme nous l'avons observé dans la partie II.3.1.3, le temps de neutralisation est plus court pour  $\nu_1$  que pour  $\nu_2$ . Avec le coefficient  $\nu_1$ , la neutralisation est pratiquement instantanée aux échelles de temps utilisées, dans la mesure où nous admettons que la concentration en atomes d'hydrogène libres s'établit dès le début du temps d'exposition.

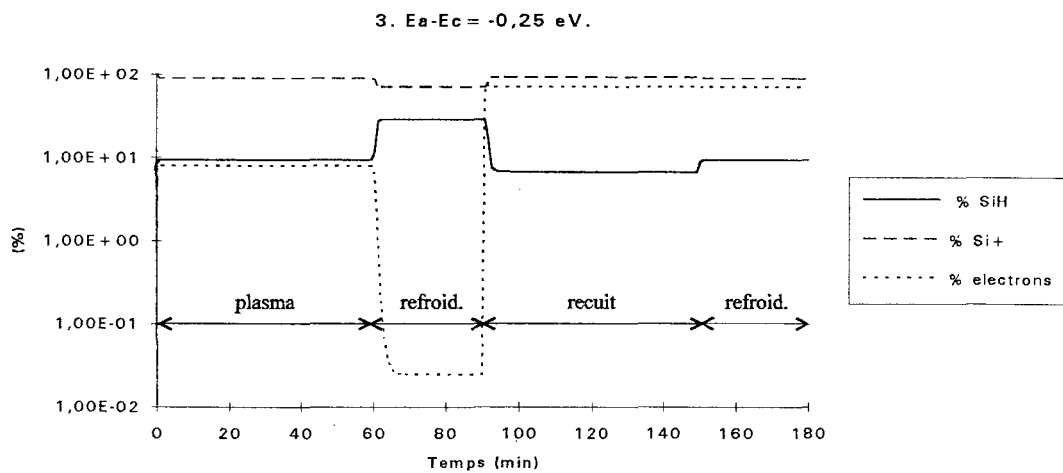
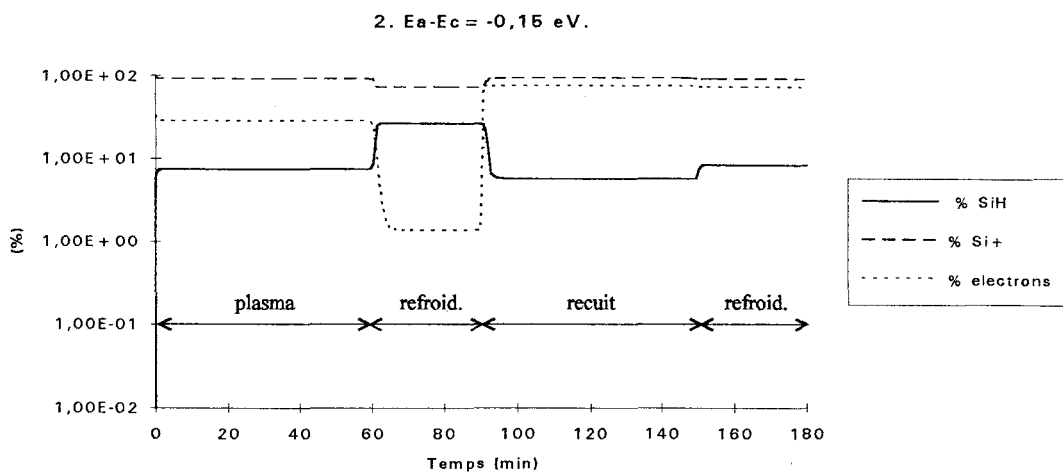
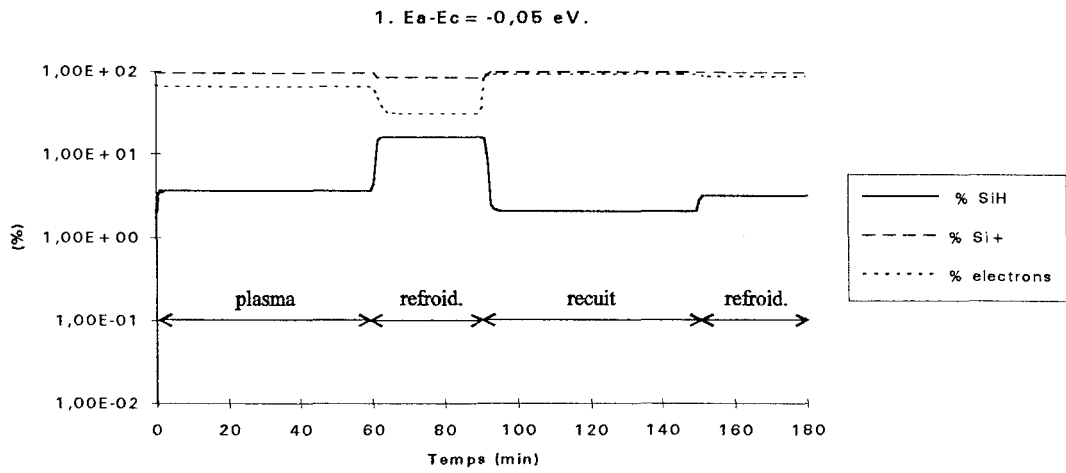
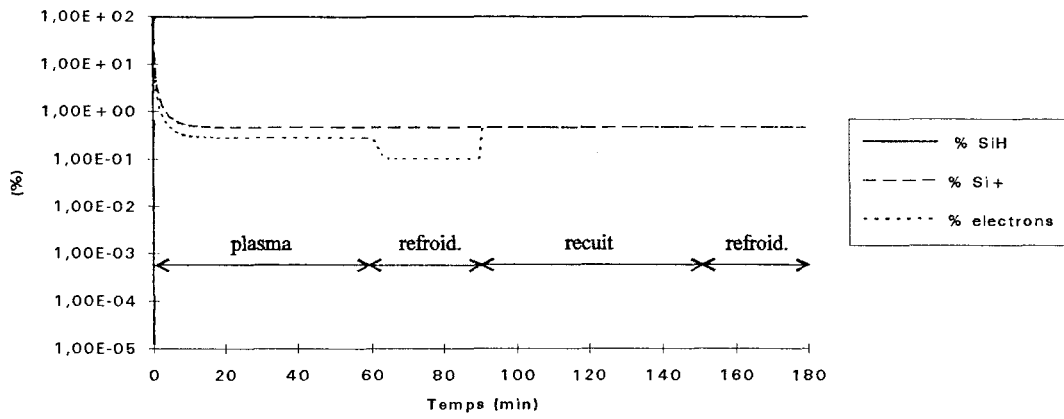
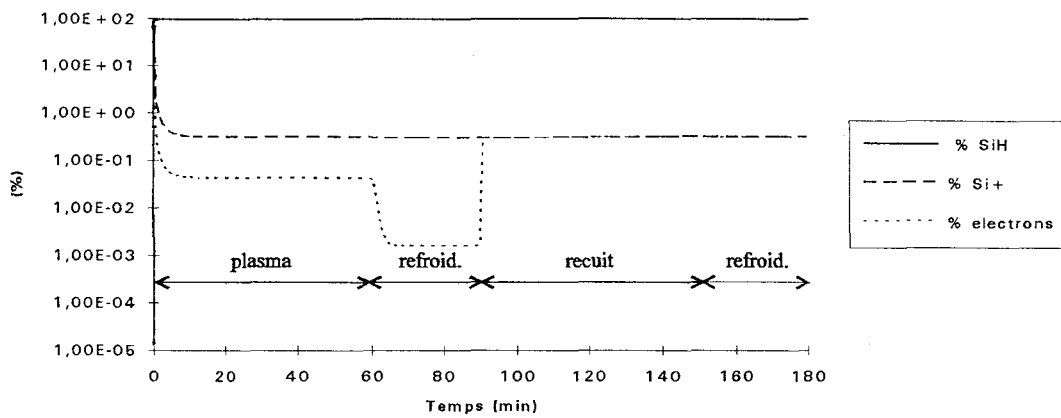


Figure II.10 : Effet de la position du niveau accepteur sur la neutralisation et la stabilité, avec :  $v_{SiH} = v_1$  (Pearson),  $D_H = D_{H^0}/10$  (dopage initial :  $N_d = 2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , plasma :  $240^\circ\text{C}$ , 60 min,  $[H_{libre}] = 2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , recuit :  $180^\circ\text{C}$ , 60 min).

1.  $E_a - E_c = -0,05 \text{ eV}$ .



2.  $E_a - E_c = -0,15 \text{ eV}$ .



3.  $E_a - E_c = -0,25 \text{ eV}$ .

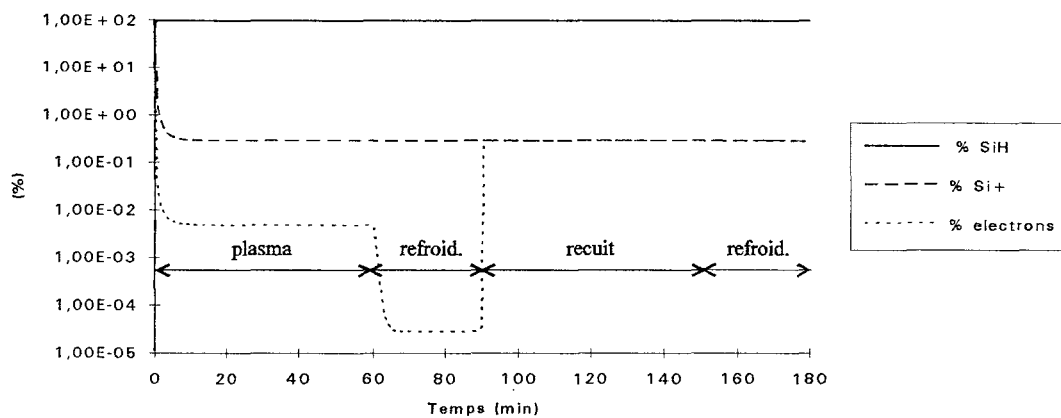


Figure II.11 : Effet de la position du niveau accepteur sur la neutralisation et la stabilité, avec :  $v_{SiH} = v_2$ ,  $D_H = D_{H0}/10$  (dopage initial :  $N_d = 2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , plasma :  $240^\circ\text{C}$ , 60 min,  $[H_{libre}] = 2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , recuit :  $180^\circ\text{C}$ , 60 min).



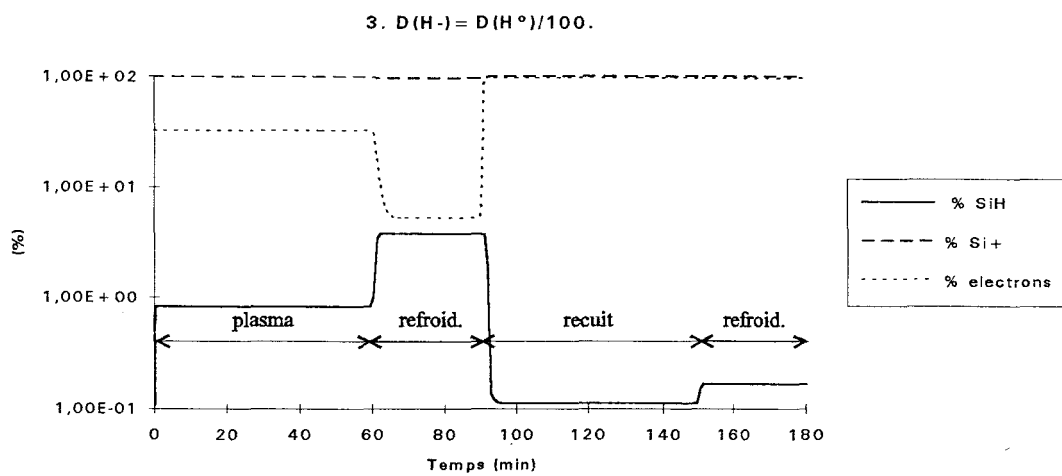
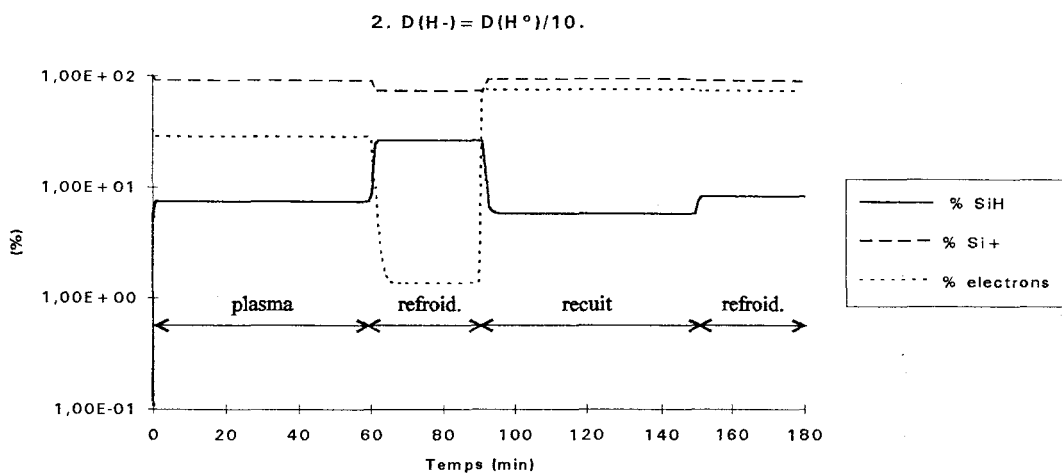
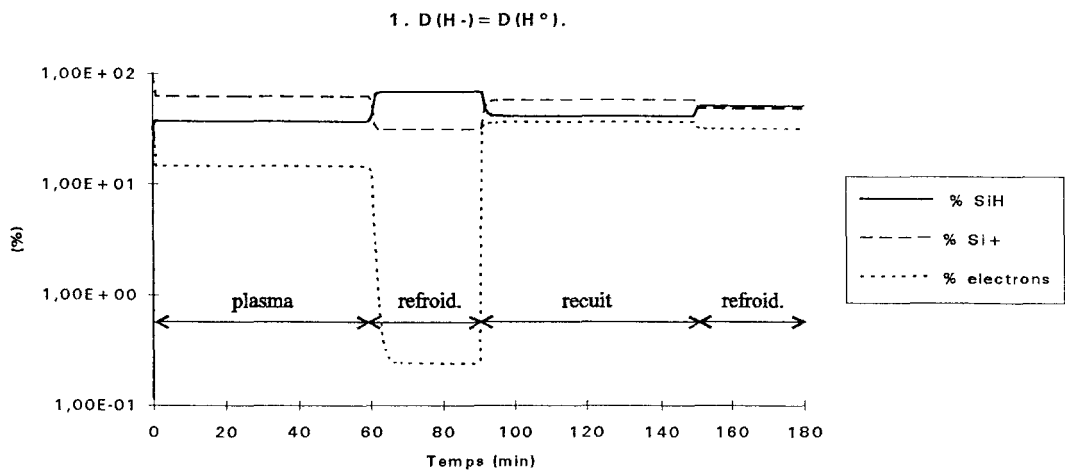
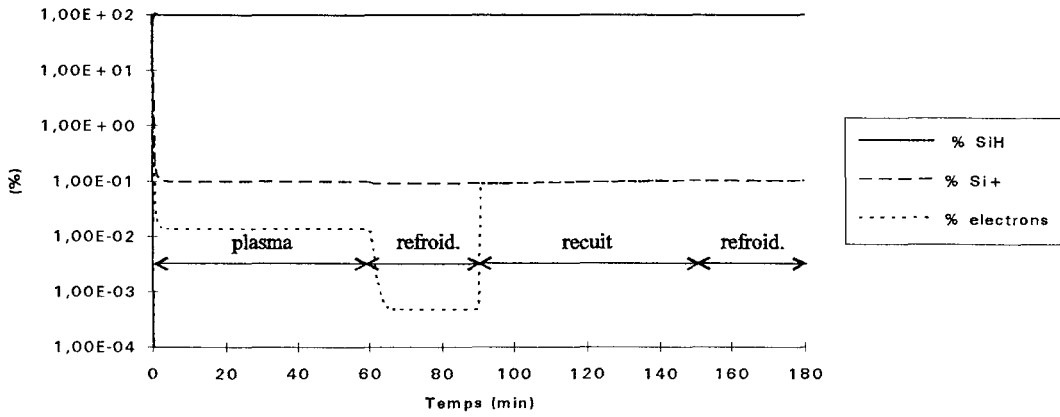
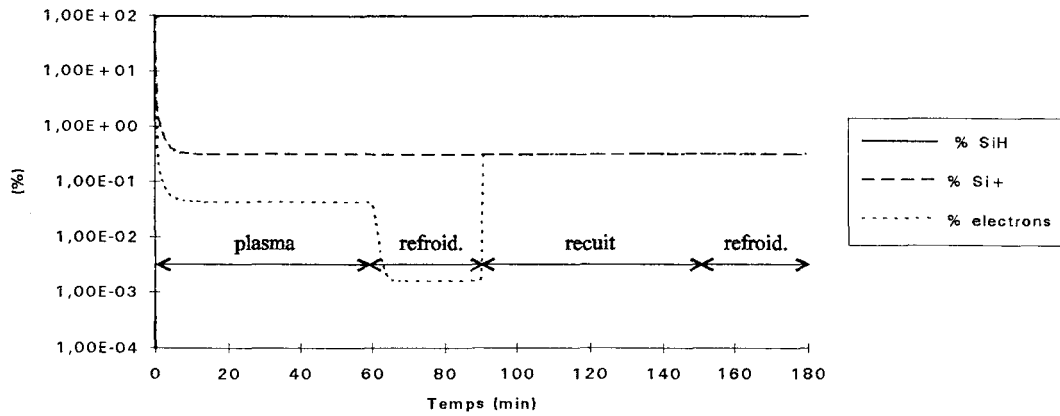


Figure II.12 : Effet de la valeur du coefficient de diffusion des  $H^-$  sur la neutralisation et la stabilité, avec :  $v_{SiH} = v_1$  (Pearson),  $E_a - E_c = -0,15$  eV (dopage initial :  $N_d = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , plasma :  $240^\circ\text{C}$ , 60 min,  $[H_{\text{libre}}] = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , recuit :  $180^\circ\text{C}$ , 60 min).

1.  $D(H^-) = D(H^\circ)$ .



2.  $D(H^-) = D(H^\circ)/10$ .



3.  $D(H^-) = D(H^\circ)/100$ .

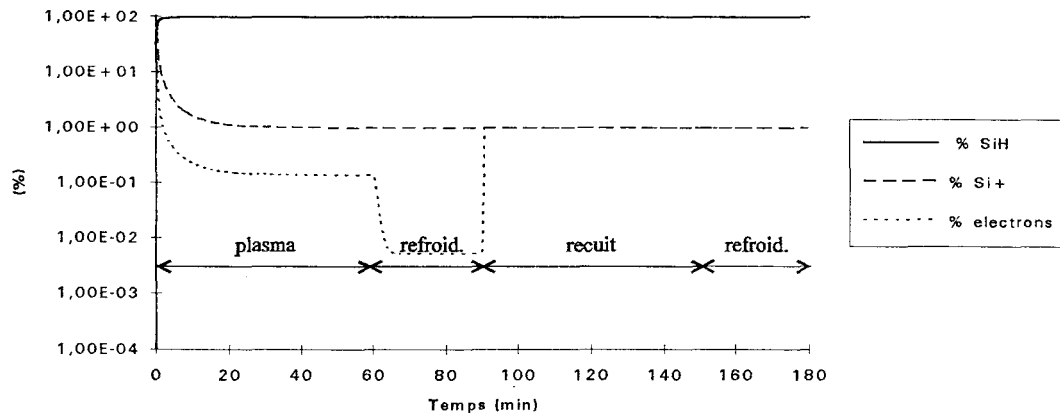


Figure II.13 : Effet de la valeur du coefficient de diffusion des  $H^-$  sur la neutralisation et la stabilité, avec :  $v_{SiH} = v_2$ ,  $E_a - E_c = -0,15$  eV (dopage initial :  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , plasma :  $240^\circ\text{C}$ , 60 min,  $[H_{\text{libre}}] = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , recuit :  $180^\circ\text{C}$ , 60 min).

### 3.2. Effet des conditions d'hydrogénation.

Pour étudier l'effet des conditions d'hydrogénation nous fixons la valeur du coefficient de diffusion des H<sup>-</sup> et la position du niveau accepteur E<sub>a</sub> à :

$$D_{H^-} = \frac{D_{H^0}}{10} = 6,22 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{q \cdot 0,97}{kT}\right)$$

$$\text{et } E_a - E_c = -0,15 \text{ eV,}$$

et nous faisons varier la température T de l'échantillon au cours du plasma et la concentration en hydrogène libre dans l'échantillon [H<sub>libre</sub>].

#### 3.2.1. Température d'hydrogénation.

Les résultats sont présentés figures II.14 et II.15.

Lorsque  $\nu_{SiH}$  vaut  $\nu_1$ , l'augmentation de la température d'hydrogénation a pour effet de diminuer le pourcentage de complexes pendant le plasma. Cependant, après le plasma, les évolutions des pourcentages des différentes espèces, pendant les 2 phases de refroidissement et la phase de recuit, restent très voisines quelle que soit la température d'hydrogénation.

Lorsque  $\nu_{SiH}$  vaut  $\nu_2$ , cette augmentation a pour principal effet de diminuer le temps d'établissement de l'équilibre (plus d'une heure pour T=180°C, quelques minutes pour T=240°C).

#### 3.2.2. Concentration en hydrogène libre.

L'effet de la concentration en hydrogène libre est présenté figures II.16 et II.17.

Avec le coefficient de dissociation  $\nu_1$ , l'augmentation de [H<sub>libre</sub>] provoque une augmentation du taux de complexes formés et une diminution du taux d'électrons libres.

Avec  $\nu_2$ , elle provoque juste une diminution du taux d'électrons après la première phase de refroidissement, mais quel que soit [H<sub>libre</sub>], la densité d'électrons libres et la même après le recuit.

Dans les deux cas cette concentration n'agit pas sur la stabilité thermique des complexes, ni de façon significative sur le temps d'établissement de l'équilibre pendant l'hydrogénation.

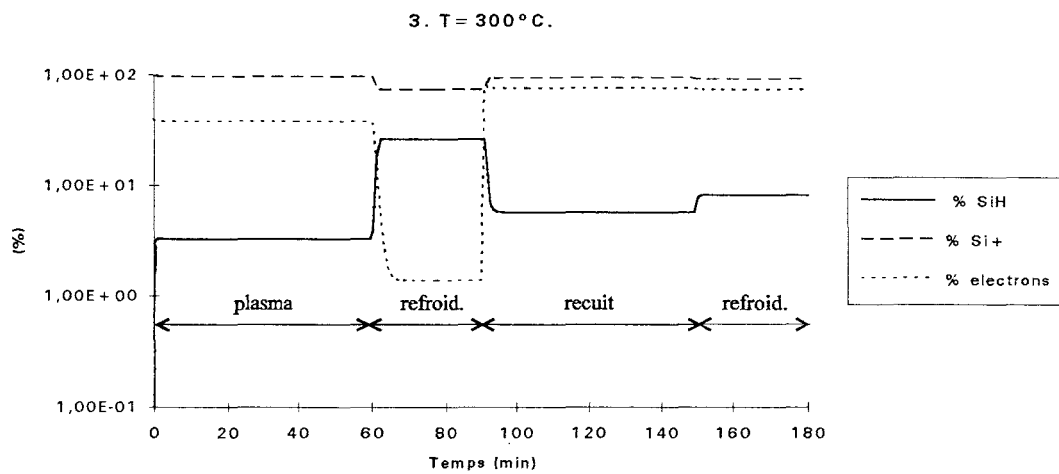
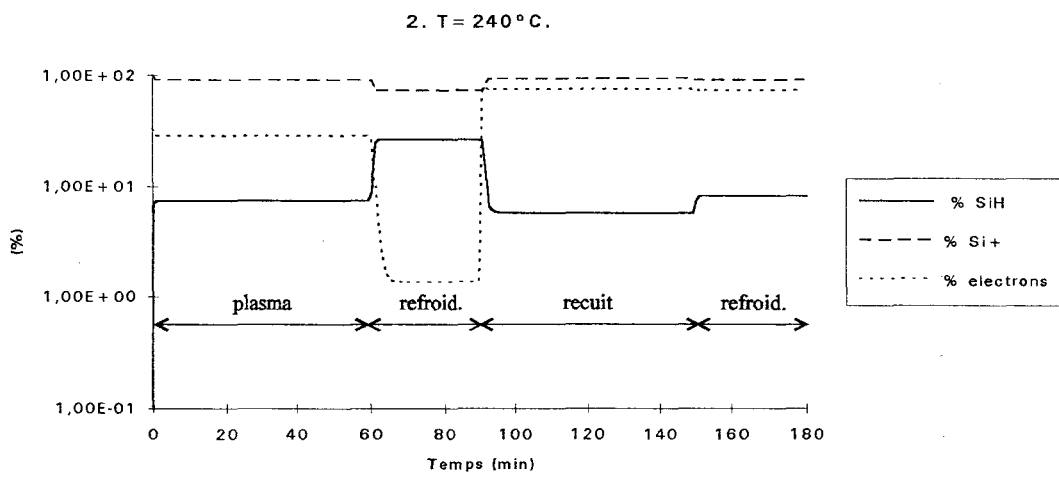
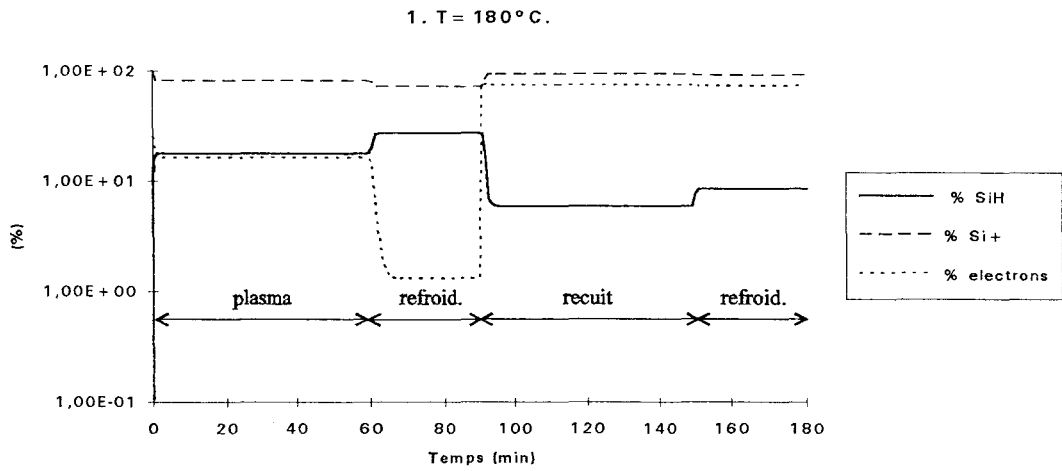


Figure II.14 : Effet de la température de l'échantillon lors de l'exposition au plasma sur la neutralisation et la stabilité, avec :  $v_{SiH}=v_1$  (Pearson) (dopage initial :  $N_d=2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , plasma : 60 min,  $[H_{libre}]=2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , recuit : 180°C, 60 min).

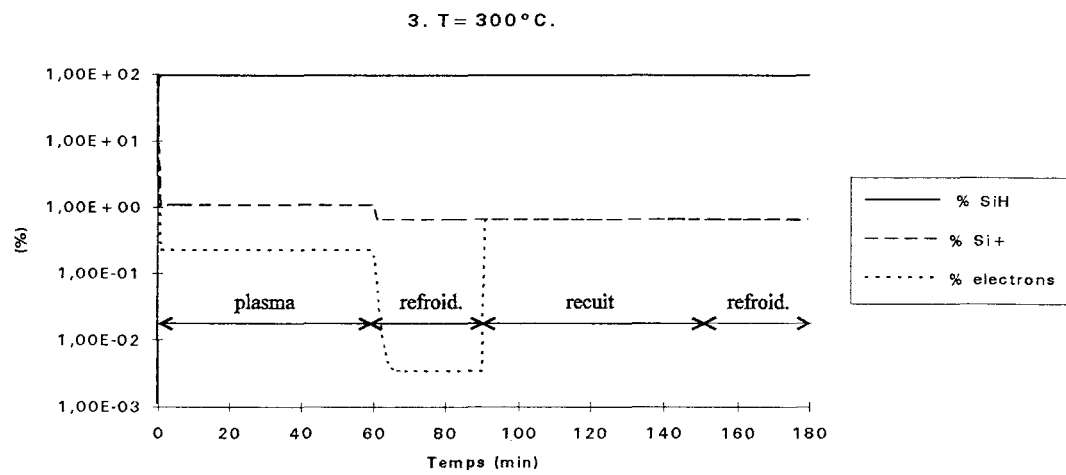
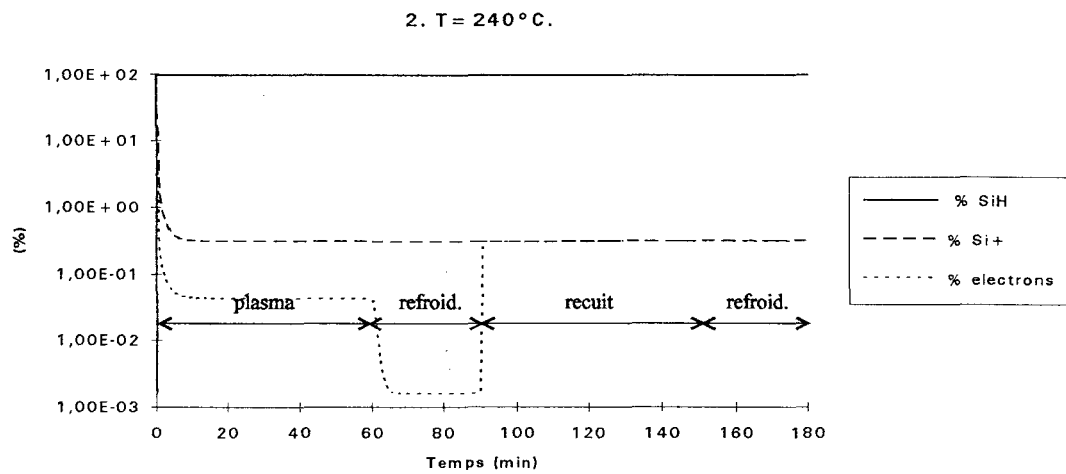
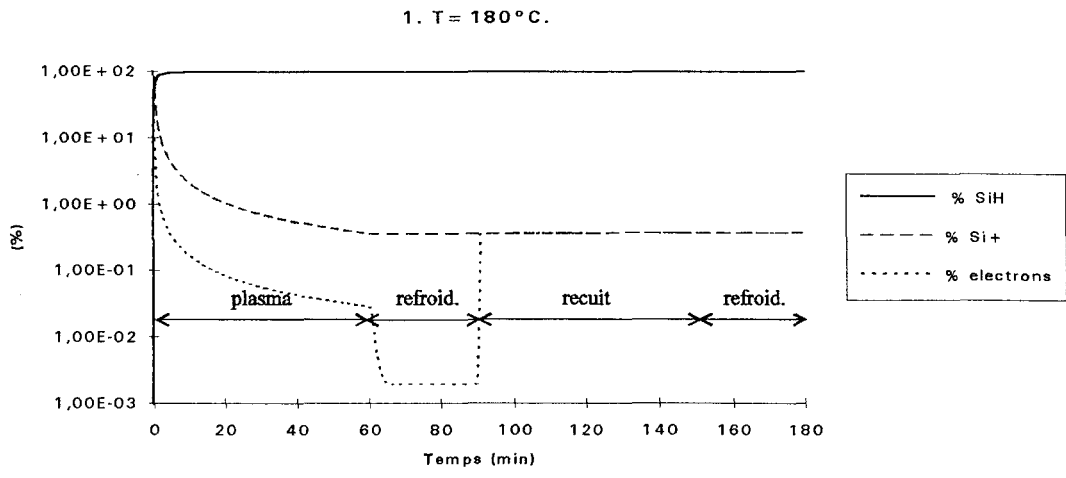


Figure II.15 : Effet de la température de l'échantillon lors de l'exposition au plasma sur la neutralisation et la stabilité, avec :  $v_{\text{SiH}}=v_2$  (dopage initial :  $N_d=2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , plasma : 60 min,  $[\text{H}_{\text{libre}}]=2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , recuit :  $180^\circ\text{C}$ , 60 min).

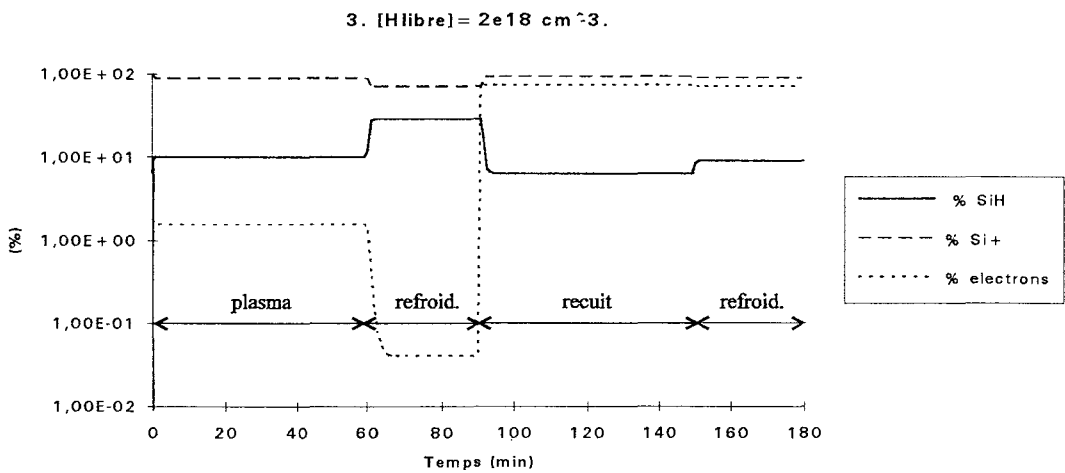
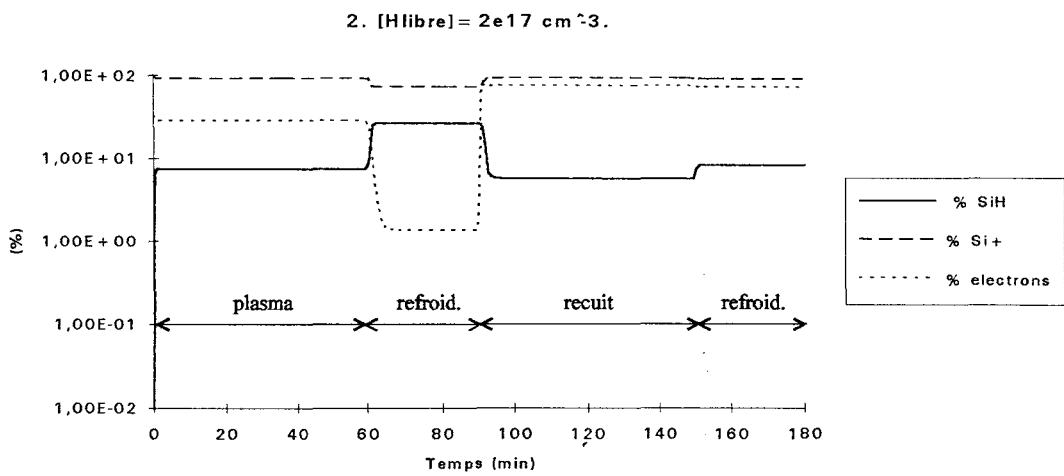
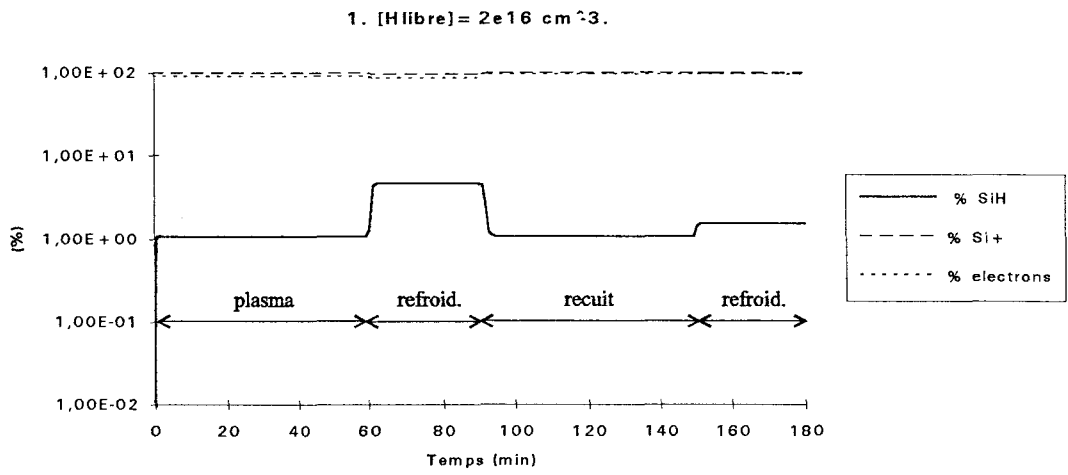
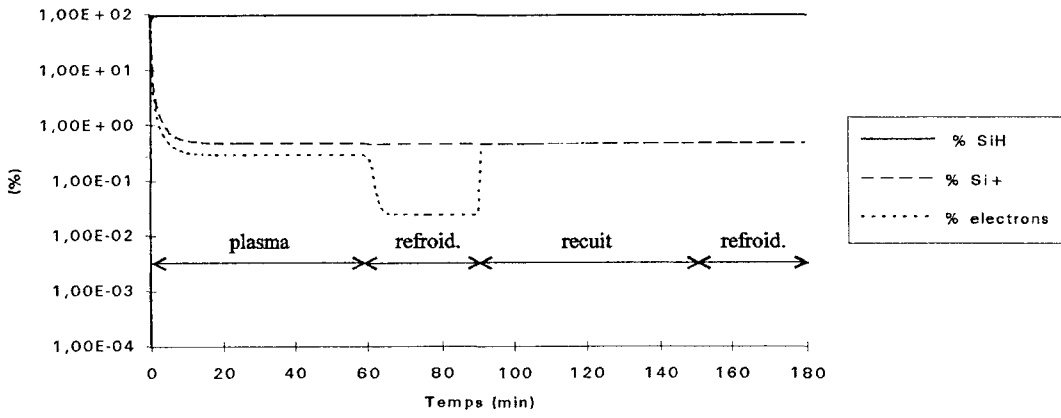
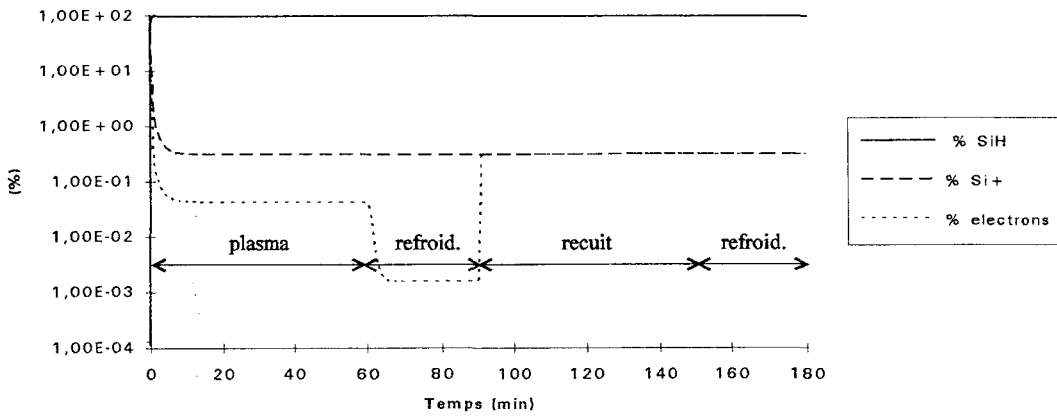


Figure II.16 : Effet de la concentration en hydrogène libre dans l'échantillon sur la neutralisation et la stabilité, avec :  $v_{SiH} = v_I$  (Pearton) (dopage initial :  $N_d = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , plasma :  $240^\circ\text{C}$ , 60 min, recuit :  $180^\circ\text{C}$ , 60 min).

1.  $[H_{libre}] = 2e16 \text{ cm}^{-3}$ .



2.  $[H_{libre}] = 2e17 \text{ cm}^{-3}$ .



3.  $[H_{libre}] = 2e18 \text{ cm}^{-3}$ .

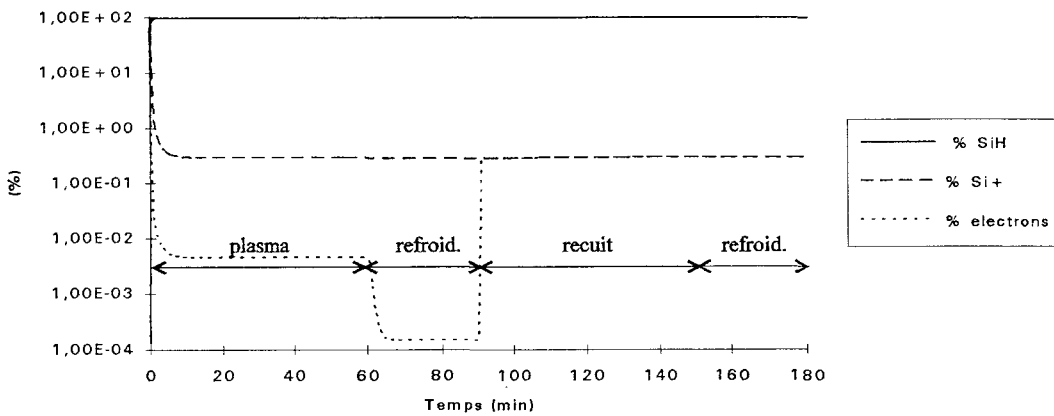


Figure II.17 : Effet de la concentration en hydrogène libre dans l'échantillon sur la neutralisation et la stabilité, avec :  $v_{SiH} = v_2$  (dopage initial :  $N_d = 2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , plasma :  $240^\circ\text{C}$ , 60 min, recuit :  $180^\circ\text{C}$ , 60 min).

## **CHAPITRE III :**

**Simulation du comportement de l'hydrogène atomique dans  
des couches épitaxiées de GaAs dopé Si de type N.**



## Chapitre III

### Simulation du comportement de l'hydrogène atomique dans des couches épitaxiées de GaAs dopé Si de type N.

#### Introduction.

Au cours du chapitre précédent ont été présentés les différents processus intervenant lors de l'hydrogénation par plasma d'un échantillon de GaAs dopé Si de type N, ainsi qu'un modèle permettant l'étude de la formation et de la dissociation des complexes SiH dans des cas simples. Cette étude a permis de mettre en évidence l'effet des différentes grandeurs et des conditions d'hydrogénation sur la neutralisation et sa stabilité. Cependant ce modèle ne tient pas compte des effets de diffusion qui, comme l'ont montré les calculs des paragraphes II.3.1.1 et II.3.1.2, peuvent avoir des constantes de temps très élevées et, de ce fait, les résultats obtenus sur la stabilité thermique peuvent être faussés.

Dans ce chapitre, nous présentons un programme de simulation qui tient compte de tous les effets évoqués au début du chapitre précédent, c'est-à-dire la diffusion des atomes d'hydrogène sous forme  $H^0$  et  $H^-$ , la formation et la dissociation des complexes SiH, et toutes les caractéristiques des échantillons dans lesquels se fait l'hydrogénation.

#### III.1. Déroulement de la simulation.

##### III.1.1. Présentation du modèle.

Le modèle utilisé est le modèle de Mathiot [1], présenté au début du chapitre précédent. Dans cette première partie du chapitre III, nous allons souligner les phénomènes pris en compte en mettant l'accent sur les effets non considérés dans les travaux antérieurs, puis décrire les conditions dans lesquelles ce modèle est utilisé et les types d'expériences qu'il permet de simuler.

###### III.1.1.1. *Phénomènes physiques pris en compte.*

###### III.1.1.1.1. Les Phénomènes pris en compte dans les travaux antérieurs.

Nous les avons décrits et introduits dans le chapitre II. Outre les relations de base de l'électrocinétique, les phénomènes physiques relatifs à la présence de l'hydrogène dans le GaAs dopé Si de type N prennent en compte :

- l'existence d'un niveau accepteur  $E_a$  dans la bande interdite du matériau, dont la position par rapport au niveau de Fermi détermine l'état de charge des atomes d'hydrogène,
- la diffusion des atomes d'hydrogène sous forme  $H^0$  ou  $H^-$ ,
- la formation de complexes neutres  $SiH$  mettant en jeu des donneurs  $Si^+$  et des atomes d'hydrogène  $H^-$ ,
- la dissociation de complexes  $SiH$ , qui provoque la réactivation de donneurs  $Si^+$ .

### III.1.1.1.2. Phénomènes non pris en compte jusqu'à maintenant.

L'originalité du procédé de simulation que nous avons mis au point est, non seulement, de pouvoir étudier dans des conditions très variées les évolutions en fonction du temps des caractéristiques de l'échantillon, mais aussi de prendre en compte les effets de dégénérescence et ceux liés aux états de surface.

#### a. La dégénérescence.

Le semiconducteur est dégénéré lorsque le niveau de Fermi se situe dans une bande permise. Dans le cas du GaAs de type N, la dégénérescence apparaît pour des dopages supérieurs à environ  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Le dopage des couches épitaxiées destinées à la réalisation de composants étant souvent supérieur à  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , il est nécessaire d'en tenir compte dans notre simulation.

Par conséquent, la densité d'électrons libres sera calculée en fonction de la position du niveau de Fermi de la manière suivante :

- $n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{kT}\right)$ , si  $E_c - E_f > 0$  (semiconducteur non dégénéré),

- $n = N_c \sqrt{A/2} \left(-\frac{E_c - E_f}{kT}\right)$ , si  $E_c - E_f \leq 0$  (semiconducteur dégénéré).

#### b. Potentiel de surface.

A la surface du GaAs, la discontinuité du réseau cristallin, ainsi que la présence d'oxydes et de défauts, créent dans la bande interdite, des états électroniques appelés états de surface [2]. Ces états de surface piègent les électrons libres, ce qui se traduit par une courbure des bandes de conduction et de valence, représentée figure III.1, ainsi que par la présence d'une différence de potentiel entre la surface et le volume du semiconducteur. Cette différence de potentiel, que nous appelons le "potentiel de surface", est notée  $V_s$ .

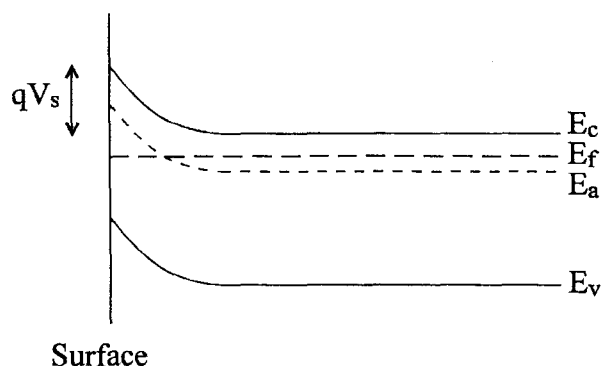


Figure III.1 : Diagramme énergétique du GaAs de type N au voisinage de la surface.

Ce phénomène se traduit également par l'existence, sous la surface, d'une zone désertée dont les effets peuvent être importants, surtout dans le cas de couches fines ou faiblement dopées. En effet, la courbure de bande qui en résulte peut modifier la charge des atomes d'hydrogène au voisinage de la surface. La figure III.1 nous montre par exemple un cas où nous avons :

$$E_f - E_a < 0 \quad \text{près de la surface,}$$

$$\text{et } E_f - E_a > 0 \quad \text{dans le volume.}$$

Les concentrations en hydrogène  $H^0$  et  $H^-$  étant reliées par :

$$\frac{[H^-]}{[H^0]} = \exp\left(\frac{E_f - E_a}{kT}\right),$$

nous pouvons nous attendre à ce que la proportion en hydrogène  $H^-$  soit beaucoup plus faible au voisinage de la surface qu'en volume.

Dans toutes nos simulations, ce potentiel de surface sera fixé à la valeur :  $V_s = -0,5 \text{ V}$ .

### III.1.1.2. Les données de départ introduites dans le procédé de simulation.

Elles portent en premier lieu sur les caractéristiques de l'échantillon qui sera traité, et en second lieu sur les différentes conditions de l'expérience qui sera simulée numériquement.

#### III.1.1.2.1. Caractéristiques de l'échantillon.

Tous les échantillons pris en compte dans la simulation sont des échantillons de GaAs dopé Si de type N pouvant comporter un certain nombre de couches de dopages et d'épaisseurs différents (fig. III.2).

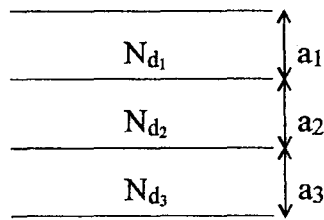


Figure III.2 : Structure des couches d'un échantillon pris en compte dans la simulation.

Généralement, l'une de ces couches sert de "couche tampon", le dopage est dans ce cas compris entre  $10^{15}$  et  $10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$ , son épaisseur est de l'ordre du micron.

### III.1.1.2.2. Les différentes caractéristiques des expériences simulées.

Chaque expérience numérique se compose de différentes étapes, chacune de ces étapes se terminant par une phase de refroidissement. Une étape peut correspondre, soit à une phase d'hydrogénation durant laquelle l'échantillon semi-conducteur est exposé à un plasma d'hydrogène, soit à un recuit durant lequel l'échantillon est porté à une température élevée. Plusieurs étapes peuvent être simulées successivement au cours de la même simulation numérique. Notons également qu'à partir de l'état de l'échantillon à la fin d'une étape, des simulations de processus différents peuvent être effectuées.

Chacune de ces étapes, qu'il s'agisse d'une hydrogénation, d'un recuit ou d'un refroidissement, est caractérisée par différents paramètres :

- la température de l'échantillon, notée  $T$ ; elle peut être une constante ou une fonction du temps. Pour simuler les étapes de refroidissement après hydrogénation, de recuit et de refroidissement après recuit, nous utilisons respectivement les fonctions  $T_{fr1}$ ,  $T_{rec}$  et  $T_{fr2}$  définies dans l'annexe du chapitre II. D'autres types de fonctions peuvent cependant être utilisées pour, par exemple, réaliser des recuits à températures variables.

- la durée totale  $t$  de l'étape.

- la concentration en hydrogène à la surface de l'échantillon, notée  $[H_s]$ . Cette concentration détermine en fait la quantité d'hydrogène fournie par le plasma; elle est donc nulle dans le cas d'un recuit ou d'un refroidissement.

- le potentiel à la surface de l'échantillon. La plupart du temps ce potentiel est égal au potentiel de surface  $V_s$  ( $\approx -0,5$  V), sauf si l'échantillon est une diode Schottky. Dans ce cas, le potentiel à la surface est égal à la somme algébrique de la barrière de potentiel entre le métal et le semiconducteur et de la tension appliquée.

### III.1.2. Méthode de calcul.

Le système d'équations à résoudre pour obtenir l'évolution des concentrations des différentes espèces en fonction du temps a été donné dans le paragraphe II.1.2. Nous étudions l'évolution temporelle des différentes concentrations qui y interviennent dans un espace à une

dimension, suivant un axe perpendiculaire à la surface du semi-conducteur, divisé en  $n$  segments de longueur  $\Delta x$ . Le domaine de résolution du système est représenté sur la figure III.3. L'étude de l'évolution temporelle des différentes inconnues se fait en discrétisant le temps et en utilisant un pas constant  $\Delta t$ . De ce fait, toutes les grandeurs intervenant dans le problème sont doublement discrétisées; par exemple :

$$[H_{\text{libre}}]_{i,j} = [H_{\text{libre}}]_{x=i.\Delta x, y=j.\Delta t}$$

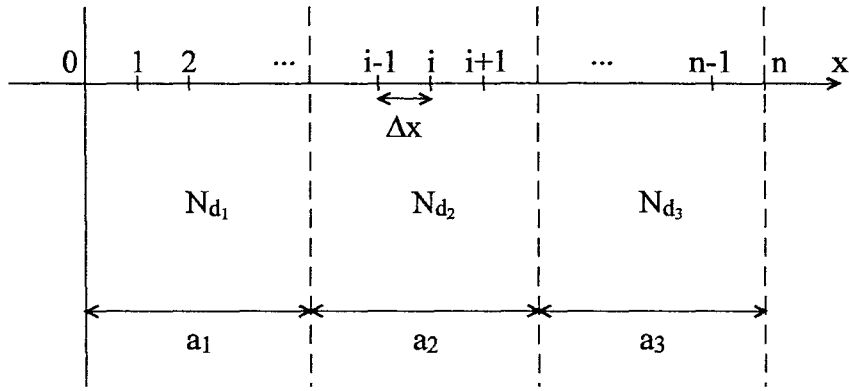


Figure III.3 : Domaine de résolution.

### III.1.2.1. Conditions aux limites.

#### III.1.2.1.1. Concentration en hydrogène libre.

La concentration en hydrogène libre à la surface ( $i = 0$ ) est maintenue constante au cours de chaque phase :

$$[H_{\text{libre}}]_{i=0} = [H_s],$$

avec

$$\begin{aligned} [H_s] &> 0 \text{ dans le cas d'une hydrogénation,} \\ [H_s] &= 0 \text{ dans le cas d'un recuit ou d'un refroidissement.} \end{aligned}$$

A l'autre extrémité du domaine de résolution ( $i = n$ ), nous supposons qu'elle est nulle :

$$[H_{\text{libre}}]_{i=n} = 0.$$

Cette deuxième condition n'est vraie que si les couches étudiées sont suffisamment épaisses pour que l'hydrogène, en diffusant, n'atteigne jamais l'extrémité du domaine spatial simulé numériquement.

Les conditions aux limites pour  $[H^0]$  et  $[H^-]$  vérifient alors :

• en  $x = 0$ ,  $[H_s] = [H^0]_{i=0} + [H^-]_{i=0}$

$$[H^-]_{i=0} = \frac{[H_s]}{1 + \exp\left(\frac{(E_a - E_f)_{i=0}}{kT}\right)}$$

• en  $x = n \cdot \Delta x$ ,  $[H^0]_{i=n} = [H^-]_{i=n} = 0$ .

### III.1.2.1.2. Position du niveau de Fermi.

La position du niveau de Fermi à la surface de l'échantillon dépend de la valeur du potentiel à la surface ( $V_{i=0}$ ). Elle se calcule en fonction des concentrations en  $[Si^+]$  et  $[H^-]$  en résolvant le système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{i=0} = N_c \exp\left(-\frac{(E_c - E_f)_{i=0}}{kT}\right) \quad (II.11) \\ [H^-]_{i=0} = \frac{[H_s]}{1 + \exp\left(\frac{(E_a - E_f)_{i=0}}{kt}\right)} \quad (II.2) \\ (E_c - E_f)_{i=0} = -kT \ln\left(\frac{[Si^+]_{i=0} - [H^-]_{i=0}}{N_c}\right) - qV_{i=0}. \quad (III.1) \end{array} \right.$$

Le terme  $-kT \ln\left(\frac{[Si^+]_{i=0} - [H^-]_{i=0}}{N_c}\right)$  correspond à la distance entre la bande de conduction et le niveau de Fermi en l'absence de potentiel de surface (voir figure III.4). Ces équations sont valables dans le cas de matériau non dégénéré. Dans le cas contraire, le système à résoudre est :

$$\left. \begin{aligned}
 n_{i=0} &= N_c \mathcal{F}_{1/2} \left( - \frac{(E_c - E_f)_{i=0}}{kT} \right) & (II.12) \\
 [H^-]_{i=0} &= \frac{[H_s]}{1 + \exp \left( \frac{(E_a - E_f)_{i=0}}{kt} \right)} & (II.2) \\
 (E_c - E_f)_{i=0} &= - kT \mathcal{F}_{1/2}^{-1} \left( \frac{[Si^+]_{i=0} - [H^-]_{i=0}}{N_c} \right) - qV_{i=0}. & (III.2)
 \end{aligned} \right\}$$

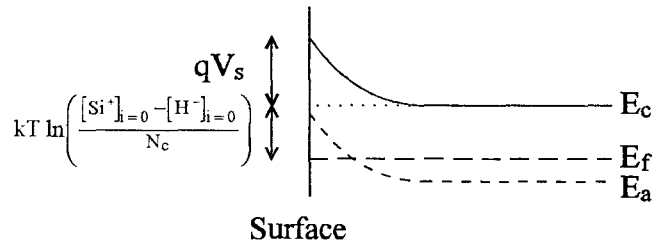


Figure III.4 : Calcul de la position du niveau de Fermi à la surface de l'échantillon.

Cependant, la résolution de ces systèmes d'équation pour chaque intervalle de temps peut considérablement augmenter le temps de calcul. Aussi, pour remédier à ce problème, nous pouvons négliger la concentration en hydrogène  $H^-$  à la surface. Le système se réduit alors à une seule équation :

$$(E_c - E_f)_{i=0} = - kT \ln \left( \frac{[Si^+]_{i=0}}{N_c} \right) - qV_{i=0}, \quad (III.3)$$

si le matériau n'est pas dégénéré, et

$$(E_c - E_f)_{i=0} = - kT \mathcal{F}_{1/2}^{-1} \left( \frac{[Si^+]_{i=0}}{N_c} \right) - qV_{i=0} \quad (III.4)$$

si le matériau est dégénéré.

Cette approximation se justifie par le fait que, à la surface,  $(E_a - E_f)$  est important à cause de la courbure des bandes permises. Il en résulte :

$$\frac{[H^-]}{[H_s]} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_a - E_f}{kT}\right)} \ll 1.$$

A l'autre extrémité du domaine de résolution, nous supposons que les bandes de conduction et de valence sont horizontales. La position du niveau de Fermi doit alors vérifier :

$$(E_c - E_f)_{i=n} = (E_c - E_f)_{i=n-1}.$$

Cette condition est imposée, elle ne correspond pas forcément à la réalité, c'est pourquoi, dans ce cas, la prise en compte d'une couche tampon permet d'éviter d'éventuelles erreurs.

### III.1.2.2. Procédure utilisée pour la résolution du système.

Le système à résoudre se compose des équations du paragraphe II.1.2 qui sont discrétisées en fonction de la variable spatiale et du temps. Quelle que soit l'étape simulée, qu'il s'agisse d'une hydrogénation, d'un recuit ou d'un refroidissement, la résolution du système se fait de la même façon. Seuls les 4 paramètres introduits dans la partie III.1.1.2.2 (l'évolution de la température en fonction du temps, la durée de l'opération, la concentration en hydrogène à la surface et le potentiel à la surface) changent.

Les procédures utilisées pour cette résolution sont présentées dans les organigrammes des figures III.5 à III.8.

### III.1.3. Les différents types de résultats.

Ce programme permet d'obtenir deux types de résultats : l'état du système après chaque étape du traitement, et l'évolution de certaines grandeurs en fonction du temps au cours de l'ensemble du traitement.

#### III.1.3.1. Etat du système à la fin de chaque étape.

##### III.1.3.1.1. Profils de concentration.

La résolution des équations du modèle nous donne, à chaque instant, les profils des concentrations en hydrogène neutre  $H^0$ , en hydrogène chargé négativement  $H^-$ , en complexes neutres  $SiH$ , en donneurs actifs  $Si^+$ , et en électrons libres. Seuls les profils à la fin des différentes phases sont enregistrés dans un fichier. Le profil de concentration totale en hydrogène est obtenu en additionnant les concentrations  $[H^0]$ ,  $[H^-]$  et  $[SiH]$ .



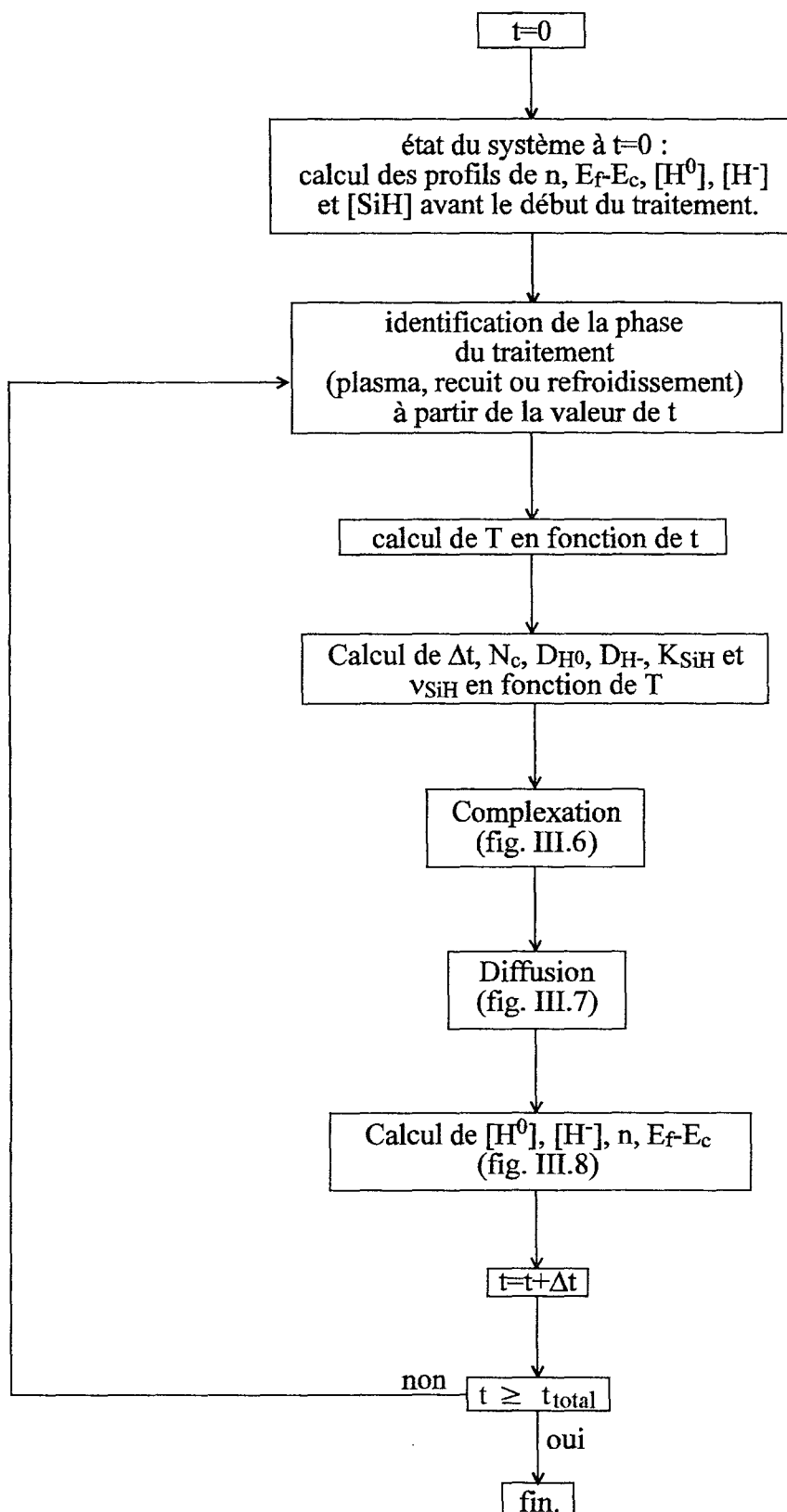


Figure III.5 : Procédure numérique pour la simulation du modèle de Mathiot dans le cas de couches épitaxiées.

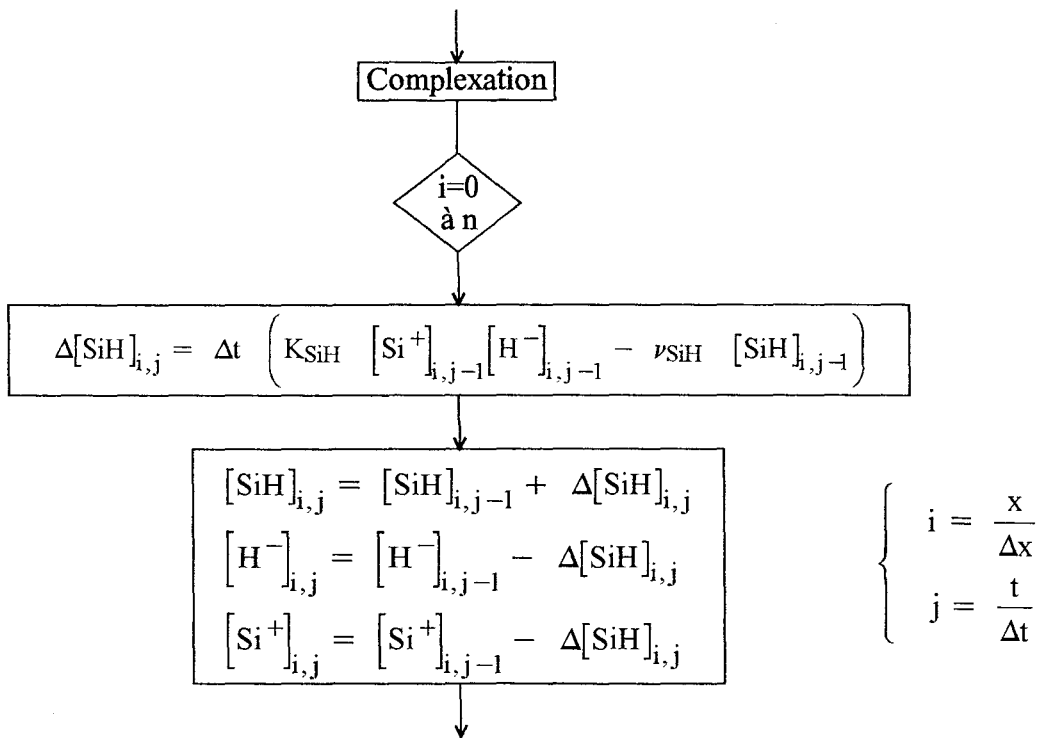


Figure III.6 : Procédure de simulation de la formation et de la dissociation des complexes neutres.

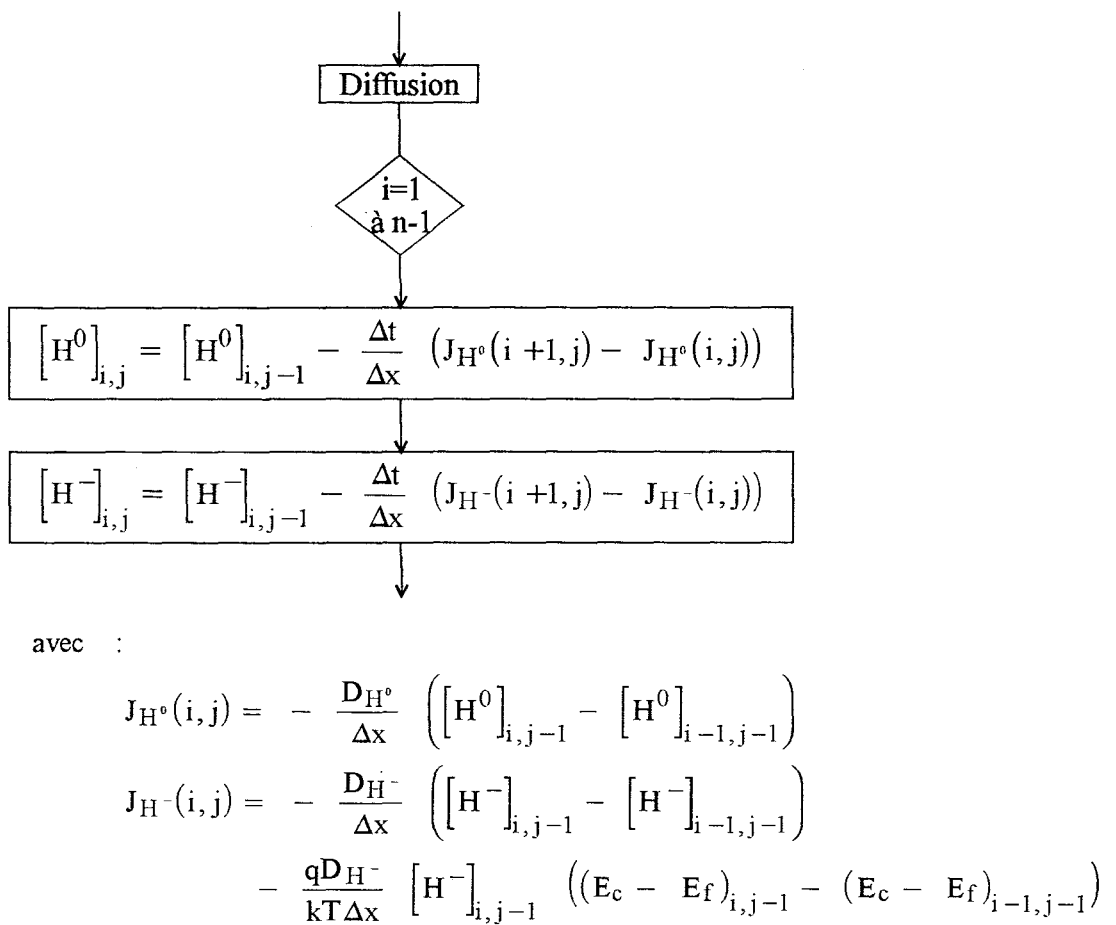


Figure III.7 : Procédure de simulation de la diffusion de l'hydrogène.

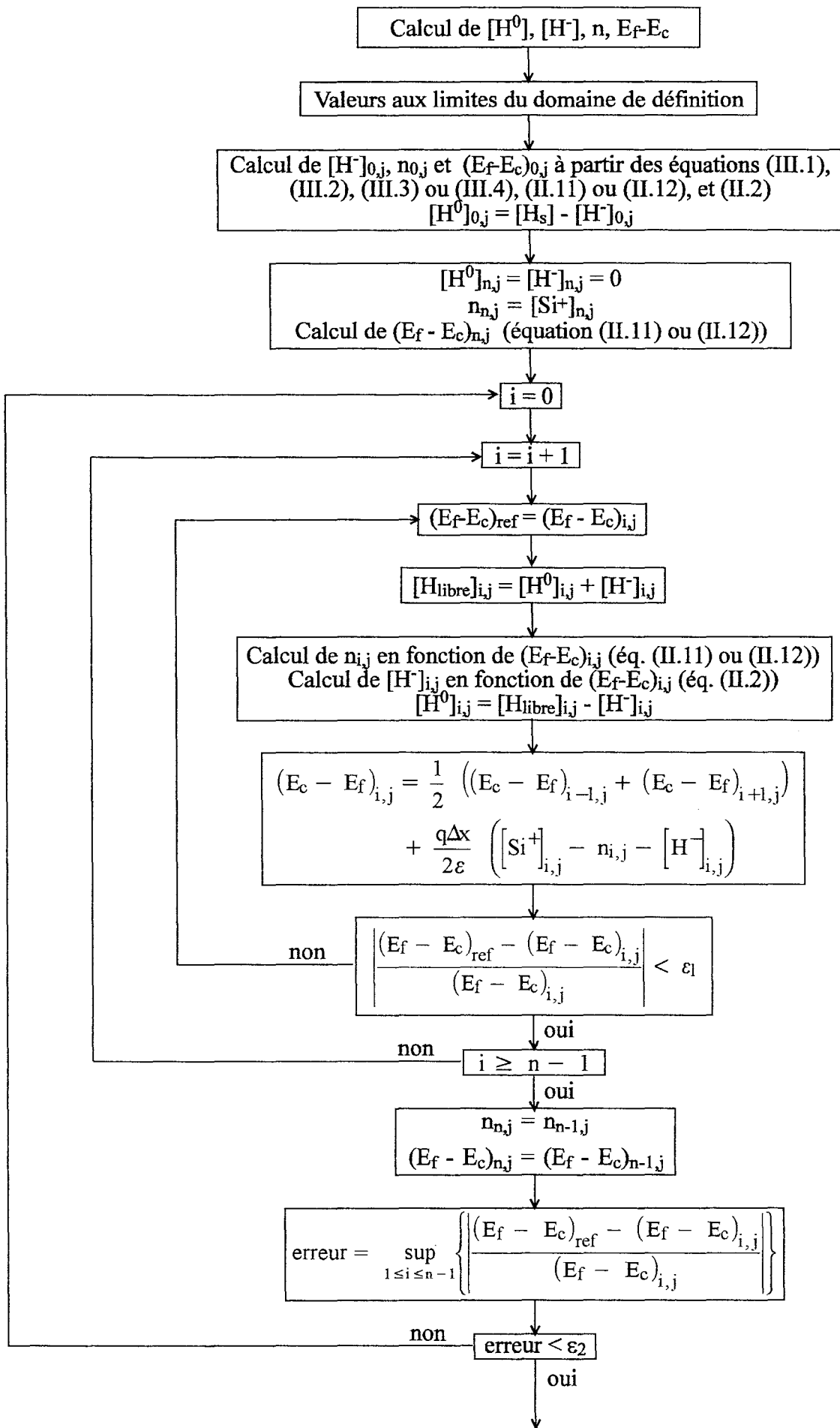


Figure III.8 : Procédure de calcul de la position du niveau de Fermi et des grandeurs qui en dépendent.

### III.1.3.1.2. Mobilité et résistance carrée.

La mobilité Hall moyenne des porteurs dans les couches étudiées et la résistance carrée peuvent être calculées à partir des résultats précédents. On utilise les relations suivantes :

$$\mu_M = \frac{\sum_{i=0}^n n_i \mu_i^2}{\sum_{i=0}^n n_i \mu_i}, \quad (\text{III.5})$$

$$R_{\square} = \frac{1}{q \Delta x \sum_{i=0}^n n_i \mu_i}. \quad (\text{III.6})$$

Des valeurs approchées des mobilités  $\mu_i$  sont calculées en fonction des concentrations en donneurs actifs en tout point du domaine de calcul par la relation empirique suivante :

$$\mu_i = \frac{750 \cdot 10^3}{100 + 40 \left( \frac{[Si^+]_i}{6 \cdot 10^{16}} \right)^{0,55}}. \quad (\text{III.7})$$

Une comparaison des mobilités calculées de cette manière et des mobilités des couches épitaxiées au laboratoire par épitaxie par jets moléculaires mesurées par effet Hall est représentées figure III.9.

Les expressions de  $\mu_M$  et  $R_{\square}$  ainsi calculées ne sont valables qu'à température ambiante, c'est pourquoi les seules valeurs de ces deux grandeurs qui seront retenues et présentées dans ce travail seront celles après refroidissement.

### III.1.3.1.3. Diagramme énergétique et carte de champ.

La position relative du niveau de Fermi et de la bande de conduction en tout point du domaine est calculée pour chaque intervalle de temps. Comme pour les profils de concentrations, seules les valeurs à la fin de chaque phase sont enregistrées dans un fichier. Nous pouvons en déduire la carte de champ, calculée à partir de la relation :

$$E = - \frac{\partial V}{\partial x} = \frac{1}{q} \frac{\partial (E_c - E_f)}{\partial x} \quad (\text{III.8})$$

qui, discrétisée, devient :

$$E_i = \frac{1}{q \Delta x} \left( (E_c - E_f)_{i+1} - (E_c - E_f)_i \right). \quad (\text{III.9})$$

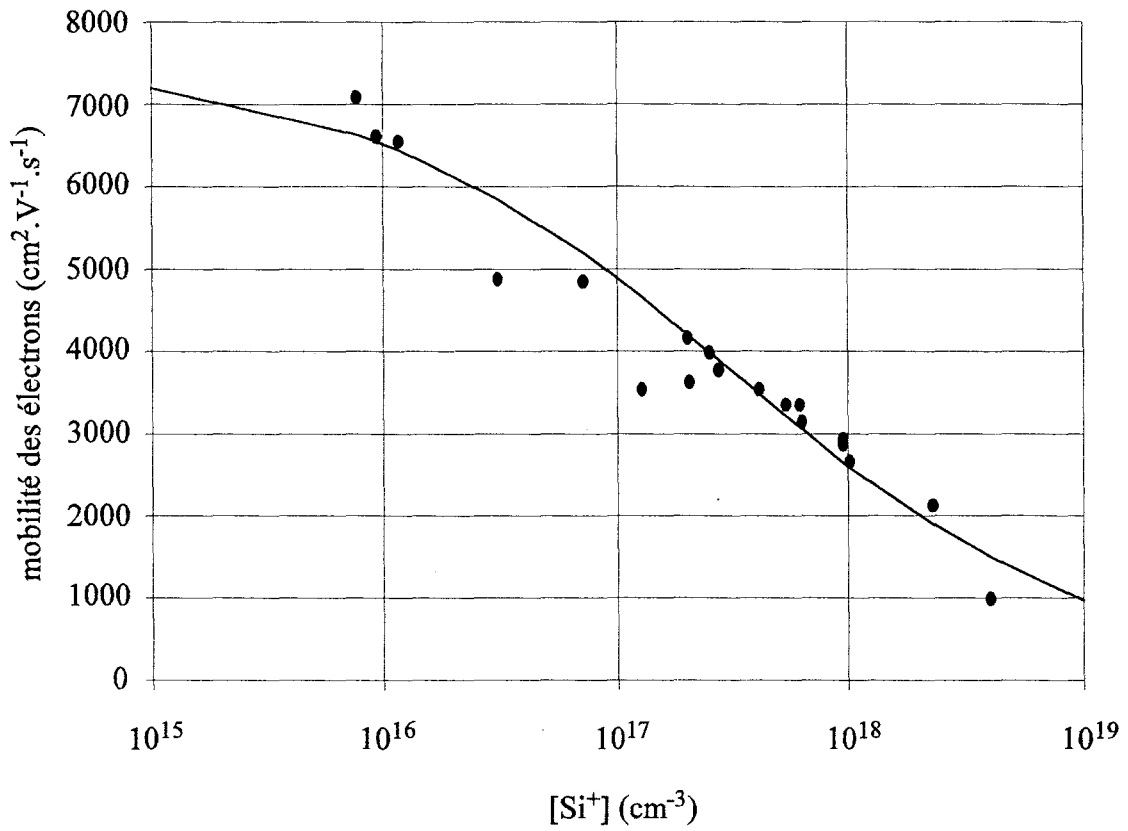


Figure III.9 : Comparaison entre les valeurs de mobilités calculées à partir de la relation (III.7) (—) et celles mesurées par effet Hall sur des échantillons épitaxiés par MBE (●).

### III.1.3.2. Grandeurs données en fonction du temps.

#### III.1.3.2.1. Flux d'hydrogène.

Le flux d'hydrogène traversant la surface de l'échantillon est calculé pour chaque intervalle de temps à partir de la relation :

$$\begin{aligned} \Phi_H = & - D_{H^0} \frac{[H^0]_{i=1} - [H^0]_{i=0}}{\Delta x} - D_{H^-} \frac{[H^-]_{i=1} - [H^-]_{i=0}}{\Delta x} \\ & - \frac{D_{H^-}}{kT} [H^-]_{i=1} \frac{(E_c - E_f)_{i=1} - (E_c - E_f)_{i=0}}{\Delta x}. \end{aligned} \quad (III.10)$$

Nous pouvons, de la même façon, calculer le flux d'hydrogène en d'autres points du domaine de calcul, par exemple à l'interface entre 2 couches de dopages différents.

#### III.1.3.2.2. Quantité de silicium complexé par unité de surface.

L'évolution en fonction du temps de la quantité de complexes SiH par unité de surface dans l'échantillon est calculée avec la relation :

$$Q_{SiH} = \Delta x \sum_{i=0}^n [SiH]_i. \quad (III.11)$$

Il est intéressant, à partir de cette grandeur, de calculer le taux de donneurs complexés :

$$\alpha_{SiH} = \frac{Q_{SiH}}{N_{d_1} a_1 + N_{d_2} a_2 + N_{d_3} a_3}. \quad (III.12)$$

#### III.1.3.2.3. Quantité d'électrons libres par unité de surface.

De la même manière, la quantité d'électrons libres par unité de surface dans l'échantillon est calculée par :

$$Q_n = \Delta x \sum_{i=0}^n n_i. \quad (III.13)$$

Nous en déduisons le taux d'électrons libres restant :

$$\alpha_n = \frac{Q_n}{N_{d_1} a_1 + N_{d_2} a_2 + N_{d_3} a_3}. \quad (III.14)$$

### III.1.3.2.4. Quantité d'hydrogène totale par unité de surface.

L'évolution en fonction du temps de la quantité d'hydrogène présent dans la zone étudiée par unité de surface est calculée à partir de la relation :

$$Q_H = \Delta x \sum_{i=0}^n \left( [H^0]_i + [H^-]_i + [SiH]_i \right). \quad (III.15)$$

Par analogie avec  $\alpha_{SiH}$  et  $\alpha_n$ , nous définissons le taux  $\alpha_H$  :

$$\alpha_H = \frac{Q_H}{N_{d,a1} + N_{d,a2} + N_{d,a3}}. \quad (III.16)$$

## III.2. Exemples de simulation.

Dans cette deuxième partie, nous allons illustrer par des exemples simples les différentes possibilités du procédé de simulation que nous avons mis au point. Dans un premier temps, nous allons simuler l'hydrogénation et le recuit d'une couche épitaxiée, puis nous étudierons l'influence sur les résultats obtenus de l'épaisseur de la couche tampon prise en compte dans les calculs numériques, et enfin nous simulerons une expérience d'effusion d'hydrogène.

### III.2.1. Simulation d'une hydrogénation suivie d'un recuit.

#### III.2.1.1. Conditions initiales.

L'échantillon à traiter se compose uniquement d'une couche de GaAs dopé Si de type N, de dopage  $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et d'épaisseur 1 micron. Sa structure est représentées figure III.10.

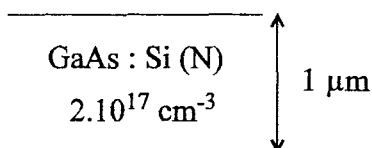


Figure III.10 : Structure de la couche utilisée.

Il subit une hydrogénation à 180°C pendant 15 minutes, suivie d'un recuit à 300°C pendant 30 minutes, ces deux étapes étant chacune suivie d'un refroidissement (30 minutes).

Les conditions pour chaque étape sont rassemblées dans le tableau III.1.

	T (°C)	durée (min)	[H <sub>s</sub> ] (cm <sup>-3</sup> )	V <sub>s</sub> (V)
hydrogénation	180°C	15	2.10 <sup>17</sup>	-0,5
1 <sup>er</sup> refroidissement	-	30	0	-0,5
recuit	300°C	30	0	-0,5
2 <sup>nd</sup> refroidissement	-	30	0	-0,5

Tableau III.1 : Conditions d'hydrogénation et de recuit de l'échantillon.

Les valeurs des paramètres relatifs à la diffusion et au piégeage de l'hydrogène utilisées dans cette expérience sont :

- $E_a - E_c = - 0,15 \text{ eV}$ ,
- $D_{H^-} = \frac{D_{H^0}}{100} = 6,22.10^{-4} \exp\left(-\frac{q.0,97}{kT}\right)$ ,
- $\nu_{SiH} = \nu_2 = 10^{14} \exp\left(-\frac{q.1,93}{kT}\right)$ .

### III.2.1.2. Evolution des profils de concentrations.

Nous reportons sur les figures III.11 et III.12 les profils de concentrations des différents éléments avant hydrogénation, après hydrogénation et après recuit. Ces profils sont donnés à température ambiante, c'est-à-dire après refroidissement. La figure III.11 représente les profils de concentrations en électrons libres, en donneurs actifs Si<sup>+</sup> et en hydrogène. La figure III.12 représente les profils de concentrations en hydrogène dans ses différentes configurations : H<sup>0</sup>, H<sup>-</sup> et SiH.

Nous reportons également dans le tableau III.2 les valeurs de la résistance carrée et de la mobilité moyenne des porteurs libres, pour chaque étape de la simulation.

	Avant hydrogénation	Après hydrogénation (180°C, 15 minutes)	Après recuit (300°C, 30 minutes)
R <sub>□</sub> (Ω)	77,7	120	98,9
μ <sub>M</sub> (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	4220	4250	4510

Tableau III.2 : Evolution de la résistance carrée et de la mobilité moyenne des porteurs.

A partir de l'observation de ces résultats, nous pouvons faire les remarques suivantes :

1. Au voisinage de la surface, l'échantillon présente avant hydrogénation une zone désertées de quelques nanomètres due au potentiel de surface. Après hydrogénation, nous constatons que, dans cette zone, les donneurs Si<sup>+</sup> n'ont pas été complexés et qu'il n'y a pas



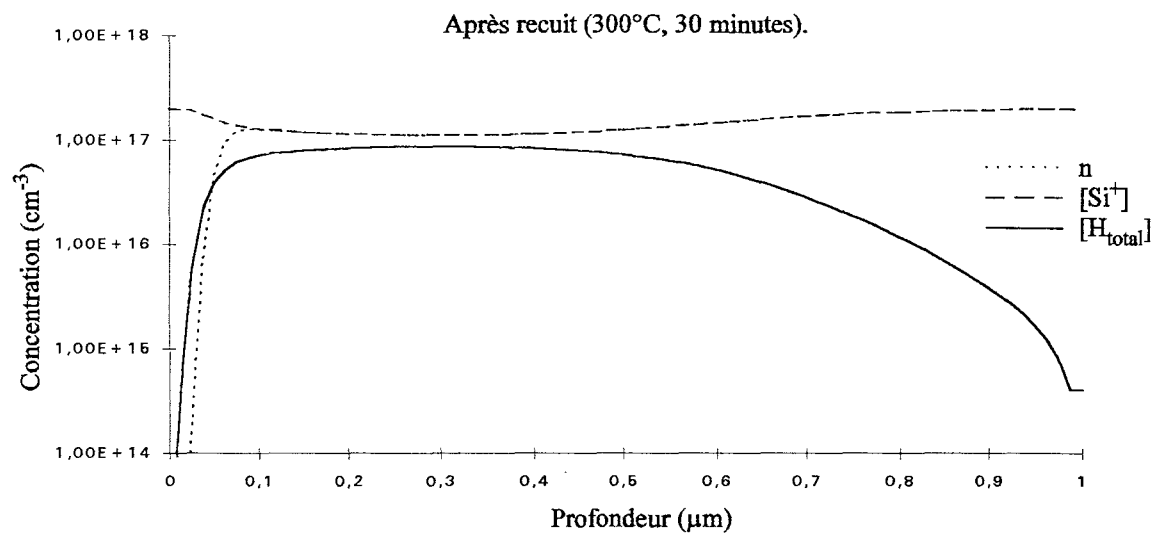
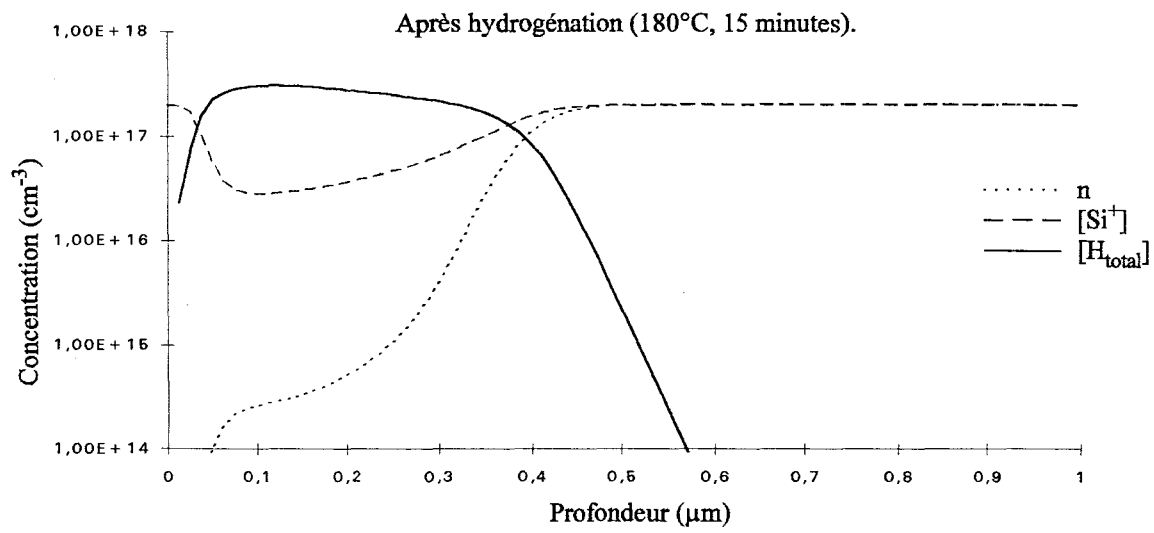
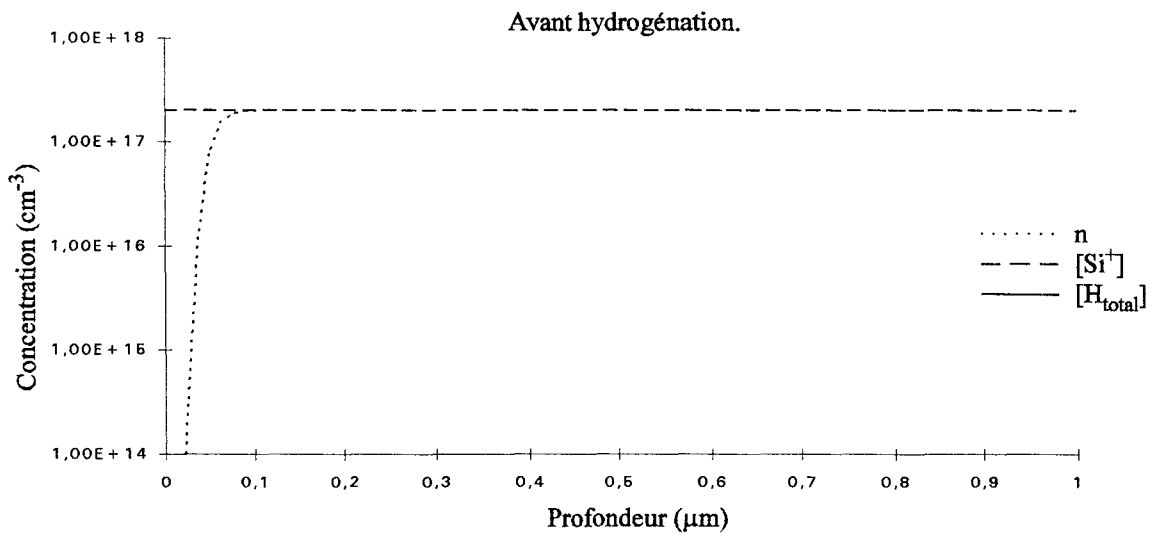


Figure III.11 : Evolution des profils de concentration en électrons libres, en Si<sup>+</sup> et en H<sub>total</sub> au cours des différentes étapes du traitement.

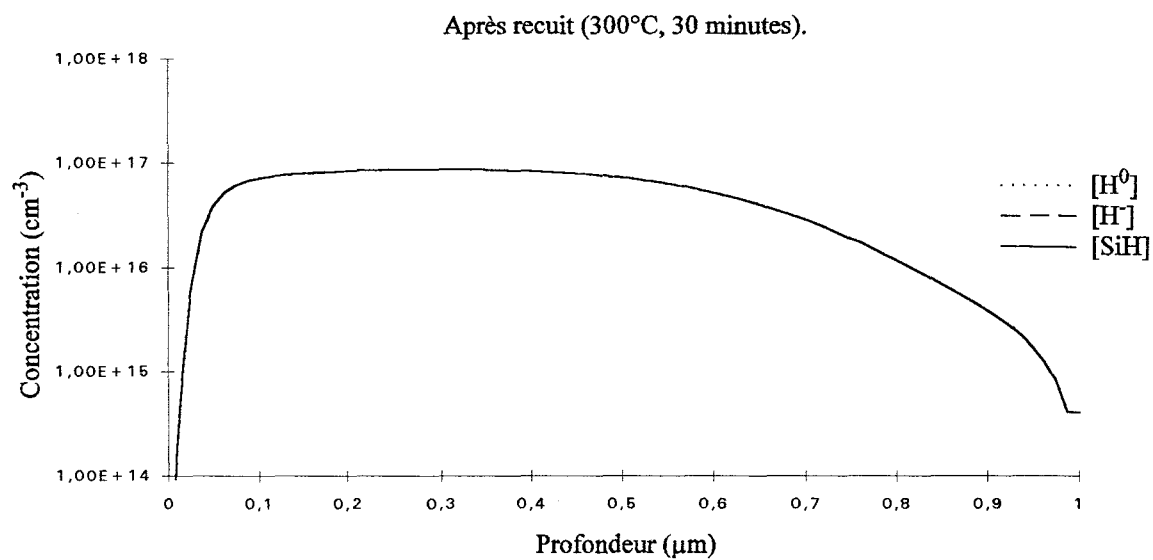
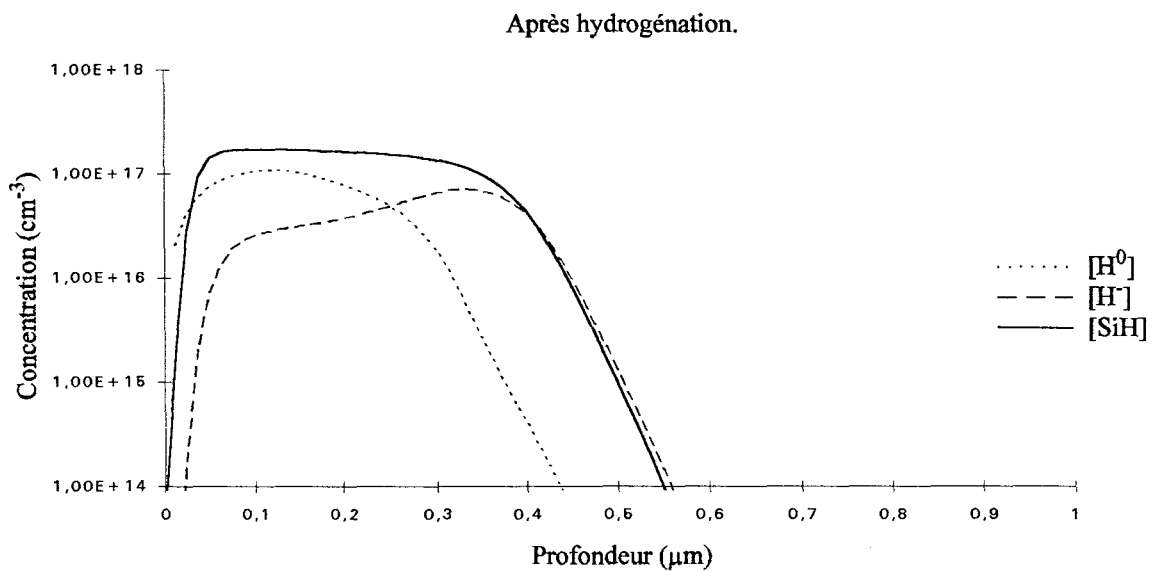


Figure III.12 : Evolution des profil de concentration en  $\text{H}^0$ ,  $\text{H}^-$  et  $\text{SiH}$  au cours des différentes étapes du traitement.

Après le recuit, les concentrations en  $\text{H}^0$  et  $\text{H}^-$  sont négligeables.

d'hydrogène  $H^-$ . Cela confirme que le potentiel de surface empêche l'existence d'hydrogène  $H^-$  sous la surface, rendant impossible la formation de complexes  $SiH$ .

2. La concentration en hydrogène à la surface est très faible. Cela s'explique par le fait que l'hydrogène qui se trouve près de la surface diffuse hors de l'échantillon pendant le refroidissement qui suit l'hydrogénation. De plus, comme l'hydrogène ne se complexe pas dans cette zone et existe majoritairement sous forme  $H^0$ , il peut diffuser librement. Une comparaison des profils d'hydrogène à la fin de l'exposition au plasma et après le refroidissement suivant cette exposition se trouve figure III.13.

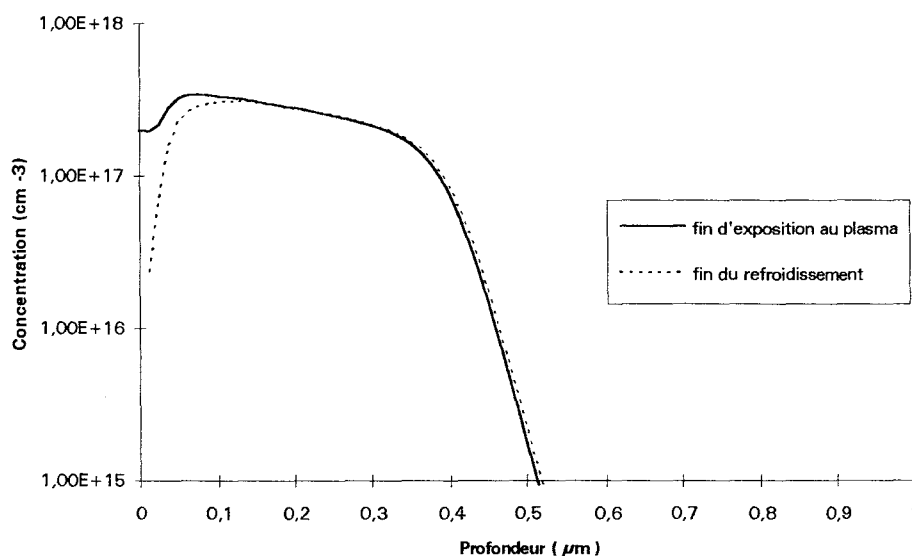


Figure III.13 : Profils de concentration totale en hydrogène après exposition au plasma, avant et après refroidissement.

Ce résultat semble en désaccord avec un certain nombre d'observations faites sur les profils SIMS [3], selon lesquelles il existe une accumulation d'hydrogène à la surface de l'échantillon (au moins lorsque la puissance utilisée lors de l'exposition au plasma est importante). Cependant il ne faut pas oublier que la simulation ne tient pas compte du phénomène responsable de cette accumulation : les défauts de surface provoqués par l'exposition au plasma (voir paragraphe II.1.1.3).

3. Après l'hydrogénation, l'échantillon comporte une quantité importante d'hydrogène  $H^-$  qui a pour effet de compenser les donneurs  $Si^+$  encore actifs, ce qui explique pourquoi la concentration en électrons libres est si faible comparée à la concentration en  $Si^+$  dans la zone hydrogénée.

4. Le recuit à  $300^\circ C$  a pour effet de faire diffuser l'hydrogène dans l'échantillon : l'hydrogène est alors présent dans toute la couche, mais les taux de neutralisation sont faibles. De plus, après le recuit, l'hydrogène n'existe plus que sous forme complexée  $SiH$ . L'hydrogène libre ( $H^0$  et  $H^-$ ) s'est complexé ou a diffusé hors de l'échantillon. De ce fait, l'effet de

compensation a disparu et les densités de porteurs libres sont égales aux concentrations en  $\text{Si}^+$  en-dehors de la zone affectée par le potentiel de surface.

5. Enfin, nous remarquons que, dans ce premier exemple, contrairement à ce à quoi nous aurions pu nous attendre, la mobilité après hydrogénation est très proche de celle avant hydrogénation, et même inférieure à celle après recuit (tableau II.2). Ceci s'explique par le fait que, à cause de la présence d'atomes  $\text{H}^-$  dans la zone hydrogénée après l'exposition au plasma, les concentrations en électrons libres y sont faibles (compensation), et les mobilités importantes que l'on s'attend a y trouver ont peu de poids dans le calcul de la mobilité moyenne (produits  $n_i \cdot \mu_i$  et  $n_i \cdot \mu_i^2$  correspondant à la zone hydrogénée négligeables dans la relation (III.5)).

### III.2.1.3. Evolution du diagramme énergétique et de la carte de champ.

Les évolutions au cours des étapes du traitement de la position de la bande de conduction par rapport au niveau de Fermi et de la carte du champ électrique sont représentées figure III.14.

Les résultats après recuits sont très proches de ceux avant hydrogénation. Du fait du potentiel de surface, il existe un champ électrique élevé au voisinage de la surface (150 kV/cm). L'hydrogénation a pour effet de diminuer légèrement la valeur de ce champ. Sur le diagramme de bande, la neutralisation se traduit par l'augmentation de la distance entre la bande de conduction et le niveau de Fermi dans la zone hydrogénée.

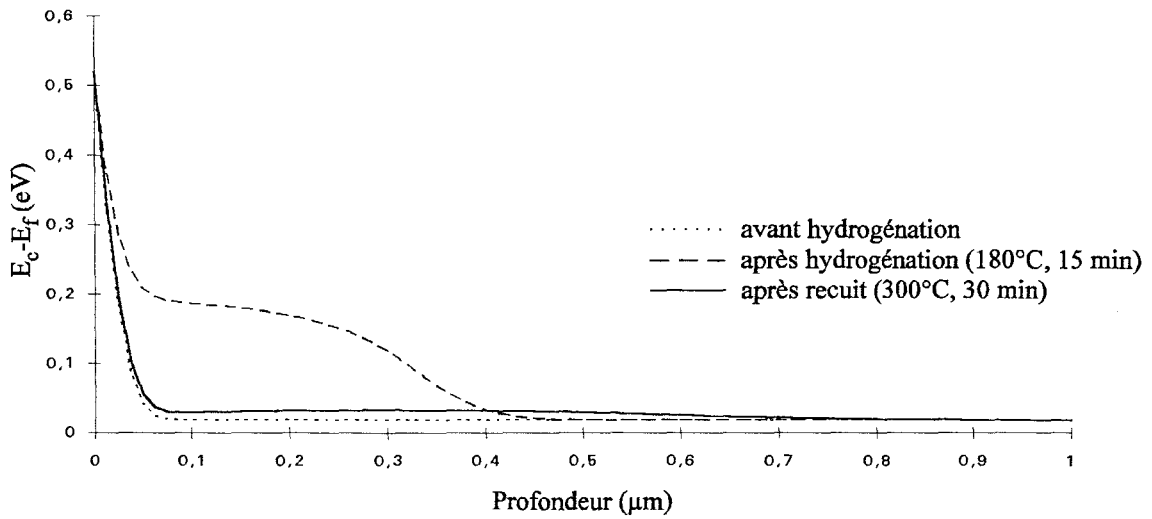
### III.2.1.4. Evolution du flux d'hydrogène à la surface et des taux d'hydrogénation au cours du traitement.

Les évolutions en fonction du temps du flux d'hydrogène à la surface et des taux  $\alpha_n$ ,  $\alpha_{\text{SiH}}$  et  $\alpha_{\text{H}}$  se trouvent figure III.15.

Le flux d'hydrogène à travers la surface est important au début de l'hydrogénation, puis il décroît rapidement et tend à se stabiliser. Sa valeur devient négative au début du refroidissement, cela est dû à la diffusion hors de l'échantillon de l'hydrogène proche de la surface. Cette perte d'hydrogène s'observe sur la courbe de  $\alpha_{\text{H}}$  (qui correspond au rapport entre l'hydrogène contenu dans la couche et le dopage initial). Le flux est nul pendant le reste de la phase de refroidissement.

Au début du recuit, la courbe représentant l'évolution temporelle du flux d'hydrogène présente un pic. L'observation des courbes de  $\alpha_{\text{H}}$  et  $\alpha_{\text{SiH}}$  nous montre que ce pic correspond à une diminution de la quantité totale d'hydrogène présent dans la couche, accompagnée d'une augmentation de la quantité de complexes  $\text{SiH}$ . Cela signifie qu'au début du recuit, une partie de l'hydrogène libre diffuse hors de l'échantillon, une autre participe à la formation de complexes  $\text{SiH}$ . Par la suite, les courbes de  $\alpha_{\text{H}}$  et  $\alpha_{\text{SiH}}$  sont confondues, l'hydrogène n'existe donc plus que sous forme complexée. Pendant le reste du recuit, le taux  $\alpha_{\text{SiH}}$  diminue régulièrement : des complexes se dissocient et une partie des atomes d'hydrogène ainsi libérés diffusent hors de l'échantillon.

Evolution de la position de  $E_c$  par rapport à  $E_f$  au cours du traitement.



Evolution de la carte du champ électrique au cours du traitement.

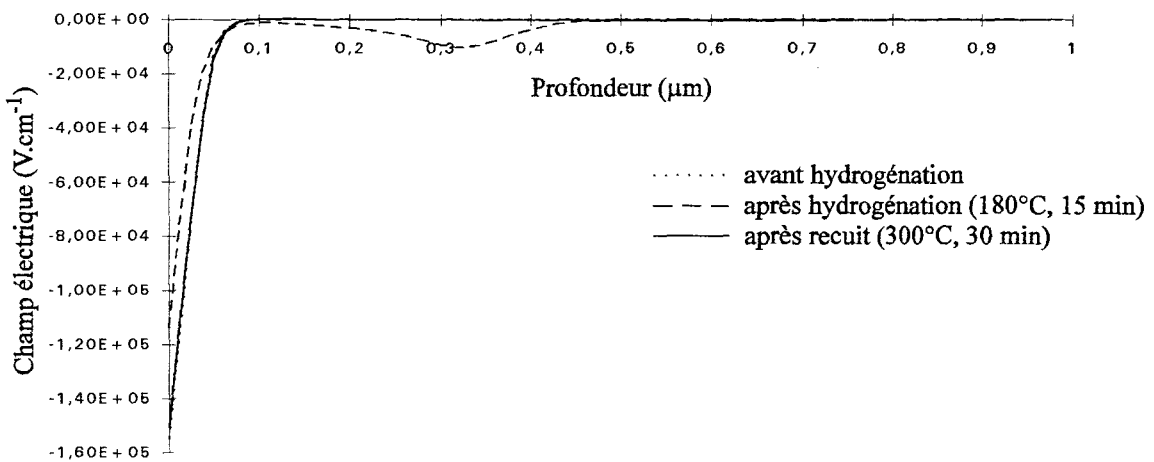
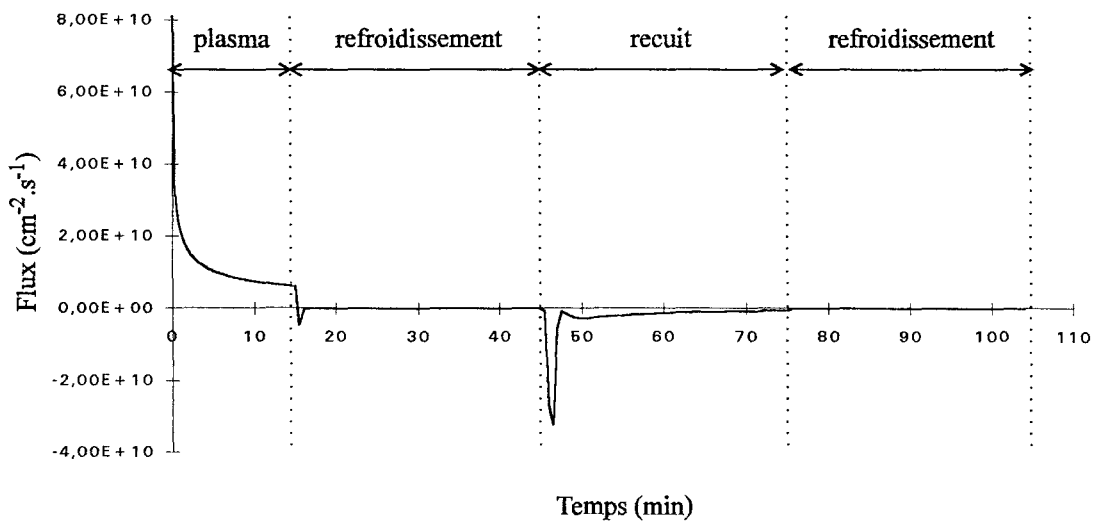


Figure III.14 : Diagramme énergétique et carte de champ au cours des différentes étapes du traitement.

Flux d'hydrogène à travers la surface de l'échantillon.



Evolution des taux  $\alpha_n$ ,  $\alpha_{\text{SiH}}$  et  $\alpha_H$ .

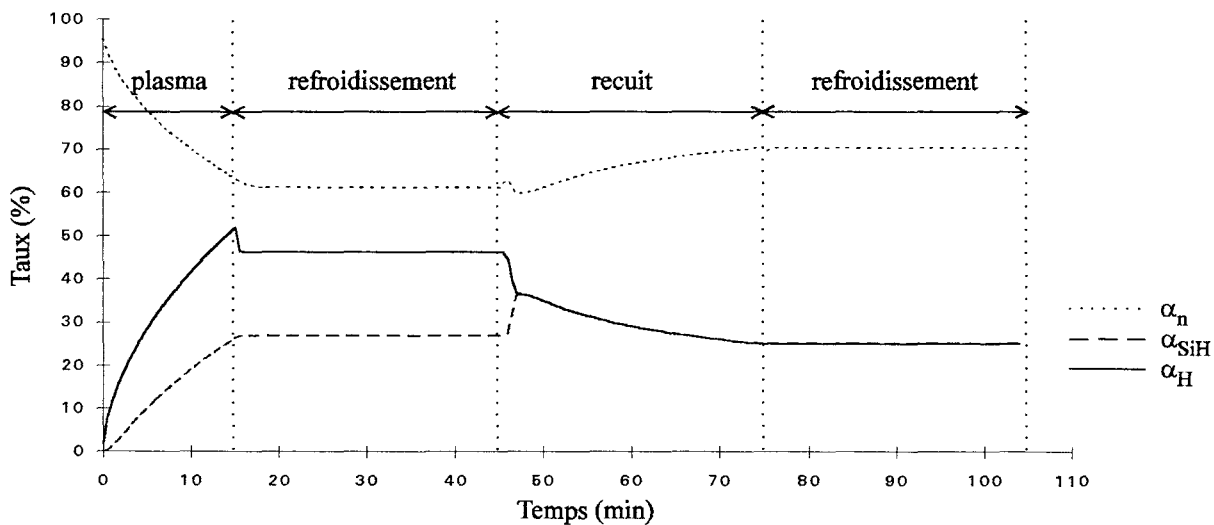


Figure III.15 : Evolution en fonction du temps du flux  $\phi_H$  et des taux  $\alpha_n$ ,  $\alpha_{\text{SiH}}$  et  $\alpha_H$  au cours du traitement.

### III.2.2. Influence de la couche tampon.

Dans le but d'estimer l'importance sur les résultats obtenus par simulation numérique de la prise en compte d'une couche tampon, nous allons simuler l'hydrogénation d'une structure composée d'une couche de GaAs dopé Si de faible épaisseur et d'une couche tampon en faisant varier l'épaisseur de cette couche tampon. Un schéma de cette structure est représenté figure III.16.

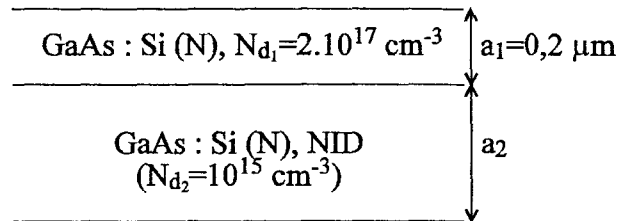


Figure III.16 : Structures des couches pour l'étude de l'influence de la couche tampon.

Nous allons faire cette simulation pour les épaisseurs de couche tampon suivantes :

- $a_2 = 0 \mu\text{m}$ ,
- $a_2 = 0,2 \mu\text{m}$ ,
- $a_2 = 0,6 \mu\text{m}$ .

Les paramètres  $D_{H^0}$ ,  $D_H$ ,  $\nu_{SiH}$  et  $E_a-E_c$  ont les mêmes valeurs que dans la partie III.2.1.

Les conditions d'hydrogénation sont :

- durée : 15 minutes,
- température :  $180^\circ\text{C}$ ,
- $[H_s] = 2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,
- $V_s = -0,5 \text{ V}$ .

Les résultats présentés sont ceux obtenus après refroidissement; nous n'observons l'effet de l'hydrogénation que dans la couche dopée (couche n°1).

Sur la figure III.17 sont rassemblées les comparaisons des profils de concentrations en  $Si^+$ , en électrons libres et en hydrogène (toutes configurations confondues) dans la couche dopée pour les différentes épaisseurs de la couche tampon. Les valeurs de résistance carrée et de mobilité moyenne des porteurs dans la couche dopée après hydrogénation sont rassemblées dans le tableau III.3.

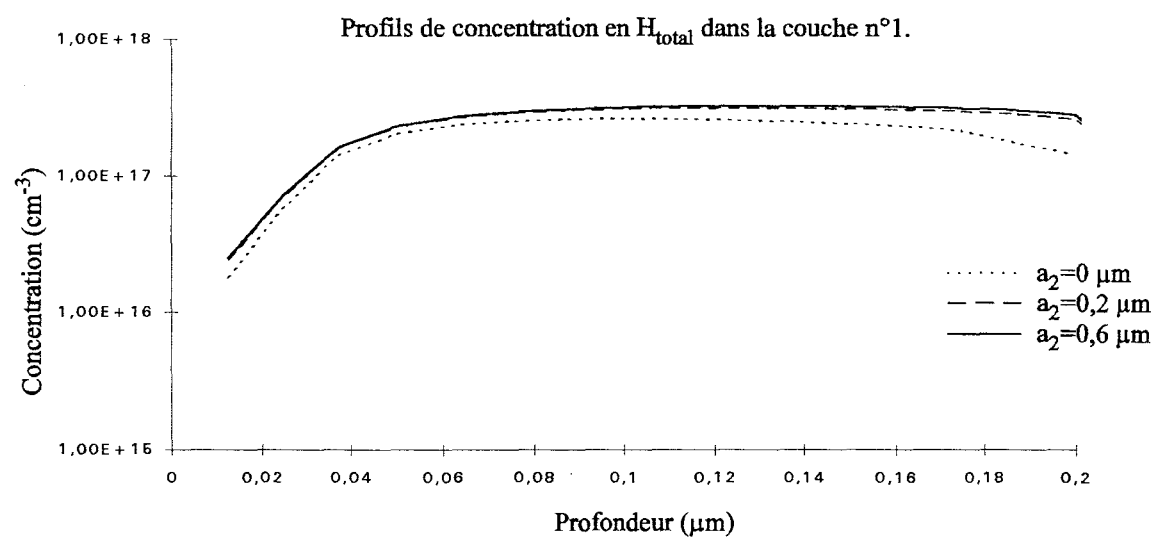
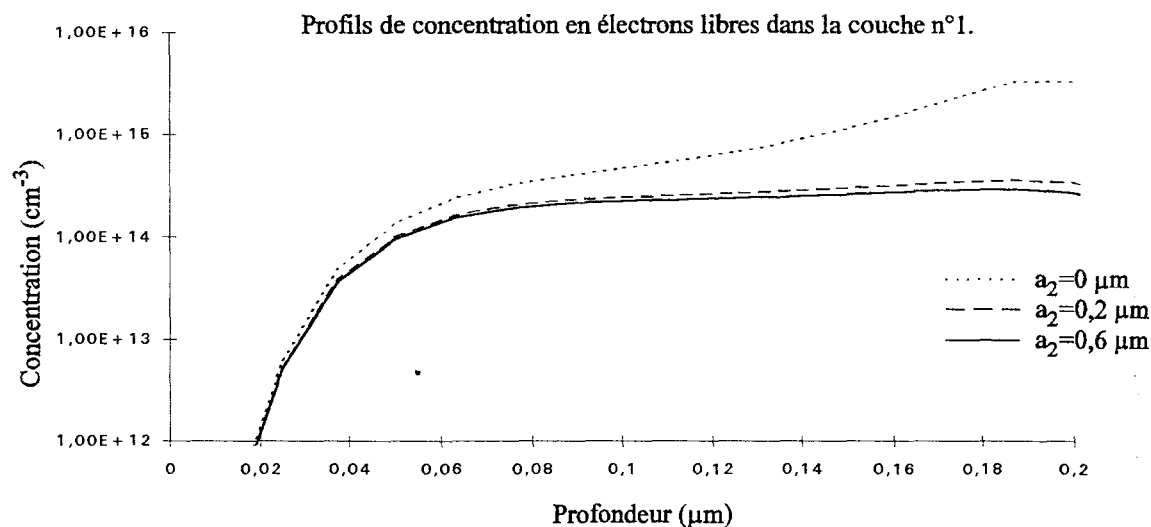
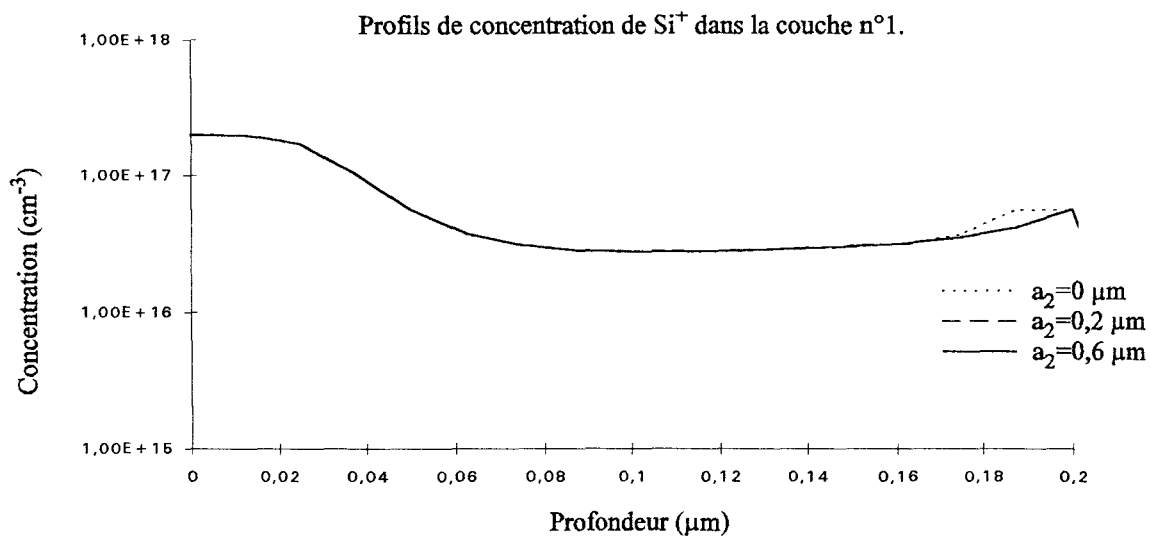


Figure III.17 : Effet de l'épaisseur  $a_2$  de la couche tampon sur les caractéristiques de la couche n°1 (dopée  $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) après hydrogénation (15 min,  $180^\circ\text{C}$ ,  $[\text{H}_2]=2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ).



	$a_2 = 0 \text{ }\mu\text{m}$	$a_2 = 0,2 \text{ }\mu\text{m}$	$a_2 = 0,6 \text{ }\mu\text{m}$
$R_{\square} (\Omega)$	$57,6 \cdot 10^3$	$251 \cdot 10^3$	$285 \cdot 10^3$
$\mu_M (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	5670	5780	5790

Tableau III.3 : Résistance carrée et mobilité moyenne des porteurs dans la couche dopée obtenues après hydrogénation et refroidissement pour différentes épaisseurs de couche tampon.

Comme le montrent les courbes et le tableau, les différences entre les résultats obtenus avec  $a_2 = 0,2 \text{ }\mu\text{m}$  et  $a_2 = 0,6 \text{ }\mu\text{m}$  sont très faibles.

Par contre les différences entre les résultats obtenus pour, d'une part,  $a_2 = 0 \text{ }\mu\text{m}$ , et d'autre part,  $a_2 = 0,2 \text{ }\mu\text{m}$  sont plus importantes, surtout au voisinage de l'interface entre la couche étudiée et la couche tampon. Cette différence se retrouve pour les valeurs de résistances carrées.

De fait il apparaît nécessaire de prendre en compte l'existence d'une couche tampon à chaque fois que le profil de diffusion d'hydrogène risque de s'étendre au-delà de la couche étudiée. Chacun des échantillons utilisés dans nos expériences sera donc constitué d'une couche tampon, généralement de  $0,6 \text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur.

### III.2.3. Effusion d'hydrogène.

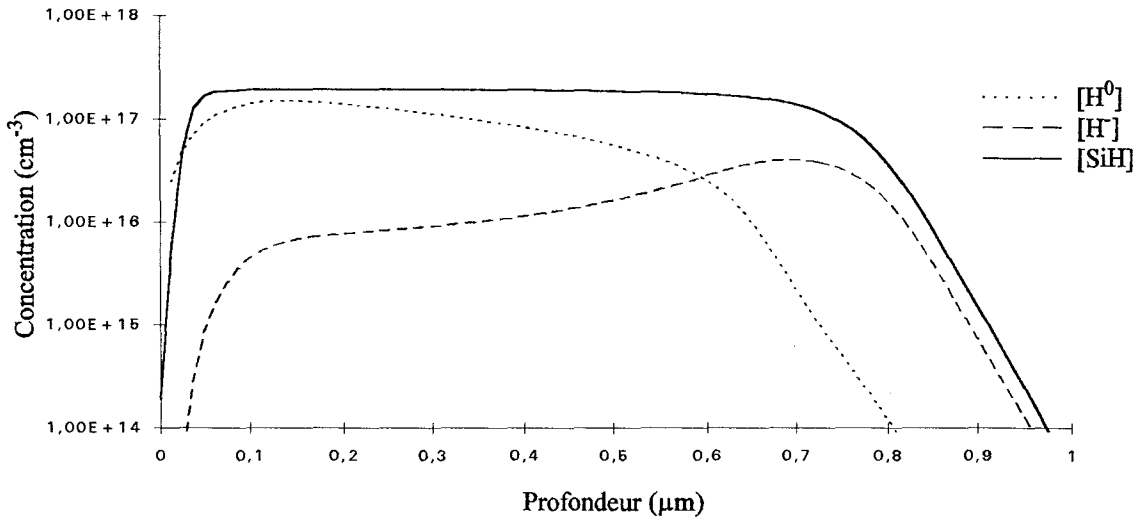
Dans cette partie, nous allons simuler l'application d'une rampe de température sur un échantillon hydrogéné, et observer l'évolution du flux d'hydrogène à travers sa surface au cours de ce recuit. Cette simulation a pour but de reproduire le type de manipulation réalisé par Rizk *et al.* [4].

La structure de l'échantillon est celle décrite figure III.10 : il s'agit d'une couche de GaAs : Si de type N dopée à  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et d'épaisseur  $1 \text{ }\mu\text{m}$ . Il est d'abord hydrogéné dans les conditions suivantes :

- durée : 60 minutes,
- température :  $180^\circ\text{C}$ ,
- $[\text{H}_2] = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,
- $V_s = -0,5 \text{ V}$ .

Cette hydrogénation est suivie par un refroidissement, puis nous procédons à une augmentation progressive de la température de l'échantillon en appliquant une rampe de pente  $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Profils d'hydrogène dans l'échantillon avant l'application de la rampe de température.



Flux d'hydrogène sortant à travers la surface lors de l'application d'une rampe de température ( $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

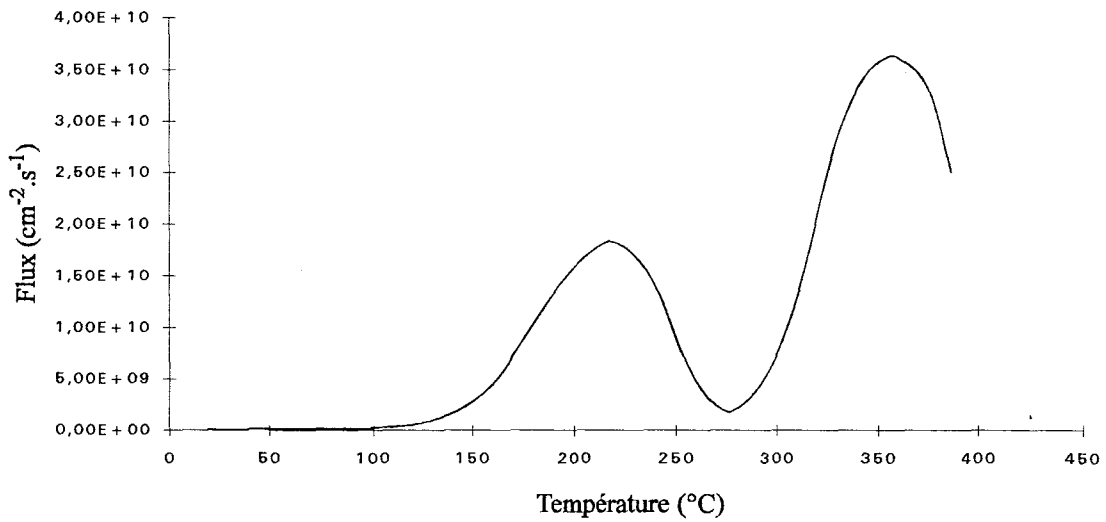


Figure III.18 : Simulation de l'effusion d'hydrogène provoquée par l'application d'une rampe de température ( $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

Le résultat, présenté sous la forme d'une courbe du flux d'hydrogène sortant de l'échantillon en fonction de la température, se trouve figure III.18. Nous y avons également reporté les profils de concentrations en hydrogène sous forme  $H^0$ ,  $H^-$  et  $SiH$  après hydrogénation.

Le spectre d'effusion ainsi obtenu présente deux pics, à environ 220 et 360°C, ces deux pics sont associés à deux configurations différentes pour l'atome d'hydrogène.

Les résultats apportés par ce type de simulation seront exploités dans le chapitre V.

### III.3. Influence sur les résultats obtenus des différentes grandeurs physiques caractérisant le phénomène d'hydrogénation d'un semi-conducteur.

Afin de faciliter l'interprétation à partir de notre procédé de simulation numérique des différents résultats expérimentaux obtenus, une étude assez complète du rôle joué par les valeurs des différents paramètres caractérisant la diffusion de l'hydrogène, la passivation des impuretés qui en résulte et les conditions d'exposition au plasma a tout d'abord été effectuée.

De façon à obtenir des résultats facilitant la compréhension des résultats expérimentaux, nous avons choisi une structure semiconductrice proche de celles utilisées en laboratoire, et étudié les deux étapes constituées par l'exposition au plasma et le refroidissement à la température ambiante.

Nous avons systématiquement étudié deux grands cas correspondant aux deux "expressions limites" de la fréquence de dissociation :

- d'une part celle de Pearton :

$$\nu_1 = 2.10^{13} \exp\left(-\frac{q.1,25}{kT}\right),$$

- d'autre part celle proposée dans le cadre de ce travail :

$$\nu_2 = 10^{14} \exp\left(-\frac{q.1,93}{kT}\right).$$

Quel que soit le cas étudié, nous avons utilisé, dans la mesure où ce coefficient apparaît relativement bien connu, la même expression du coefficient de diffusion de l'hydrogène neutre, soit :

$$D_{H^0} = 6,22.10^{-2} \exp\left(-\frac{q.0,97}{kT}\right).$$

Ceci étant posé, nous avons alors étudié tour à tour :

- le rôle joué par les grandeurs déterminant la diffusion de l'ensemble des espèces hydrogénées et la complexation des impuretés, c'est-à-dire :

- l'évolution du coefficient de diffusion de l'hydrogène ionisé négativement,
- la position du niveau accepteur  $E_a$ ,

- le rôle joué par les grandeurs physiques caractérisant les conditions d'exposition au plasma, c'est-à-dire :

- la température à laquelle est porté le semi-conducteur lors de l'exposition au plasma,
- la concentration superficielle en hydrogène durant cette exposition.

Les caractéristiques exactes des échantillons étudiés et l'ensemble des résultats obtenus en procédant ainsi sont exposés dans l'annexe placée à la fin de ce troisième chapitre. Nous aurons l'occasion, lors de l'interprétation de nos résultats expérimentaux, de donner d'autres exemples de résultats découlant de notre procédé de simulation numérique, en particulier ceux concernant l'étude des phases de recuit.

## **Conclusion.**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les procédés utilisés pour simuler à partir du modèle de Mathiot, l'hydrogénation d'un semi-conducteur exposé à un plasma atomique d'hydrogène. Le modèle utilisé tient compte des principaux effets connus. Son originalité réside dans la prise en compte du caractère éventuellement dégénéré des semi-conducteurs, d'une valeur quelconque du niveau de Fermi à la surface du semi-conducteur (résultant de l'existence d'états superficiels ou de l'application d'une tension extérieure), et dans la possibilité d'étudier l'évolution temporelle des phénomènes observés, tant au cours de l'exposition au plasma, que dans les phases de refroidissement ou de recuit.

Les nombreux exemples présentés dans ce chapitre et son annexe illustrent les possibilités de notre modèle que nous allons utiliser dans l'interprétation des résultats expérimentaux qui vont tout d'abord être présentés dans le chapitre suivant.

## Bibliographie.

- [1] D. Mathiot, "*Modeling of hydrogen diffusion in n- and p-type silicon*", Phys. Rev. B 40, 5867 (1989).
- [2] R. Williams, "*Modern GaAs processing methods*", Artech House, p. 337 (1990).
- [3] C. Debiemme-Chouvy, D. Ballutaud, J. C. Pesant, C. Severac and A. Etcheberry, "*Modification of GaAs stoichiometry and reactivity induced by a hydrogen plasma*", Appl. Surf. Sci. 65, 643 (1993).
- [4] R. Rizk, B. Theys, J. C. Pesant, J. Chevallier, M. Aucouturier and B. Pajot, "*Deuterium effusion from crystalline n-type GaAs(Si)*", Phys. Rev. B 47, 15523 (1993).
- [5] S. J. Pearton, C. R. Abernathy and J. Lapota, "*Thermal stability of dopant-hydrogen pairs in GaAs*", Appl. Phys. Lett. 59, 3571 (1991).
- [6] R. Rahbi, D. Mathiot, J. Chevallier, C. Grattepain and M. Razeghi, "*Modeling of hydrogen in p-type GaAs:Zn*", Physica B 170, 135 (1991).
- [7] J. Chevallier, B. Machayekhi, C. M. Grattepain, R. Rahbi and B. Theys, "*Hydrogen diffusion and related electronic states in n-GaAs and n-Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As*" Phys. Rev. B, 45, 8803 (1992).
- [8] B. Machayekhi, "*Diffusion et états électroniques de l'hydrogène dans n-GaAs et n-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As*", thèse de doctorat, Université Paris VII (1994).

## Annexe du chapitre III : Influence des différentes grandeurs physiques concernées sur la diffusion de l'hydrogène et la neutralisation des donneurs.

Nous étudions dans cette partie l'influence des différents paramètres sur la diffusion de l'hydrogène et sur la neutralisation des donneurs. Pour cela, nous simulons une série d'hydrogénations sur des échantillons constitués d'une couche de GaAs : Si (N) dopé  $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$  de  $3 \mu\text{m}$  d'épaisseur et d'une couche tampon de GaAs non intentionnellement dopé de  $0,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur. La couche dopée est relativement épaisse de manière à limiter les cas où l'hydrogène diffuse à une profondeur supérieure à l'épaisseur de cette couche. Le rôle de la couche tampon est d'éviter que, lorsque ces cas se produisent, les résultats ne soient erronés.

Chaque simulation est constituée d'une phase d'exposition au plasma d'hydrogène suivie d'une phase de refroidissement. A chaque fois nous reportons les profils de concentration de l'hydrogène dans ses différentes configurations ( $\text{H}^0$ ,  $\text{H}^-$  et  $\text{SiH}$ ) dans la couche dopée, la résistance carrée et la mobilité moyenne des porteurs après refroidissement, et les taux de complexation avant et après refroidissement. Ces grandeurs sont calculées pour la couche dopée uniquement.

Nous étudions systématiquement deux cas, correspondant à deux coefficients de dissociation différents :

$$\bullet \nu_{\text{SiH}} = \nu_1 = 2.10^{13} \exp\left(-\frac{q.1,25}{kT}\right),$$

proposé par Pearton [5], et qui correspond à une dissociation importante,

$$\bullet \nu_{\text{SiH}} = \nu_2 = 10^{14} \exp\left(-\frac{q.1,93}{kT}\right),$$

que nous proposons, et qui correspond à une dissociation faible.

Pour toutes les simulations, nous utilisons le même coefficient de diffusion pour les atomes d'hydrogène neutres  $\text{H}^0$  :

$$\nu_{\text{SiH}} = \nu_1 = 2.10^{13} \exp\left(-\frac{q.1,25}{kT}\right) \quad [6].$$

Initialement, la résistance carrée de la couche dopée et la mobilité moyenne des porteurs dans cette couche sont :

$$R_{\square} = 25,1 \Omega,$$

$$\mu_M = 4220 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

### 1. Influence des paramètres régissant la diffusion et la complexation.

Les grandeurs dont nous étudions l'influence dans cette partie sont le coefficient de diffusion des atomes d'hydrogène  $\text{H}^0$ , la position du niveau accepteur lié à l'hydrogène et le coefficient de dissociation des complexes.

Chaque simulation d'exposition au plasma est faite avec les conditions suivantes :

- durée :  $t = 15$  minutes,
- température :  $T = 240^\circ\text{C}$ ,
- concentration en hydrogène à la surface de l'échantillon :  $[\text{H}_g] = 2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,
- potentiel à la surface de l'échantillon :  $V_0 = -0,5 \text{ V}$ .

1.1. Coefficient de diffusion  $D_{H^{\cdot}}$ .

Les résultats de l'étude de l'influence du coefficient de diffusion  $D_{H^{\cdot}}$  sur la neutralisation sont présentés figures III.19 à III.22, et dans le tableau III.4.

	$\nu_{SiH} = \nu_1$		$\nu_{SiH} = \nu_2$	
	$D_{H^{\cdot}} = D_{H^{\cdot}}^0$	$D_{H^{\cdot}} = D_{H^{\cdot}}^0/100$	$D_{H^{\cdot}} = D_{H^{\cdot}}^0$	$D_{H^{\cdot}} = D_{H^{\cdot}}^0/100$
$R_{\square}$ ( $\Omega$ )	166	56,2	55,5	54,1
$\mu_M$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	4910	4230	4240	4280
$\alpha_{SiH}$ (avant refroidissement)	32,5 %	0,5 %	54,7 %	51,2 %
$\alpha_{SiH}$ (après refroidissement)	60,2 %	2,2 %	55,4 %	51,9 %

Tableau III.4 : Influence du coefficient de diffusion des  $H^{\cdot}$  (simulations réalisées avec  $E_a - E_c = -0,15$  eV).

Nous constatons que lorsque la dissociation est importante ( $\nu_{SiH} = \nu_1$ ), la diminution de  $D_{H^{\cdot}}$  provoque une forte diminution de la quantité de complexes formés, et une augmentation de la quantité d'hydrogène  $H^{\cdot}$ , qui peut alors devenir la principale cause de neutralisation (par compensation des  $Si^+$  par les  $H^{\cdot}$ ). Elle provoque aussi une diminution de la profondeur de diffusion.

Lorsque la dissociation est faible ( $\nu_{SiH} = \nu_2$ ), les effets d'une modification de  $D_{H^{\cdot}}$  sont moins sensibles. Une diminution de ce coefficient provoque une légère diminution du nombre de complexes formés et une modification des profils de  $H^0$ ,  $H^{\cdot}$  et  $SiH$  qui deviennent moins abruptes.

1.2. Position du niveau accepteur  $E_a$ 

Nous observons l'influence de la position du niveau  $E_a$  sur les figures III.19, III.21, et III.23 à III.26, et dans le tableau III.5.

	$\nu_{SiH} = \nu_1$			$\nu_{SiH} = \nu_2$		
	$E_a - E_c = -0,05$ eV	$E_a - E_c = -0,15$ eV	$E_a - E_c = -0,25$ eV	$E_a - E_c = -0,05$ eV	$E_a - E_c = -0,15$ eV	$E_a - E_c = -0,25$ eV
$R_{\square}$ ( $\Omega$ )	48,6	166	$56 \cdot 10^5$	54,2	55,5	57,8
$\mu_M$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	4610	4910	5330	4260	4240	4240
$\alpha_{SiH}$ (avant refroidissement)	15,8 %	32,5 %	40,3 %	53,4 %	54,7 %	56,7 %
$\alpha_{SiH}$ (après refroidissement)	36,2 %	60,2 %	68,9 %	54,1 %	55,4 %	57,4 %

Tableau III.5 : Influence de la position du niveau accepteur  $E_a$  (simulations réalisées avec  $D_{H^{\cdot}} = D_{H^{\cdot}}^0$ ).

Nous notons que l'augmentation de la distance entre  $E_a$  et  $E_c$  a d'abord pour effet d'augmenter le taux de complexation, cette augmentation du taux  $\alpha_{SiH}$  étant en fait liée à une augmentation du pourcentage d'hydrogène  $H^{\cdot}$  dans l'échantillon [7]. Ces modifications sont peu importantes lorsque la dissociation est faible, et considérables lorsque la dissociation est importante. Elle provoque également une augmentation de la profondeur de diffusion pour  $\nu_{SiH} = \nu_1$  et rend les profils de diffusion plus abruptes pour  $\nu_{SiH} = \nu_2$ .



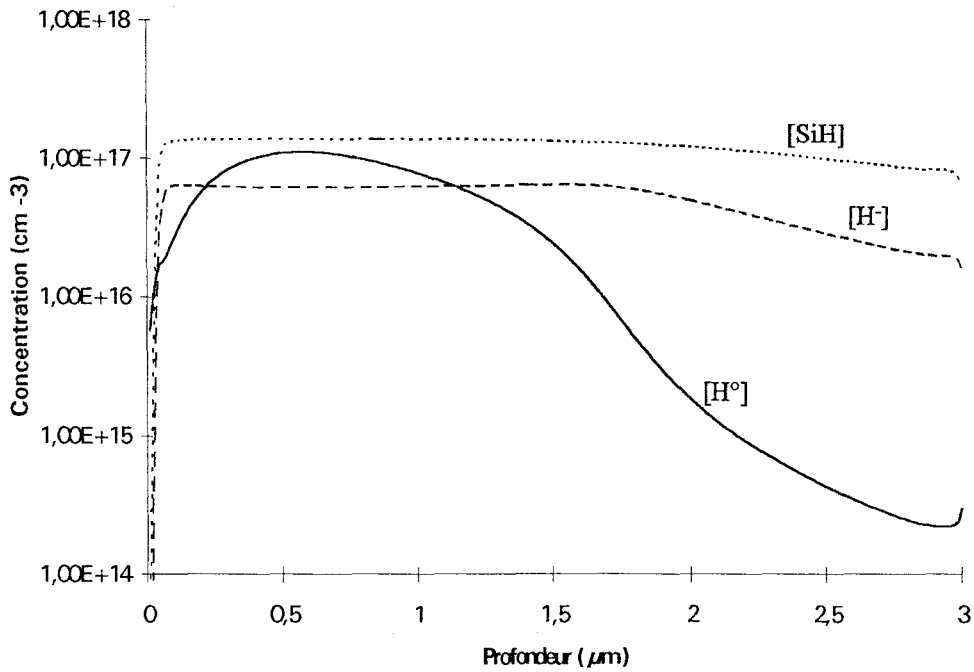


Figure III.19 : Influence de  $D_H$  : profils de concentration en  $H^\circ$ ,  $H^-$  et SiH après hydrogénation, avec  $v = v_1$ ,  $E_a - E_c = -0,15$  eV et  $D_H = D_{H^\circ}$  ( $N_d = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , plasma :  $240^\circ\text{C}$ , 15 min,  $[H_s] = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ).

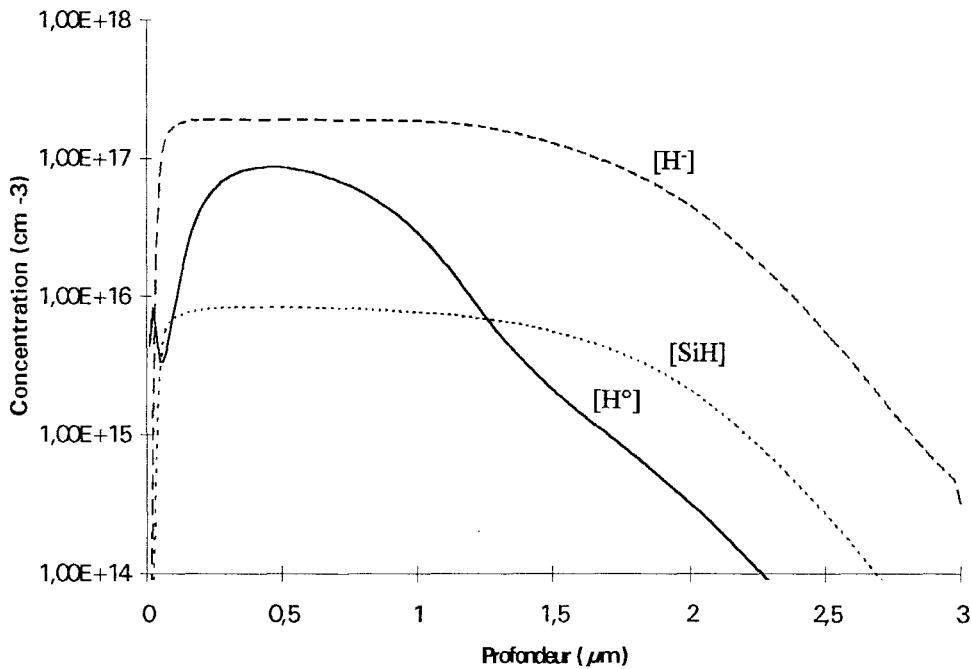


Figure III.20 : Influence de  $D_H$  : profils de concentration en  $H^\circ$ ,  $H^-$  et SiH après hydrogénation, avec  $v = v_1$ ,  $E_a - E_c = -0,15$  eV et  $D_H = D_{H^\circ}/100$ . ( $N_d = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , plasma :  $240^\circ\text{C}$ , 15 min,  $[H_s] = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ).

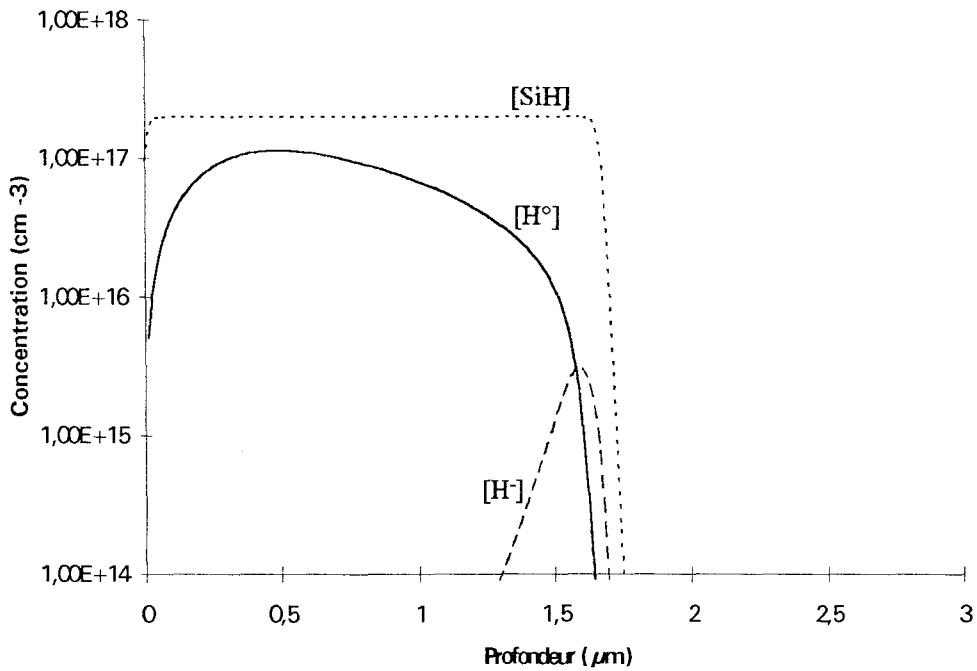


Figure III.21 : Influence de  $D_H$  : profils de concentration en  $H^0$ ,  $H^-$  et SiH après hydrogénation, avec  $v = v_2$ ,  $E_a - E_c = -0,15$  eV et  $D_H = D_H^0$  ( $N_d = 2 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>, plasma : 240°C, 15 min,  $[H_s] = 2 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>).

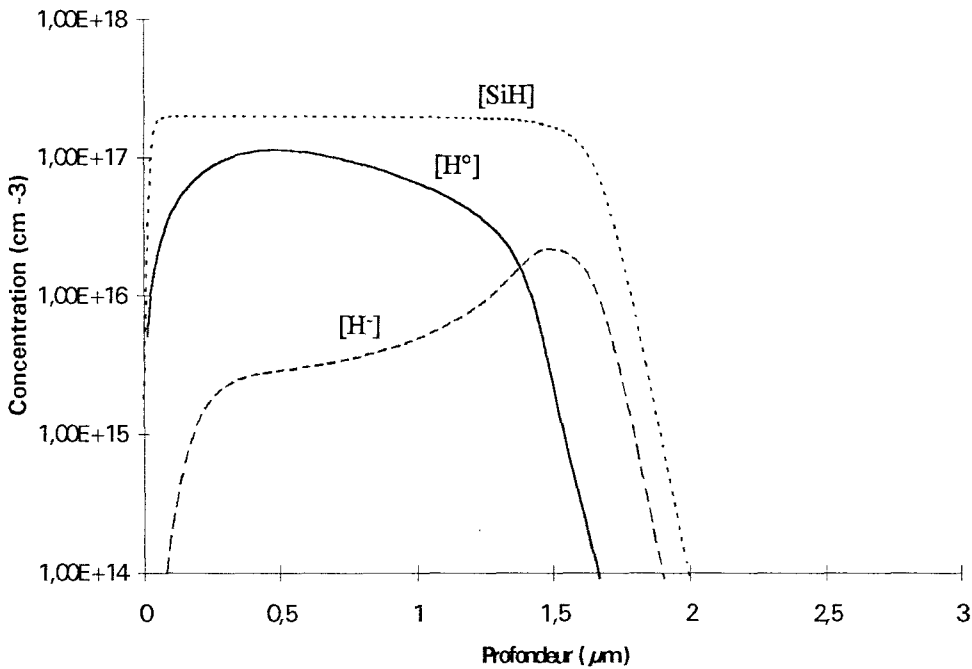


Figure III.22 : Influence de  $D_H$  : profils de concentration en  $H^0$ ,  $H^-$  et SiH après hydrogénation, avec  $v = v_2$ ,  $E_a - E_c = -0,15$  eV et  $D_H = D_H^0 / 100$  ( $N_d = 2 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>, plasma : 240°C, 15 min,  $[H_s] = 2 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>).

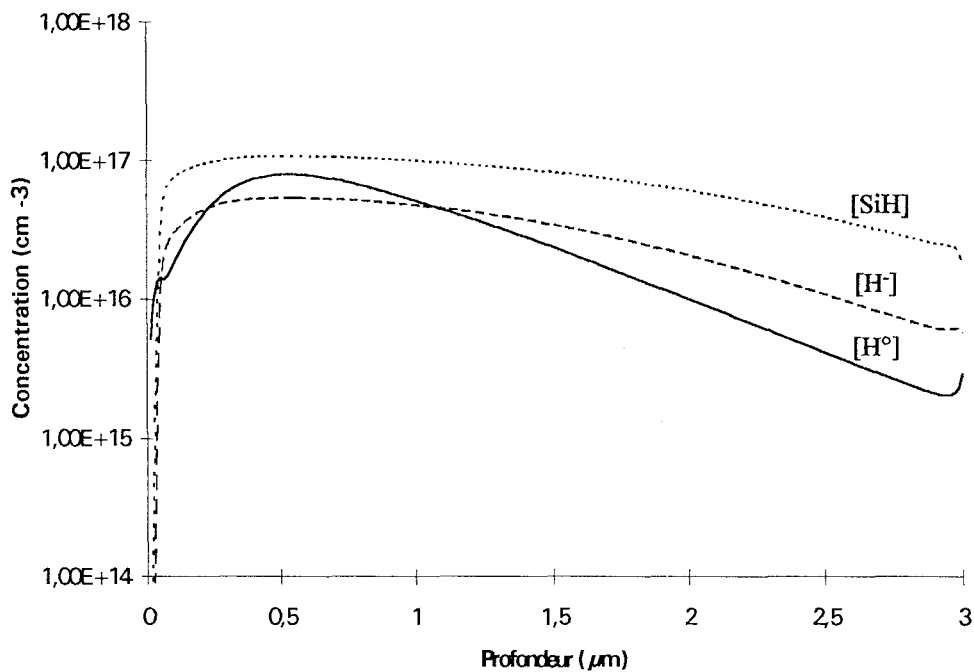


Figure III.23 : Influence de  $E_a-E_c$  : profils de concentration en  $H^\circ$ ,  $H^-$  et SiH après hydrogénation, avec  $v = v_1$ ,  $D_{H^-} = D_{H^\circ}$  et  $E_a-E_c = -0,05$  eV ( $N_d=2.10^{17}$  cm $^{-3}$ , plasma : 240°C, 15 min,  $[H_s]=2.10^{17}$  cm $^{-3}$ ).

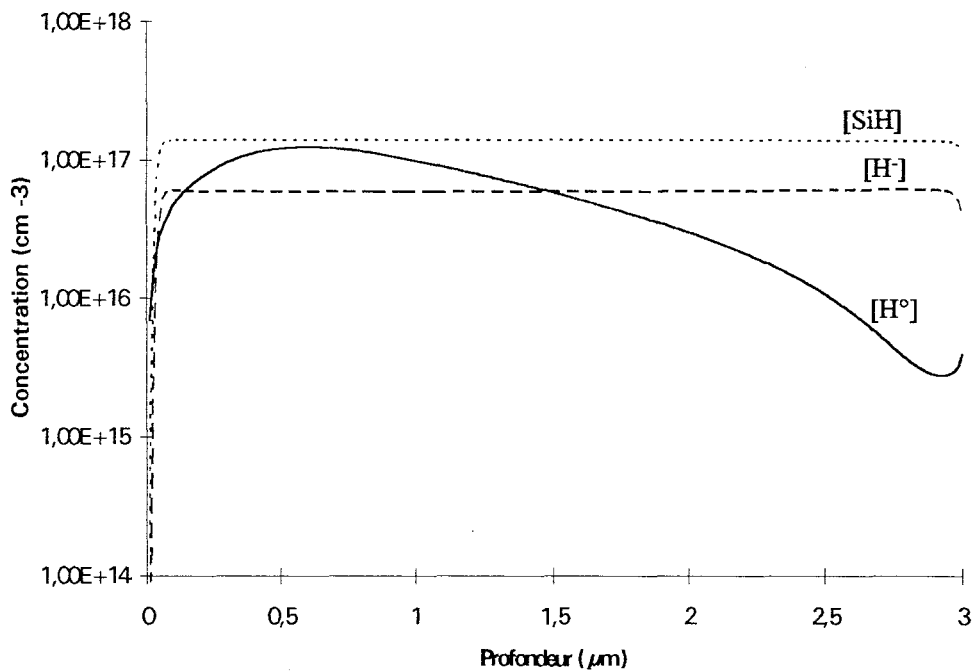


Figure III.24 : Influence de  $E_a-E_c$  : profils de concentration en  $H^\circ$ ,  $H^-$  et SiH après hydrogénation, avec  $v = v_1$ ,  $D_{H^-} = D_{H^\circ}$  et  $E_a-E_c = -0,25$  eV ( $N_d=2.10^{17}$  cm $^{-3}$ , plasma : 240°C, 15 min,  $[H_s]=2.10^{17}$  cm $^{-3}$ ).

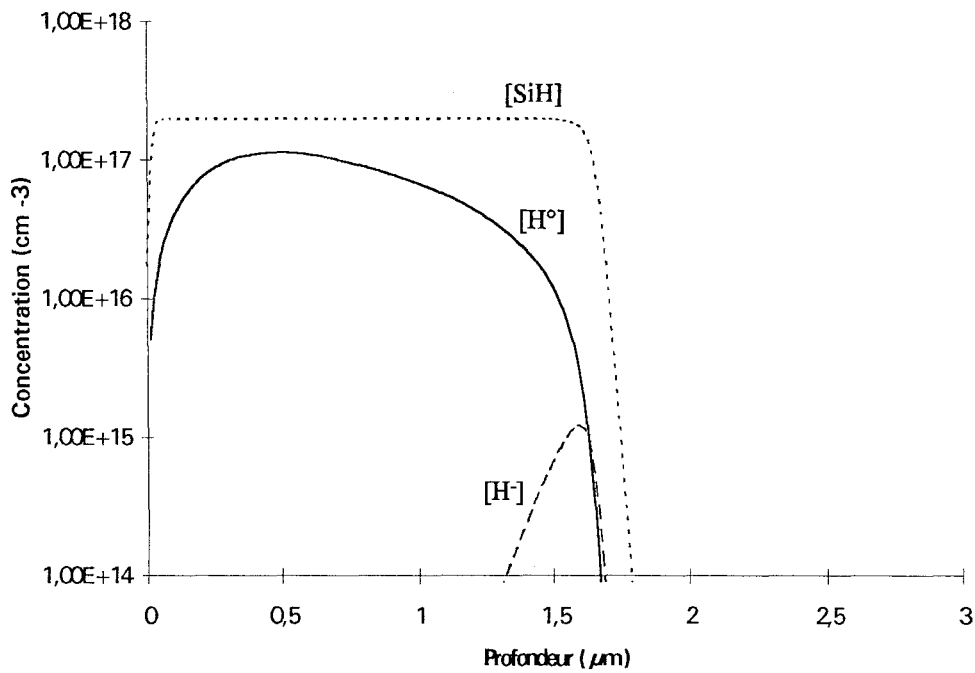


Figure III.25 : Influence de  $E_a - E_c$  : profils de concentration en  $H^\circ$ ,  $H^-$  et SiH après hydrogénation, avec  $v = v_2$ ,  $D_{H^-} = D_{H^\circ}$  et  $E_a - E_c = -0,05 \text{ eV}$  ( $N_d = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , plasma :  $240^\circ\text{C}$ , 15 min,  $[H_s] = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ).

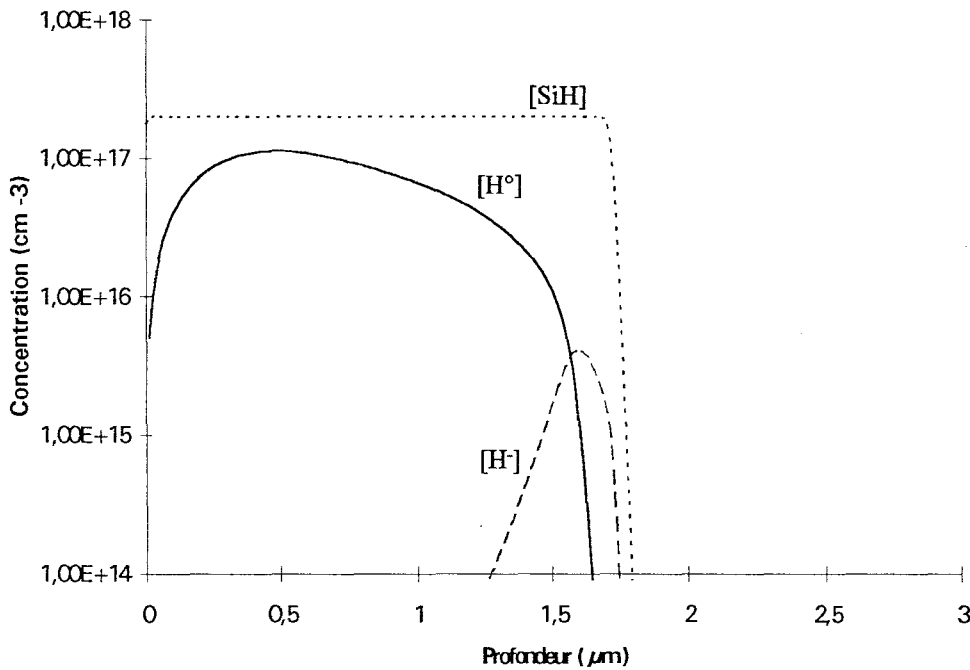


Figure III.26 : Influence de  $E_a - E_c$  : profils de concentration en  $H^\circ$ ,  $H^-$  et SiH après hydrogénation, avec  $v = v_2$ ,  $D_{H^-} = D_{H^\circ}$  et  $E_a - E_c = -0,25 \text{ eV}$  ( $N_d = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , plasma :  $240^\circ\text{C}$ , 15 min,  $[H_s] = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ).

### 1.3. Influence du coefficient de dissociation des complexes SiH.

Les résultats relatifs à l'étude de l'influence du coefficient de dissociation sont rassemblés sur les figures III.19 à III.26, et dans les tableaux III.4 et III.5.

En premier lieu, nous remarquons que lorsque la dissociation est importante ( $\nu_{\text{SiH}} = \nu_1$ ), les caractéristiques des échantillons après hydrogénation sont beaucoup plus sensibles aux variations de  $D_{\text{H}}$  et  $E_a - E_c$  que lorsqu'elle est faible ( $\nu_{\text{SiH}} = \nu_2$ ).

Quelles que soient les valeurs de  $D_{\text{H}}$  et  $E_a - E_c$ , les donneurs sont presque totalement complexés dans la zone hydrogénée pour  $\nu_{\text{SiH}} = \nu_2$ , alors que la complexation est toujours partielle pour  $\nu_{\text{SiH}} = \nu_1$  et, comme l'a montré Machayekhi [8], les complexes se forment surtout pendant le refroidissement. De plus, dans ce cas, des quantités importantes de H<sup>+</sup> contribuent également à la neutralisation.

Enfin, la profondeur de diffusion de l'hydrogène est toujours beaucoup plus importante pour  $\nu_{\text{SiH}} = \nu_1$  que pour  $\nu_{\text{SiH}} = \nu_2$ .

## 2. Influence des conditions d'hydrogénation.

Dans cette partie nous continuons à simuler les phénomènes de neutralisation par hydrogénation en modifiant à chaque fois l'une des conditions d'exposition au plasma. Les paramètres régissant la diffusion sont fixés à :

$$E_a - E_c = -0,15 \text{ eV,}$$

$$D_{\text{H}} = D_{\text{H}}^0.$$

Nous étudions toujours systématiquement les cas  $\nu_{\text{SiH}} = \nu_1$  et  $\nu_{\text{SiH}} = \nu_2$ .

### 2.1. Température de l'échantillon.

Les effets d'une variation de la température de l'échantillon lors de l'exposition au plasma sont représentés figure III.19, III.21 et III.27 à III.30, les résistances carrées, les mobilités et les taux de complexation sont reportés dans le tableau III.6.

	$\nu_{\text{SiH}} = \nu_1$			$\nu_{\text{SiH}} = \nu_2$		
	T = 180°C	T = 240°C	T = 300°C	T = 180°C	T = 240°C	T = 300°C
$R_{\square}$ ( $\Omega$ )	30,7	166	303	28,6	55,5	$19,6 \cdot 10^6$
$\mu_M$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	4260	4910	5070	4230	4240	7300
$\alpha_{\text{SiH}}$ (avant refroidissement)	10,7 %	32,5 %	22,7 %	12,9 %	54,7 %	99,3 %
$\alpha_{\text{SiH}}$ (après refroidissement)	13,5 %	60,2 %	62,3 %	13,1 %	55,4 %	99,4 %

Tableau III.6 : Influence de la température de l'échantillon (hydrogénation :  $t = 15 \text{ min}$ ,  $[\text{H}_s] = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et  $V_0 = -0,5 \text{ V}$ ).

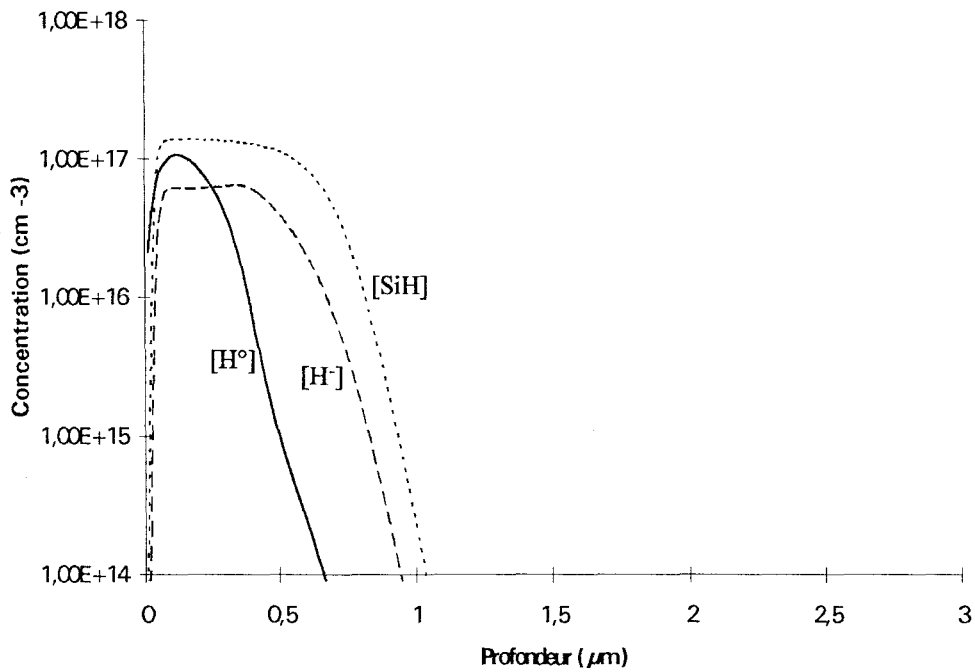


Figure III.27 : Influence de T : profils de concentration en  $H^\circ$ ,  $H^-$  et SiH après hydrogénation pendant 15 min à  $180^\circ\text{C}$ , avec  $[H_s] = 2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , pour  $v = v_1$ .

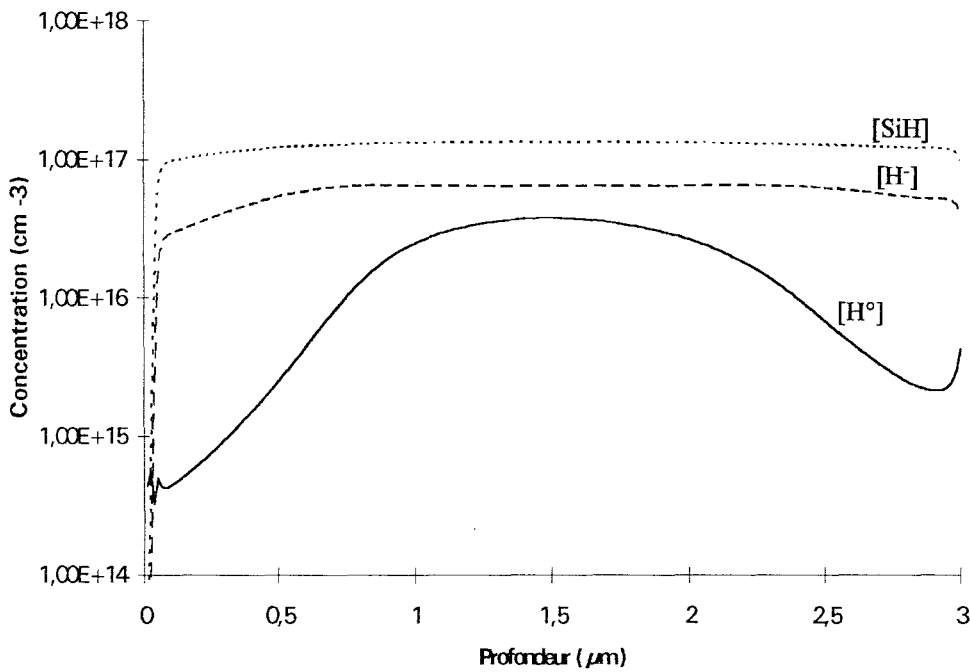


Figure III.28 : Influence de T : profils de concentration en  $H^\circ$ ,  $H^-$  et SiH après hydrogénation pendant 15 min à  $300^\circ\text{C}$ , avec  $[H_s] = 2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , pour  $v = v_1$ .

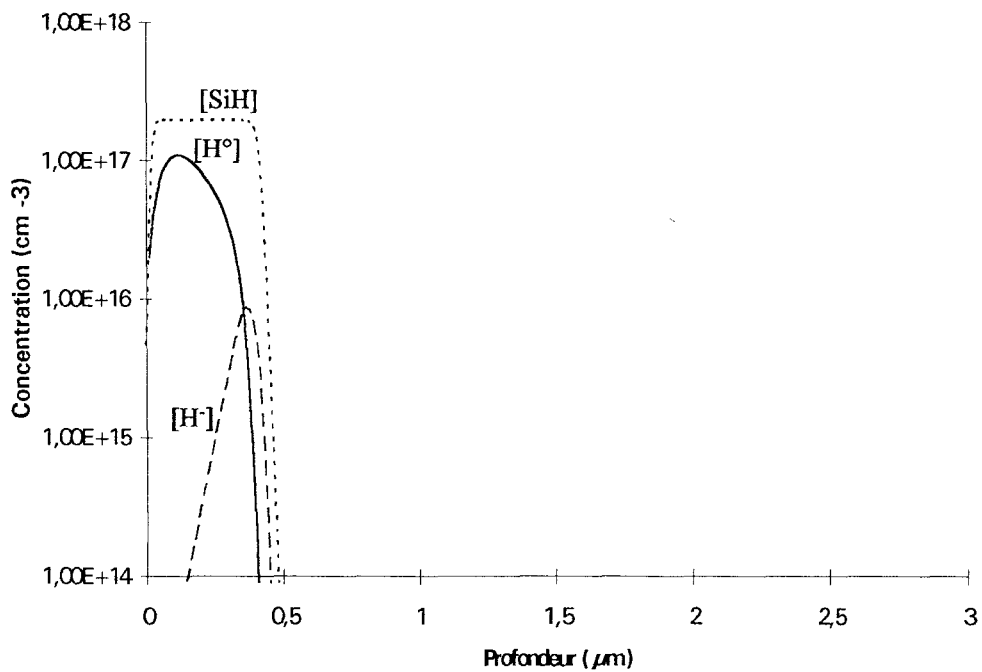


Figure III.29 : Influence de T : profils de concentration en  $H^\circ$ ,  $H^-$  et  $SiH$  après hydrogénation pendant 15 min à  $180^\circ C$ , avec  $[H_s] = 2.10^{17} cm^{-3}$ , pour  $v = v_2$ .

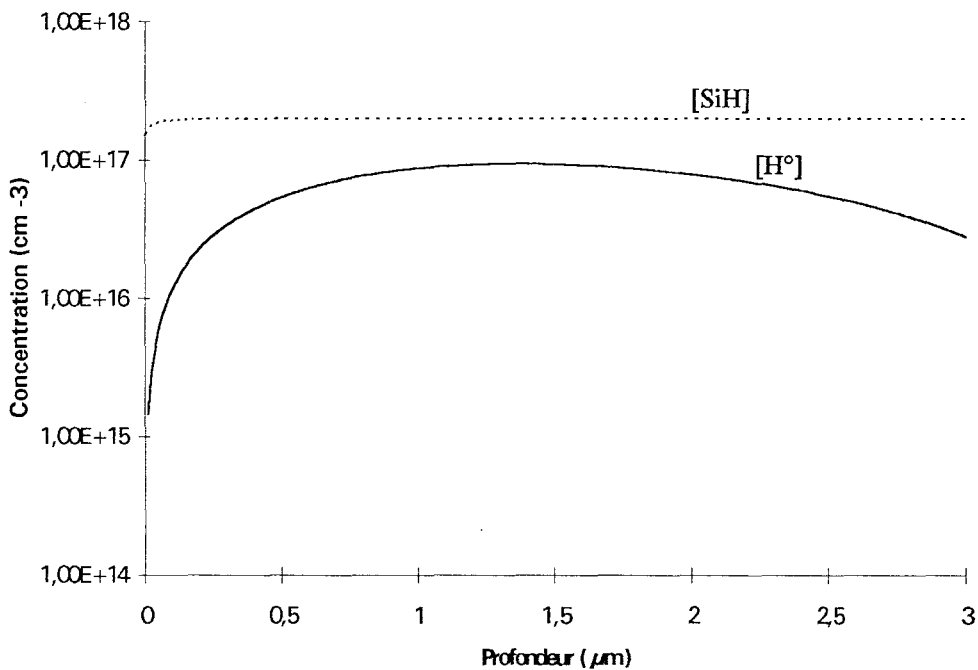


Figure III.30 : Influence de T : profils de concentration en  $H^\circ$ ,  $H^-$  et  $SiH$  après hydrogénation pendant 15 min à  $300^\circ C$ , avec  $[H_s] = 2.10^{17} cm^{-3}$ , pour  $v = v_2$ .

## 2.2. Concentration superficielle en hydrogène pendant l'exposition au plasma.

Les résultats de l'étude de l'influence de la concentration en hydrogène à la surface de l'échantillon pendant l'exposition au plasma sont rassemblés figures III.19, III.21 et III.31 à III.34, et dans le tableau III.7.

	$\nu_{\text{SiH}} = \nu_1$			$\nu_{\text{SiH}} = \nu_2$		
	$[\text{H}_2] = 2.10^{16}$ $\text{cm}^{-3}$	$[\text{H}_2] = 2.10^{17}$ $\text{cm}^{-3}$	$[\text{H}_2] = 2.10^{18}$ $\text{cm}^{-3}$	$[\text{H}_2] = 2.10^{16}$ $\text{cm}^{-3}$	$[\text{H}_2] = 2.10^{17}$ $\text{cm}^{-3}$	$[\text{H}_2] = 2.10^{18}$ $\text{cm}^{-3}$
$R_{\square} (\Omega)$	30,1	166	$28,9.10^3$	30,9	55,5	$462.10^6$
$\mu_M$ ( $\text{cm}^2. \text{V}^{-1}. \text{s}^{-1}$ )	4520	4910	5340	4240	4240	7390
$\alpha_{\text{SiH}}$ (avant refroidissement)	15,3 %	32,5 %	40,5 %	19,6 %	54,7 %	99,8 %
$\alpha_{\text{SiH}}$ (après refroidissement)	27,9 %	60,2 %	68,7 %	19,8 %	55,4 %	99,8 %

Tableau III.7 : Influence de la concentration superficielle en hydrogène (hydrogénation :  $t = 15$  min,  $T = 240^\circ\text{C}$  et  $V_0 = -0,5$  V).

## 2.3. Durée d'exposition au plasma.

L'influence de la durée d'exposition au plasma au plasma d'hydrogène s'observe sur les figures III.19, III.21 et III.35 à III.38, et dans le tableau III.8.

	$\nu_{\text{SiH}} = \nu_1$			$\nu_{\text{SiH}} = \nu_2$		
	$t = 5$ min	$t = 15$ min	$t = 45$ min	$t = 5$ min	$t = 15$ min	$t = 45$ min
$R_{\square} (\Omega)$	50,4	166	$1,86.10^5$	37	55,5	463
$\mu_M$ ( $\text{cm}^2. \text{V}^{-1}. \text{s}^{-1}$ )	4410	4910	5230	4230	4240	4380
$\alpha_{\text{SiH}}$ (avant refroidissement)	19,5 %	32,5 %	36,7 %	31,7 %	54,7 %	94,2 %
$\alpha_{\text{SiH}}$ (après refroidissement)	36,8 %	60,2 %	66,5 %	32,9 %	55,4 %	94,7 %

Tableau III.8 : Influence de la durée d'exposition au plasma (hydrogénation :  $T = 240^\circ\text{C}$ ,  $[\text{H}_2] = 2.10^{17} \text{cm}^{-3}$  et  $V_0 = -0,5$  V).

## 2.4. Observations relatives à l'étude de l'influence des conditions d'exposition au plasma.

Nous constatons que l'augmentation de la température de l'échantillon, de la concentration en hydrogène à la surface de l'échantillon et de la durée d'exposition produisent le même effet : une augmentation de la profondeur de diffusion de l'hydrogène, et donc une augmentation de l'épaisseur de la zone neutralisée.

Lorsque la dissociation est importante ( $\nu_{\text{SiH}} = \nu_1$  (Pearton)), même si la couche est totalement hydrogénée, les donneurs ne sont jamais totalement complexés, aussi la résistance carrée du matériau hydrogéné n'atteint jamais des valeurs très importantes.

Lorsque la dissociation est faible ( $\nu_{\text{SiH}} = \nu_2$  (notre travail)), les donneurs sont toujours presque totalement complexés dans la zone hydrogénée, la résistance peut donc atteindre des valeurs extrêmement élevées lorsque toute la couche est hydrogénée.



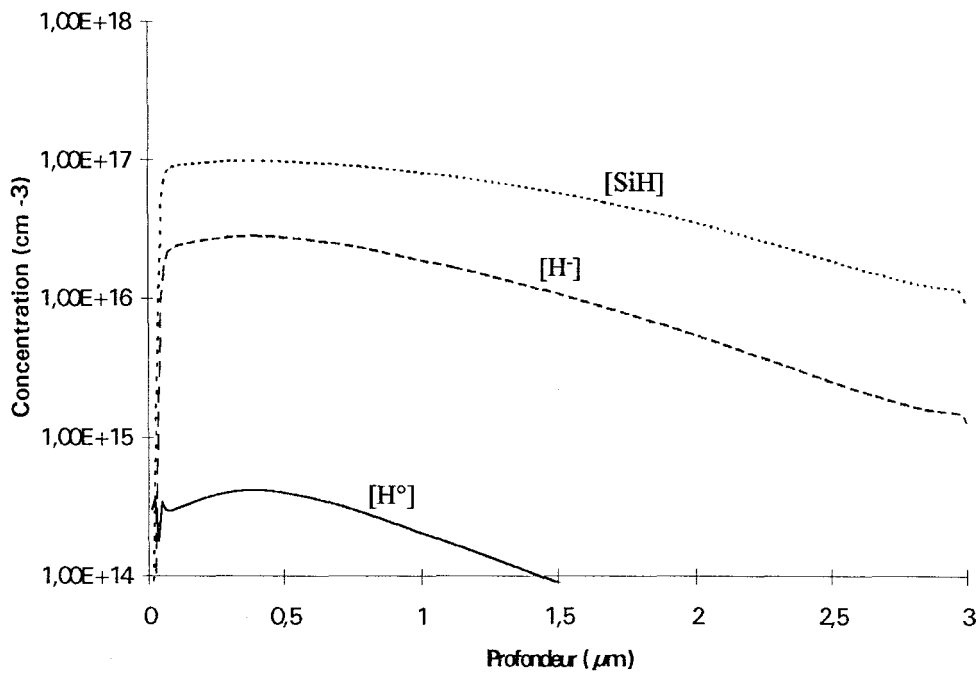


Figure III.31 : Influence de  $[H_s]$  : profils de concentration en  $H^\circ$ ,  $H^-$  et  $SiH$  après hydrogénation pendant 15 min à  $240^\circ C$ , avec  $[H_s] = 2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , pour  $v = v_1$ .

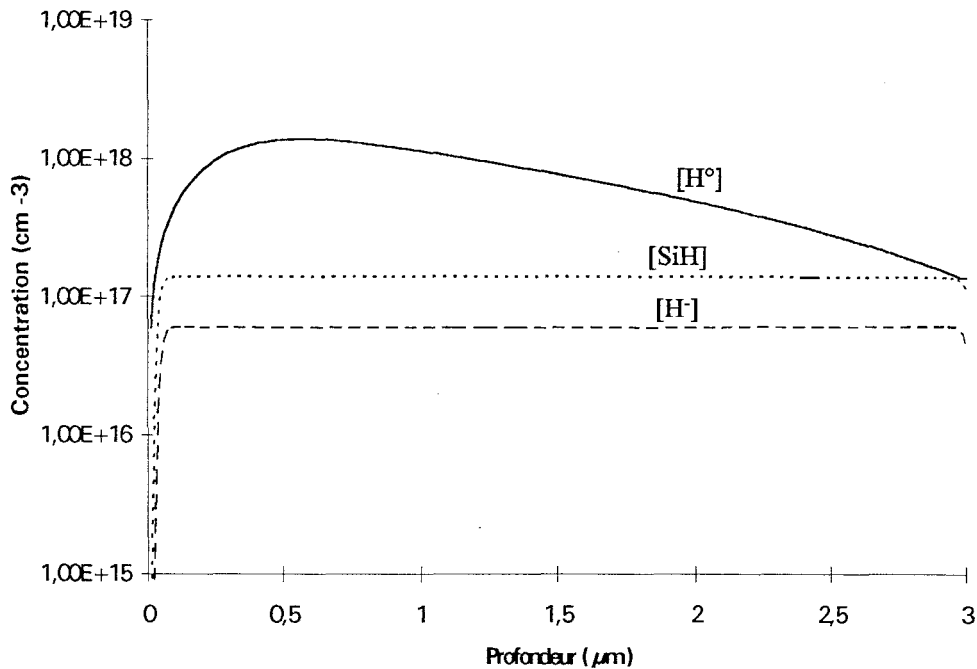


Figure III.32 : Influence de  $[H_s]$  : profils de concentration en  $H^\circ$ ,  $H^-$  et  $SiH$  après hydrogénation pendant 15 min à  $240^\circ C$ , avec  $[H_s] = 2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , pour  $v = v_1$ .

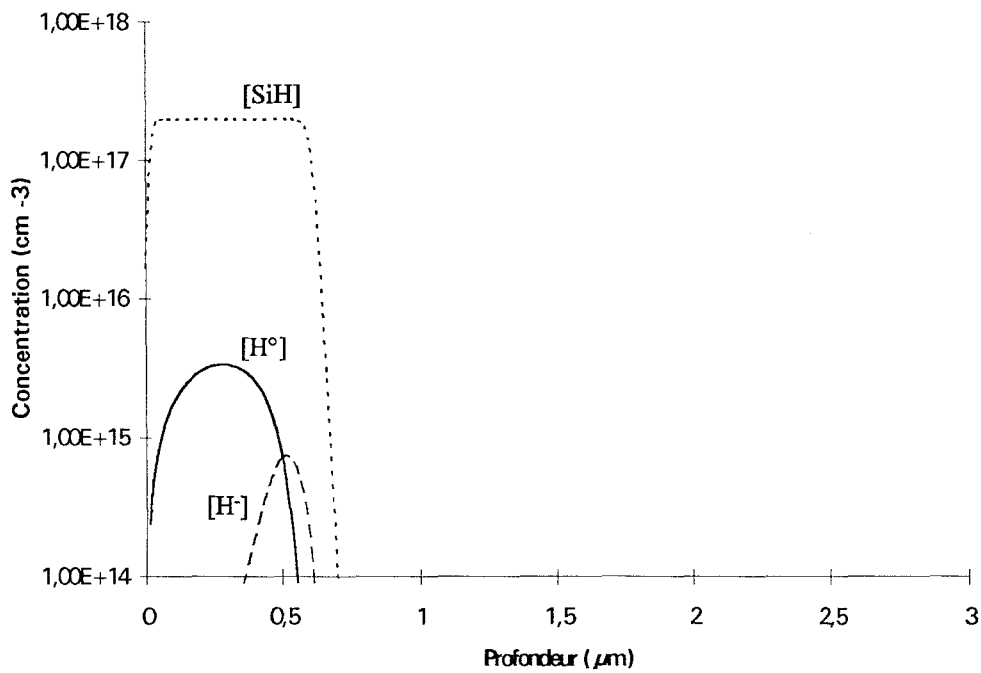


Figure III.33 : Influence de  $[H_s]$  : profils de concentration en  $H^\circ$ ,  $H^-$  et  $SiH$  après hydrogénation pendant 15 min à  $240^\circ C$ , avec  $[H_s] = 2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , pour  $v = v_2$ .

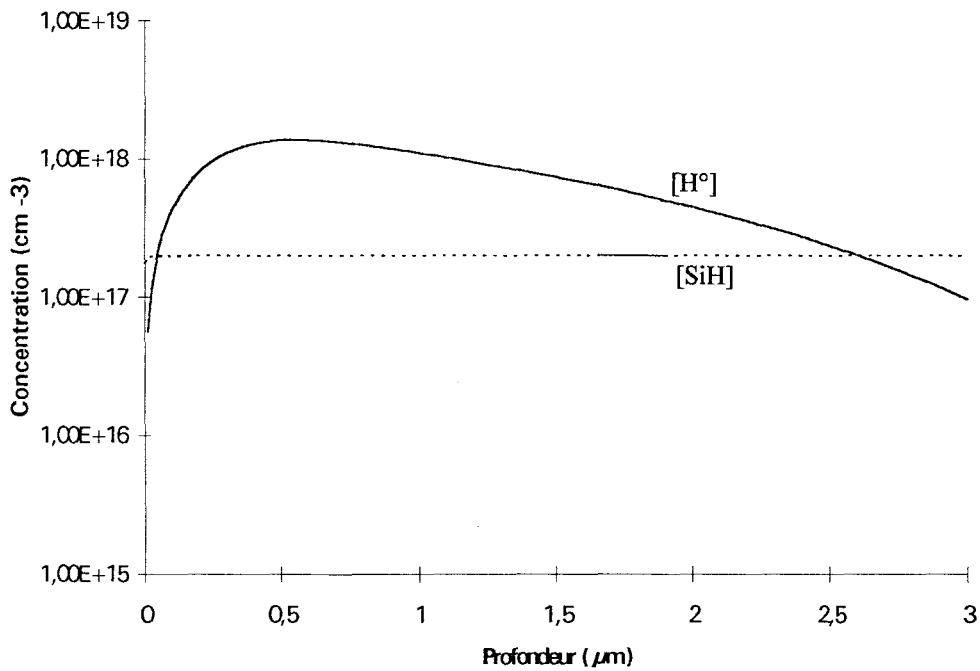


Figure III.34 : Influence de  $[H_s]$  : profils de concentration en  $H^\circ$ ,  $H^-$  et  $SiH$  après hydrogénation pendant 15 min à  $240^\circ C$ , avec  $[H_s] = 2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , pour  $v = v_2$ .

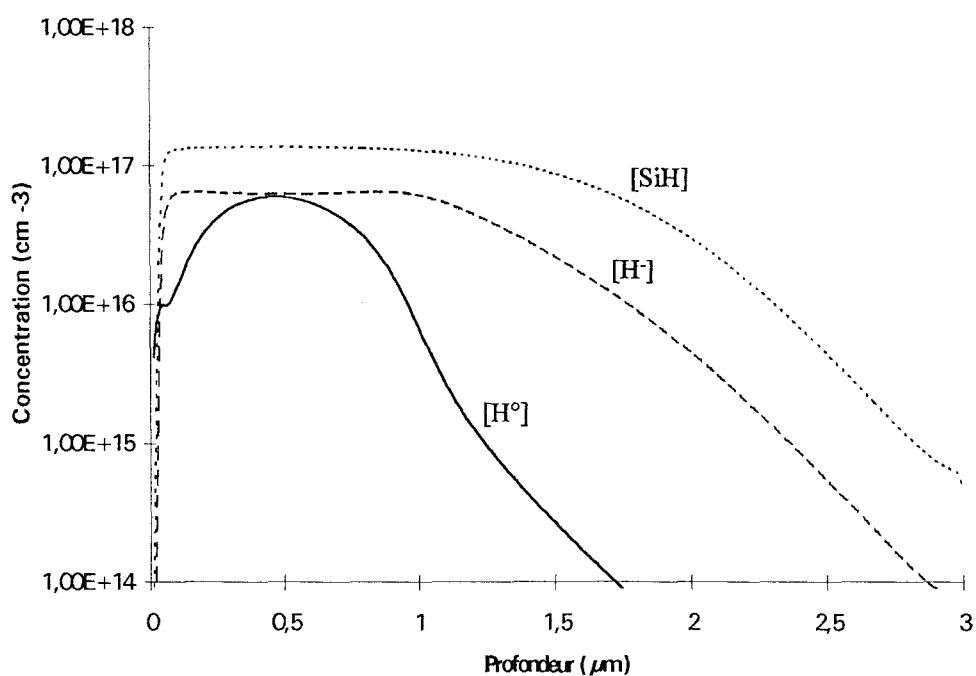


Figure III.35 : Influence de  $t$  : profils de concentration en  $H^\circ$ ,  $H^-$  et  $SiH$  après hydrogénation pendant 5 min à  $240^\circ\text{C}$ , avec  $[H_s] = 2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , pour  $v = v_1$ .

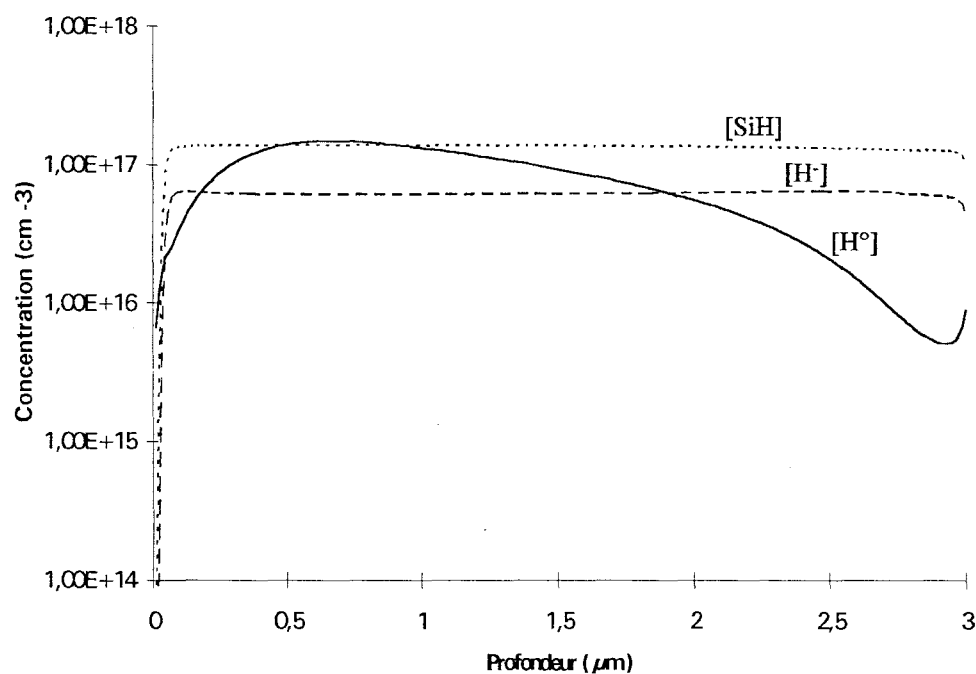


Figure III.36 : Influence de  $t$  : profils de concentration en  $H^\circ$ ,  $H^-$  et  $SiH$  après hydrogénation pendant 45 min à  $240^\circ\text{C}$ , avec  $[H_s] = 2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , pour  $v = v_1$ .

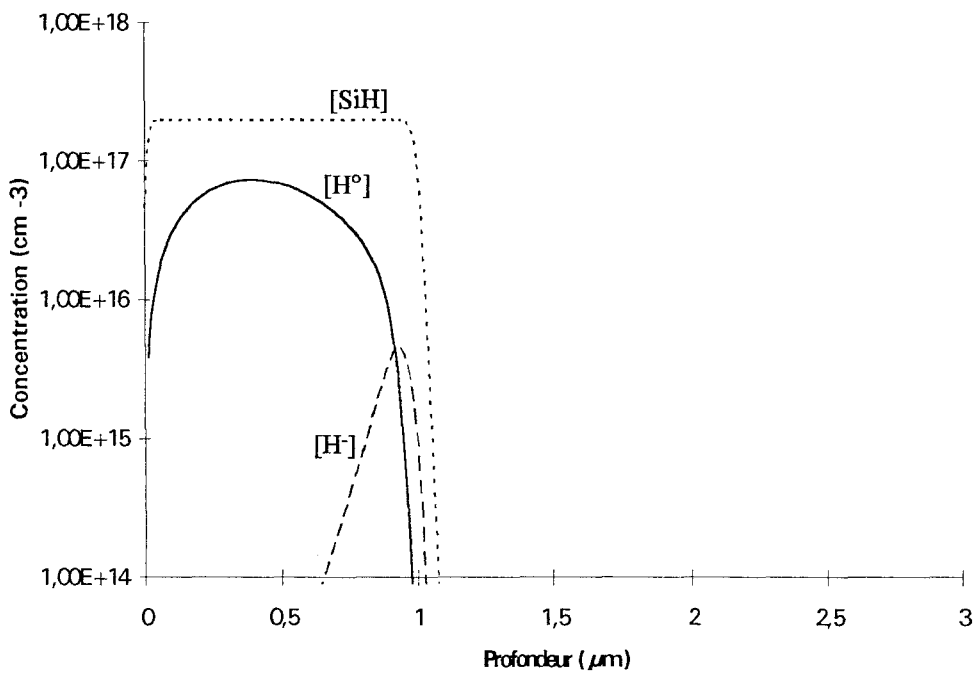


Figure III.37 : Influence de  $t$  : profils de concentration en  $H^{\circ}$ ,  $H^{-}$  et  $SiH$  après hydrogénation pendant 5 min à 240°C, avec  $[H_s] = 2.10^{17} cm^{-3}$ , pour  $v = v_2$ .

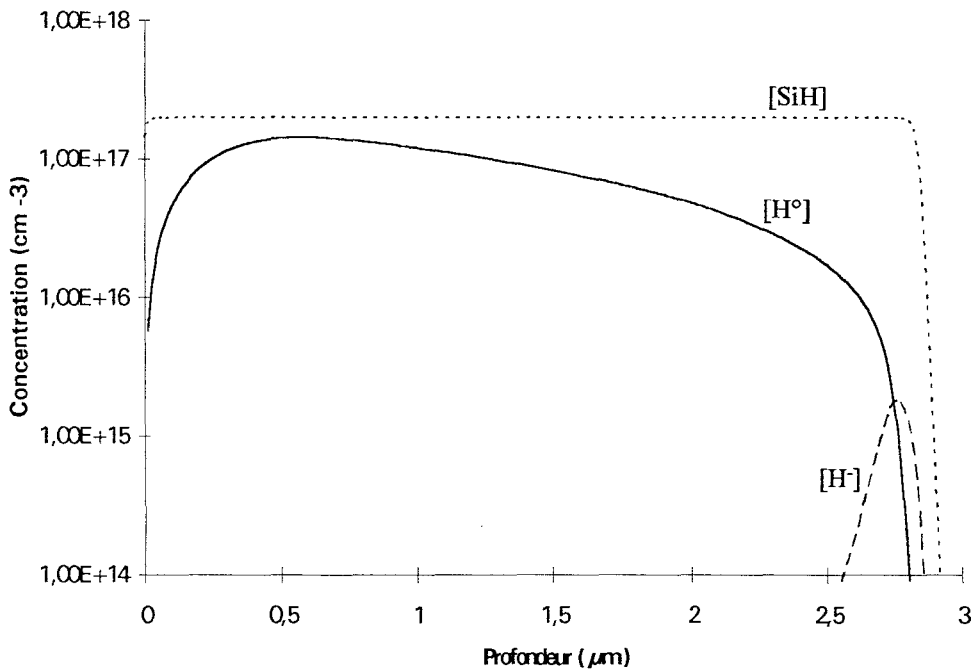


Figure III.38 : Influence de  $t$  : profils de concentration en  $H^{\circ}$ ,  $H^{-}$  et  $SiH$  après hydrogénation pendant 45 min à 240°C, avec  $[H_s] = 2.10^{17} cm^{-3}$ , pour  $v = v_2$ .

## **CHAPITRE IV :**

**Études expérimentales.**

## Chapitre IV

### Etudes expérimentales.

#### Introduction.

Dans ce chapitre, consacré à l'étude expérimentale des phénomènes liés à l'hydrogénation du GaAs dopé Si de type N, nous allons commencer par décrire le procédé utilisé pour hydrogéner les échantillons, et les méthodes de mesure et d'analyse utilisées pour étudier les phénomènes qui s'y produisent. L'objectif est d'étudier la diffusion de l'hydrogène dans le GaAs, la neutralisation des impuretés et leur réactivation lors de recuits. Dans ce but, nous utiliserons des couches semi-conductrices simples, épitaxiées sur substrat semi-isolant, et des couches épitaxiées sur substrat N<sup>+</sup>. Il nous sera aussi possible, en utilisant des contacts Schottky, d'étudier l'influence du champ électrique et de la position du niveau de Fermi sur les phénomènes d'hydrogénation.

#### IV.1. Dispositifs d'analyse des échantillons.

Les effets de l'hydrogène dans le GaAs s'observent sur les caractéristiques électriques, les profils de donneurs actifs et les profils de diffusion d'hydrogène des échantillons hydrogénés. A chaque fois que cela a été possible, nous avons utilisé des méthodes de mesure non destructives et ne nécessitant pas d'opérations technologiques préalables autre que l'exposition au plasma d'hydrogène. Il est en effet essentiel de s'assurer que les modifications observées sont bien liées à la présence d'hydrogène et non aux procédés utilisés pour préparer l'échantillon. Nous présentons, dans cette partie, les différentes techniques de caractérisation utilisées, ainsi que les différents types d'échantillons et leur préparation.

##### IV.1.1. Méthode d'incorporation de l'hydrogène.

###### IV.1.1.1. Description du bâti de plasma d'hydrogène.

Le bâti de plasma utilisé pour toute cette étude a été mis au point par J. C. Pesant au Laboratoire de Physique des Solides de Bellevue. Un schéma de ce bâti est représenté figure IV.1. Il est constitué d'une enceinte en acier inoxydable reliée à un dispositif de pompage comprenant une pompe à palettes et une pompe turbomoléculaire qui permettent d'atteindre un vide de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar en quelques minutes.

Un système capacitif, constitué de 2 électrodes circulaires de 5 cm de diamètre, permet de fournir au gaz la puissance délivrée par un générateur radio-fréquence (13,56 MHz). La puissance pouvant être fournie au gaz est comprise entre 1 et 50 watts, ce qui correspond à des densités de puissance de 0,05 à 2,5 W.cm<sup>-2</sup>. L'électrode inférieure est reliée à la masse. Elle est

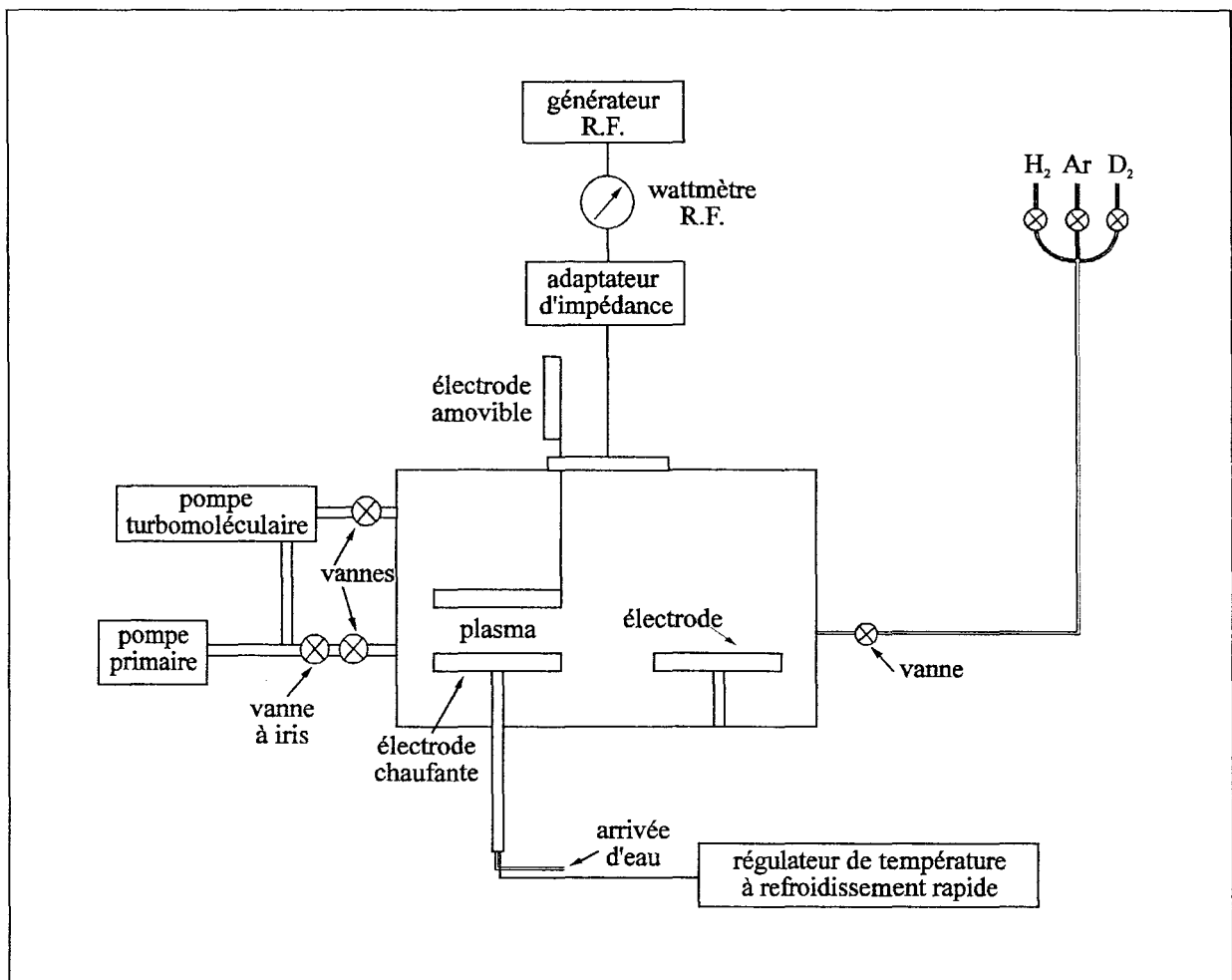


Figure IV.1 : Schéma du bâti de plasma d'hydrogène radiofréquence.

chauffante et sert de porte-échantillon. Elle permet d'élever la température de l'échantillon jusqu'à environ 350°C. Un dispositif de refroidissement rapide par eau et air comprimé permet de revenir à une température inférieure à 50°C en moins de 3 minutes. (voir courbe II.7)

Une deuxième électrode reliée à la masse et située à droite de la précédente (fig. IV.1) permet de faire des plasmas en "post-décharge"; dans ce cas l'échantillon est toujours posé sur l'électrode de gauche, mais le plasma se produit au-dessus de l'électrode de droite. L'intérêt de cette méthode est de réaliser des hydrogénations beaucoup moins agressives pour la surface de l'échantillon. Cette électrode est aussi utilisée pour déclencher le plasma.

L'électrode supérieure est mobile. Elle peut pivoter pour être placée soit au-dessus de l'électrode inférieure de gauche, soit au-dessus de celle de droite.

Les gaz disponibles sont l'hydrogène, le deutérium et l'argon. L'hydrogène est utilisé dans la plupart des manipulations présentées dans cette étude, le deutérium sert à la préparation des échantillons destinés à être analysés par SIMS et l'argon à décaper la surface des échantillons.

Les paramètres pouvant être ajustés sont :

- la hauteur entre les électrodes (pouvant varier entre 1 et 50 mm),
- la pression du gaz dans l'enceinte,
- la position de l'électrode supérieure (plasma "direct" ou en "post-décharge"),
- la puissance fournie au plasma (de 1 à 50 watts),
- la température de l'échantillon (de 19 à 350°C),
- la durée des expositions au plasma (de quelques minutes à quelques heures).

#### IV.1.1.2. Description d'une hydrogénation.

Afin d'obtenir des résultats reproductibles, toutes les hydrogénations effectuées pour cette étude l'ont été selon la même procédure. Les seuls paramètres ayant été modifiés sont la température des échantillons, la puissance RF alimentant le plasma et la durée des expositions au plasma. La pression d'hydrogène dans l'enceinte a été fixée à 1 mbar, la hauteur entre les électrodes à 18 mm, et tous les plasmas réalisés dans le cadre de ce travail ont été de type "direct", c'est-à-dire avec l'électrode supérieure située au-dessus de l'électrode porte-échantillon.

L'échantillon à hydrogéner est placé sur l'électrode chauffante. On commence par déclencher le pompage et le chauffage de l'échantillon. Lorsqu'un vide de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar est atteint, on ferme la vanne séparant l'enceinte du bâti de la pompe turbomoléculaire. L'enceinte ne communique plus alors qu'avec la pompe primaire par l'intermédiaire d'une vanne à diaphragme à iris. Ensuite, le gaz est introduit dans l'enceinte, la pression est ajustée en agissant d'abord sur la vanne d'arrivée du gaz, puis sur la vanne à diaphragme à iris pour obtenir un réglage plus fin.

Quand l'échantillon est à la température souhaitée, on déclenche le plasma en appliquant aux électrodes une puissance d'au moins 30 watts. Pour éviter que cette opération ne détériore la surface de l'échantillon (les hydrogénations sont généralement faites à des puissances inférieures à 10 watts), elle est effectuée avec l'électrode supérieure placée au-dessus de l'électrode de droite. Ensuite, on ajuste la puissance à la valeur souhaitée et on fait



pivoter l'électrode supérieure pour la placer au-dessus de l'échantillon. C'est à ce moment-là que commence l'hydrogénation de l'échantillon.

Lorsque l'hydrogénation est terminée, on éteint le générateur RF et on procède au refroidissement. Cette opération se fait sous une pression d'hydrogène de 1 mbar car elle serait beaucoup plus longue dans le vide.

#### IV.1.2. Echantillons utilisés.

##### IV.1.2.1. Couches épitaxiées sur substrat semi-isolant.

Tous les échantillons utilisés pour cette étude ont été réalisés par épitaxie par jet moléculaire (MBE) à l'IEMN par J. L. Lorriaux et J. L. Codron. Les caractéristiques des couches épitaxiées ont été choisies de manière à nous permettre une bonne observation des phénomènes étudiés, mais nous devons également prendre en considération le fait que les expériences effectuées devront être aisément simulées. Le principal problème qui se pose est celui du temps de calcul, qui dépend des conditions de l'expérience (durée, température) et des caractéristiques de l'échantillon (épaisseur, dopage). Pour limiter la durée des calculs, il est préférable d'utiliser des couches de faible épaisseur et peu dopées (non dégénérées), ce que nous ferons à chaque fois que cela sera possible.

Les échantillons destinés à l'étude des phénomènes de diffusion de l'hydrogène doivent être munis d'une couche épitaxiée d'épaisseur suffisante (généralement quelques microns) pour éviter que les profils observés ne s'étendent au-delà des limites de la couche étudiée, ce qui rendrait plus imprécise l'évaluation de la valeur du coefficient de diffusion.

Pour l'étude de la diffusion de l'hydrogène neutre, nous utilisons des couches de GaAs non intentionnellement dopées (NID) d'épaisseur 3  $\mu\text{m}$ , épitaxiées sur un substrat de GaAs semi-isolant (SI). Pour l'étude de la diffusion dans le GaAs dopé, nous utilisons des couches d'épaisseur 4  $\mu\text{m}$  dopées  $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et 3  $\mu\text{m}$  dopées  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , sur une couche de GaAs NID de 0,6  $\mu\text{m}$ , épitaxiées sur un substrat de GaAs SI. Ces structures sont représentées figure IV.2.

L'étude de la neutralisation des donneurs a été faite sur des couches dopées à  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et d'épaisseurs 0,07, 0,2 et 1,2  $\mu\text{m}$ . Ce dopage relativement faible permet une simulation assez rapide des expériences réalisées. La structure de ces échantillons est représentée figure IV.3.

Enfin, pour observer en spectroscopie infrarouge la formation et la dissociation des complexes neutres SiH, il est nécessaire d'utiliser des couches fortement dopées pour avoir, après hydrogénation, la plus grande quantité possible de complexes SiH. Pour cela, nous utilisons des couches dopées à  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (fig. IV.2).

##### IV.1.2.2. Couches épitaxiées sur substrat $N^+$ et diodes Schottky.

Pour déterminer le profil de concentration en impuretés actives d'une couche de GaAs après hydrogénation, nous utilisons la méthode classique basée sur l'évolution en fonction de la

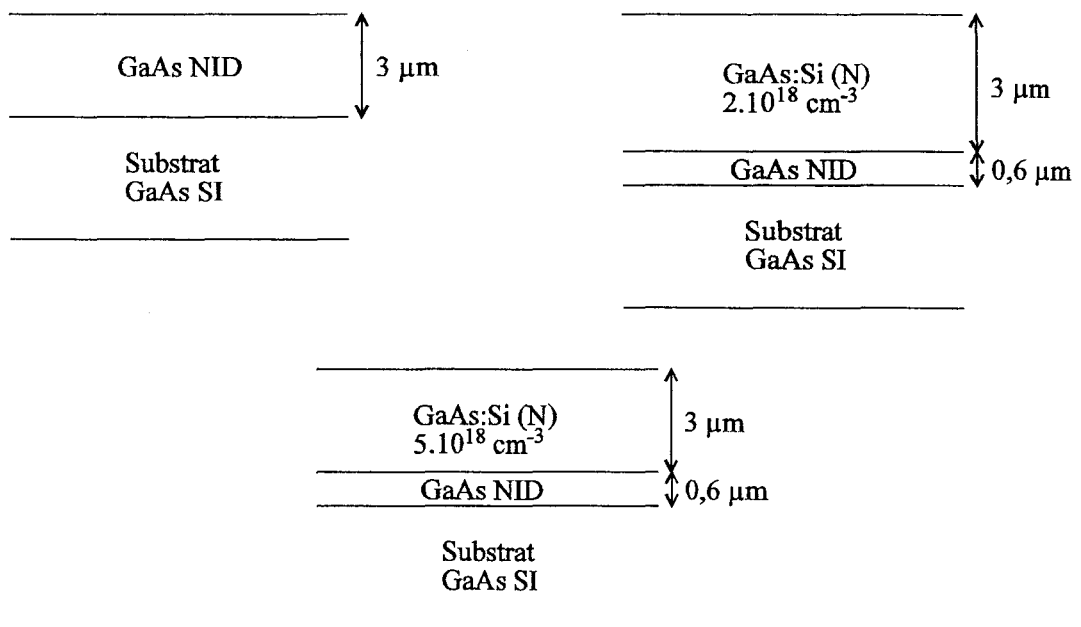


Figure IV.2 : Structure des couches utilisées pour l'étude expérimentale de la diffusion de l'hydrogène dans le GaAs.

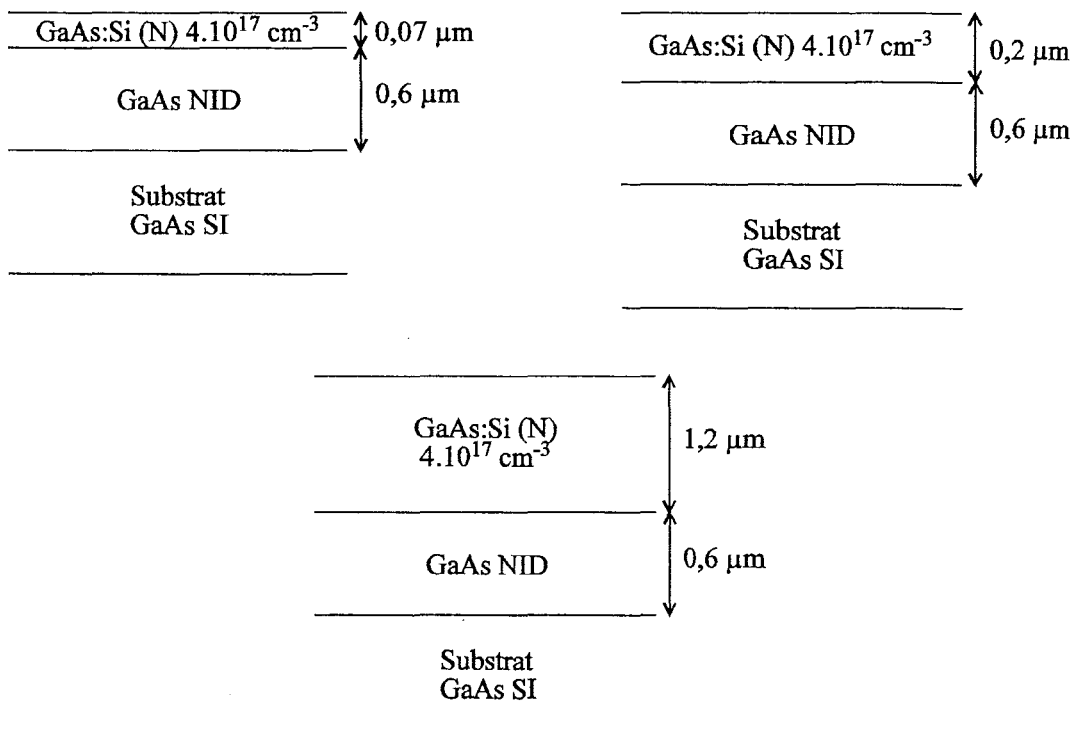


Figure IV.3 : Structure des couches utilisées pour l'étude expérimentale de la neutralisation des donneurs.

tension de la capacité d'une jonction métal-semiconducteur, réalisée à partir de l'épithaxie hydrogénée.

Ces diodes Schottky sont réalisées à partir d'échantillons constituées d'une couche de GaAs:Si de dopage  $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et d'épaisseur  $1 \mu\text{m}$ , et d'une couche tampon de GaAs:Si dopée  $3.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , sur un substrat de GaAs dopé  $\text{N}^+$  ( $3.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ).

L'ordre des opérations technologiques nécessaires à la réalisation de ces diodes est choisi de manière à éviter tout recuit à température élevée après l'exposition au plasma d'hydrogène, ce qui pourrait considérablement modifier les caractéristiques du matériau hydrogéné. La seule opération nécessitant un tel recuit est le dépôt du contact ohmique sur la face arrière, c'est pourquoi cette opération est effectuée en premier lieu.

La face arrière de l'échantillon est d'abord décapée avec un plasma d'argon, puis les métallisations du contact ohmique sont déposées selon la séquence Ni(150 Å) / Ge(195 Å) / Au(390 Å) / Ti(500 Å) / Au(2000Å). L'échantillon subit ensuite un recuit rapide à  $400^\circ\text{C}$  pendant 40 secondes destiné à rendre ohmique le contact déposé.

L'échantillon est alors exposé au plasma d'hydrogène.

Après l'hydrogénation sont déposés les contacts Schottky (Ti(500 Å) / Pt(250 Å) / Au(40000 Å)), puis les plots d'épaississement (Ti(1000 Å) / Au(4000 Å)). Généralement, les contacts Schottky sont recuits à  $300^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes après leur dépôt pour améliorer la qualité du contact mais, dans ce travail, pour éviter une modification des caractéristiques du matériau hydrogéné, nous n'effectuons pas ce recuit.

La série de masques utilisés permet de réaliser des contacts carrés de 25, 50, 100, 200, 500 et  $1000 \mu\text{m}$  de côté. Seules les diodes de  $500 \mu\text{m}$  de côté sont utilisées pour les mesures C(V). Elles sont découpées, puis encapsulées au moyen de microsoudures en boîtiers BMH (ce sont les boîtiers couramment utilisés au laboratoire pour caractériser les transistors à effet de champ).

La structure de la couche utilisée et la description des principales opérations technologiques se trouvent figure IV.4.

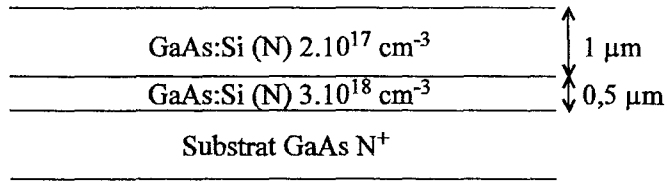
### **IV.1.3. Techniques d'analyse et de dépouillement.**

#### *IV.1.3.1. Analyse par SIMS.*

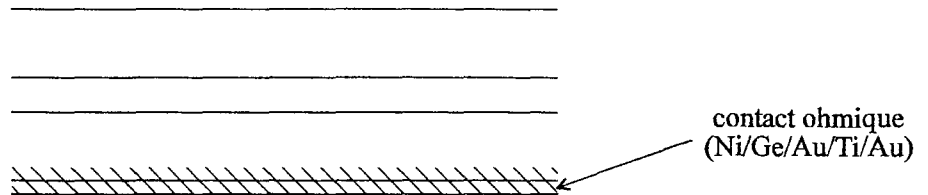
L'analyse par microsonde ionique (SIMS) des échantillons de GaAs hydrogénés permet d'accéder au profil de diffusion de l'hydrogène. En fait, pour ce type d'analyse, les échantillons sont exposés à un plasma de deutérium plutôt qu'à un plasma d'hydrogène car l'hydrogène est aussi un polluant du bâti d'analyse SIMS. Il est de ce fait difficile de distinguer l'hydrogène provenant de l'échantillon de celui provenant du bâti. L'hydrogène et le deutérium ont le même comportement chimique, ils ne diffèrent que par leur masse.

Dans cette technique, l'échantillon est bombardé par un faisceau d'ions qui pulvérise le matériau à sa surface. Les ions secondaires ainsi émis sont analysés par un spectromètre de masse. Cette technique nous donne alors l'évolution de la quantité des différents éléments à

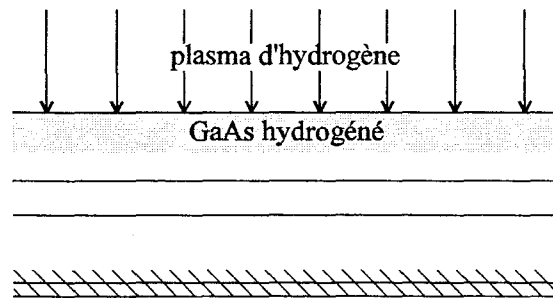
### 1. Structure des couches épitaxiées



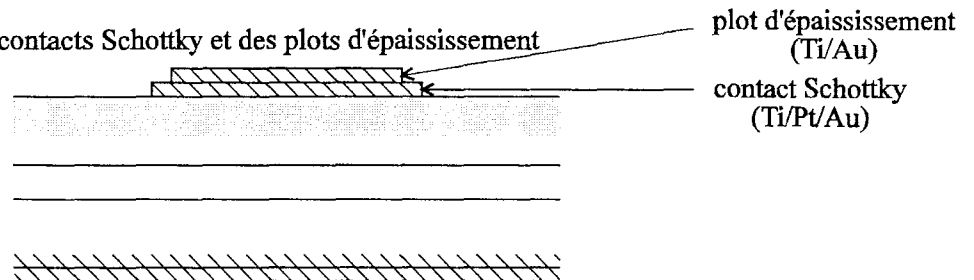
### 2. Dépôt du contact ohmique sur la face arrière



### 3. Exposition au plasma d'hydrogène



### 4. Dépôt des contacts Schottky et des plots d'épaissement



### 5. Gravure mesa ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ , 1:1:50)

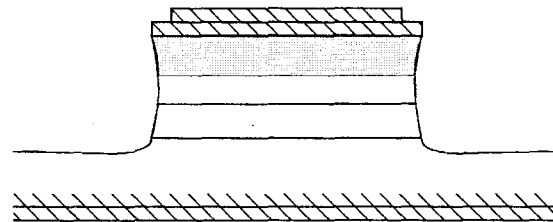


Figure IV.4 : Principales étapes de fabrication de diodes Schottky hydrogénées.

analyser en fonction du temps de gravure du matériau. La mesure de la profondeur du cratère formé à la surface permet de déduire l'évolution de la quantité de ces éléments en fonction de la profondeur.

Nos échantillons deutérés ont été analysés au Laboratoire de Physique des Solides de Bellevue avec un analyseur du type CAMECA IMS 3F. Des ions  $\text{Cs}^+$  ont été utilisés pour le faisceau d'ions primaires. Le calcul des profils de concentration en deutérium a été fait à partir d'échantillons étalons de GaAs implantés deutérium dont la dose implantée était connue.

Des exemples de résultats d'analyse SIMS se trouvent figure IV.5. Il s'agit des profils de concentration en deutérium dans des échantillons de GaAs NID d'épaisseur  $3 \mu\text{m}$  épitaxiés sur substrat de GaAs SI, deutérés à 180 et 220°C, avec une puissance plasma de 10 watts et pendant des durées de 5, 20 et 45 minutes. Le pic de concentration en deutérium à environ  $3 \mu\text{m}$  de la surface est lié au piégeage d'atomes de deutérium sur des impuretés présentes à l'interface entre le substrat et la couche épitaxiée. Ces impuretés sont essentiellement des oxydes et du carbone [1].

#### IV.1.3.2. *Mesure de la résistance carrée.*

La résistance carrée des échantillons est mesurée sans contact, par effet inductif, avec un appareil de type Tencor Sonogage 300. Cette mesure possède l'avantage de ne nécessiter aucune préparation préalable des échantillons. Elle permet de caractériser des échantillons ayant au moins une surface d'environ  $5 \text{ cm}^2$  (soit le quart d'un substrat de deux pouces) et dont la résistance carrée est comprise entre 7,7 et 20000 Ohms.

#### IV.1.3.3. *Spectroscopie d'absorption infra-rouge.*

Les analyses par spectroscopie d'absorption infra-rouge ont été faites à température ambiante sur un spectromètre Perkin-Elmer Spectrum 2000. Les mesures destinées à évaluer la quantité de complexes ont été réalisées en IR moyens, celles destinées à la détermination de la conductivité du matériau et de la mobilité des porteurs en IR lointains. Toutes ces mesures ont été faites en transmission, en prenant comme référence le substrat semi-isolant de façon à tenir compte des pertes dans ce type de matériau.

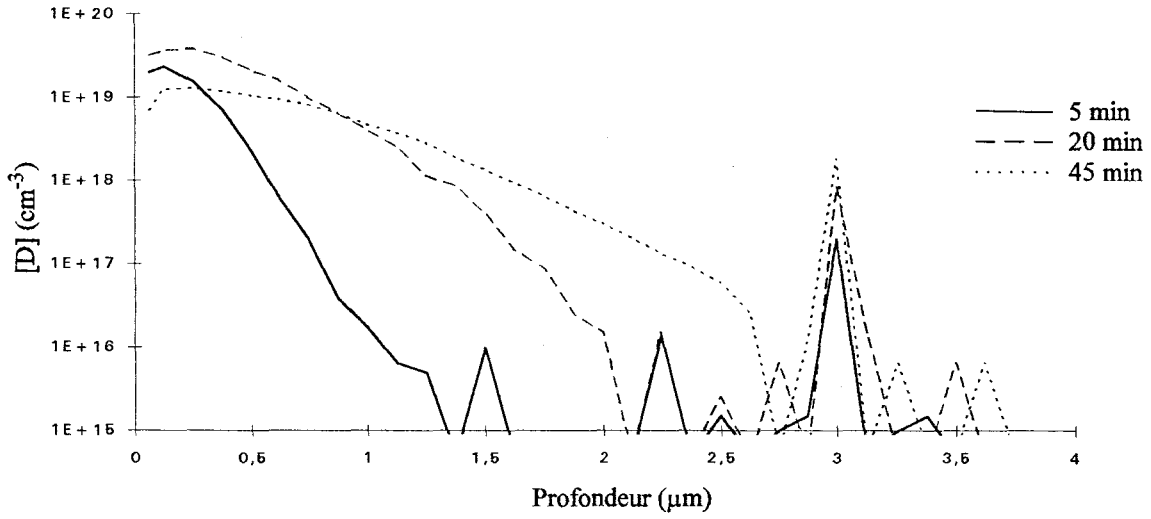
##### IV.1.3.3.1. Infra-rouge moyen ( $370 \text{ cm}^{-1} < 1/\lambda < 10000 \text{ cm}^{-1}$ ).

La spectroscopie d'absorption en infra-rouge moyen permet de détecter la présence de complexes neutres SiH dans le GaAs. C'est cette technique qui a permis de confirmer l'hypothèse selon laquelle la neutralisation des donneurs dans le GaAs soumis à un plasma d'hydrogène serait liée à la formation de ces complexes [2].

La liaison Si-H est caractérisée par une fréquence d'absorption de  $890 \text{ cm}^{-1}$ . L'aire de la raie d'absorption qui apparaît à cette fréquence est liée à la concentration en SiH par la relation :

$$A = \int \alpha(\nu) d\nu = \frac{\pi [\text{SiH}] \eta^2}{n_{\text{GaAs}} c^2 M_{\text{H}}} \quad [2] \quad (\text{IV.1})$$

Plasma : 10 Watts, 180°C.



Plasma : 10 Watts, 220°C.

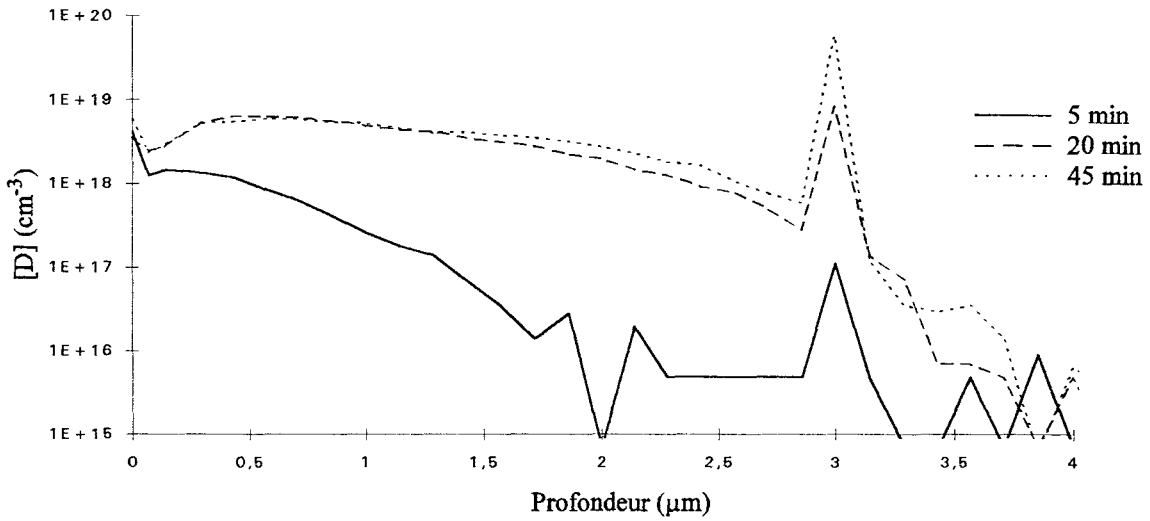


Figure IV.5 : Profils de diffusion du deutérium dans des couches épitaxiées de GaAs NID de 3 μm d'épaisseur obtenus par analyse SIMS.

où

- $M_H$  est la masse de l'atome d'hydrogène,
- $n_{GaAs}$  est l'indice de réfraction du GaAs ( $n_{GaAs} = 3,57$ ), dont nous négligerons les évolutions en fonction du dopage,
- $c$  est la vitesse de la lumière,
- $\eta$  est la charge apparente, égale à la charge de l'électron multipliée par un facteur proche de 1.

L'aire de la raie est donc proportionnelle à la concentration en complexes SiH. Les évolutions de cette concentration pouvant survenir au cours de recuits ou d'hydrogénations peuvent donc être suivies en spectroscopie IR. C'est l'une des méthodes que nous utiliserons pour étudier la stabilité thermique des complexes SiH.

La figure IV.6 représente le spectre obtenu pour une couche de  $3\mu m$  de GaAs dopé  $5.10^{18} cm^{-3}$  autour de  $890 cm^{-1}$  avant et après exposition au plasma d'hydrogène.

#### IV.1.3.3.2. Infra-rouge lointain ( $10 cm^{-1} < 1/\lambda < 710 cm^{-1}$ ).

La spectroscopie d'absorption en infra-rouge lointain permet de caractériser la conductivité du GaAs grâce au phénomène d'absorption par les électrons libres. C'est une méthode qui a été utilisée pour caractériser des échantillons de silicium [3]. Tous les échantillons utilisés pour ce type d'analyse se composent d'une couche de GaAs dopé et d'une couche tampon de GaAs NID épitaxiées sur un substrat de GaAs SI.

Si nous supposons que le domaine spectral est suffisamment grand pour que la corrélation de la phase entre les ondes réfléchies sur les dioptres d'entrée et de sortie soit distribuée aléatoirement, la transmission dans une lame semi-conductrice s'écrit :

$$T_{\text{substrat}}(\nu) = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha_0(\nu) h}}{1 - R^2 e^{-\alpha_0(\nu) h}}, \quad (IV.2)$$

où  $\alpha_0$  et  $h$  sont respectivement le coefficient d'absorption et l'épaisseur du substrat.

De la même façon, si nous négligeons la réflexion à l'interface entre l'épitaxie et le substrat, la transmission dans un échantillon muni d'une couche épitaxiée s'écrit :

$$T_{\text{échantillon}}(\nu) = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha_0(\nu) h} e^{-\alpha(\nu) e}}{1 - R^2 e^{-\alpha_0(\nu) h} e^{-\alpha(\nu) e}}, \quad (IV.3)$$

où  $\alpha$  et  $e$  sont respectivement le coefficient d'absorption et l'épaisseur de la couche épitaxiée.

En admettant que  $R^2$  est négligeable devant 1, ces relations deviennent :

$$T_{\text{substrat}}(\nu) \approx (1 - 2R) e^{-\alpha_0(\nu) h}, \quad (IV.4)$$

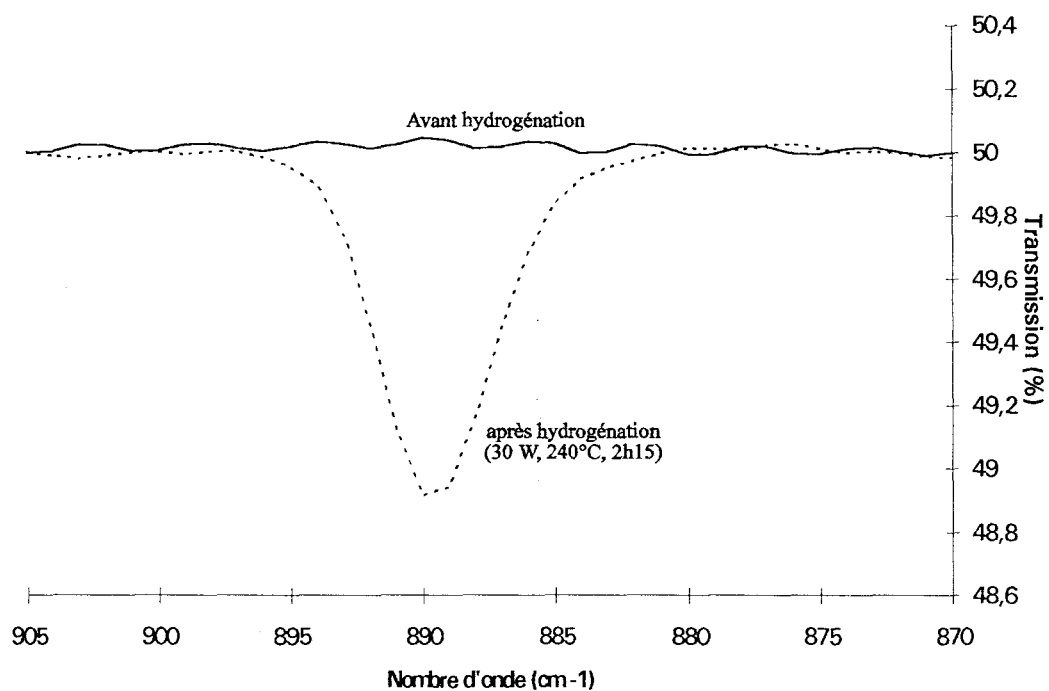


Figure IV.6 : Raie liée à la présence de complexes SiH dans une couche épitaxiées de GaAs dopé  $5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  de  $3\mu\text{m}$ .



$$T_{\text{échantillon}}(\nu) \approx (1 - 2R) e^{-\alpha_0(\nu)h} e^{-\alpha(\nu)c} \quad (\text{IV.5})$$

Dans ces conditions, si nous mesurons la transmission de l'échantillon par rapport à celle dans le substrat SI, nous déterminons :

$$T(\nu) = \frac{T_{\text{échantillon}}(\nu)}{T_{\text{substrat}}(\nu)} \approx e^{-\alpha(\nu)c} \quad (\text{IV.6})$$

A partir de  $T(\nu)$ , nous pouvons alors déterminer la partie réelle de la conductivité du matériau en utilisant la relation :

$$\sigma(\nu) = \epsilon_0 n_{\text{GaAs}} c \alpha(\nu), \quad (\text{IV.7})$$

où

- $\epsilon_0$  est la permittivité du vide,
- $n_{\text{GaAs}}$  est l'indice de réfraction du la lame semi-conductrice,
- $c$  est la vitesse de la lumière.

La variation en fonction de  $\nu$  de la conductivité est par ailleurs décrite en première approximation par la relation suivante :

$$\sigma(\nu) = \frac{\sigma_0}{1 + (2\pi\nu)^2 \tau_m^2}, \quad (\text{IV.8})$$

où  $\tau_m$  est le temps moyen de relaxation des moments.

La connaissance de l'évolution de  $\sigma$  en fonction de  $\nu$  permet donc d'accéder à un ordre de grandeur de  $\tau_m$ , et ainsi d'évaluer la mobilité des électrons libres :

$$\mu_n = \frac{q\tau_m}{m^*}, \quad (\text{IV.9})$$

où  $m^*$  est la masse effective de l'électron.

En pratique, connaissant la conductivité à deux fréquences différentes  $\nu_1$  et  $\nu_2$ , ou connaissant la conductivité à une fréquence  $\nu$  et la conductivité continue  $\sigma_0$  déduite de la mesure de  $R_{\square}$  par la relation :

$$R_{\square} = \frac{1}{\sigma_0 e}, \quad (\text{IV.10})$$

nous pouvons déduire l'ordre de grandeur de  $\tau_m$  par les relations :

$$\tau_m = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\sigma_1 \nu_1^2 - \sigma_2 \nu_2^2} \right]^{1/2}, \quad (\text{IV.11})$$

ou

$$\tau_m = \frac{1}{2\pi\nu} \left[ \frac{\sigma_0}{\sigma} - 1 \right]^{1/2} \quad (\text{IV.12})$$

La figure IV.7 représente les spectres en IR lointains obtenus pour un échantillon composé d'une couche épitaxiée NID de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, et 2 échantillons ayant une couche dopée de 1,2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et de dopages respectifs  $4 \cdot 10^{17}$  et  $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , ainsi que l'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence déduite de ces spectres pour les deux couches dopées. Nous voyons clairement sur ces spectres que l'absorption des IR lointains dépend du dopage du matériau. Nous remarquons également que le spectre de transmission est extrêmement imprécis entre 240 et 300  $\text{cm}^{-1}$ . Ce fait peut s'expliquer compte tenu de l'absorption considérable présentée par le substrat semiconducteur dans cette bande de fréquence où il nous sera donc impossible d'obtenir des résultats significatifs caractérisant la couche étudiée.

La résistance carrée étant connue, nous avons calculé la conductivité continue  $\sigma_0$  avec la relation (IV.10). Et, connaissant  $\sigma_0$ , nous avons calculé  $\tau_m$  pour différentes valeurs de  $\nu$  à partir de la relation (IV.12). Dans le tableau IV.1, nous avons reporté, pour les deux épitaxies dopées, la valeur moyenne de  $\tau_m$ , calculée à partir des valeurs de  $\tau_m(\nu)$  dans les zones non perturbées du spectre, ainsi que les valeurs de mobilité calculées avec la relation (IV.9).

Nous pouvons également obtenir la mobilité des porteurs à partir de la valeur de la résistance carrée mesurée et du dopage des échantillons, par l'intermédiaire de la relation :

$$R_{\square} = \frac{1}{q N_d \mu_n e} \quad (\text{IV.13})$$

Connaissant  $\mu_n$ , nous pouvons en déduire  $\tau_m$ .

Ces valeurs sont également reportées dans le tableau IV.1.

$N_d \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$R_{\square} \text{ (}\Omega\text{)}$ (mesures)	$\tau_m \text{ (s)}$ (déduit des spectres IR)	$\mu_n \text{ (cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$ (déduit des spectres IR)	$\tau_m \text{ (s)}$ (déduit des mesures de $R_{\square}$ )	$\mu_n \text{ (cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$ (déduit des mesures de $R_{\square}$ )
$4 \cdot 10^{17}$	36	$9 \cdot 10^{-14}$	2400	$1,36 \cdot 10^{-13}$	3620
$2 \cdot 10^{18}$	12,3	$6 \cdot 10^{-14}$	1600	$7,97 \cdot 10^{-14}$	2120

Tableau IV.1 : Comparaison des valeurs de  $\tau_m$  et  $\mu_n$  obtenues à partir des spectres IR avec celles obtenues à partir de  $R_{\square}$ .

Les valeurs de mobilité obtenues par spectroscopie infra-rouge apparaissent systématiquement inférieures à celles obtenues à partir des résistances carrées. Néanmoins, les variations relatives observées quand le dopage augmente sont du même ordre de grandeur que celles déterminées à partir de la mesure en continu. Notons par ailleurs que cette méthode de

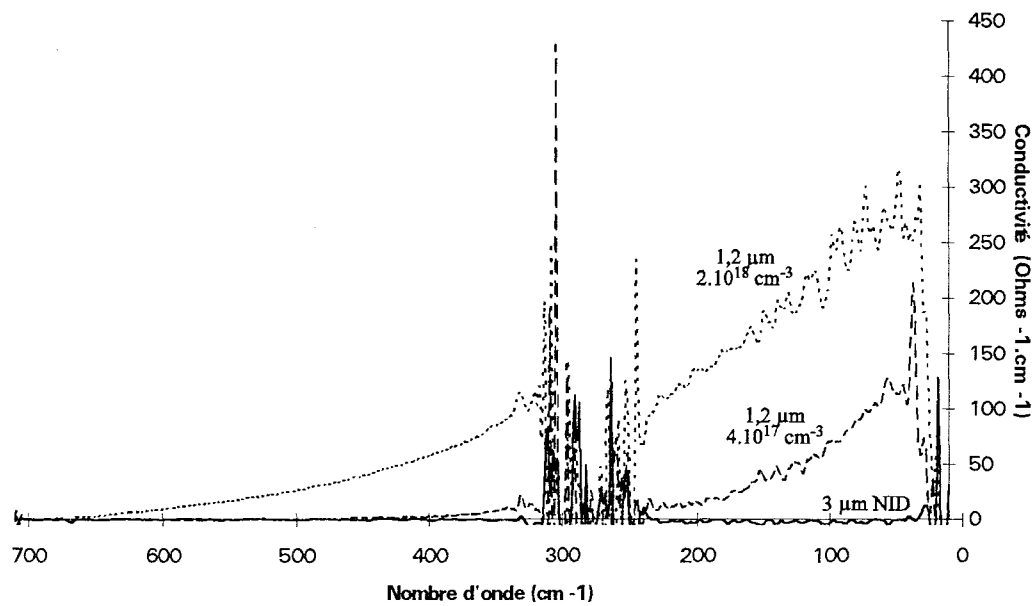
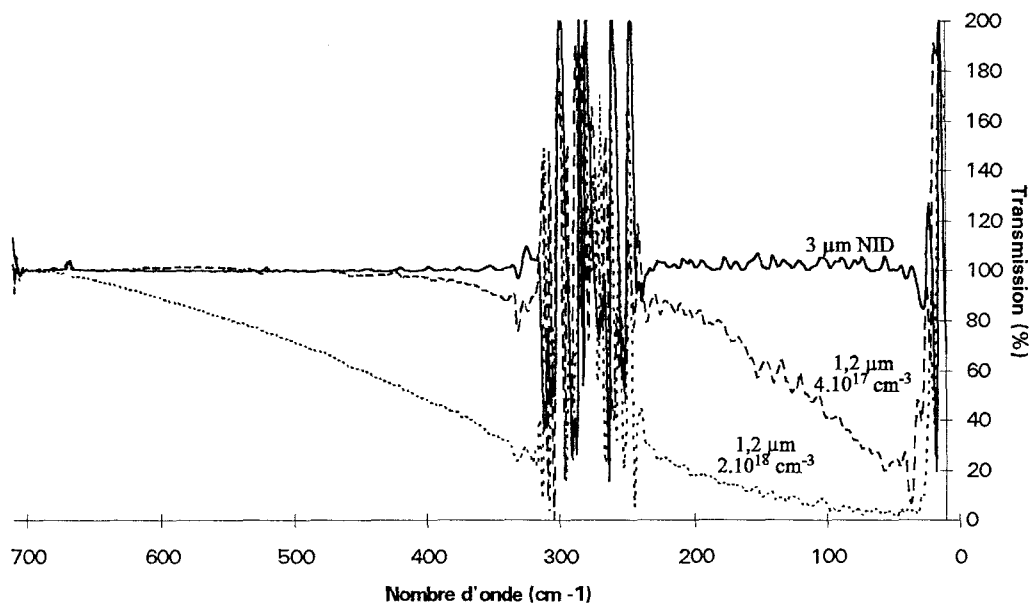


Figure IV.7 : Spectres de transmission des IR lointains dans des couches  $\text{épitaxiées}$  de dopages différents, et spectres de conductivité.

mesure sans contact de la mobilité se fait en mesurant une fréquence de coupure, c'est-à-dire de façon indépendante du dopage de l'échantillon. Elle peut donc se révéler particulièrement intéressante lorsque, suite à des neutralisations ou des réactivations de donneurs, le dopage actif variera.

#### IV.1.3.4. Profils de dopage par mesures C(V).

La méthode C(V) permet de déterminer le profil de concentration en impuretés ionisées d'un semiconducteur muni d'un contact Schottky à partir de la mesure de la capacité de la diode Schottky. La présence de la métallisation provoque l'apparition, sous le contact, d'une zone désertée dont l'épaisseur dépend du dopage du semiconducteur, de la hauteur de la barrière de potentiel entre le métal et le semiconducteur, et de la tension de polarisation appliquée. Dans ces conditions, il est bien connu que l'évolution de la capacité de la diode Schottky en fonction de la tension permet d'accéder au profil de donneurs actifs par l'intermédiaire des relations suivantes [4] :

$$\left\{ \begin{array}{l} N(x) = - \frac{2}{qA\epsilon} \left[ \frac{d(1/C^2)}{dV} \right]^{-1} \\ x = \frac{\epsilon A}{C} \end{array} \right. \quad \text{(IV.14)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x = \frac{\epsilon A}{C} \end{array} \right. \quad \text{(IV.15)}$$

où

- A est la surface de la diode,
- $\epsilon$  est la permittivité du GaAs.

Les diodes utilisées pour ces mesures sont celles décrites dans la partie IV.1.2.2, encapsulées en boîtiers BMH au moyens de microsoudures. Les mesures de capacité ont été faites soit sur un pont Boonton à 1 MHz, soit sur un pont de mesure d'impédance HP 4191 A dont la fréquence peut varier entre 1 MHz et 1 GHz, en prenant pour schéma équivalent la configuration R-C parallèle.

Pour avoir une mesure la plus fiable possible, il est nécessaire de vérifier que la valeur de la capacité C mesurée ne dépend pas de la fréquence. Dans le tableau IV.2, nous avons reporté les valeurs de capacités mesurées à des fréquences variant entre 10 MHz et 1 GHz sur une diode hydrogénée (150°C, 2 heures, 3 W) polarisée à -3 V.

Fréquence	10 MHz	20 MHz	50 MHz	100 MHz	500 MHz	1 GHz
Capacité mesurée	58,4 pF	58,5 pF	58,8 pF	59,8 pF	101 pF	-91,8pF

Tableau IV.2 : Evolution de la capacité mesurée en fonction de la fréquence.

Nous constatons que la valeur de la capacité mesurée augmente avec la fréquence, et qu'elle est "négative" à 1 GHz. Une nouvelle mesure à 10 MHz, après cette série de mesures,

nous a encore donné la valeur de 58,4 pF. Ces variations ne sont donc pas liées, par exemple, à une réactivation, sous l'effet de la polarisation, des donneurs neutralisés.

L'évolution fréquentielle de la capacité est sans doute liée à l'existence, pour la diode encapsulée, d'une inductance et d'une résistance parasites en série avec la capacité, selon le schéma équivalent représenté figure IV.8. Dans ce cas, la capacité mesurée s'exprime en fonction des différents éléments par la relation :

$$C' = \frac{C \left(1 - LC\omega^2\right) - \frac{L}{R^2}}{\left(1 + \frac{r}{R} - LC\omega^2\right)^2 + \left(\frac{L\omega}{R} + rC\omega\right)^2} \quad (\text{IV.16})$$

où

- R et C sont la résistance et la capacité réelles de la diode,
- L et r sont l'inductance et la résistance parasites en série avec la diode.

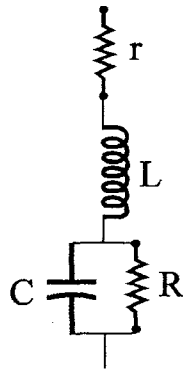


Figure IV.8 : Schéma équivalent de la diode montée en boîtier BMH.

Dans les conditions habituelles de polarisation, la diode ne conduit pas, R est donc très élevée (quelques centaines de kΩ). Si nous supposons que L est de l'ordre de quelques dixièmes de nH et r de l'ordre de l'Ohm, certains termes de la relation (IV.16) deviennent négligeables, d'où :

$$C' = \frac{C}{1 - LC\omega^2} \quad (\text{IV.17})$$

Dans le tableau IV.3, nous avons reporté les valeurs de C' calculées avec cette relation et pour des fréquences comprises entre 10 MHz et 1 GHz, en prenant :

$$C = 58,40 \text{ pF, et } L = 0,7 \text{ nH.}$$

Fréquence	10 MHz	20 MHz	50 MHz	100 MHz	500 MHz	1 GHz
C' calculée	58,41 pF	58,44 pF	58,64 pF	59,36 pF	97,90 pF	-95,13 pF

Tableau IV.3 : Evolution de la capacité calculée en fonction de la fréquence.

Nous remarquons que l'évolution de  $C'$  en fonction de la fréquence est similaire à celle de la capacité mesurée reportée dans le tableau IV.2. Pour éviter des erreurs liées à l'existence de l'inductance parasite  $L$ , nous effectuerons donc toutes nos mesures à des fréquences inférieures à 20 MHz.

Au cours de nos mesures, nous avons également noté que la valeur de la capacité mesurée évoluait brutalement lorsque la diode devenait conductrice, soit pour des polarisations de l'ordre de -7 à -8 V, soit encore pour des polarisations directes de l'ordre de quelques dixièmes de volts. Si nous supposons que la fréquence est suffisamment faible pour ne pas perturber la mesure, la relation (IV.16) devient :

$$C' = \frac{C - \frac{L}{R^2}}{\left(1 + \frac{r}{R}\right)^2} \quad (\text{IV.18})$$

Par conséquent, la mesure est très perturbée lorsque  $R$  devient du même ordre de grandeur que  $r$  (voisin de l'Ohms) ou du même ordre de grandeur que  $\sqrt{\frac{L}{C}}$  (quelques Ohms). De ce fait, la valeur de  $C$  n'est plus directement accessible quand la diode devient trop conductrice. Les résultats expérimentaux obtenus ne seront donc exploités que lorsque  $R$  est suffisamment élevé (généralement  $R > 100 \Omega$ ).

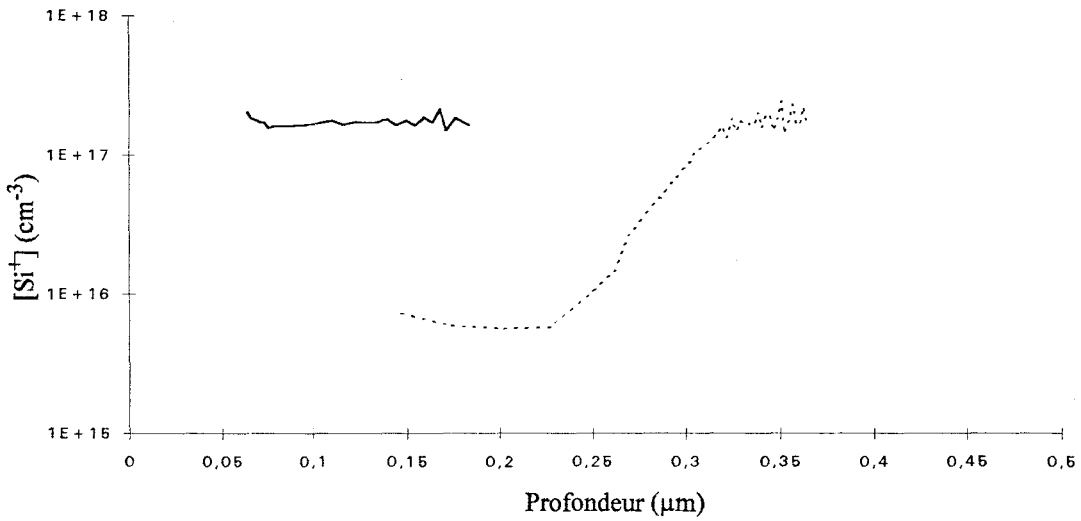
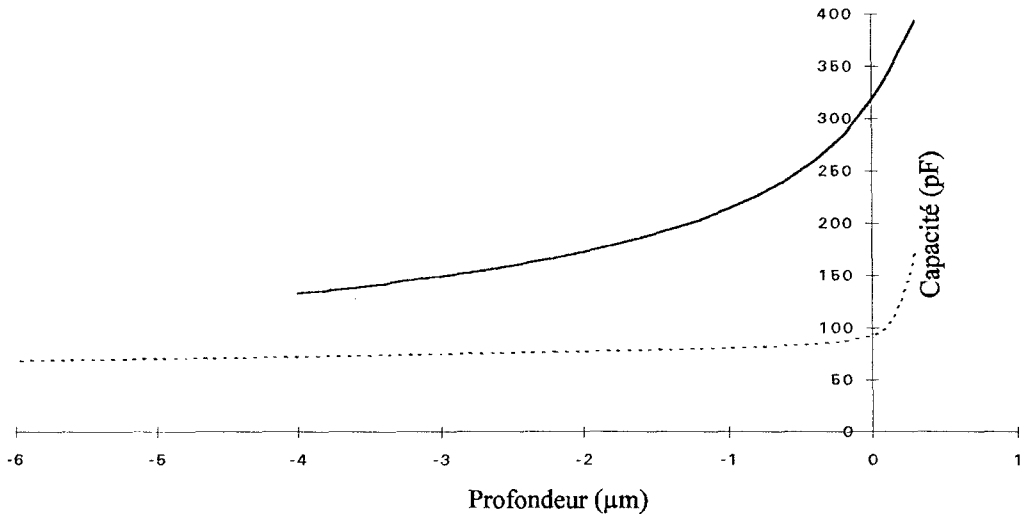
Un exemple de résultat obtenu avec la méthode  $C(V)$  est représenté figure IV.9.

## IV.2. Neutralisation et stabilité thermique dans des couches épitaxiées sur substrat semi-isolant.

Cette étude expérimentale de la neutralisation des donneurs par plasma d'hydrogène et de leur réactivation par recuits thermiques se déroule, pour chaque échantillon, en deux étapes. Dans une première étape, les échantillons sont hydrogénés de manière à obtenir une neutralisation qui soit la plus importante possible. Pour cela, les échantillons pourront subir plusieurs expositions successives au plasma d'hydrogène si c'est nécessaire. Dans une seconde étape, les échantillons ainsi hydrogénés subissent une série de recuits à différentes températures afin d'étudier la stabilité thermique de la neutralisation et la réactivation des donneurs. Au cours de ces manipulations, nous observons l'évolution des résistances carrées et du spectre de transmission IR.

### IV.2.1. Couches dopées $4.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Nous disposons, pour cette première série d'expériences, d'échantillons munis d'une couche épitaxiée d'épaisseur 0,07, 0,2 et 1,2  $\mu\text{m}$ , dont la concentration en impuretés est de  $4.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . L'atténuation dans les couches de 0,07 et 0,2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur étant trop faible



— non hydrogénée  
 ..... hydrogénée  
 (3 W, 180°C, 15 min)

Figure IV.9 : Courbes C(V) et profils de donneurs actifs, comparaison entre les résultats obtenus avec une diode non hydrogénée et ceux obtenus avec une diode hydrogénée.

pour donner lieu à une exploitation fiable, seules les épitaxies de 1,2  $\mu\text{m}$  sont analysées en spectroscopie IR.

#### IV.2.1.1. Hydrogénation des échantillons.

##### a. Couche d'épaisseur 0,07 $\mu\text{m}$ .

L'échantillon a été exposé à un plasma d'hydrogène d'une puissance de 3 W, à 180°C, pendant 10 minutes. Sa résistance carrée a évolué de la manière suivante :

- avant hydrogénation :  $R_{\square} = 3160 \Omega$ ,
- après hydrogénation :  $R_{\square} > 20 \text{ k}\Omega$ .

Le taux de complexation, estimé à partir d'un procédé que nous détaillerons dans la partie IV.2.1.1.d, est supérieur à 55 %.

##### b. Couche d'épaisseur 0,2 $\mu\text{m}$ .

Pour cet échantillon, les conditions d'hydrogénation ont été : 3 W, 240°C, 20 minutes. Les valeurs de la résistance carrée avant et après l'exposition au plasma sont :

- avant hydrogénation :  $R_{\square} = 312 \Omega$ ,
- après hydrogénation :  $R_{\square} = 19 \text{ k}\Omega$ , soit un taux de complexation d'environ 94 %

(cf. IV.2.1.1.d).

##### c. Couche d'épaisseur 1,2 $\mu\text{m}$ .

Trois échantillons ont été hydrogénés à 240°C, avec des puissances différentes : 3 W, 12 W et 30 W. Les temps d'exposition sont variables, les échantillons ont subi plusieurs expositions successives de manière à obtenir une neutralisation maximale de la couche dopée. Leur résistance carrée initiale est de 36  $\Omega$ . L'évolution de la résistance carrée au cours de l'hydrogénation est reportée dans les tableaux IV.4 à IV.6, où nous avons également indiqué le pourcentage de complexes  $\alpha_{\text{SiH}}$  (déduit à partir du procédé décrit dans la partie IV.2.1.1.d), et les valeurs de mobilité calculées à partir des spectres de transmission en IR lointains, que nous notons  $\mu_{\text{IR}}$ .

Temps d'hydrogénation (h)	0	0,5	1	1,5	2	3	4	6	11	16	24	30
$R_{\square} (\Omega)$	36	45	49	52	54,5	62	71	83	95	101	99	96
$\alpha_{\text{SiH}} (\%)$	0	27	34	37	42	51	59	67	71	77	73	72
$\mu_{\text{IR}} (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	2490									3180		3408

Tableau IV.4 : Hydrogénation de la couche  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , d'épaisseur 1,2  $\mu\text{m}$  avec un plasma de 3 W, à 240°C.



Temps d'hydrogénation (h)	0	0,5	1	2	4	6	10	14	18	24
$R_{\square} (\Omega)$	36	63	86	128	184	204	204	206	215	227
$\alpha_{SiH} (\%)$	0	52	68	80	86	88	88	88	89	89
$\mu_{IR} (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	2400	2720		2920		2730				3553

Tableau IV.5 : Hydrogénation de la couche  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , d'épaisseur  $1,2 \mu\text{m}$  avec un plasma de 12 W, à  $240^{\circ}\text{C}$ .

Temps d'hydrogénation (h)	0	0,5	1	2	4	9	9,5	10
$R_{\square} (\Omega)$	36	94	147	215	256	171	165	164
$\alpha_{SiH} (\%)$	0	71	82	89	91	85	83	83
$\mu_{IR} (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	2400		3258					

Tableau IV.6 : Hydrogénation de la couche  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , d'épaisseur  $1,2 \mu\text{m}$  avec un plasma de 30 W, à  $240^{\circ}\text{C}$ .

L'évolution, pour ces échantillons, de la résistance carrée en fonction du temps est représentée figure IV.10. Nous remarquons qu'un maximum de neutralisation est atteint relativement rapidement, et qu'il est atteint d'autant plus vite que la puissance fournie au plasma est élevée. De même, la valeur maximale de la résistance carrée augmente avec la puissance (environ  $100 \Omega$  pour un plasma de 3 W,  $210 \Omega$  pour un plasma de 12 W, et  $250 \Omega$  pour un plasma de 30 W). Après avoir atteint ce maximum, la valeur de  $R_{\square}$  se stabilise ou décroît. Il semble donc que, dans les conditions d'hydrogénation classiquement utilisées, il soit impossible de neutraliser complètement une couche de  $1,2 \mu\text{m}$  d'épaisseur.

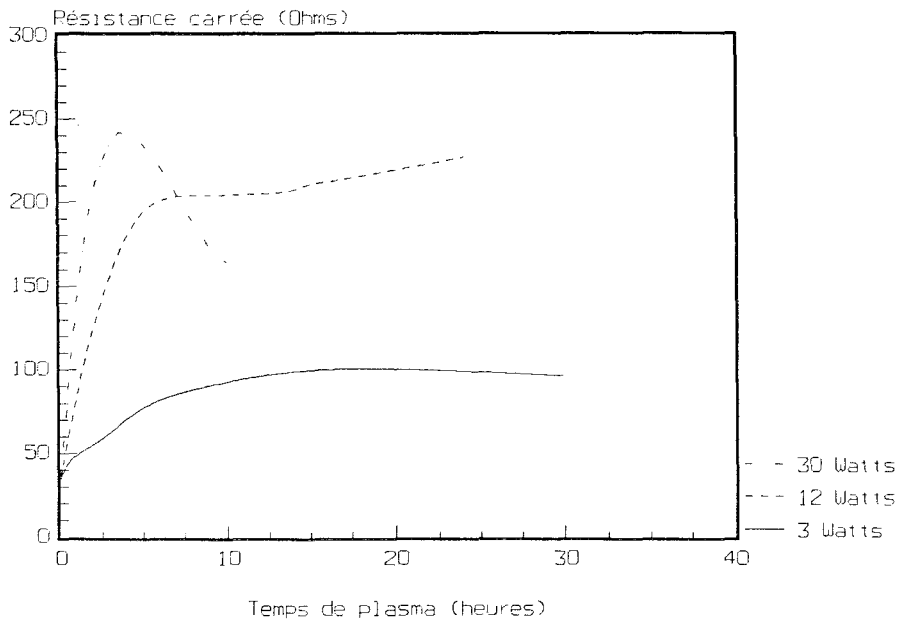


Figure IV.10: Evolution en fonction du temps d'hydrogénation de la résistance carrée des couches épitaxiées d'épaisseur 1,2  $\mu\text{m}$ , pour les puissances de 3, 12 et 30 W.

#### d. Calcul des taux de complexation.

Les couches de faible épaisseur (0,07 et 0,2  $\mu\text{m}$ ) semblent se neutraliser beaucoup plus facilement que les couches de 1,2  $\mu\text{m}$ . Cette différence peut s'expliquer par l'existence d'une zone désertée liée aux états électroniques situés à la surface du semi-conducteur. Il suffit que l'épaisseur de cette zone désertée soit proche de l'épaisseur de la couche épitaxiées pour que la résistance carrée tende vers l'infini. Un ordre de grandeur de cette épaisseur est donné par la relation :

$$a^2 = \frac{2 \varepsilon V_s}{q [\text{Si}^+]}, \quad (\text{IV.19})$$

où

- a est l'épaisseur de la zone désertée,
- $V_s$  est "le potentiel de surface" (généralement  $V_s \approx 0,5 \text{ V}$ ) créé par les états électroniques,
- $[\text{Si}^+]$  est la concentration en donneurs actifs.

Cette relation nous permet de calculer la concentration en  $\text{Si}^+$  (en supposant celle-ci uniforme) à partir de laquelle la résistance carrée devient infinie, c'est-à-dire celle pour laquelle l'épaisseur de la zone désertée est égale à l'épaisseur de la couche épitaxiée. Pour nos échantillons, nous obtenons :

- $1,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  pour une épaisseur de 0,07  $\mu\text{m}$ ,
- $1,7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  pour une épaisseur de 0,2  $\mu\text{m}$ ,
- $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  pour une épaisseur de 1,2  $\mu\text{m}$ .

Nous voyons que la résistance carrée peut donner, lorsque la neutralisation est importante et l'épaisseur de l'épitaxie trop faible, une idée complètement erronée de l'importance de la formation de complexes neutres. Pour pouvoir exploiter convenablement ces résultats, il est donc nécessaire de calculer le pourcentage d'atomes de silicium complexés en tenant compte du "potentiel de surface".

Si nous tenons compte de l'effet des états de surface, et si nous supposons que la concentration en donneurs actifs  $[Si^+]$  après hydrogénation est uniforme, la résistance carrée d'une couche épitaxiée d'épaisseur  $e$  est donnée par la relation :

$$R_{\square} = \frac{1}{q [Si^+] \mu_n \left[ e - \left( \frac{2 \epsilon V_s}{q [Si^+]} \right)^{1/2} \right]} \quad (IV.20)$$

En utilisant, pour calculer la mobilité, la formule approchée (III.7) :

$$\mu_n = \frac{750 \cdot 10^3}{100 + 40 \left( \frac{[Si^+]}{6 \cdot 10^{16}} \right)^{0,55}}, \quad (III.7)$$

nous pouvons calculer l'évolution de  $R_{\square}$  en fonction de  $[Si^+]$ .

Le taux d'atomes de silicium complexés peut alors se déduire de  $[Si^+]$  à partir de :

$$\alpha_{SiH} = 1 - \frac{[Si^+]}{N_d}, \quad (IV.21)$$

où  $N_d$  est la concentration initiale en donneurs actifs dans la couche épitaxiée.

A partir des relations (IV.20) et (IV.21), nous pouvons déterminer la valeur de la résistance carrée d'une couche épitaxiée hydrogénée en fonction du pourcentage d'atomes de silicium complexés en connaissant uniquement l'épaisseur  $e$  et le dopage initial  $N_d$  de la couche. Nous avons reporté sur la figure IV.11 l'évolution théorique de la résistance carrée des échantillons dopés  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  hydrogénés en fonction du taux de silicium complexé pour les épaisseurs  $0,07 \mu\text{m}$ ,  $0,2 \mu\text{m}$  et  $1,2 \mu\text{m}$ . C'est à partir de ces courbes que nous avons calculé les taux  $\alpha_{SiH}$  présentés dans toute cette partie IV.2.1 et lors de l'étude de l'influence des recuits que nous allons maintenant décrire.

#### IV.2.1.2. Recuits.

Les échantillons ainsi hydrogénés subissent une succession de recuits à différentes températures : d'abord des recuits à des températures moyennes (autour de  $200^\circ\text{C}$ ) pour s'affranchir des effets liés à la concentration initiale en hydrogène non complexé dans l'échantillon, puis des recuits à des températures plus élevées ( $275$  à  $400^\circ\text{C}$ ) afin d'étudier la cinétique de la réactivation des donneurs.

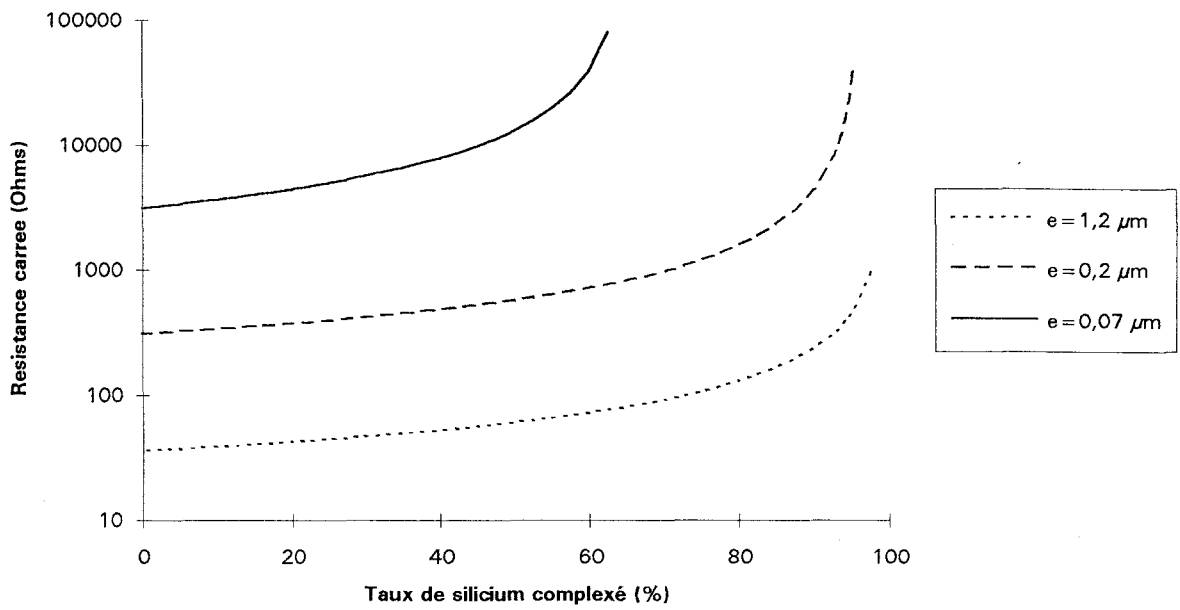


Figure IV.11 : Evolution théorique de la résistance carrée des échantillons dopés  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  en fonction du pourcentage de donneurs silicium complexés.

a. Couche d'épaisseur 0,07  $\mu\text{m}$ .

L'évolution de la résistance carrée de cet échantillon et du taux de complexation au cours des différents recuits est reportée dans le tableau IV.7.

Conditions de recuit.	avant recuit	24 h, 180°C	9 h, 240°C	3 h, 275°C	2 h, 275°C	1 h, 275°C	1 h, 300°C	1 h, 325°C	1 h, 350°C	1 h, 375°C
$R_{\square}$ (k $\Omega$ )	> 20	> 20	> 20	> 20	9,9	9,4	3,95	3,35	3,3	3,3
$\alpha_{\text{SiH}}$ (%)	> 55	> 55	> 55	> 55	45	44	14	3	2	2

Tableau IV.7 : Recuits de la couche initialement dopée  $4.10^{17} \text{ cm}^{-3}$  d'épaisseur 0,07  $\mu\text{m}$  (plasma 3 W, 180°C, 10 min)

b. Couche d'épaisseur 0,2  $\mu\text{m}$ .

Les résultats obtenus pour cet échantillon sont rassemblés dans le tableau IV.8.

Conditions de recuit.	avant recuit	24 h, 180°C	1 h, 275°C	1 h, 300°C	1 h, 325°C	1 h, 350°C	1 h, 375°C
$R_{\square}$ ( $\Omega$ )	$19.10^3$	$19.10^3$	3150	1100	580	337	332
$\alpha_{\text{SiH}}$ (%)	94	94	88	74	50	9	7

Tableau IV.8 : Recuits de la couche initialement dopée  $4.10^{17} \text{ cm}^{-3}$  d'épaisseur 0,2  $\mu\text{m}$  (plasma 3 W, 240°C, 20 min)

c. Couche d'épaisseur 1,2  $\mu\text{m}$ .

Les évolutions, pour les 3 échantillons hydrogénés, de la résistance carrée, du taux de complexation et de la mobilité déduite des spectres de transmission en IR lointains sont rassemblées dans les tableaux IV.9 à IV.11.

Conditions de recuit.	avant recuit	1 h, 180°C	9 h, 240°C	3 h, 275°C	1 h, 275°C	1 h, 300°C	1 h, 325°C	1 h, 350°C	1 h, 375°C	1 h, 400°C
$R_{\square}$ ( $\Omega$ )	96	97	94	85	84	62	57	41	37	36
$\alpha_{SiH}$ (%)	72	72	71	67	67	51	46	17	3	0
$\mu_{IR}$ ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )					3170	3040	2690	2520	2500	2590

Tableau IV.9 : Recuits de la couche initialement dopée  $4.10^{17} cm^{-3}$  d'épaisseur  $1,2 \mu m$  (plasma : 3 W, 240°C)

Conditions de recuit.	avant recuit	4 h, 180°C	4 h, 240°C	1 h, 275°C	1 h, 300°C	1 h, 325°C	1 h, 350°C	1 h, 375°C	1 h, 400°C	1 h, 450°C
$R_{\square}$ ( $\Omega$ )	227	223	208	151	87	62	49	46	48	38
$\alpha_{SiH}$ (%)	89	89	88	83	68	52	35	28	32	5
$\mu_{IR}$ ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )		3520		3560	3380	3260	2800	2950	2710	2690

Tableau IV.10 : Recuits de la couche initialement dopée  $4.10^{17} cm^{-3}$  d'épaisseur  $1,2 \mu m$  (plasma : 12 W, 240°C)

Conditions de recuit.	avant recuit	3 h, 180°C	4 h, 240°C	1 h, 275°C	1 h, 300°C	1 h, 325°C	1 h, 350°C	1 h, 375°C	1 h, 400°C	1 h, 450°C
$R_{\square}$ ( $\Omega$ )	164	177	180	127	75	52	44,4	40,9	40,4	38
$\alpha_{SiH}$ (%)	83	85	86	80	62	39	25	16	15	5
$\mu_{IR}$ ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )				2660	2840	2970	2820	2918	2810	2585

Tableau IV.11 : Recuits de la couche initialement dopée  $4.10^{17} cm^{-3}$  d'épaisseur  $1,2 \mu m$  (plasma : 30 W, 240°C)

Sur les figures IV.12 à IV.14, nous avons reporté, pour ces 3 échantillons, l'évolution au cours des recuits des spectres de transmission en IR lointains.

Dans le cas de l'échantillon hydrogéné avec une puissance de 3 Watts, nous remarquons que le spectre après recuit à 375°C pendant 1 heure est pratiquement identique au spectre de l'échantillon avant hydrogénation. Pour les échantillons hydrogénés avec des puissances de 12 et 30 Watts, nous ne retrouvons pas, après recuit à 375°C, le spectre des échantillons avant hydrogénation; de même, nous ne retrouvons pas les valeurs initiales de la résistance carrée. Cela peut s'expliquer par l'existence, près de la surface, d'une zone dégradée isolante,

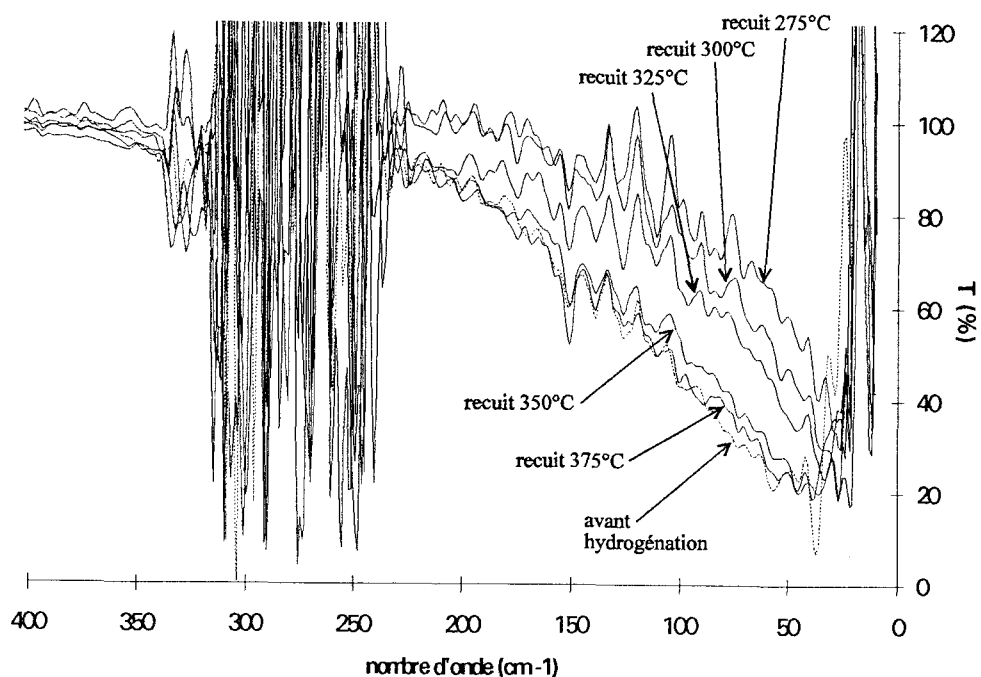


Figure IV.12 : Evolution des spectres de transmission en IR lointain des couches de  $1,2 \mu\text{m}$  d'épaisseur dopées  $4.10^{17} \text{ cm}^{-3}$  hydrogénées à  $240^\circ\text{C}$ , 3 Watts.

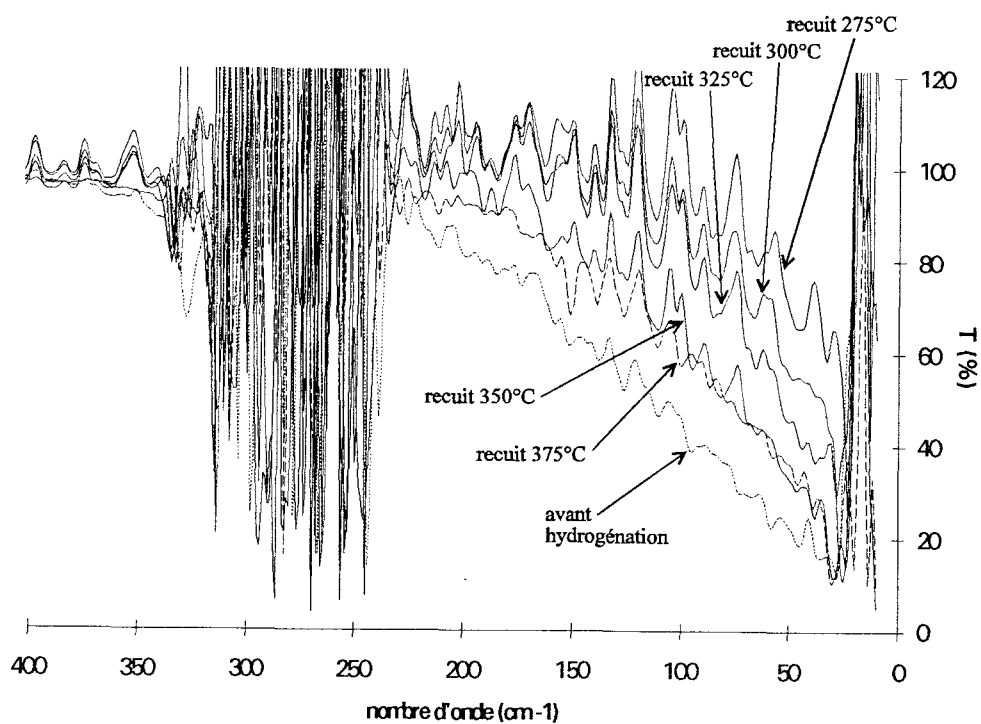


Figure IV.13 : Evolution des spectres de transmission en IR lointain des couches de  $1,2 \mu\text{m}$  d'épaisseur dopées  $4.10^{17} \text{ cm}^{-3}$  hydrogénées à  $240^\circ\text{C}$ , 12 Watts.

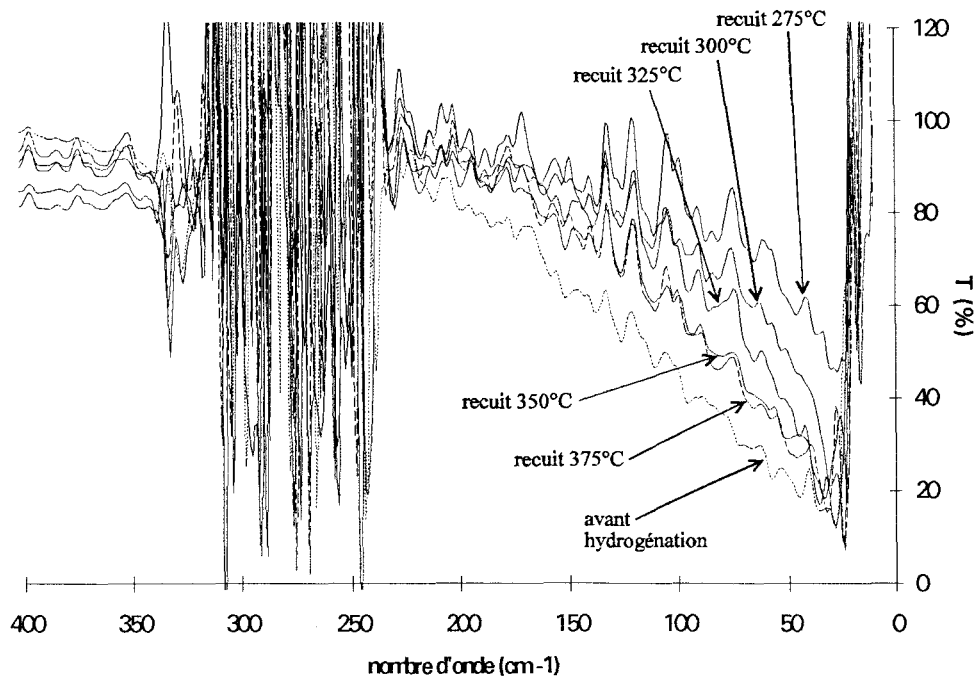


Figure IV.14 : Evolution des spectres de transmission en IR lointain des couches de  $1,2 \mu\text{m}$  d'épaisseur dopées  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  hydrogénées à  $240^\circ\text{C}$ , 30 Watts.



provoquée par l'exposition à des plasmas de fortes puissances [5]. Notons que la présence de cette zone dégradée peut légèrement fausser le calcul du taux de complexation  $\alpha_{SiH}$ .

#### IV.2.1.3. Calcul des coefficients de dissociation apparents.

Le coefficient de dissociation des complexes SiH à la température T est défini par :

$$\nu(T) = - \frac{1}{t} \ln \left( \frac{[SiH]_t}{[SiH]_0} \right) = - \frac{1}{t} \ln \left( \frac{\alpha_{SiH}(t)}{\alpha_{SiH}(0)} \right), \quad (IV.22)$$

où

- t est la durée du recuit à la température T,
- $[SiH]_0$  et  $[SiH]_t$  sont les concentrations en SiH, respectivement au début et à la fin du recuit,
- $\alpha_{SiH}(0)$  et  $\alpha_{SiH}(t)$  sont les taux de silicium complexé, respectivement au début et à la fin du recuit.

Les coefficients de dissociation déduits des résultats de la partie IV.2.1.2.c sont rassemblés dans le tableau IV.12.

échantillon :	Température de recuit :					
	240°C	275°C	300°C	325°C	350°C	375°C
0,07 $\mu\text{m}$ (plasma : 3 W, 180°C, 10 min)		$6,2 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	
0,2 $\mu\text{m}$ (plasma : 3 W, 240°C, 20 min)		$1,8 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$
1,2 $\mu\text{m}$ (plasma : 3 W, 240°C, 30 h)	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$
1,2 $\mu\text{m}$ (plasma : 12 W, 240°C, 24 h)	$7,9 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$
1,2 $\mu\text{m}$ (plasma : 30 W, 240°C, 10 h)		$2 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$

Tableau IV.12 : Valeurs du coefficient de dissociation des complexes aux différentes températures de recuit, pour les échantillons dopés  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Les résultats "bruts" obtenus à partir de valeurs de  $\alpha_{SiH}$  présentant des différences assez faibles sont évidemment très peu précises, surtout pour les échantillons de faible épaisseur. Nous pouvons néanmoins noter une augmentation rapide de la fréquence de dissociation au-dessus de 250°C, et une certaine saturation au-delà de 350°C.

#### IV.2.2. Couche épitaxiée dopée $5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

L'échantillon utilisé est constitué d'une couche dopée d'épaisseur  $3 \mu\text{m}$ . L'expérience réalisée est similaire à celles décrites précédemment avec les échantillons dopés  $4.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ; le but ici est d'étudier plus particulièrement la formation des complexes SiH et leur comportement au cours des recuits.

La figure IV.15 représente l'évolution théorique de la résistance carrée de cet échantillon en fonction du taux de silicium complexé. C'est à partir de cette courbe que nous avons calculé tous les taux  $\alpha_{\text{SiH}}$  présentés dans cette partie.

##### IV.2.2.1. Hydrogénation.

L'échantillon a été exposé à un plasma d'hydrogène d'une puissance de 30 Watts, à la température de  $240^\circ\text{C}$ . Il a subi plusieurs expositions successives, la durée totale étant de 8 heures. La résistance carrée initiale de l'échantillon n'est pas mesurable par la méthode sans contact, cependant un calcul fait à partir de ses caractéristiques nous donne la valeur  $R_{\square} \# 3 \Omega$ .

L'évolution des caractéristiques de l'échantillon au cours de l'hydrogénation est présentée dans le tableau IV.13, la courbe de  $R_{\square}$  en fonction du temps d'hydrogénation sur la figure IV.16.

Temps d'hydrogénation (h)	0	0,5	1	2,25	4	6	8
$R_{\square} (\Omega)$	3	9,5	14,1	18	18,5	18,1	17,6
$\alpha_{\text{SiH}} (\%)$	0	84,5	91	93,5	94	93,5	93,5
$\mu_{\text{IR}} (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	450			1300			

Tableau IV.13 : Effet de l'hydrogénation d'une couche de  $3 \mu\text{m}$  dopée  $5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

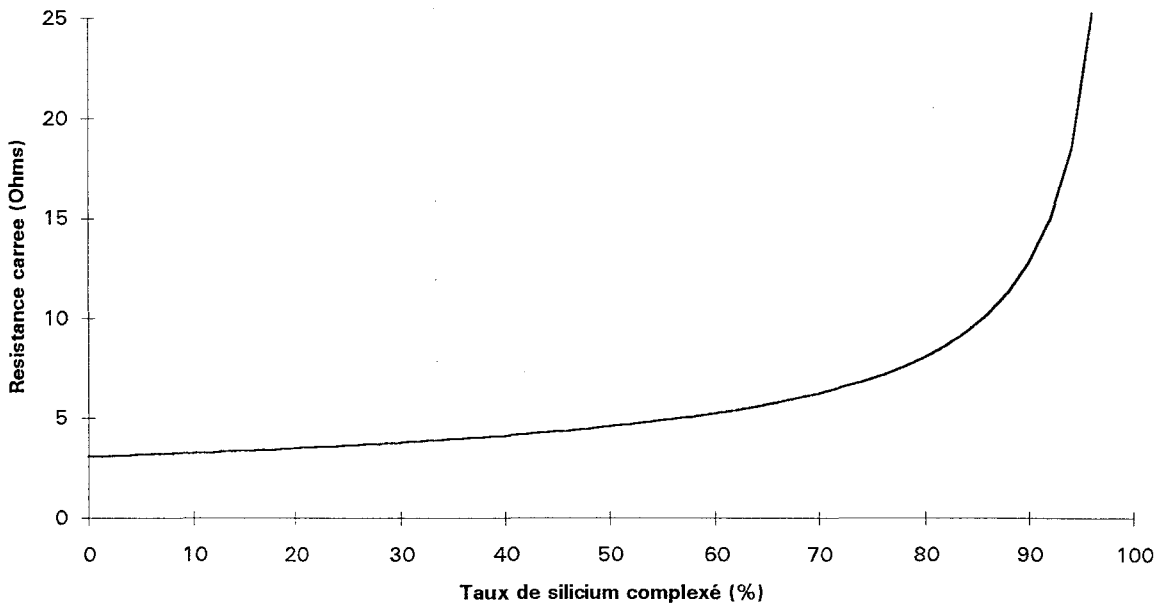


Figure IV.15 : Evolution théorique de la résistance carrée de la couche épitaxiée dopée  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et d'épaisseur  $3 \mu\text{m}$  en fonction du pourcentage de donneurs silicium complexés.

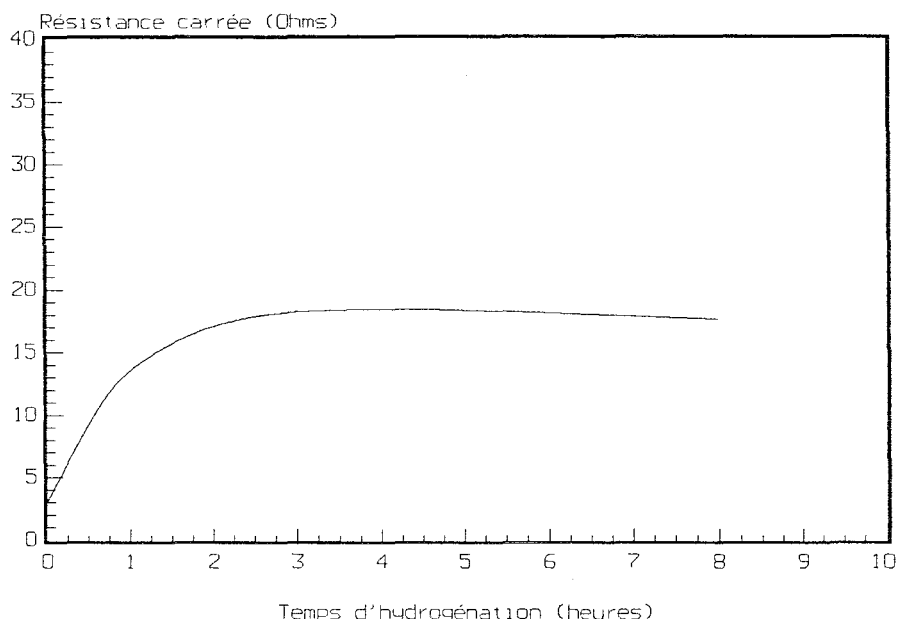


Figure IV.16 : Evolution de la résistance carrée de l'échantillon dopé  $5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  au cours d'une hydrogénation à  $240^\circ\text{C}$ , avec une puissance de 30 Watts.

Comme pour les couches épitaxiées dopées  $4.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , la résistance carrée atteint assez rapidement une valeur limite (proche de  $18 \Omega$ ), puis elle décroît très lentement.

#### IV.2.2.2. Recuits.

Dans le tableau IV.14 sont rassemblées les caractéristiques de l'échantillon après les différents recuits qu'il a subis. Après le recuit à  $300^\circ\text{C}$ , les valeurs de  $R_{\square}$  sont trop faibles pour être accessibles par la méthode de mesure sans contact.

Conditions de recuit.	avant recuit	1 h, $180^\circ\text{C}$	2 h, $180^\circ\text{C}$	2 h, $240^\circ\text{C}$	1 h, $275^\circ\text{C}$	1 h, $300^\circ\text{C}$	1 h, $325^\circ\text{C}$	1 h, $350^\circ\text{C}$	1 h, $375^\circ\text{C}$	1 h, $400^\circ\text{C}$
$R_{\square} (\Omega)$	17,6	17,8	17,9	17,2	13	< 7,7	< 7,7	< 7,7	< 7,7	< 7,7
$\alpha_{\text{SiH}} (\%)$	93,5	93,5	93,5	93	90	< 78	< 78	< 78	< 78	< 78
$\mu_{\text{IR}} (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$				1100	1100					

Tableau IV.14 : Recuit de la couche dopée  $5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , résultats obtenus à partir des valeurs de  $R_{\square}$ .

Les figures IV.17 et IV.18 représentent l'évolution, au cours des recuits, du spectre de transmission en IR lointains et de la raie d'absorption IR liée à la présence de complexes SiH dans l'épitaxie. L'aire de la raie étant proportionnelle à la concentration en complexes neutres,

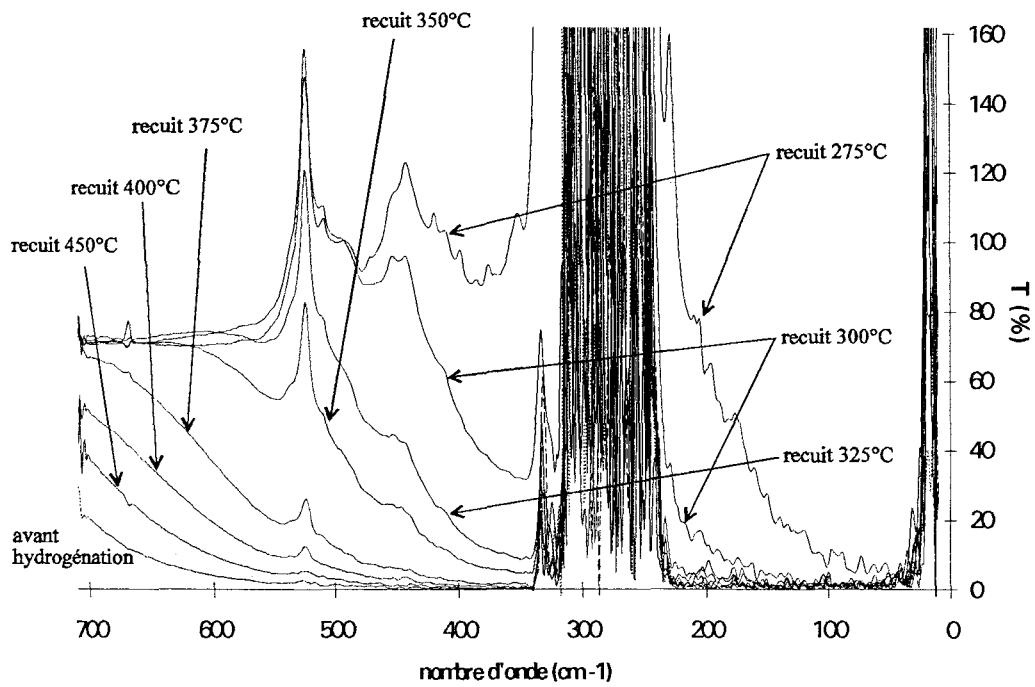


Figure IV.17 : Evolution des spectres de transmission en IR lointain des couches de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur dopées  $5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  hydrogénées à 240°C, 30 Watts.

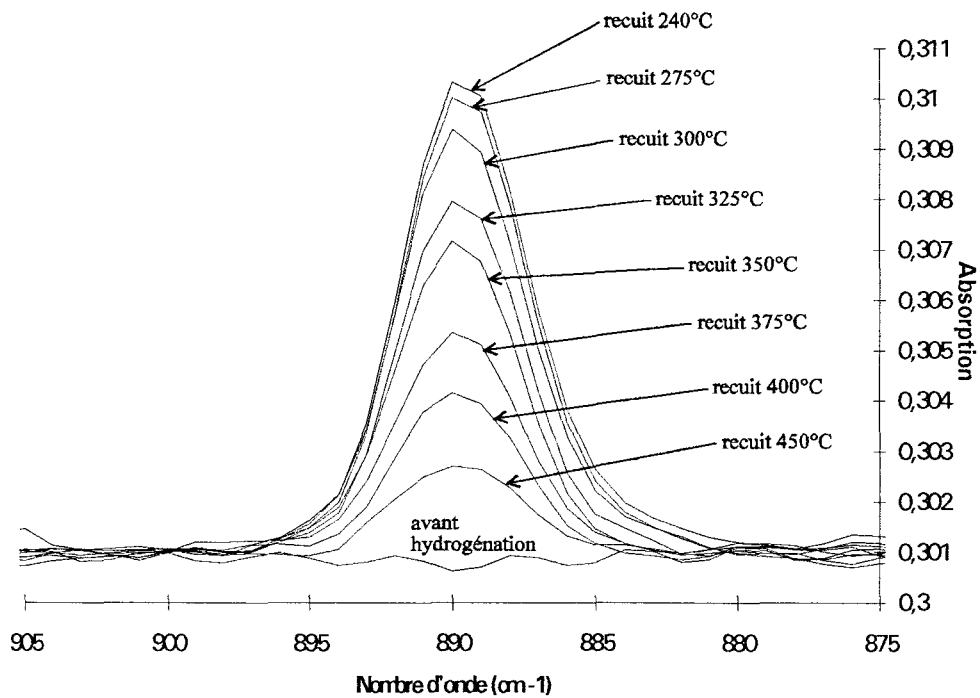


Figure IV.18 : Evolution de la raie d'absorption liée aux complexes SiH dans la couche de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur dopées  $5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  hydrogénées à 240°C, 30 Watts.

et étant donné que nous connaissons par la mesure de la résistance carrée le taux de complexes après le recuit à 240°C pendant 2 heures, nous pouvons déduire le taux de complexes après chacun des autres recuits, ainsi que les valeurs de la résistance carrée correspondante (grâce à la courbe IV.15). Tous ces résultats sont rassemblés dans le tableau IV.15. On note qu'au fur et à mesure que le nombre de complexes diminue et que les impuretés redeviennent ionisées, la mobilité infra-rouge diminue, comme l'on pouvait s'y attendre.

conditions de recuit	240°C, 2 h	275°C, 1 h	300°C, 1 h	325°C, 1 h	350°C, 1 h	375°C, 1 h	400°C, 1 h	450°C, 1 h
A (cm <sup>-1</sup> )	0,0528	0,0511	0,0484	0,0382	0,0320	0,0219	0,0160	0,0092
α <sub>SiH</sub> (%)	93	90	85,3	67,3	56,4	38,6	28,2	16,2
R <sub>□</sub> (Ω)	17,2	13	10	6	5	4,1	3,8	3,4
μ <sub>IR</sub> (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	1100	1100	850	650	600	500	450	450

Tableau IV.15 : Recuit de la couche dopée 5.10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>, résultats obtenus à partir des valeurs de R<sub>□</sub> et des spectres en IR moyen.

A partir des valeurs de α<sub>SiH</sub> du tableau IV.15, nous pouvons déduire, en utilisant la relation (IV.22), la valeur de la fréquence de dissociation des complexes à ces températures de recuit (tableau IV.16).

T (°C)	275	300	325	350	375	400	450
ν <sub>SiH</sub> (s <sup>-1</sup> )	9,1.10 <sup>-6</sup>	1,5.10 <sup>-5</sup>	6,6.10 <sup>-5</sup>	4,9.10 <sup>-5</sup>	1,1.10 <sup>-4</sup>	8,7.10 <sup>-5</sup>	1,5.10 <sup>-4</sup>

Tableau IV.16 : Fréquences de dissociation en fonction de la température de recuit pour la couche dopée 5.10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>.

Les résultats obtenus sont un peu plus précis, et comme précédemment nous constatons une augmentation rapide de la fréquence de dissociation avec la température (T > 250°C) et une certaine saturation pour T > 375°C.

### IV.3. Neutralisation et stabilité dans les échantillons épitaxiés sur substrat N<sup>+</sup> et munis de contacts Schottky.

Dans cette partie, nous reportons les travaux effectués sur des diodes Schottky hydrogénées. Le premier intérêt d'utiliser ces diodes est d'accéder directement au profil de concentration en donneurs actifs grâce à la méthode C(V). L'autre intérêt est de permettre l'étude de l'effet du champ électrique sur le comportement des complexes SiH, effet dont la connaissance est fondamentale si on destine le procédé d'hydrogénation à la réalisation de transistors à effet de champ ou d'autres composants actifs.

De nombreuses expériences de recuits de diodes hydrogénées polarisées en inverse ont été rapportées. Elles ont permis de mettre en évidence l'état de charge de l'hydrogène dans le GaAs de type N dopé Si et de calculer des valeurs intrinsèques de la fréquence de dissociation des complexes [6,7]. D'autres auteurs ont observé une accélération de la dissociation des complexes SiH lorsque la tension de polarisation inverse de la diode augmente [8,9], néanmoins une étude complète tant en fonction de la tension de polarisation ou en fonction du courant traversant la diode n'a jamais été effectuée.

Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier plus en détail cet effet du champ électrique sur la dissociation des complexes.

### **IV.3.1. Neutralisation des dopants.**

Les diodes présentées dans le paragraphe IV.2.2 ont été hydrogénées par plasma avec différentes conditions de température de l'échantillon, de puissance plasma et de temps d'exposition. Les profils de donneurs actifs représentés figure IV.19 donnent quelques exemples de résultats obtenus. Nous constatons qu'une élévation de la température de l'échantillon se traduit par une augmentation de la profondeur de la zone neutralisée (et donc de la diffusion de l'hydrogène). Nous notons qu'à 150°C le coefficient de diffusion de l'hydrogène est très faible et que des temps d'exposition plus importants doivent être utilisés pour obtenir des profondeurs de neutralisation voisines de celles obtenues à 240°C.

L'influence de la puissance est étudiée figure IV.19.a. Nous remarquons que le fait d'augmenter un peu la puissance (de 3 à 10 W) n'entraîne pas de modifications significatives du profil de donneurs.

### **IV.3.2. Recuits en l'absence de polarisation.**

Afin d'étudier l'influence de la température sur la stabilité de la neutralisation, nous avons effectué une série de recuits de diodes hydrogénées. Les résultats sont présentés figures IV.20 à IV.24. Nous remarquons que la réactivation est très faible pour des recuits de l'ordre de 200°C, et qu'elle devient progressivement de plus en plus importante lorsque la température de recuit augmente au-delà de 250°C.

### **IV.3.3. Recuits de diodes polarisées en inverse.**

Ces manipulations s'effectuent en plaçant la diode polarisée par une alimentation continue sur une plaque chauffante. Pour éviter la rupture des soudures des connexions qui permettent d'alimenter la diode, il ne nous est pas possible d'effectuer des recuits à des températures supérieures à 180°C.

L'observation des figures IV.25 à IV.29 nous montre que la réactivation des donneurs est d'autant plus rapide que la température et la tension de polarisation sont élevées. De plus, nous voyons sur la figure IV.30 que la réactivation des donneurs s'accompagne d'une augmentation du courant dans la diode.

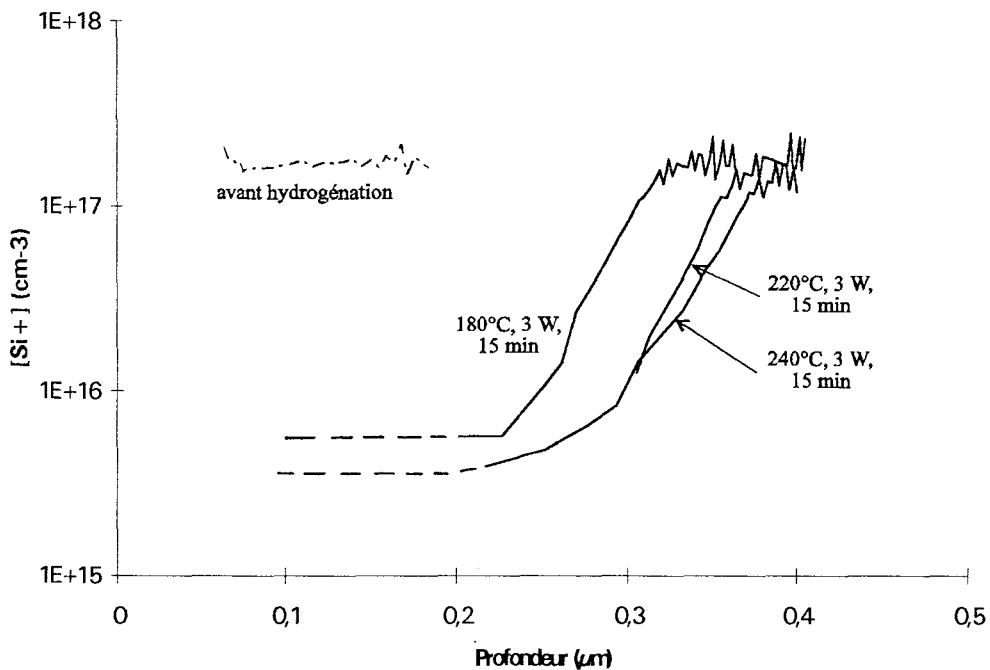
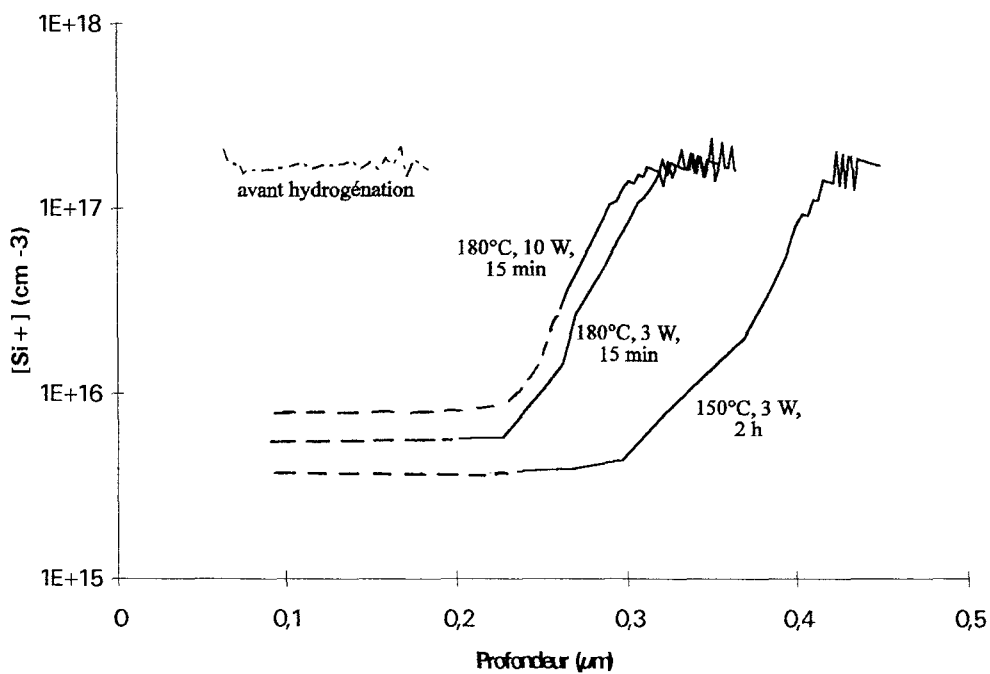


Figure IV.19 : Profils de donneurs actifs mesurés par la méthode C(V) dans les diodes hydrogénées.



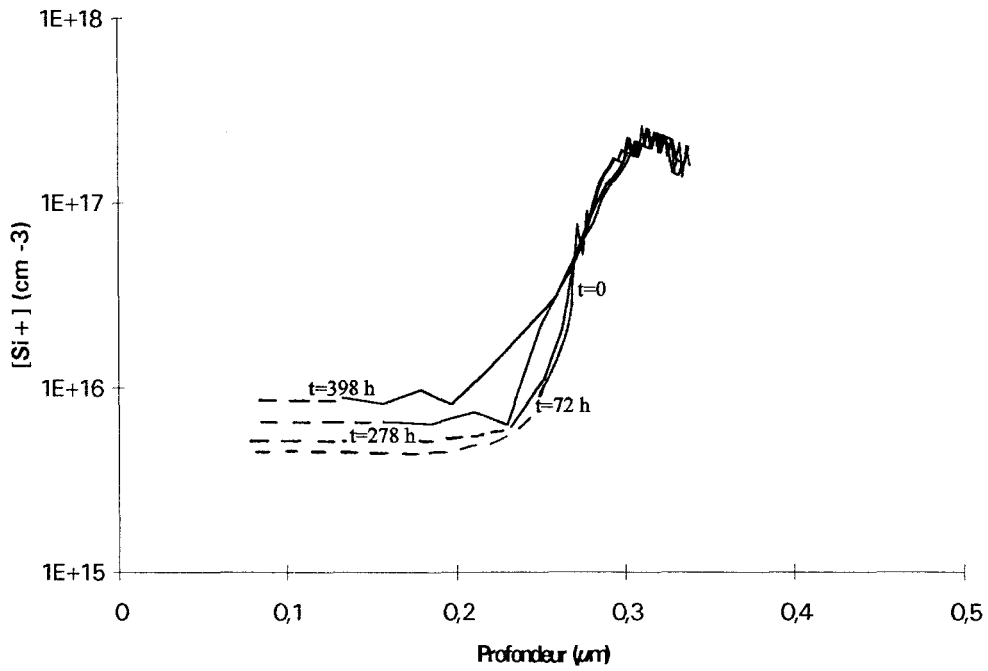


Figure IV.20 : Effet d'un recuit à  $180^\circ C$  (hydrogénation : 3 W,  $180^\circ C$ , 15 min).

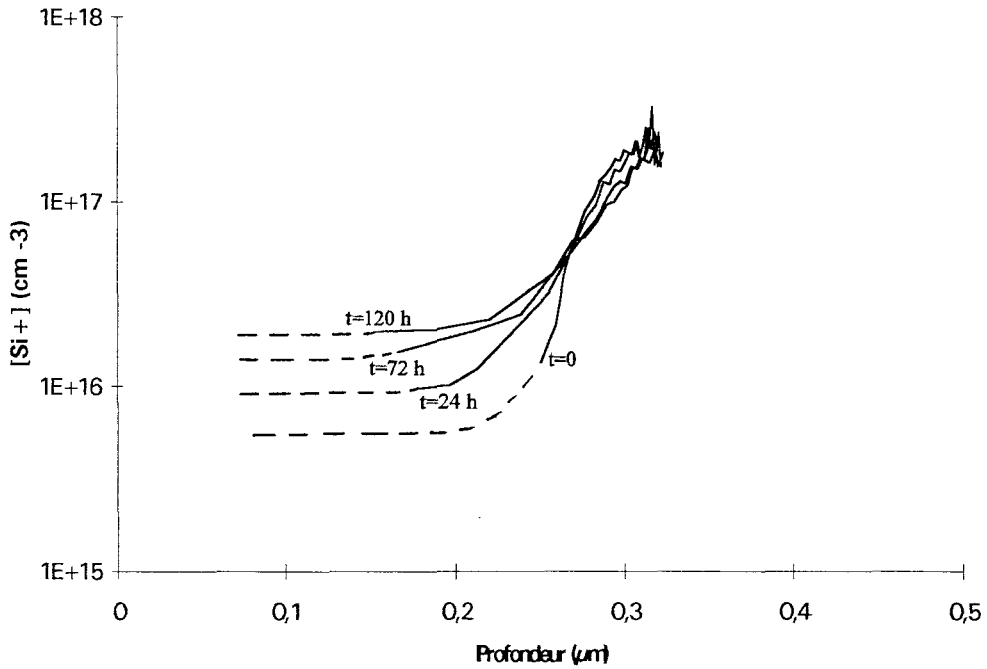


Figure IV.21 : Effet d'un recuit à  $200^\circ C$  (hydrogénation : 3 W,  $180^\circ C$ , 15 min).

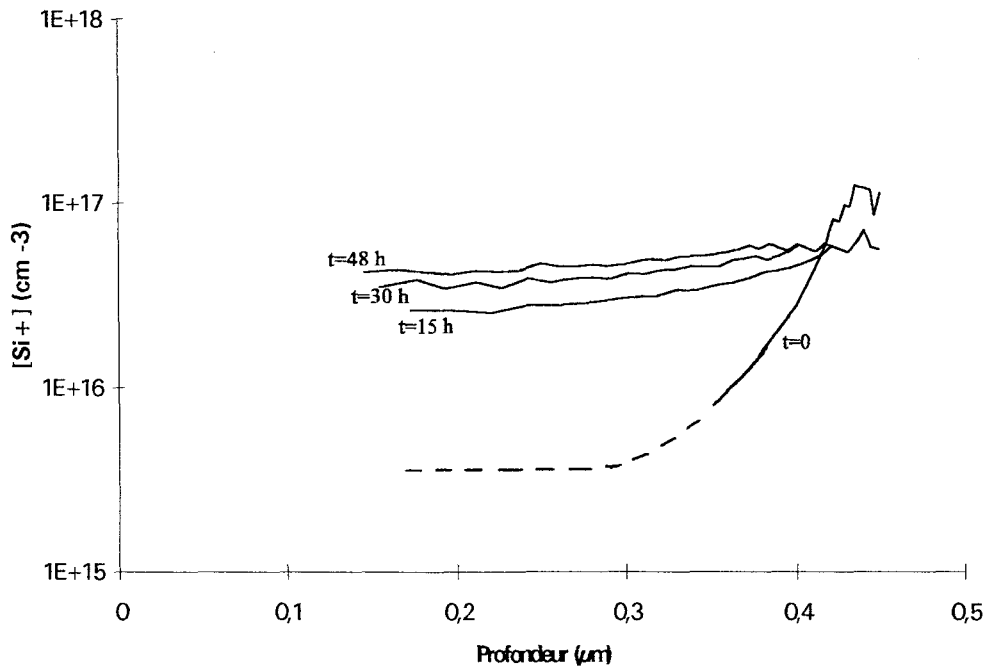


Figure IV.22 : Effet d'un recuit à  $250^\circ C$  (hydrogénation : 3 W,  $150^\circ C$ , 2 h).

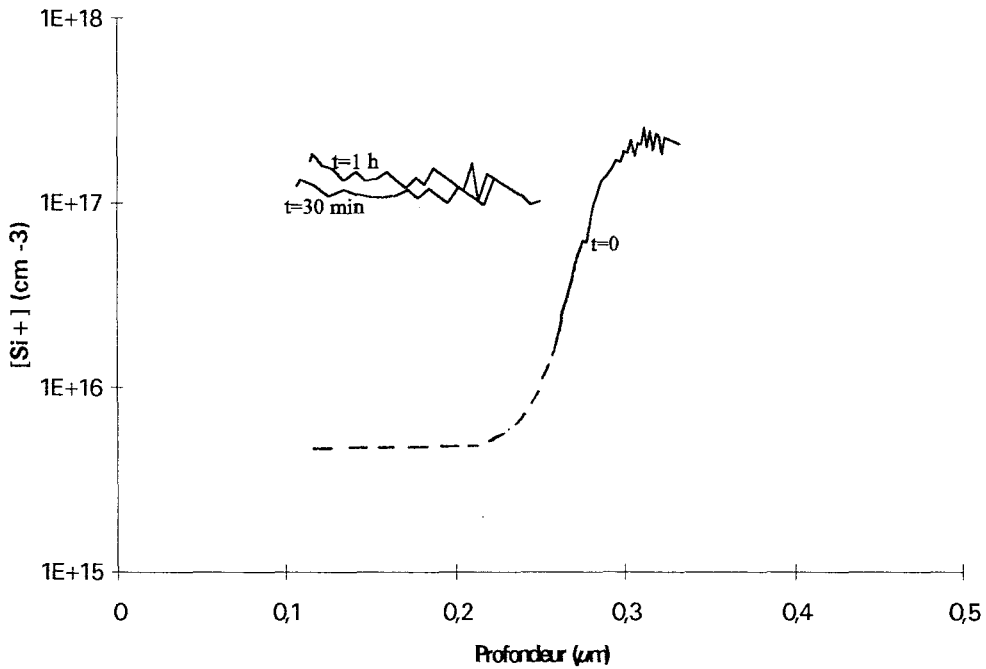


Figure IV.23 : Effet d'un recuit à  $300^\circ C$  (hydrogénation : 3 W,  $150^\circ C$ , 2 h).

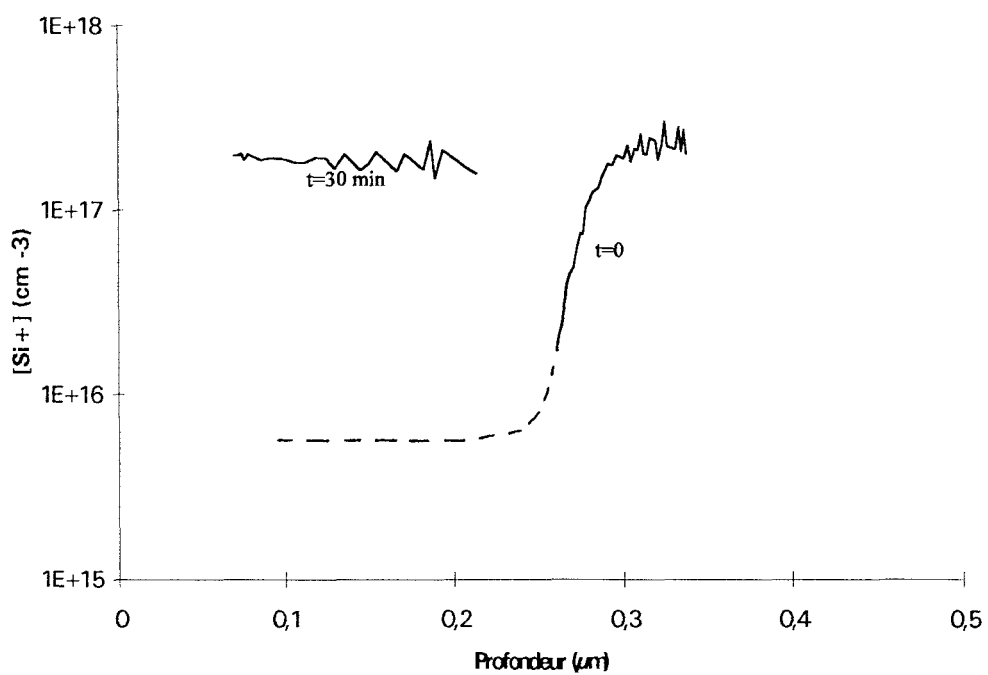


Figure IV.24 : Effet d'un recuit à 345°C (hydrogénation : 3 W, 180°C, 15 min).

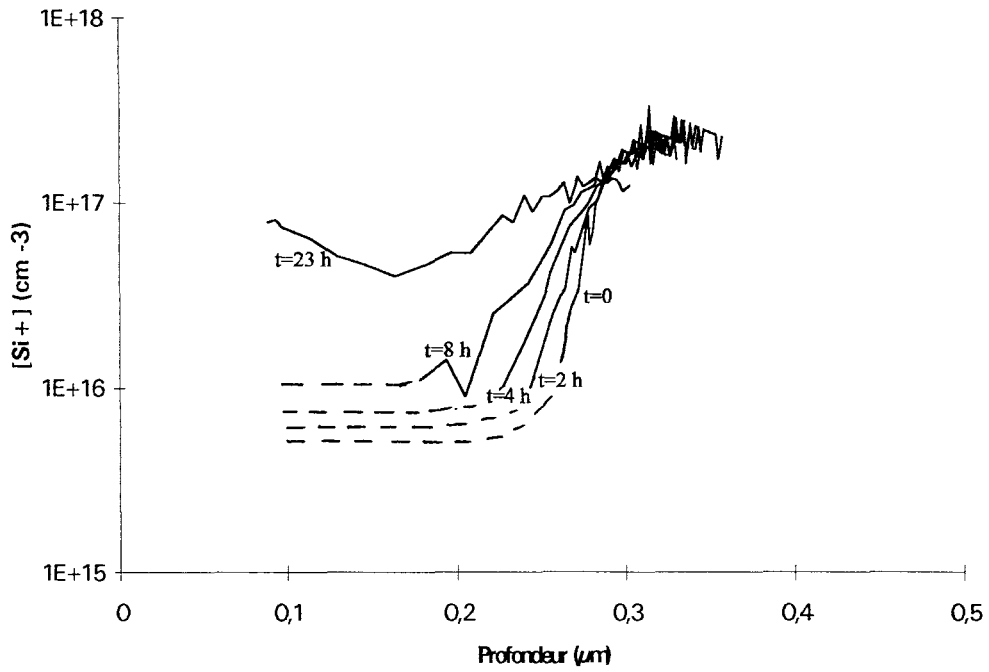


Figure IV.25 : Effet d'un recuit à 150°C, avec une polarisation de -7 V (hydrogénation : 3 W, 180°C, 15 min).

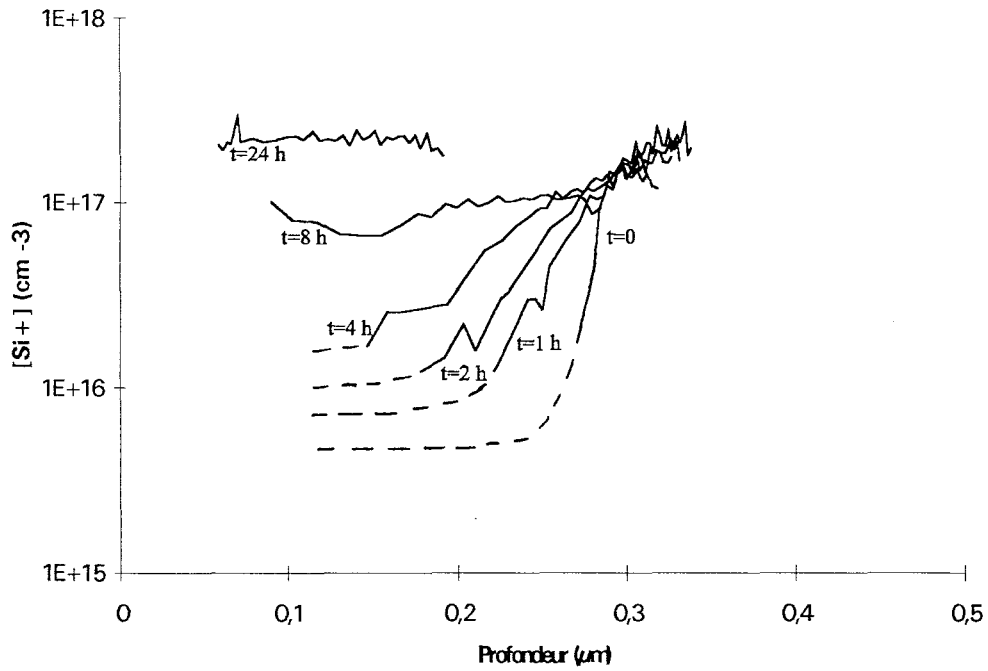


Figure IV.26 : Effet d'un recuit à 150°C, avec une polarisation de -7,5 V (hydrogénation : 3 W, 180°C, 15 min).

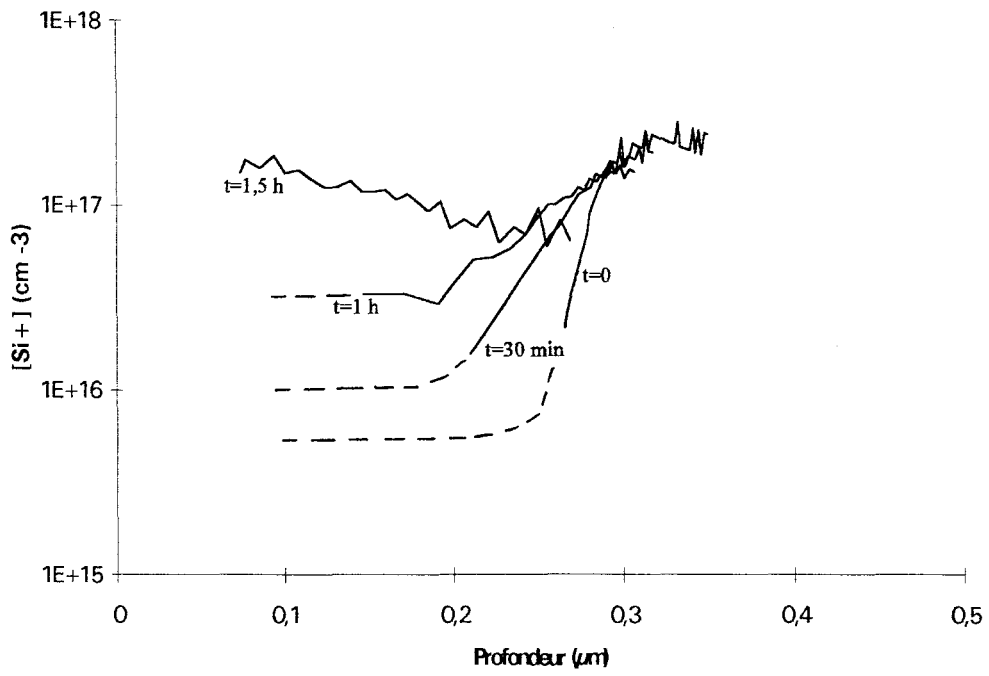


Figure IV.27 : Effet d'un recuit à  $150^{\circ}C$ , avec une polarisation de  $-8,5\ V$  (hydrogénation :  $3\ W, 180^{\circ}C, 15\ min$ ).

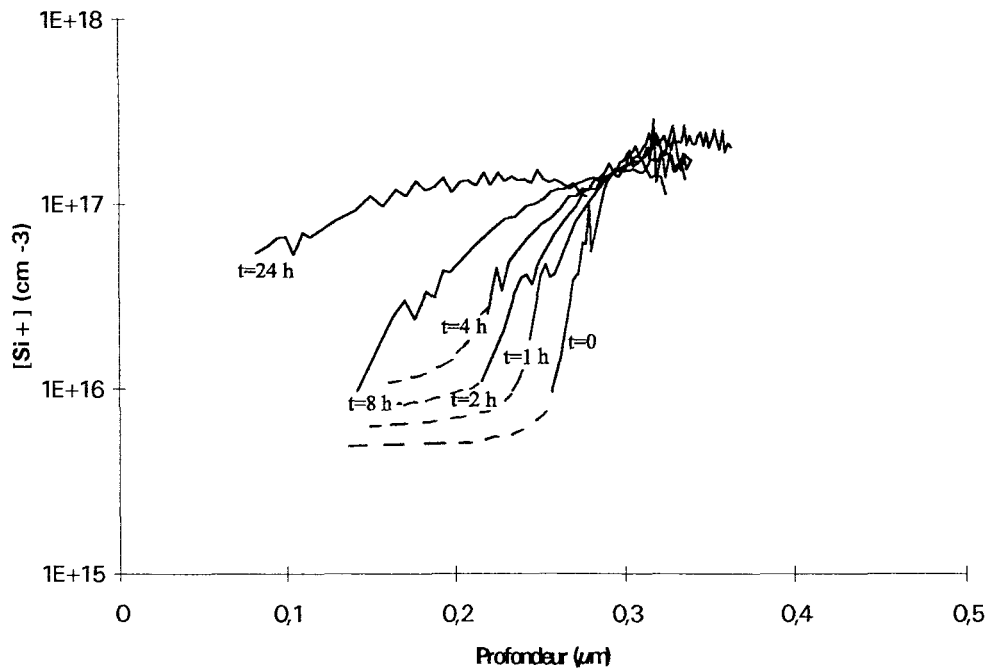


Figure IV.28 : Effet d'un recuit à  $100^{\circ}C$ , avec une polarisation de  $-7,5 V$  (hydrogénation :  $3 W, 180^{\circ}C, 15 min$ ).

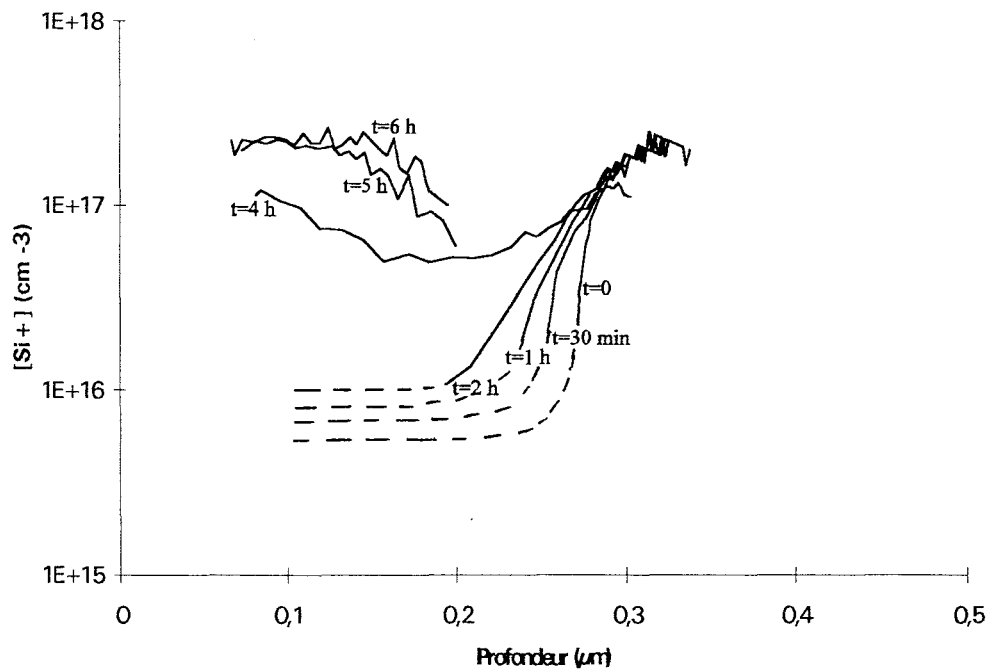


Figure IV.29 : Effet d'un recuit à  $180^{\circ}C$ , avec une polarisation de  $-7,5 V$  (hydrogénation :  $3 W, 180^{\circ}C, 15 min$ ).

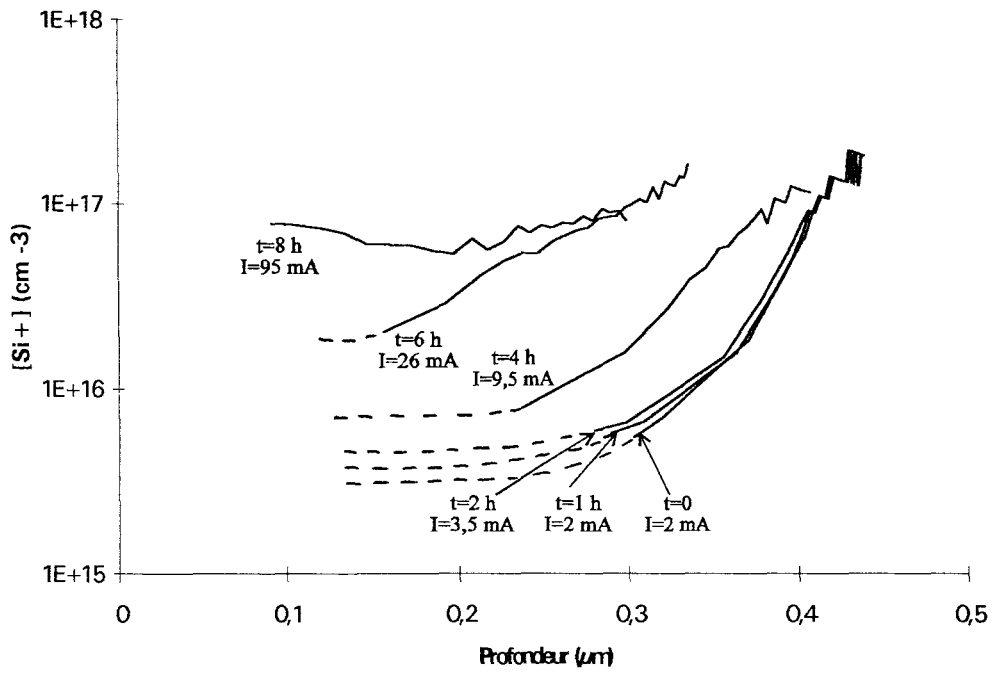


Figure IV.30 : Effet d'un recuit à  $150^{\circ}C$ , avec une polarisation de  $-6$  V (hydrogénation : 3 W,  $150^{\circ}C$ , 2 h).

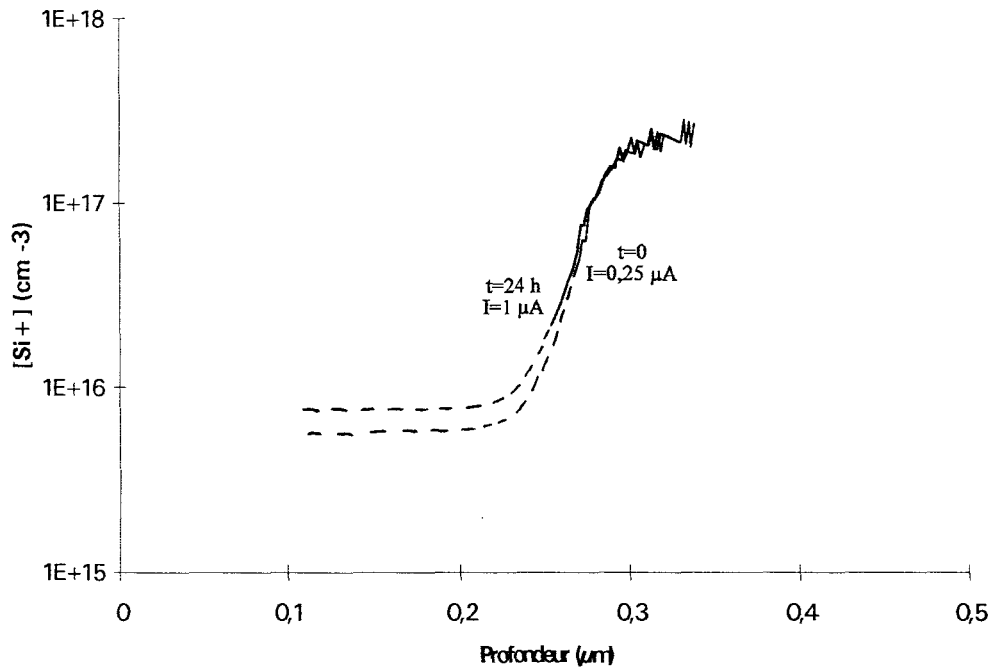


Figure IV.31 : Effet d'un recuit à  $150^{\circ}C$ , avec une polarisation de  $-3$  V (hydrogénation : 3 W,  $180^{\circ}C$ , 15 min).

Nous constatons également que la réactivation est plus importante pour la diode de la figure IV.30 (recuite à 150°C, -6 V) que pour la diode de la figure IV.25 (recuite à 150°C, -7 V). Cela peut s'expliquer par le fait que ces diodes sont issues de deux réalisations technologiques différentes et qu'elles peuvent avoir des caractéristiques différentes (un courant plus élevé dans un cas que dans l'autre, par exemple).

#### IV.3.4. Effet de l'application d'une polarisation à température ambiante.

Dans cette partie, nous étudions l'effet sur les diodes hydrogénées, de l'application pendant un temps relativement long d'une polarisation inverse à température ambiante. Les résultats sont présentés figures IV.32 à IV.35. Sur les figures IV.34 et IV.35, nous avons en plus reporté la valeur du courant inverse traversant la diode polarisée.

Comme dans le cas du recuit de diodes polarisées, nous constatons que la réactivation des donneurs est d'autant plus importante que la tension de polarisation inverse est élevée, et que cette réactivation s'accompagne d'une augmentation du courant dans la diode.

Nous avons également fait subir à une diode hydrogénée une série de 3 polarisations successives de 24 heures à -6, -7 et -8 V. Les résultats sont présentés figure IV.36. L'évolution du courant dans ce cas est reportée dans le tableau IV.17.

Temps (heures)	Tensions de polarisation		
	-6 V	-7 V	-8 V
0	260 $\mu$ A		
24	20 $\mu$ A	130 $\mu$ A	
30		95 $\mu$ A	
48		105 $\mu$ A	470 $\mu$ A
51			450 $\mu$ A
53			470 $\mu$ A
58			510 $\mu$ A
72			800 $\mu$ A

Tableau IV.17 : Evolution du courant dans la diode polarisée successivement à -6 V, -7 V et -8 V pendant 24 heures.

#### IV.3.5. Calcul des fréquences de dissociation.

Cette fréquence de dissociation a été définie à partir de la relation (IV.22). Pour l'utiliser, il nous faut calculer la concentration en complexe SiH en un point d'abscisse x de la diode en admettant la relation suivante :

$$[\text{SiH}](x,t) = N_d(x) - N_d(x,t),$$

où



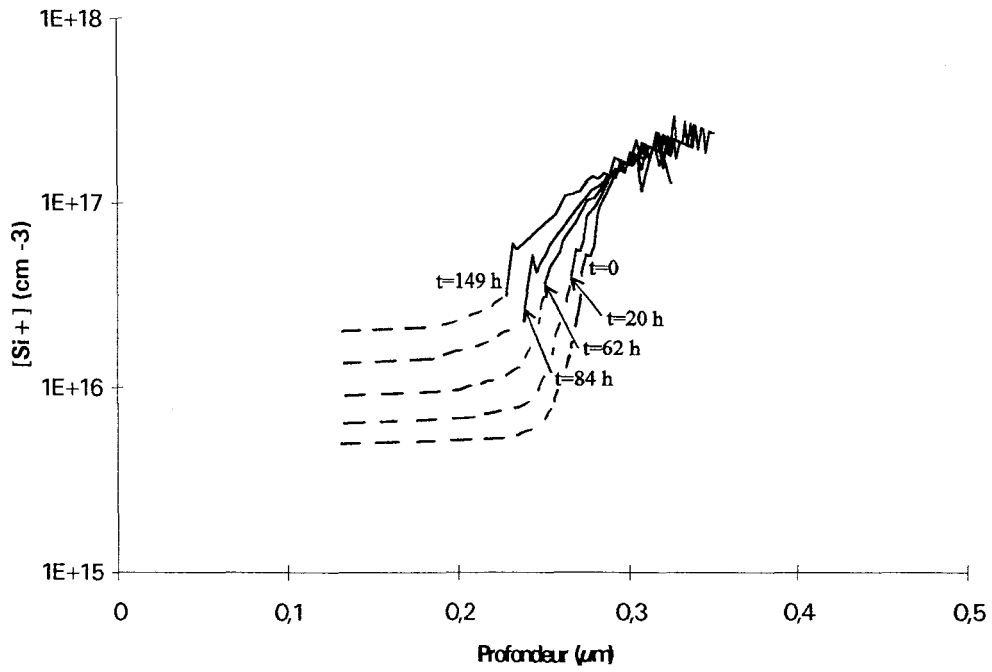


Figure IV.32 : Effet d'une polarisation de  $-7 V$  à température ambiante (hydrogénation :  $3 W, 180^{\circ}C, 15 min$ ).

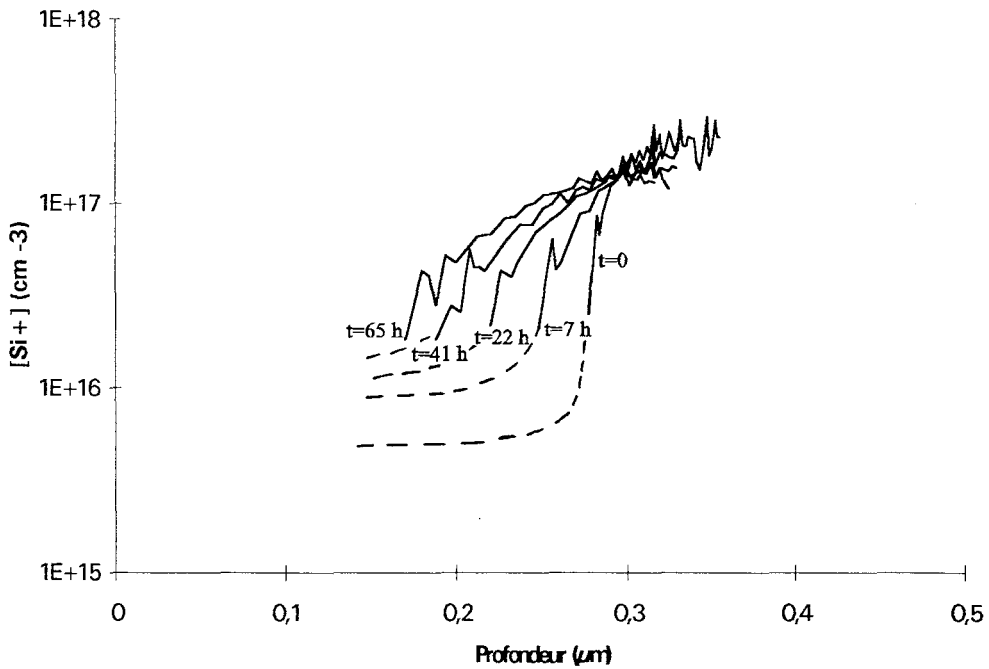


Figure IV.33 : Effet d'une polarisation de  $-7,5 V$  à température ambiante (hydrogénation :  $3 W, 180^{\circ}C, 15 min$ ).

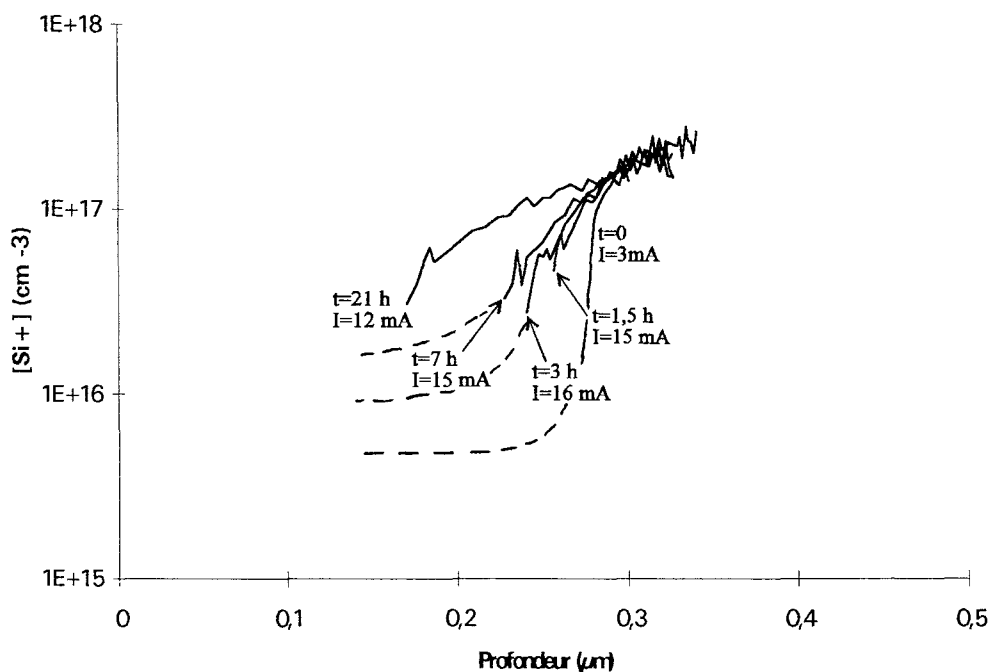


Figure IV.34 : Effet d'une polarisation de  $-8,5 V$  à température ambiante (hydrogénation :  $3 W, 180^{\circ}C, 15 min$ ).

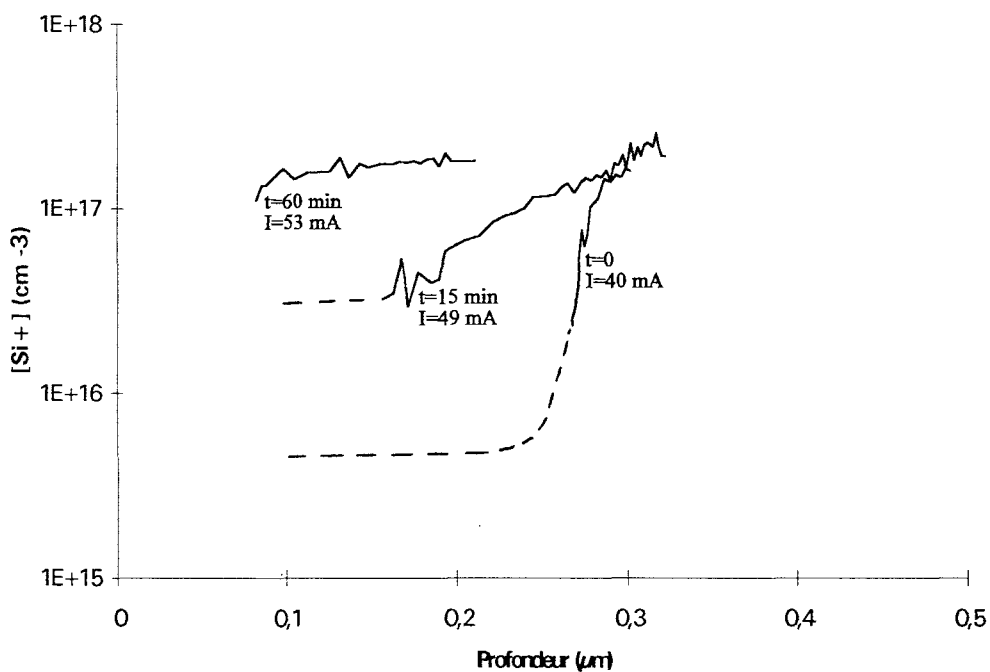


Figure IV.35 : Effet d'une polarisation de  $-10 V$  à température ambiante (hydrogénation :  $3 W, 180^{\circ}C, 15 min$ ).

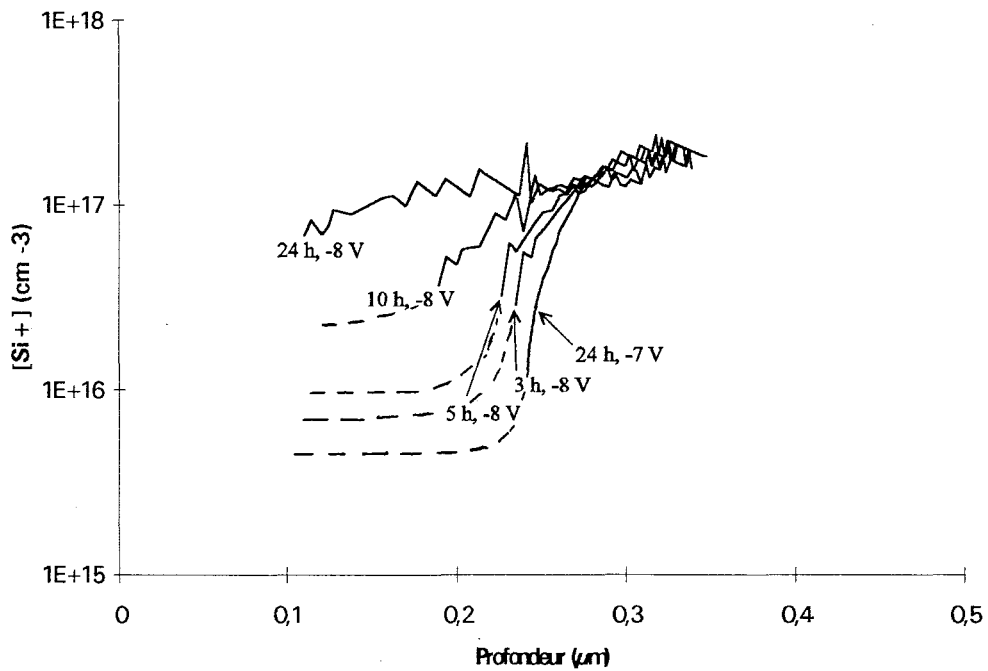
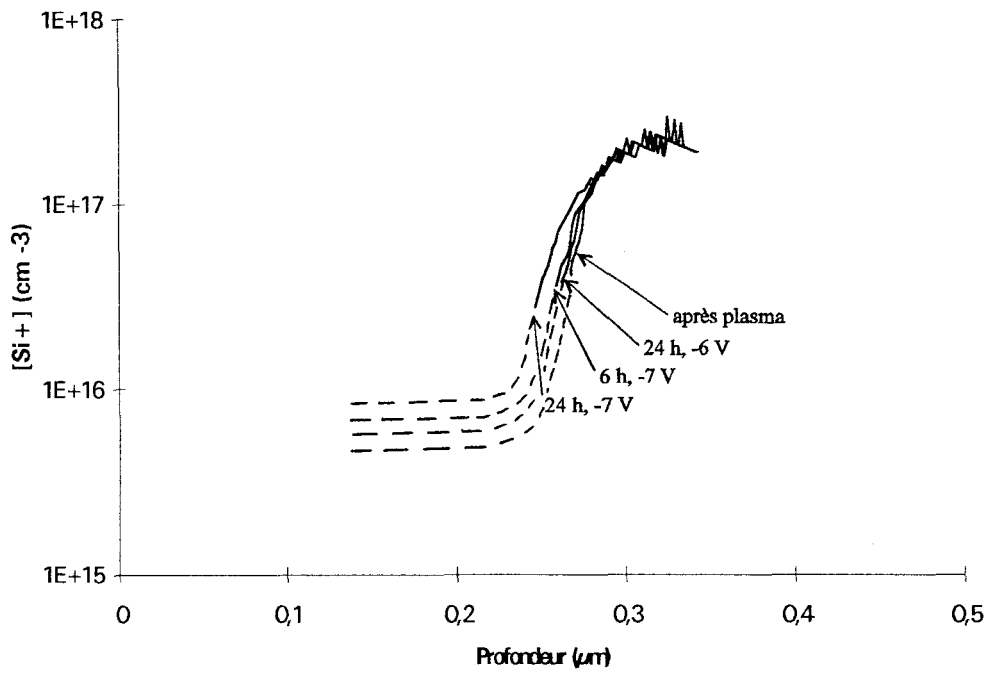


Figure IV.36 : Effet sur le profil de donneurs actifs de polarisations successives de 24 h à -6, -7 et -8 V (hydrogénation : 3 W, 180°C, 15 min).

- $N_{d_i}(x)$  est la concentration en impuretés actives existant dans l'échantillon avant toute exposition,
- $N_d(x,t)$  est la concentration en impuretés actives existant dans l'échantillon après exposition au plasma et recuit de durée  $t$ .

La fréquence de dissociation peut alors se calculer à partir de la relation :

$$\nu(x) = - \frac{1}{t} \ln \left( \frac{N_{d_i}(x) - N_d(x,0)}{N_{d_i}(x) - N_d(x,t)} \right), \quad (IV.23)$$

Le problème cependant est que, durant le recuit, la position du niveau de Fermi, le champ électrique et la concentration en hydrogène libre peuvent varier considérablement; de ce fait la fréquence de dissociation "apparente" peut être modifiée.

En toute rigueur, il faut donc introduire une fréquence de dissociation instantanée définie par la relation :

$$\nu_i(x, t_0) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left( - \frac{1}{\Delta t} \ln \left( \frac{N_{d_i}(x) - N_d(x, t_0)}{N_{d_i}(x) - N_d(x, t_0 + \Delta t)} \right) \right), \quad (IV.24)$$

Dans le cas le plus général, dans les expériences que nous avons effectuées, la fréquence de dissociation apparente est fonction de l'abscisse  $x$  dans le semiconducteur, du temps de recuit déjà effectué  $t_0$ , de la température à laquelle le recuit a été effectué et de la tension appliquée à la diode. Par ailleurs, les conditions d'hydrogénation peuvent aussi intervenir, et ces différentes considérations montrent toute la complexité du problème qui ne pourra être appréhendé que par une simulation complète de l'ensemble des phénomènes.

Si cependant nous voulons obtenir les ordres de grandeur de la fréquence de dissociation des complexes situés dans la zone désertée de la diode, la principale difficulté est d'accéder à l'évolution au cours du recuit de la concentration en impuretés actives au point d'abscisse  $x$ . Les résultats représentés, par exemple, dans les figures IV.20 à IV.22 montrent qu'il est en principe possible d'obtenir ces informations. Néanmoins, compte tenu du fait que l'intervalle de tension où la capacité de la diode est mesurable est assez réduit, l'évolution de la concentration active en fonction de l'abscisse n'est généralement pas contenue dans une plage de variation de  $x$  suffisamment importante. De ce fait, la détermination des rapports :

$$\frac{N_{d_i}(x) - N_d(x,0)}{N_{d_i}(x) - N_d(x,t)} \quad \text{ou} \quad \frac{N_{d_i}(x) - N_d(x,t_0)}{N_{d_i}(x) - N_d(x,t_0 + \Delta t)}$$

ne peut être effectuée que dans les cas les plus favorables et pour des valeurs de  $x$  bien choisies et variant de façon très limitée. Dans les autres cas, il faut recourir à des extrapolations pouvant s'avérer assez risquées (même si, connaissant la valeur absolue de la capacité de la diode et la hauteur de la barrière Schottky, nous pouvons connaître la valeurs moyenne du dopage au voisinage de la barrière pour la diode ayant été exposée au plasma).

Néanmoins nous avons recouru à cette méthode pour déterminer les fréquences de dissociation en utilisant des abscisses situées dans la partie médiane des zones désertées ( $x$  est généralement compris entre 0,1 et 0,25  $\mu\text{m}$ ). Nous avons indiqué en pointillés sur les figures

IV.20 à IV.36 les extrapolations qui ont été effectuées et qui ont servi à déterminer les fréquences de dissociation.

Dans certains cas, la précision obtenue par cette première méthode est extrêmement faible compte tenu de l'importance des extrapolations effectuées. C'est pourquoi il nous a semblé intéressant d'utiliser en parallèle un autre procédé qui va nous permettre de déterminer le "dopage actif moyen" existant dans la zone désertée lorsque celle-ci s'étend sur une épaisseur  $a$ . Lorsqu'il en est ainsi, la capacité présentée par la diode est égale à :

$$C_a = \frac{\varepsilon S}{a},$$

où

- $\varepsilon$  est le permittivité du GaAs,
- $S$  la surface de la diode,
- $a$  l'épaisseur de la zone désertée.

La méthode que nous avons mise en oeuvre consiste à repérer l'évolution au cours du recuit de la tension continue  $V_a$  qu'il faut appliquer pour que la capacité de la diode soit effectivement égale à  $C_a$ , et que l'épaisseur de la zone désertée soit effectivement égale à  $a$ . Connaissant  $V_a$ , le "dopage actif moyen" (existant dans la diode sur l'épaisseur  $a$ ) peut alors se déterminer par la relation suivante :

$$\langle N_d(t) \rangle = \frac{2 \varepsilon (V_b + V_a)}{q a^2}, \quad (\text{IV.25})$$

où

- $V_b$  est la barrière de potentiel entre le métal et le semiconducteur ( $V_b \approx 0,75$  V),
- $V_a$  est la tension à appliquer à la diode pour désertir toute la zone d'épaisseur  $a$  (la valeur de  $V_a$  provient des mesures  $C(V)$ ).

Bien entendu, cette relation n'est en toute rigueur valable que dans le cas où le dopage actif dans la diode est uniforme sur l'épaisseur  $a$ . Elle constituera donc la définition de ce que nous appellerons le "dopage actif moyen" de la diode.

C'est donc aussi en utilisant ce second procédé que nous déterminerons la fréquence de dissociation moyenne des complexes SiH intégrée sur tout le temps de recuit existant dans l'échantillon.

Dans un premier temps, nous avons étudié dans quelques cas bien choisis l'évolution de  $\nu_i$  en fonction de  $t_0$  aussi bien par le premier procédé (reposant sur la détermination en un point du dopage, et que nous appellerons *local*) que par le second (reposant sur la détermination de l'évolution de la tension de polarisation à capacité constante et que nous appellerons *capacitif*).

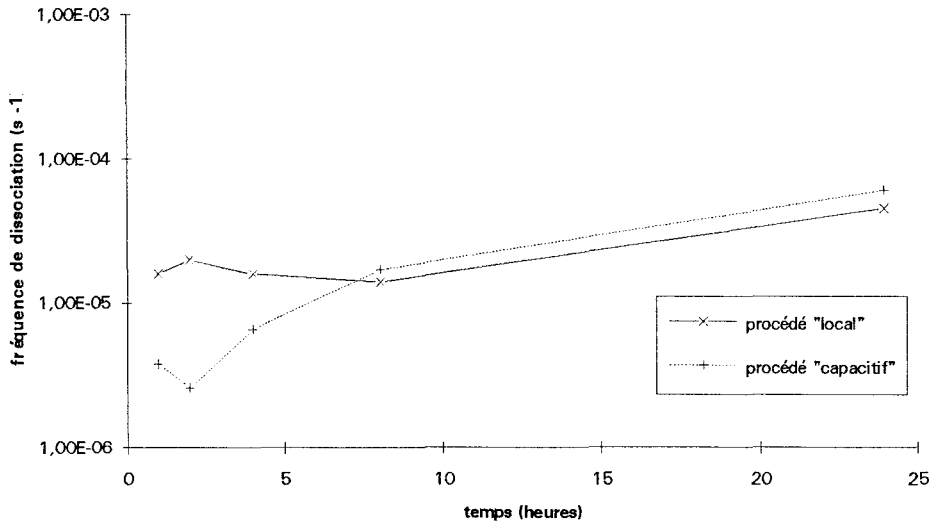


Figure IV.37 : Evolution temporelle de la fréquence de dissociation instantanée, calculée avec les procédés "local" et "capacitif", dans le cas de la diode subissant un recuit à 150°C, avec une polarisation de -7,5 V (fig. IV.26).

La figure IV.37 montre un exemple de résultat obtenu en fonction de  $t_0$  par les deux procédés. Nous notons d'une part, que les résultats obtenus par les deux méthodes sont du même ordre de grandeur et d'autre part, que la fréquence de dissociation ne semble pas dépendre de façon significative de  $t_0$ . Néanmoins, compte tenu du fait que les  $\Delta t$  utilisés pour obtenir  $\nu_i$  peuvent être trop faibles pour entraîner des variations significatives du dopage actif, les précisions obtenues sont très faibles. C'est pourquoi, dans la suite de cette étude, nous allons nous limiter à la détermination de la fréquence de dissociation moyennée sur la durée totale du recuit :

$$\nu(x) = - \frac{1}{t_{\text{total}}} \ln \left( \frac{N_d(x) - N_d(x,0)}{N_d(x) - N_d(x,t_{\text{total}})} \right),$$

où  $t_{\text{total}}$  est la durée total du recuit.

L'ensemble des résultats obtenus ainsi, aussi bien par le procédé local que par le procédé capacitif, est donné dans les tableaux IV.18 à IV.21. Ces résultats seront commentés dans le chapitre suivant. Nous remarquons que les résultats obtenus par les deux méthodes peuvent être relativement différents; néanmoins les évolutions constatées, tant en fonction de la température que de la tension sont, dans l'ensemble, très voisines.

T (°C)	180	200	250	300	345
$\nu$ (s <sup>-1</sup> ) procédé "local"	3,4.10 <sup>-8</sup>	1,6.10 <sup>-7</sup>	1,5.10 <sup>-6</sup>	4.10 <sup>-4</sup>	8,8.10 <sup>-4</sup>
$\nu$ (s <sup>-1</sup> ) procédé "capacitif"	3,4.10 <sup>-8</sup>	1,9.10 <sup>-7</sup>	1,7.10 <sup>-6</sup>	2.10 <sup>-4</sup>	8,7.10 <sup>-4</sup>

Tableau IV.18 : Fréquences de dissociation moyennes calculées par les procédés "local" et "capacitif", pour des recuits de diodes non polarisées.

T (°C)	100	150	150	150	150	150	180
V <sub>a</sub> (V)	-7,5	-3	-6	-7	-7,5	-8,5	-7,5
$\nu$ (s <sup>-1</sup> ) procédé "local"	6,5.10 <sup>-6</sup>	5,3.10 <sup>-8</sup>	1,4.10 <sup>-5</sup>	5.10 <sup>-6</sup>	4,4.10 <sup>-5</sup>	1,4.10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>
$\nu$ (s <sup>-1</sup> ) procédé "capacitif"	6,6.10 <sup>-6</sup>	1,3.10 <sup>-8</sup>	2,4.10 <sup>-5</sup>	4,5.10 <sup>-6</sup>	3,5.10 <sup>-5</sup>	9,4.10 <sup>-5</sup>	8,9.10 <sup>-5</sup>

Tableau IV.19 : Fréquences de dissociation moyennes calculées par les procédés "local" et "capacitif", pour des recuits de diodes polarisées.

V <sub>a</sub> (V)	-7	-7,5	-8,5	-10
$\nu$ (s <sup>-1</sup> ) procédé "local"	7,4.10 <sup>-7</sup>	9,8.10 <sup>-7</sup>	4,2.10 <sup>-6</sup>	4,5.10 <sup>-4</sup>
$\nu$ (s <sup>-1</sup> ) procédé "capacitif"	2,8.10 <sup>-7</sup>	8,4.10 <sup>-7</sup>	2,6.10 <sup>-6</sup>	3,2.10 <sup>-4</sup>

Tableau IV.20 : Fréquences de dissociation moyennes calculées par les procédés "local" et "capacitif", pour des diodes polarisées à température ambiante.

V <sub>a</sub> (V)	-6	-7	-8
$\nu$ (s <sup>-1</sup> ) procédé "local"	7,4.10 <sup>-7</sup>	9,8.10 <sup>-7</sup>	4,2.10 <sup>-6</sup>
$\nu$ (s <sup>-1</sup> ) procédé "capacitif"	2,8.10 <sup>-7</sup>	8,4.10 <sup>-7</sup>	2,6.10 <sup>-6</sup>

Tableau IV.21 : Fréquences de dissociation moyennes calculées par les procédés "local" et "capacitif", dans le cas de la diode successivement polarisée à -6, -7 et -8 V pendant 24 h à température ambiante.

## Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons reporté les résultats d'expériences destinées à étudier les processus de neutralisation des donneurs par exposition à un plasma d'hydrogène et de réactivation de ces donneurs par recuits thermiques. Cette réactivation a également été étudiée sur des diodes Schottky hydrogénées par des recuits de diodes polarisées en inverses et par l'application de polarisations en inverse à température ambiante. A partir de ces expériences, nous avons pu constater que la dissociation des complexes augmentait avec la température de recuit. Nous avons également remarqué que la stabilité de la neutralisation pouvait être considérablement affectée, dans la cas des diodes Schottky hydrogénées, par l'application d'une polarisation en inverse, et que cette polarisation pouvait même permettre une réactivation très importante des donneurs à température ambiante.

Nous pouvons proposer trois pistes pour expliquer cet effet de la polarisation sur la stabilité des complexes. La première explication possible, proposée par Pearton *et al.* [6], est que la champ électrique présent dans la diode empêche toute reformation des complexes après dissociation dans la mesure où l'atome d'hydrogène ionisé négativement susceptible de s'associer avec un donneur actif peut être immédiatement chassé hors de la zone désertée. La deuxième explication possible est que le champ électrique "fragilise" la liaison Si-H et rend le complexe beaucoup moins stable. Enfin, la troisième explication est liée à la présence de courant dans la diode : les électrons accélérés par le champ électrique pourraient avoir suffisamment d'énergie pour "casser" les complexes SiH.

Dans le chapitre suivant, nous nous proposons, entre autre, d'éclaircir, à l'aide du modèle présenté dans le chapitre III, ce phénomène de dissociation des complexes dans les diodes polarisées.



## Bibliographie.

- [1] A. Takamori, S. Sugata, K. Asakawa, "*Cleaning of MBE GaAs substrates by Hydrogen Radical Beam Irradiation*", Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L142.
- [2] B. Pajot, R.C. Newman, R. Muray, A. Jalil, J. Chevallier, R. Azoulay, "*High resolution infrared study of the neutralisation of silicon in gallium arsenide*", Phys. Rev. B 37, 4188 (1988).
- [3] J. Vindevoghel, "*Phénomènes de relaxation des porteurs libres dans le silicium de types P et N, contribution des transitions interbandes à la conductivité du P-Si dans le domaine des ondes millimétriques et de l'infrarouge lointain*", thèse d'état, Université des Sciences et Techniques de Lille (1980).
- [4] R. Williams, "*Modern GaAs processing methods*", Artech House, p. 337 (1990).
- [5] N. Ng Ching Hing, "*Réalisation de transistors à effet de champ par neutralisation de dopants par l'hydrogène atomique et par déneutralisation localisée des complexes SiH*", thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille (1995).
- [6] G. Roos, N. M. Johnson, C. Herring, J. S. Harris, "*Thermal dissociation of the Si-H complex in n-type GaAs*", Appl. Phys Lett. 59, 461 (1991).
- [7] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, J. Lapota, "*Thermal stability of dopant-hydrogen pairs in GaAs*", Appl. Phys Lett. 59, 3571 (1991).
- [8] M. H. Yuan, L. P. Wang, S. X. Jin, J. J. Chen, G. G. Qin, "*Negative charge state of hydrogen species in n-type GaAs*", Appl. Phys Lett. 58, 925 (1991).
- [9] H. Y. Cho, S. K. Min, K. J. Chang, C. Lee, "*Negatively charged state of atomic hydrogen in n-type GaAs*", Phys. Rev. B 44, 13779 (1991).

## **CHAPITRE V :**

### **Interprétations.**

## Chapitre V

### Interprétations.

#### Introduction.

Dans ce dernier chapitre, nous nous proposons tout d'abord de montrer que le modèle de simulation numérique présenté et étudié tout au cours de ce travail nous permet, d'une part, de retrouver au moins qualitativement un certain nombre de phénomènes observés expérimentalement dans cette étude ou dans la littérature et, d'autre part, de rechercher les différents jeux de paramètres (coefficients de diffusion de  $H^0$  et  $H^-$ , position du niveau accepteur, fréquence de dissociation des complexes SiH) qu'il faut introduire dans nos simulation pour retrouver quelques uns des résultats décrits dans le chapitre IV.

Par la suite, nous nous livrerons à une étude détaillée de la stabilité de la neutralisation par hydrogénation, d'une part dans des conditions de faible perturbation où seuls les effets thermiques entrent en jeu, et d'autre part dans des conditions de forte perturbation, c'est-à-dire dans des cas où les effets thermiques ne sont plus prépondérants et où la stabilité est altérée par la présence d'un champ électrique élevé ou d'un courant électronique non négligeable.

Dans tout ce parcours, nous utiliserons pour l'interprétation de nos résultats le modèle présenté au début de ce travail. Cependant, les hypothèses qui y sont utilisées sont beaucoup trop simples pour appréhender toute la complexité des phénomènes résultant de la présence d'hydrogène dans un semiconducteur III-V et décrire avec précision la diversité des observations expérimentales que nous avons effectuées. C'est ainsi, pour ne citer que quelques exemples, que la présence ou la création de défauts au voisinage de la surface du semiconducteur, ou l'influence de la tension de polarisation des électrodes du bâti plasma ne sont pas prises en compte. De ce fait, un accord quantitatif complet théorie expérience ne peut être que fortuit ou illusoire. Et les résultats de la simulation ne seront utilisés que comme guide pour identifier, en modifiant éventuellement le modèle utilisé, les principaux phénomènes qui interviennent dans un semiconducteur hydrogéné et les ordres de grandeur des paramètres qui les régissent.

#### **V.1. Etude à partir de comparaisons théorie expérience de la diffusion de l'hydrogène dans le semi-conducteur et de sa complexation avec les impuretés donneuses.**

Dans cette première partie, à partir de la comparaison entre résultats théoriques et expérimentaux, nous allons procéder à une évaluation des grandeurs caractéristiques des différents phénomènes : coefficients de diffusion, fréquence de dissociation, position du niveau donneur. Nous utiliserons dans ce but :

- les analyses SIMS qui nous permettront d'obtenir le profil de concentration totale en hydrogène,
- les mesures  $C(V)$  sur des épitaxies munies de contacts Schottky qui nous permettront d'obtenir le profil de concentration en impuretés ionisées,

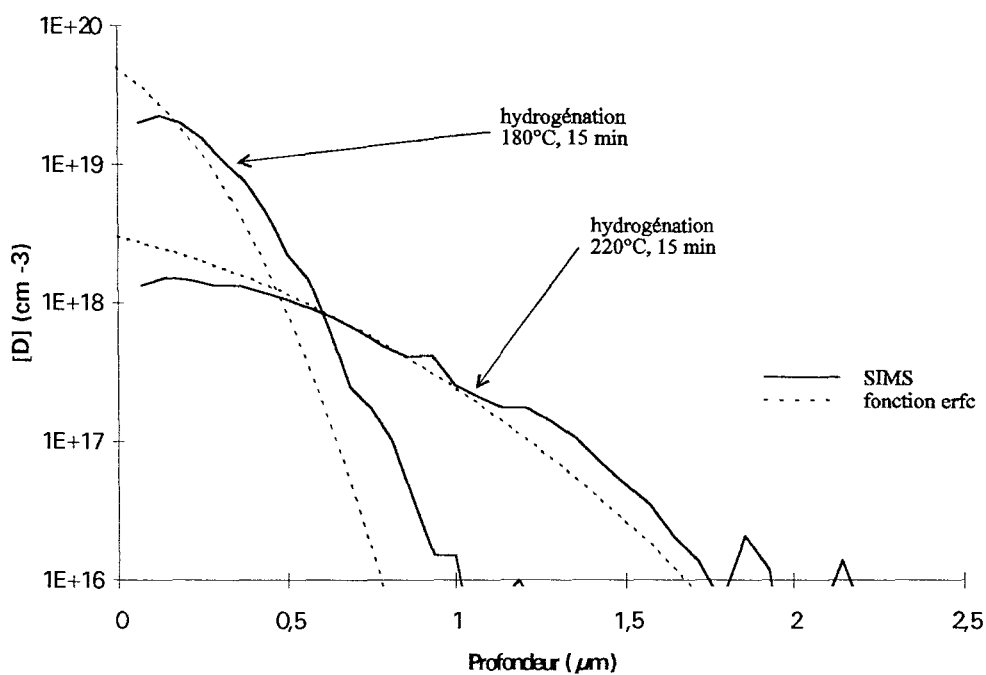


Figure V.1 : Comparaison entre les profils SIMS dans des échantillons NID deutérés et les fonctions erf.

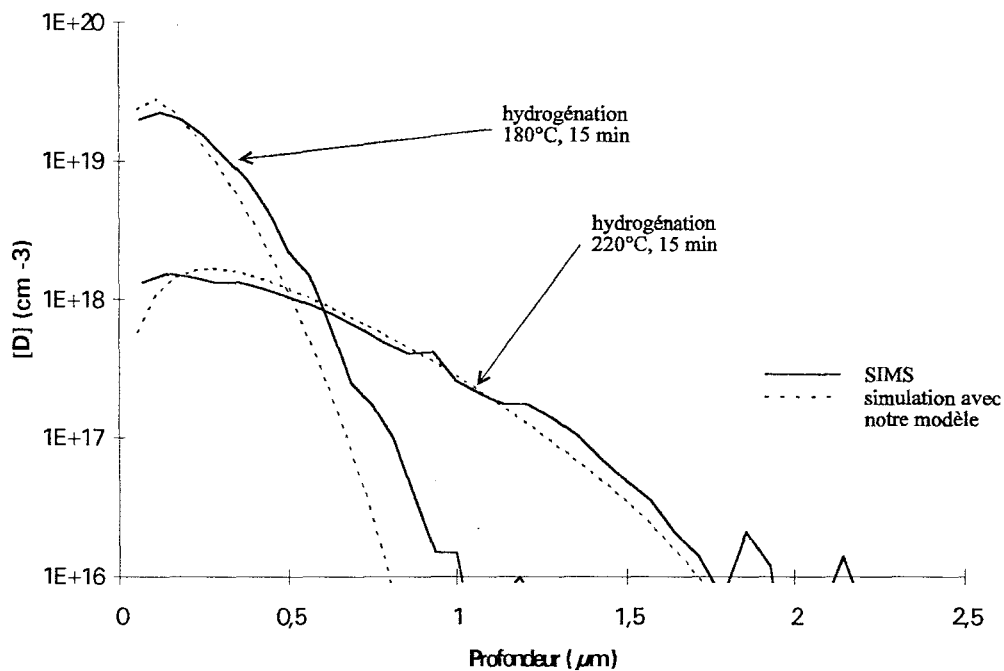


Figure V.2 : Comparaison entre les profils SIMS dans des échantillons NID deutérés et les résultats de simulation.

- les mesures sur des épitaxies semi-conductrices de la résistivité en basse fréquence et de l'absorption en infrarouge des porteurs libres afin d'obtenir des informations sur leur concentration et leur mobilité.

### V.1.1. Diffusion dans le GaAs non intentionnellement dopé.

Les profils SIMS obtenus à partir d'échantillons deutérés de GaAs non intentionnellement dopé nous permettent d'accéder directement aux valeurs du coefficient de diffusion des espèces neutres. En effet, dans ce cas, le deutérium diffuse librement, et le profil de diffusion correspond au tracé d'une fonction erreur complémentaire (erfc) :

$$[D](x,t) = [D]_s \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{D^0} t}}\right),$$

où

- $[D]_s$  est la concentration en deutérium à la surface de l'échantillon pendant l'exposition au plasma,
- $t$  est la durée de l'exposition,
- $x$  est la variable décrivant la profondeur.

Nous avons reporté figure V.1 les profils de diffusion du deutérium dans du GaAs NID pour des expositions au plasma à 180 et 220°C, avec une puissance plasma de 10 Watts. Sur cette même figure, nous avons représenté les fonctions erfc correspondant à ces conditions d'exposition et calculées avec le coefficient de diffusion du deutérium neutre proposé par Rahbi *et al.* [1] :

$$D_{D^0} = 4,4 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{q \cdot 0,97}{kT}\right).$$

Figure V.2, nous présentons les mêmes profils de diffusion expérimentaux comparés cette fois aux résultats donnés par notre modèle (présenté chapitre III).

Dans les deux cas (simulation et fonction erfc), l'accord entre les profils SIMS et les profils théoriques est correct. Nous vérifions également que, dans le GaAs NID, les profils obtenus par simulation sont identiques aux profils obtenus avec la fonction erfc. La seule différence entre les deux se situe au voisinage de la surface où, dans le cas des profils simulés (figure V.2), nous observons une diminution de la concentration en deutérium. Elle s'explique par la diffusion du deutérium hors de l'échantillon pendant la phase de refroidissement. Nous observons le même phénomène sur les profils de diffusion expérimentaux.

Dans la suite de ce travail, nous continuerons donc à utiliser cette expression du coefficient de diffusion du deutérium neutre, l'expression du coefficient de diffusion de l'hydrogène neutre étant :

$$D_{H^0} = \sqrt{2} \cdot 4,4 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{q \cdot 0,97}{kT}\right).$$

## V.1.2. Diffusion dans les échantillons dopés.

Du fait des différentes configurations dans lesquelles existe l'hydrogène dans le GaAs dopé Si ( $H^0$ ,  $H^-$  et SiH) et des nombreux phénomènes mis en jeu (diffusion des espèces  $H^0$  et  $H^-$ , formation et dissociation des complexes SiH, modification du rapport  $[H^-]/[H^0]$  avec le déplacement du niveau de Fermi au cours de la neutralisation), la comparaison entre les profils SIMS et les profils théoriques obtenus avec notre modèle est très délicate. De plus, la plupart des résultats expérimentaux à notre disposition proviennent de l'analyse d'échantillons massifs ou constitués d'une couche épitaxiée très épaisse, fortement dopée Si, et donc dégénérée. La prise en compte de la dégénérescence et les épaisseurs de couches mises en jeu nécessitent des temps de calcul extrêmement longs. C'est pourquoi il ne nous a pas été possible d'effectuer une étude théorique complète de la diffusion dans le GaAs fortement dopé. Nous nous proposons cependant de retrouver certains effets caractéristiques de l'hydrogénation en effectuant des simulations avec des concentrations en impuretés plus faibles.

### V.1.2.1. Les principaux faits expérimentaux et leur interprétation qualitative.

Les travaux effectués par les différentes équipes de recherche regroupées dans les laboratoires de Bellevue ont montré que le profil de concentration en hydrogène pouvait fortement se modifier lorsque l'on augmentait la concentration en impuretés, et surtout lorsque l'on augmentait la composition d'alliage  $x$  du GaAlAs (et donc aussi la largeur de bande interdite). Les figures V.3.a et V.3.b, V.3.c et V.3.d montrent des exemples bien caractéristiques des résultats obtenus [2,3]. On remarque nettement que, lorsque la concentration initiale en donneurs  $Si^+$  dans le GaAs ou le taux d'aluminium dans l'AlGaAs augmentent, le profil de diffusion du deutérium évolue d'un profil de type erfc à un profil constitué d'un plateau suivi d'une décroissance abrupte.

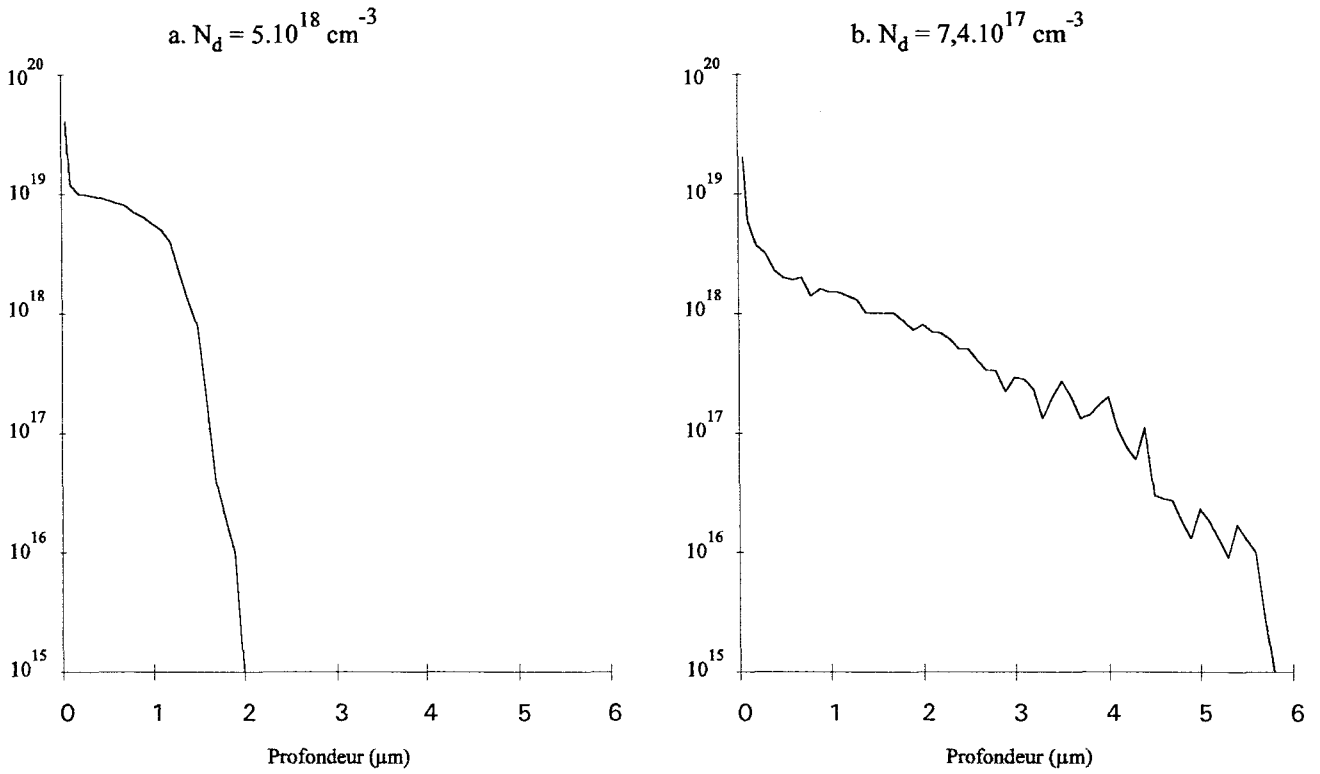
Chevallier *et al.* [3] ont montré que ces différentes formes du profil de diffusion étaient liées au fait que l'hydrogène agit comme un accepteur profond. Ainsi, lorsque le niveau accepteur  $E_a$  se trouve sous le niveau de Fermi, l'espèce  $H^-$  est majoritaire, et le profil de diffusion est le résultat de la diffusion de l'hydrogène  $H^-$  et de son piégeage sur les donneurs ionisés  $Si^+$ . Lorsque le niveau accepteur  $E_a$  est proche du niveau de Fermi, l'hydrogène diffuse dans les états  $H^0$  et  $H^-$ , avec une fraction significative d'espèces neutres  $H^0$ . Ce sont ces espèces qui donnent au profil de diffusion la forme d'une fonction erfc.

En effet, nous savons (paragraphe II.1.1) que lorsque le dopage est faible, le niveau de Fermi est sous le niveau  $E_a$  et augmente pour se retrouver au-dessus de ce niveau lorsque le dopage devient élevé. Un effet similaire se produit lorsque le taux d'aluminium dans l'AlGaAs augmente. Nous avons reporté figure V.5 l'évolution en fonction du taux d'Al de la position du niveau accepteur  $E_a$  dans le diagramme de bandes à 423 K (température proche des températures d'exposition au plasma) déterminée par Machayekhi [4]. Ce diagramme montre que lorsque la largeur de la bande interdite augmente (du fait de l'augmentation de  $x_{Al}$ ), le niveau  $E_a$  s'écarte de la bande de conduction, et donc du niveau de Fermi, ce qui provoque une augmentation du rapport  $[H^-]/[H^0]$ .

### V.1.2.2. Simulation numérique des phénomènes.

Essayons de retrouver par simulation numérique les phénomènes précédents. Les simulations vont être effectuées avec pour coefficient de diffusion des  $H^-$  :

Résultats en fonction de  $N_d$   
(GaAs:Si, plasma : 185°C, 8 heures)



Résultats en fonction de  $x_{Al}$   
(plasma : 240°C, 30 min,  $N_d = 1,5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )

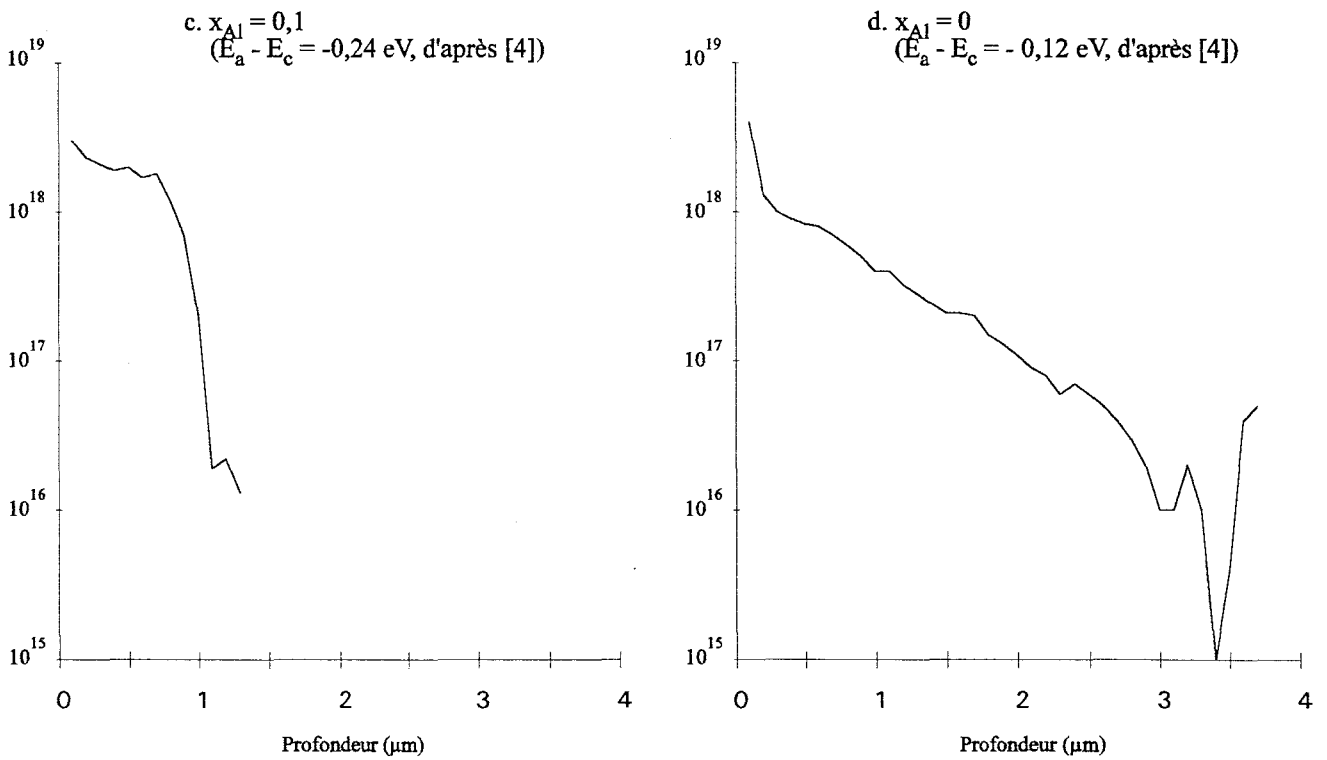
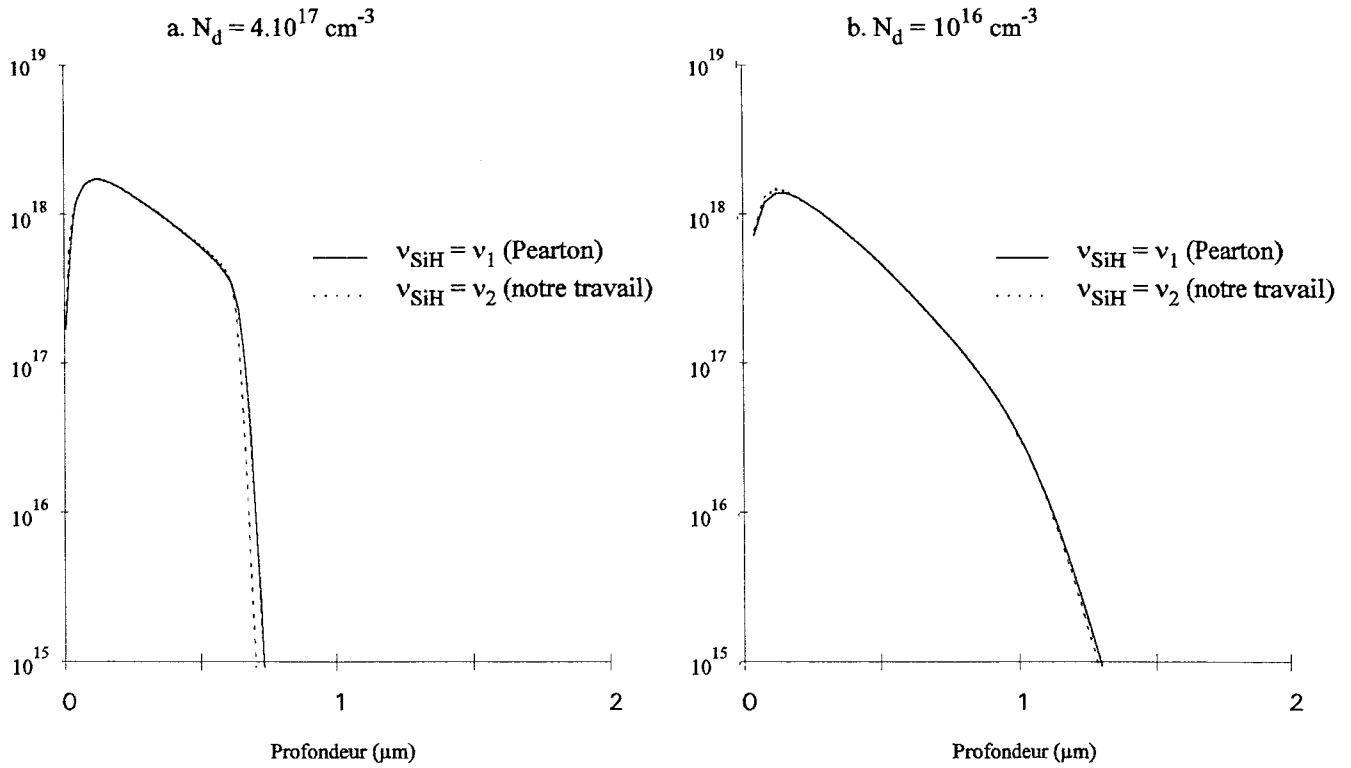


Figure V.3 : RESULTATS EXPERIMENTAUX : Influence de  $N_d$  et  $x_{Al}$  sur la forme des profils de diffusion de l'hydrogène dans le GaAs et l'AlGaAs.

Résultats en fonction de  $N_d$   
(plasma 185°C, 15 min)



Résultats en fonction de  $E_a - E_c$   
(plasma 180°C, 15 min,  $N_d = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )

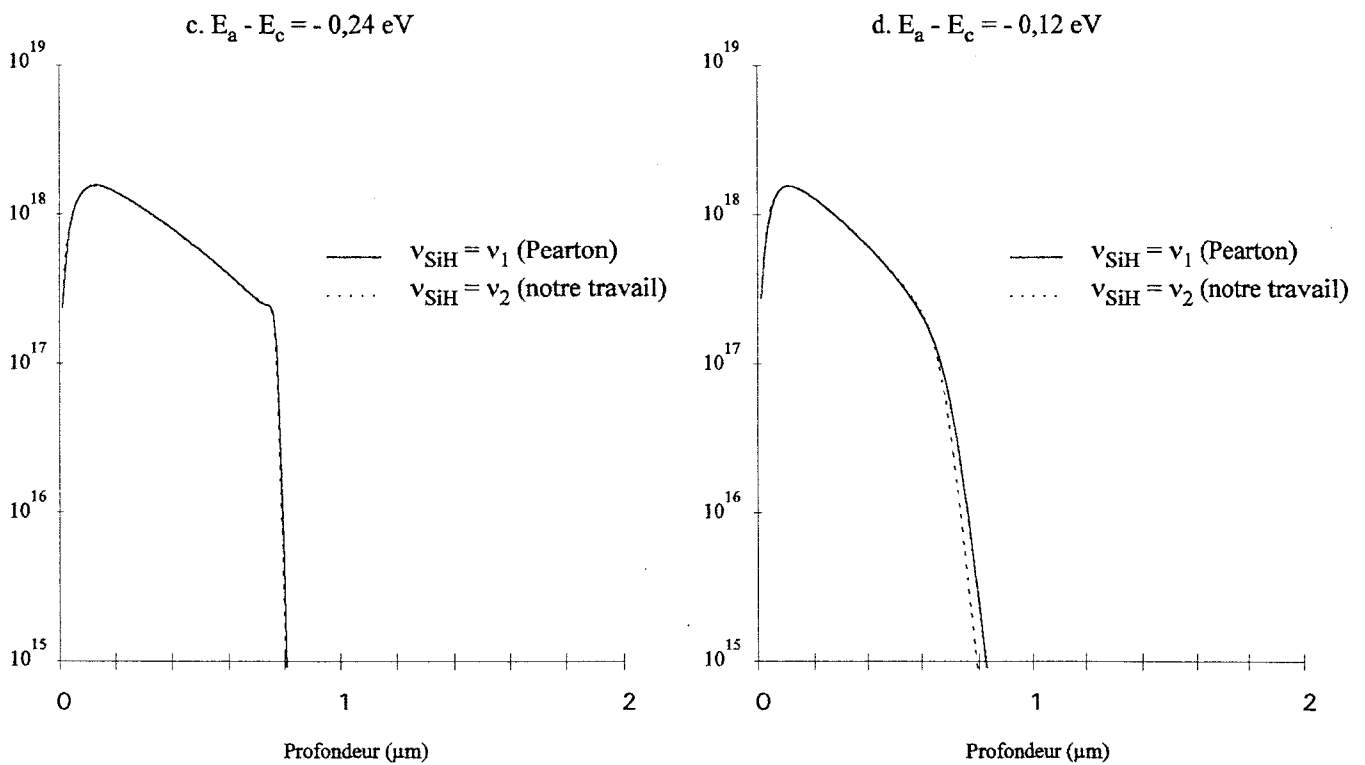


Figure V.4 : RESULTATS THEORIQUES : Influence de  $N_d$  et de la position du niveau  $E_a$  sur la forme des profils de diffusion de l'hydrogène dans le GaAs.



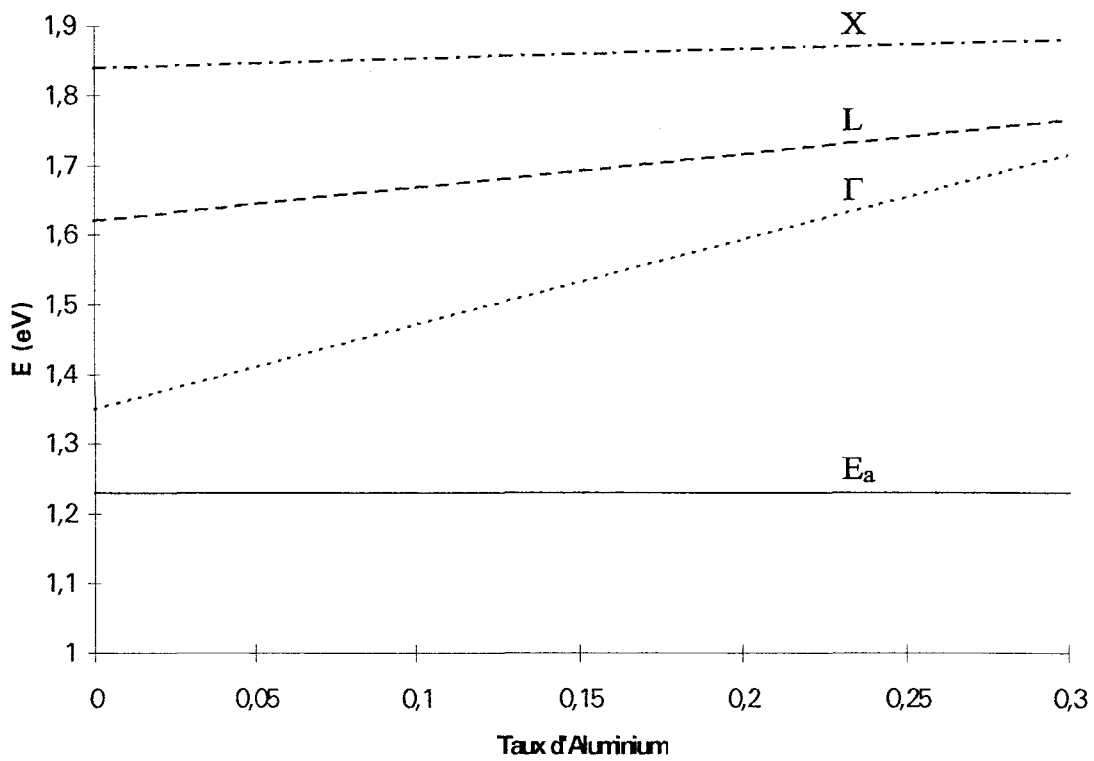


Figure V.5 : Structure de bandes des alliages AlGaAs à 423 K.  $E_a$  représente la position du niveau accepteur de l'hydrogène [4].

$$D_{H^-} = \frac{D_{H^0}}{100}$$

et en prenant tour à tour les deux expressions suivantes de la fréquence de dissociation :

$$\nu_1 = 2 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{q \cdot 1,25}{kT}\right) \quad (\text{proposée par Pearton})$$

et

$$\nu_2 = 10^{14} \exp\left(-\frac{q \cdot 1,93}{kT}\right) \quad (\text{notre travail}).$$

Compte tenu des temps de calcul nécessaires, nous utiliserons des concentrations en impuretés plus faibles que celles utilisées expérimentalement. C'est ainsi que, pour étudier l'influence du "dopage", nous utiliserons successivement des concentrations de  $4 \cdot 10^{17}$  et de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , et que, pour étudier de façon simplifiée l'influence de la composition d'alliage  $x$ , nous augmenterons, à dopage constant, la distance entre le niveau  $E_a$  et le minimum  $E_c$  de la bande de conduction, puisque nous savons qu'un tel résultat peut être obtenu lorsque  $x$ , et donc la largeur de la bande interdite, augmente. Les résultats obtenus dans ces différents cas sont reportés sur la figure V.4.

Nous remarquons que la modification de la concentration initiale  $N_d$  en donneurs actifs et la modification de la position du niveau accepteur provoquent les mêmes changements dans les profils simulés que dans les profils expérimentaux : quand  $N_d$  et  $E_c - E_a$  augmentent, le profil observé évolue d'un profil de type erfc à un profil constitué d'un plateau suivi d'une décroissance brutale. Bien entendu, compte tenu de la différence des paramètres (dopage,  $E_a - E_c$ ) utilisés dans les expériences en laboratoire et dans celles effectuées sur ordinateur, l'accord ne peut être que qualitatif. Néanmoins cette constatation plaide en faveur du modèle utilisé.

Par ailleurs, il est important de noter que les profils de diffusion obtenus par simulation en utilisant successivement les expressions  $\nu_1$  et  $\nu_2$  pour la fréquence de dissociation sont très proches. De ce fait, il ne nous est pas possible pour l'instant de nous prononcer sur leur degré de validité respective, et d'autres expériences et simulations devront être prises en compte, comme celles que nous allons maintenant étudier.

### V.1.3. Profils de donneurs actifs dans les diodes Schottky hydrogénées.

Nous avons montré dans le chapitre précédent (IV.3) que les mesures C(V) permettent d'accéder directement au profil de donneurs actifs après exposition au plasma d'hydrogène. Elles permettent de connaître l'épaisseur de matériau neutralisé et, par les méthodes d'extrapolation que nous avons présentées, le dopage moyen dans la zone hydrogénée. De cette façon, nous avons montré que la concentration minimale en donneurs actifs est généralement de quelques  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .



Dans cette partie, nous recherchons, par la simulation, les valeurs de coefficients nous permettant de retrouver des profils de  $[\text{Si}^+]$  comparables aux profils expérimentaux. Les critères qui nous paraissent les plus significatifs pour cette comparaison sont :

- la concentration minimale en  $\text{Si}^+$  après hydrogénation,
- la pente et la localisation spatiale de la partie croissante du profil de  $[\text{Si}^+]$ , à la limite entre la zone neutralisée et la zone encore active.

#### V.1.3.1. Résultats obtenus en simulation avec la fréquence de dissociation des complexes $\nu_1$ .

L'expression  $\nu_1$  de la fréquence de dissociation correspond à une très forte instabilité thermique des complexes  $\text{SiH}$ . Il est donc nécessaire, dans ce cas, pour obtenir des neutralisations efficaces, de pouvoir compenser cette dissociation avec une complexation importante. De ce fait, nous effectuons nos simulations en prenant :

$$D_{\text{H}^-} = D_{\text{H}^0},$$

la position du niveau accepteur étant telle que :

$$E_a - E_c = - 0,15 \text{ eV}.$$

Les résultats obtenus pour une couche de  $\text{GaAs:Si}$  de  $1 \mu\text{m}$  d'épaisseur initialement dopée  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  sont présentés figures V.6 et V.7. Pour ce calcul, la concentration  $[\text{H}_s]$  a été fixée à  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Nous constatons que le taux de neutralisation des impuretés ionisées obtenu reste faible. De ce fait, la concentration minimale en  $[\text{Si}^+]$ , de l'ordre de  $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , reste beaucoup plus forte que celle observée expérimentalement. Par ailleurs, la partie croissante du profil est beaucoup moins abrupte que dans les profils expérimentaux.

#### V.1.3.2. Résultats obtenus avec le coefficient de dissociation $\nu_2$ .

Les résultats obtenus en prenant, pour simuler l'hydrogénation des diodes, l'expression :

$$\nu_{\text{SiH}} = \nu_2$$

sont également présentés sur les figures V.6 et V.7.

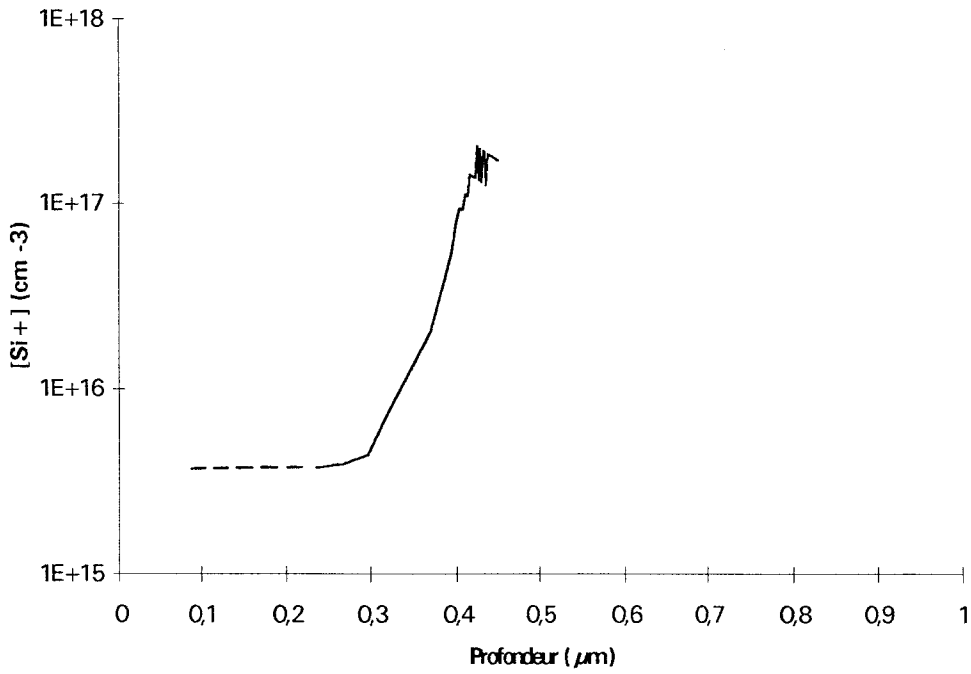
Les meilleurs accords théorie expérience ont été obtenus avec :

$$D_{\text{H}^-} = \frac{D_{\text{H}^0}}{10},$$

$$E_a - E_c = - 0,15 \text{ eV}.$$

Dans les différents cas étudiés, nous avons ajusté la valeur de la concentration superficielle  $[\text{H}_s]$  afin d'obtenir le meilleur accord entre l'expérience et les résultats de la simulation. C'est ainsi que nous avons retenu les valeurs :

Expérience  
(plasma 3 W, 150°C, 2 heures)



Simulation  
(hydrogénation 150°C, 2 heures)

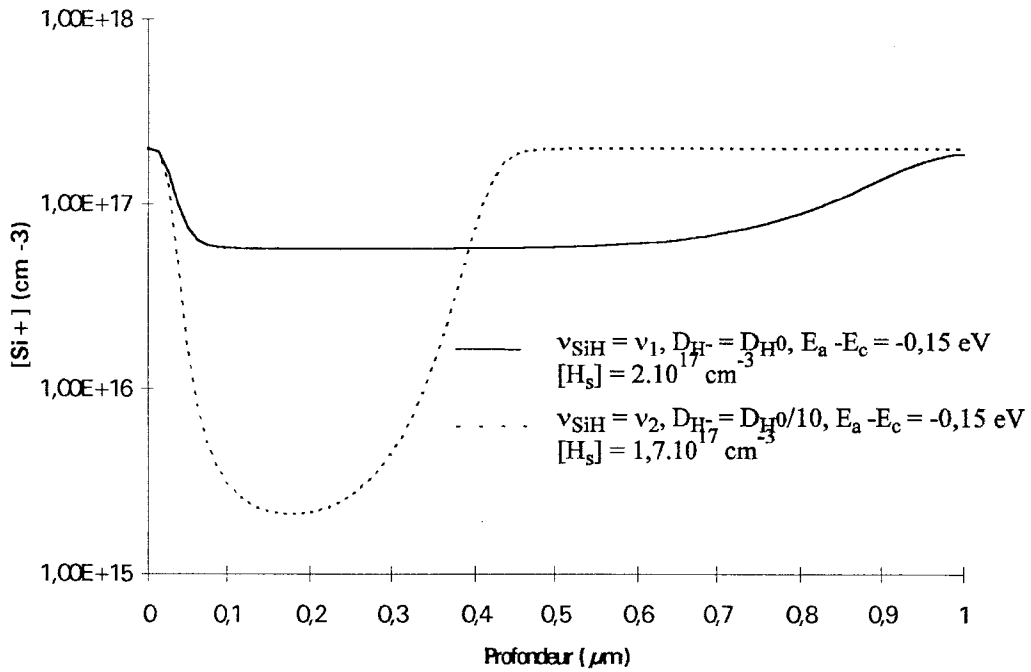


Figure V.6 : Profils de donneurs actifs dans les diodes après hydrogénation, pour une exposition au plasma à 150°C pendant 2 heures.

- $[H_S] = 1,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  pour la simulation de l'hydrogénation à 150°C pendant 2 heures,
- $[H_S] = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  pour celle à 180°C pendant 15 min.

Pour ces deux simulations, l'accord est satisfaisant, aussi bien du point de vue de la valeur minimale de  $[Si^+]$ , que du point de vue de la raideur de la pente du profil dans sa partie croissante. Ce sont ces profils que nous utiliserons par la suite pour étudier la stabilité de la neutralisation dans les diodes Schottky.

#### V.1.4. Etude de l'hydrogénation d'une couche épitaxiée à partir de l'évolution de sa résistance carrée.

Nous avons présenté dans la partie IV.2 des expériences consistant à hydrogéner successivement des couches épitaxiées sur substrat semi-isolant, et à suivre l'évolution de leur résistance carrée et de leur mobilité déduite de l'analyse par spectroscopie en infrarouge lointain. A partir des valeurs de résistance carrée, nous avons calculé l'évolution du taux de complexes neutres SiH dans cette couche. Nous nous proposons maintenant de simuler ce type d'expérience sur ordinateur et, par des comparaisons théorie expérience, de progresser dans la connaissance des grandeurs physiques caractéristiques des phénomènes. Nous étudierons plus particulièrement le cas d'une couche de GaAs:Si de 1,2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et initialement dopée  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , hydrogénée avec un plasma de 3 Watts à 240°C. Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés dans le tableau V.1.

Une évolution de la résistance carrée proche de celle observée expérimentalement peut être obtenue avec les mêmes jeux de paramètres que ceux utilisés dans l'hydrogénation des couches épitaxiées destinées à la réalisation de diodes Schottky, à savoir :

$$\nu_{SiH} = \nu_2$$

$$D_{H^-} = \frac{D_{H^0}}{10},$$

$$E_a - E_c = - 0,15 \text{ eV},$$

$$\text{avec } [H_S] = 3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}.$$

C'est en utilisant ces paramètres que nous avons obtenu, en utilisant notre procédé de simulation numérique, les différents résultats reportés dans le tableau V.2 en fonction du temps d'hydrogénation. L'accord théorie expérience est dans l'ensemble assez bon, et ceci confirme (compte tenu aussi du fait qu'avec les mêmes jeux de paramètres, l'hydrogénation des couches utilisées pour les contacts Schottky ait pu, avec succès, être simulée numériquement) que les différents paramètres utilisés doivent être du bon ordre de grandeur.

## EXPERIENCE

Temps d'hydrogénation (h)	0	0,5	1	1,5	2	3	4	6	11	16	24	30
$R_{\square}$ ( $\Omega$ )	36	45	49	52	54,5	62	71	83	95	101	99	96
$\alpha_{SiH}$ (%)	0	27	34	37	42	51	59	67	71	77	73	72
$\mu_{IR}$ ( $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ )	2490									3180		3408

Tableau V.1 : Résultats expérimentaux obtenus pour une couche initialement dopée  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  d'épaisseur  $1,2 \mu\text{m}$  et exposée à un plasma d'hydrogène de puissance  $3 \text{ W}$  à  $240^\circ\text{C}$ .

## SIMULATION NUMERIQUE

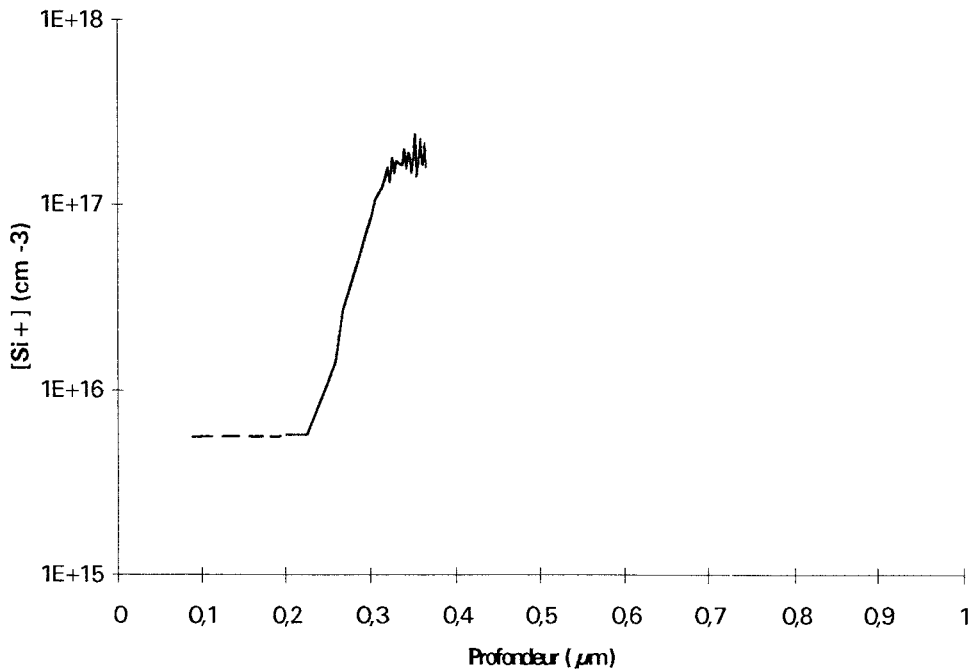
Temps d'hydrogénation (h)	0	1	2	3	4	6	11	16	24	30
$R_{\square}$ ( $\Omega$ )	38,1	47,7	53,8	59,6	65,7	79,9	182	13600	22400	22400
$\alpha_{SiH}$ (%)	0	21,4	30,4	37,3	43,1	53,1	76,2	97	97,7	97,7
$\mu_M$ ( $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ )	3550	3590	3610	3630	3650	3680	3930	6860	6910	6910

Tableau V.2 : Résultats obtenus par simulation numérique : hydrogénation à  $240^\circ\text{C}$  d'une couche d'épaisseur  $1,2 \mu\text{m}$  initialement dopée  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Une analyse plus détaillée doit cependant être effectuée. La figure V.8 représente la comparaison entre les évolutions théoriques et expérimentales de la résistance carrée de la couche et du taux de silicium complexé  $\alpha_{SiH}$ . Nous remarquons que pendant les 6 premières heures d'exposition au plasma, les évolutions théoriques et expérimentales sont similaires. Mais, alors que la croissance de la résistance carrée expérimentale ralentit après ces 6 premières heures pour se stabiliser au bout d'environ 15 heures, la résistance carrée théorique continue à croître rapidement, et la couche est complètement neutralisée au bout d'une quinzaine d'heures.

Ces différences observées peuvent être liées à des phénomènes qui ne sont pas pris en compte dans notre modèle. L'une des hypothèses possibles est que les défauts créés à la surface de l'échantillon pendant les premières heures d'exposition au plasma piègent l'hydrogène introduit au point de l'empêcher de diffuser suffisamment profondément pour neutraliser les donneurs encore actifs. Un tel phénomène correspondrait dans notre simulation à une diminution progressive de la concentration en hydrogène libre en surface  $[H_s]$ .

Expérience  
(plasma 3 W, 180°C, 15 minutes)



Simulation  
(hydrogénation 180°C, 15 minutes)

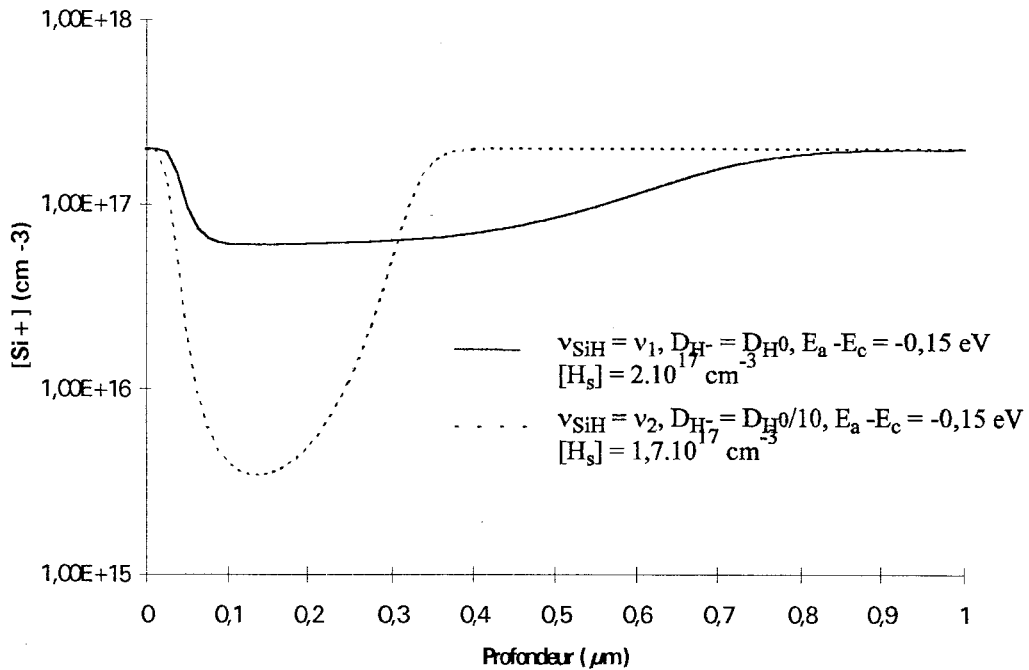
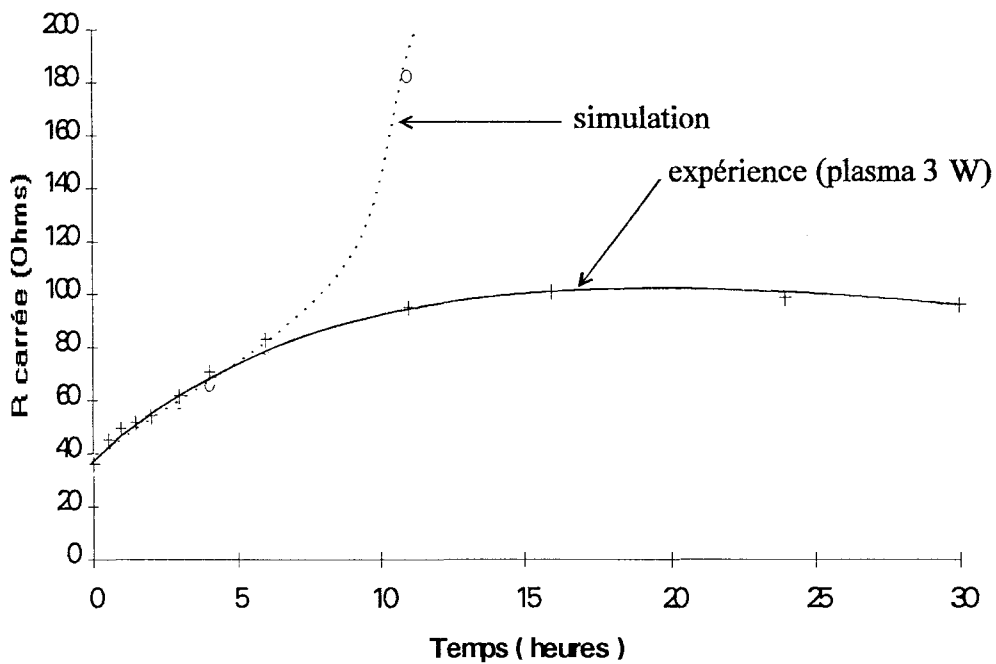


Figure V.7 : Profils de donneurs actifs dans les diodes après hydrogénation, pour une exposition au plasma à 180°C pendant 15 minutes.

a. Evolution de la résistance carrée en fonction du temps d'exposition au plasma.



b. Evolution du taux de complexation  $\alpha_{SiH}$  en fonction du temps d'exposition au plasma.

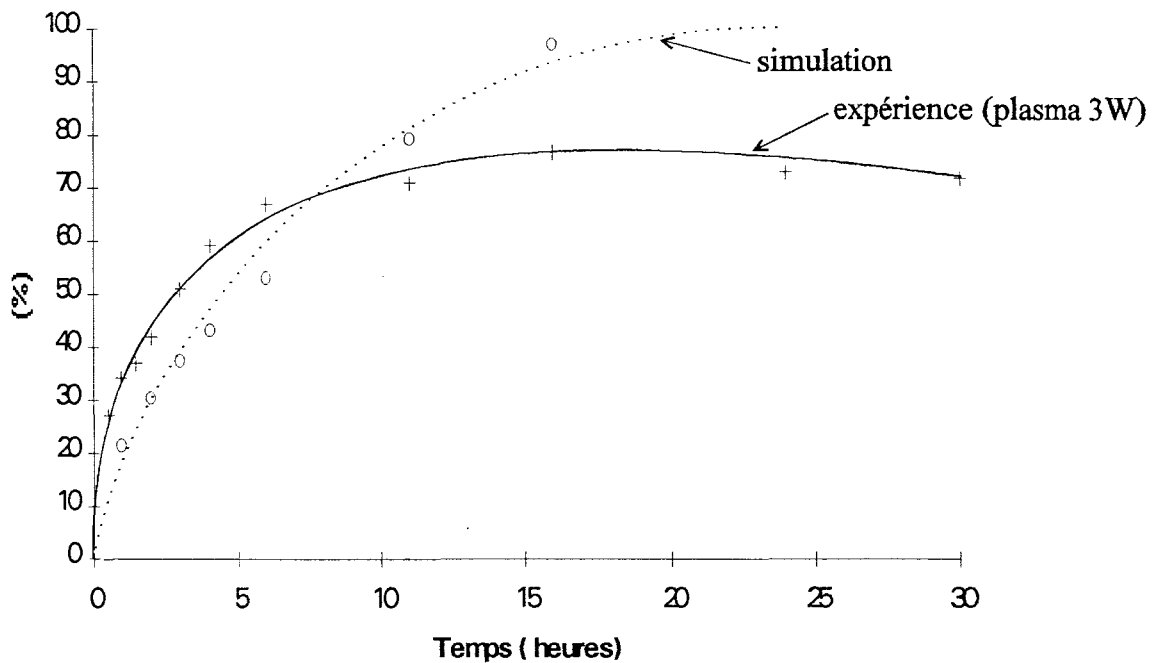


Figure V.8 : Hydrogénation d'une couche de GaAs de  $1,2 \mu\text{m}$  d'épaisseur, initialement dopée  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , par expositions successives au plasma d'hydrogène à  $240^\circ\text{C}$ .



## V.2. Etude à partir de comparaisons théorie expérience de la stabilité de la complexation dans des conditions de "faible perturbation".

Dans cette deuxième partie du chapitre V, nous étudions la stabilité des complexes SiH lorsque le courant électrique est négligeable et que les structures semi-conductrices étudiées sont proches de l'équilibre (la présence d'un champ électrique ne peut alors résulter que de l'existence, au voisinage d'un contact métal-semiconducteur ou d'états superficiels, d'une "barrière de potentiel" dans l'échantillon étudié). Dans ces conditions de "faible perturbation", les évolutions observées sont essentiellement dues à des effets thermiques.

### V.2.1. Stabilité thermique des complexes dans les diodes Schottky.

Les résultats de l'étude expérimentale portant sur la stabilité des complexes dans les diodes Schottky non polarisées ont été présentés dans le paragraphe IV.3. Nous nous proposons d'effectuer les mêmes expériences sur ordinateur à partir de notre procédé de simulation, et de rechercher les valeurs des fréquences de dissociation qui décrivent le mieux la réalité expérimentale. Rappelons que lorsque que l'on étudie la déneutralisation dans la zone désertée d'une diode Schottky, la recomplexation des hydrogènes libérés est très peu probable compte tenu de la concentration très faible en  $H^-$ . Dans ces conditions, les phénomènes observés doivent dépendre essentiellement de la fréquence de dissociation qui doit donc pouvoir ainsi être déterminée assez aisément.

Pour simuler tous les recuits, nous avons admis que la couche épitaxiée semi-conductrice sous le contact Schottky avait été exposée à  $180^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes avec un plasma d'hydrogène caractérisé par un puissance de 3 Watts. Une simulation numérique de cette hydrogénation sur une couche épitaxiée analogue à celles étudiées expérimentalement (couche de GaAs dopé  $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$  de  $1 \mu\text{m}$  d'épaisseur) a été au préalable effectuée pour connaître aussi complètement que possible l'"état" de l'échantillon avant d'effectuer les différents recuits. Ces résultats ont déjà été donnés figures V.6. C'est en utilisant cet état, caractérisé par toutes les évolutions spatiales du niveau de Fermi et des concentrations des différentes espèces dans l'échantillon, que nous définissons les conditions aux limites temporelles dans la simulation des différents recuits. Cet état ou condition aux limites initiale utilise donc le jeu de paramètres suivant :

$$\nu_{\text{SiH}} = \nu_2$$

$$D_{H^-} = \frac{D_{H^0}}{10},$$

$$E_a - E_c = - 0,15 \text{ eV.}$$

Tous les profils théoriques de  $[\text{Si}^+]$  avant recuit présentés dans les figures V.9 à V.14 seront obtenus dans ces conditions.

### V.2.1.1. Stabilité dans les diodes avec le coefficient de dissociation de Pearton ( $\nu_1$ ).

Une première simulation a été réalisée avec le coefficient de dissociation  $\nu_1$ , et avec les paramètres suivants :

$$D_{H^-} = D_{H^0},$$

$$E_a - E_c = - 0,15 \text{ eV}.$$

Notons que les paramètres utilisés sont différents de ceux utilisés pour obtenir l'"état initial" de l'échantillon au démarrage du recuit. Notre seul but, dans cette expérience numérique, est d'étudier la stabilité de la neutralisation résultant de l'utilisation de la fréquence de dissociation  $\nu_1$ . Dans ce but, il faut partir d'un état initial proche de celui observé expérimentalement, or cet état n'a pas pu être réalisé sur ordinateur en utilisant l'expression  $\nu_1$ .

Les résultats obtenus dans la simulation du recuit en utilisant l'expression  $\nu_1$  sont présentés figure V.9. Nous constatons qu'avec ce coefficient obtenu par Pearton, la stabilité thermique du phénomène de neutralisation est très faible puisqu'au bout d'une heure la plupart des donneurs sont réactivés. Or les évolutions observées expérimentalement sont beaucoup plus lente puisque, comme on peut l'observer sur cette même figure, la neutralisation des impuretés ionisées reste très importante, même après 398 heures de recuit. Remarquons que, dans le but d'obtenir une stabilité thermique maximale avec l'expression de Pearton ( $\nu_1$ ), nous avons choisi d'utiliser un coefficient de diffusion  $D_{H^-}$  élevé ( $D_{H^-} = D_{H^0}$ ). On favorise ainsi le phénomène de recomplexation, et de ce fait, on devrait limiter la diminution du pourcentage de complexes lors du recuit. Or les résultats numériques montrent que ce n'est pas le cas. Il apparaît donc clairement qu'en utilisant les résultats de Pearton sur les fréquences de dissociation, il est très difficile, sinon impossible, de décrire les résultats expérimentaux.

### V.2.1.2. Stabilité dans les diodes avec notre coefficient $\nu_2$ .

C'est donc en utilisant les coefficients qui nous ont permis de simuler avec succès l'hydrogénation des diodes que nous allons procéder à la simulation des différents recuits effectués expérimentalement, soit :

$$\nu_{SiH} = \nu_2$$

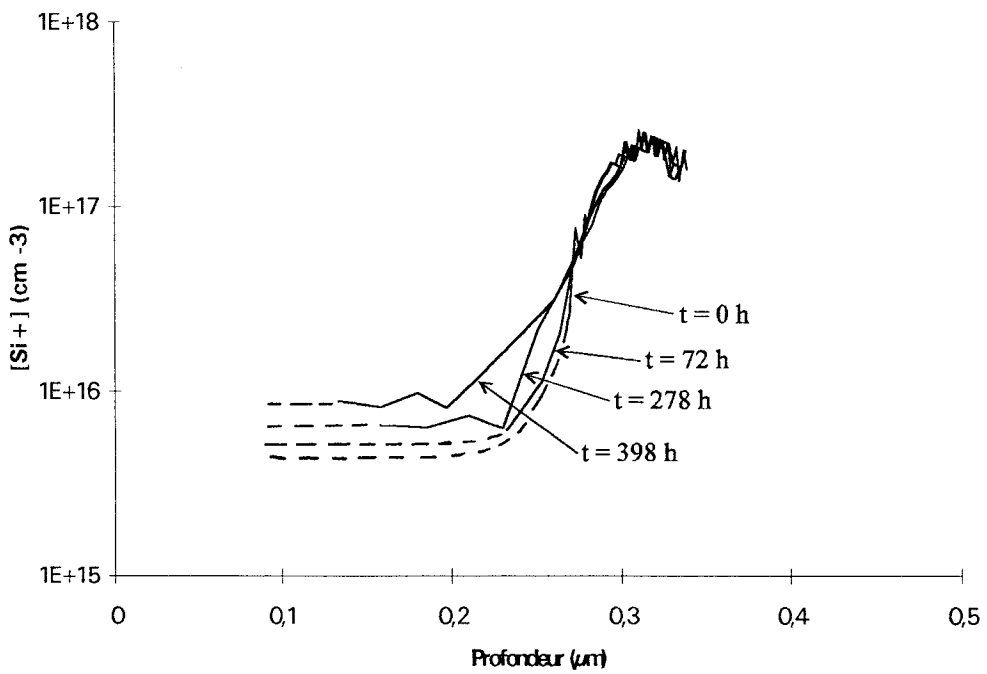
$$D_{H^-} = \frac{D_{H^0}}{10},$$

$$E_a - E_c = - 0,15 \text{ eV}.$$

Les évolutions théoriques et expérimentales des profils de donneurs actifs au cours des différents recuits sont présentées figures V.10 à V.14.

Nous constatons que, avec ces paramètres, les évolutions simulées sont très proches des évolutions observées expérimentalement, et ce pour des températures de recuit variant de 180 à 345°C. Cette constatation plaide fortement en faveur de l'expression  $\nu_2$  que nous utilisons pour la fréquence de dissociation. Il reste à vérifier sa validité sur d'autres expériences, telles que celles effectuées sur les couches épitaxiées sur substrat semi-isolant.

Expérience ( $T = 180^{\circ}\text{C}$ ,  $V_a = 0\text{ V}$ )



Simulation avec le coefficient de dissociation de Pearton.

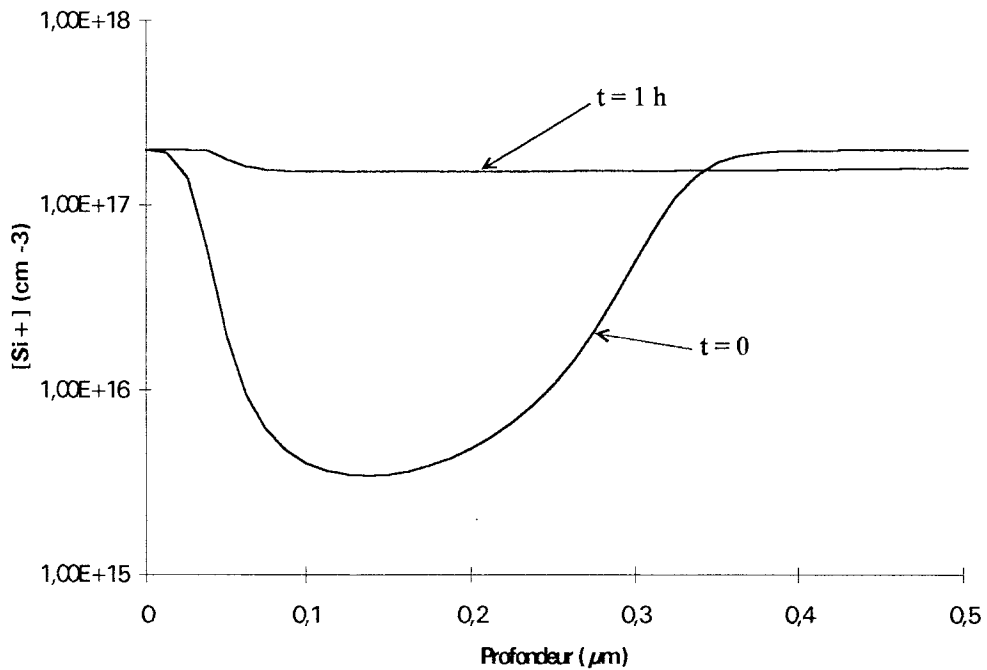
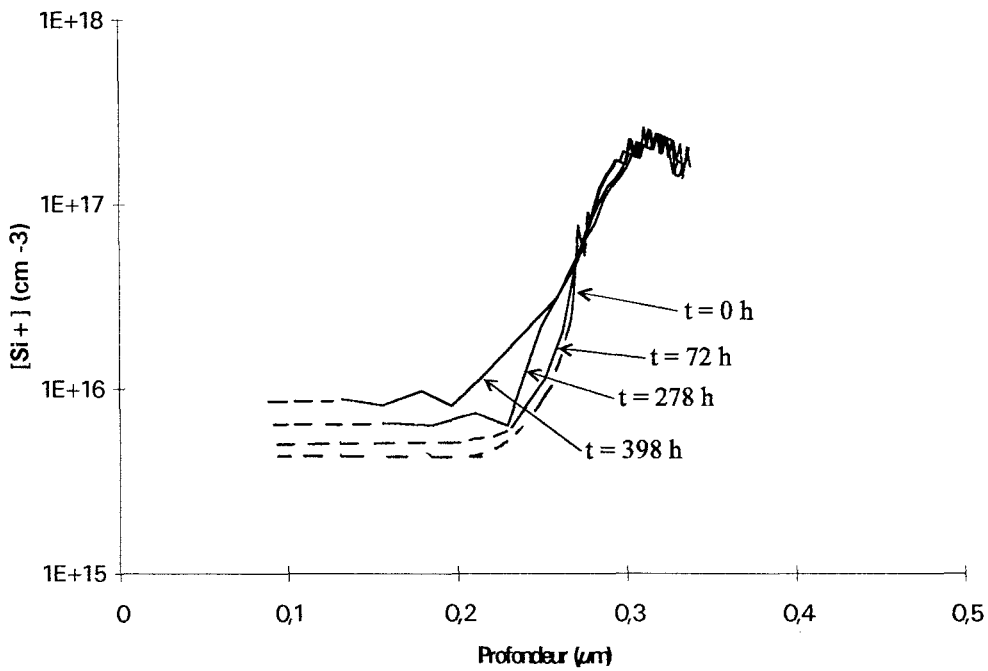


Figure V.9 : Stabilité de la neutralisation à  $180^{\circ}\text{C}$  dans les diodes Schottky, simulation effectuée avec :  $v_{\text{SiH}} = v_1$  (Pearton),  $D_{\text{H}^-} = D_{\text{H}^0}$  et  $E_a - E_c = -0,15\text{ eV}$ .

Expérience ( $T = 180^{\circ}\text{C}$ ,  $V_a = 0\text{ V}$ )



Simulation avec notre coefficient de dissociation.

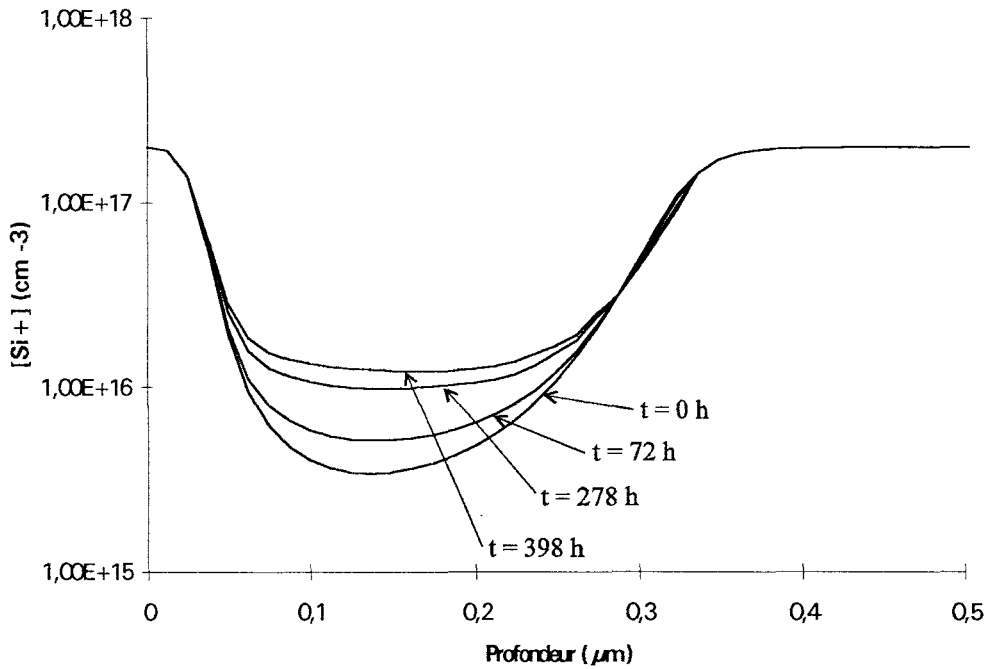
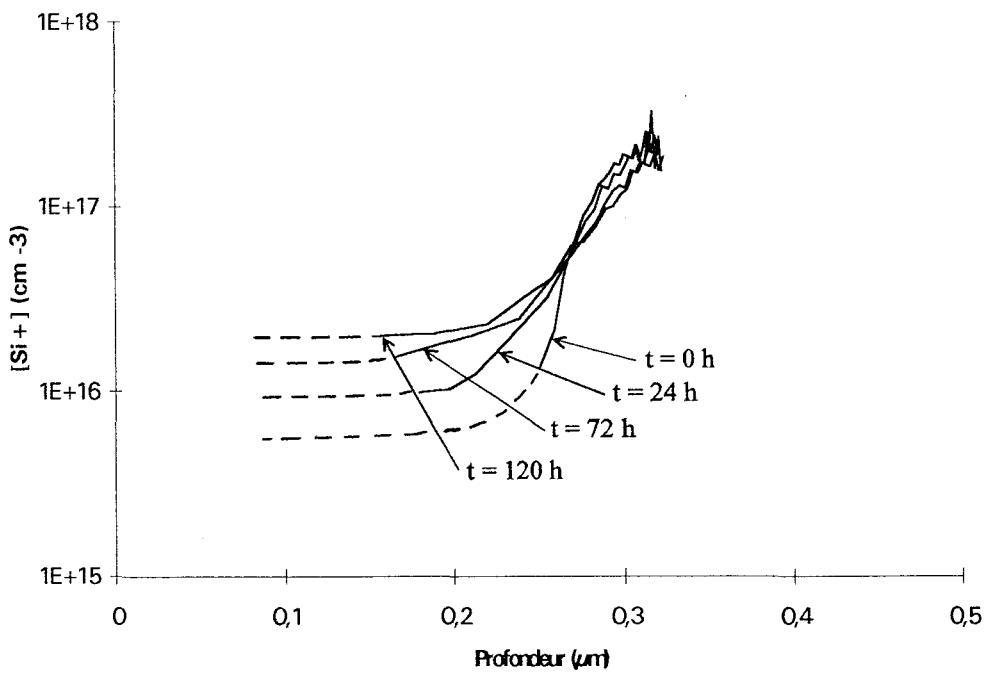


Figure V.10 : Stabilité de la neutralisation à  $180^{\circ}\text{C}$  dans les diodes Schottky, simulation effectuée avec :  $v_{\text{SiH}} = v_2$ ,  $D_{\text{H}^-} = D_{\text{H}^0}/10$  et  $E_a - E_c = -0,15\text{ eV}$ .

Expérience ( $T = 200^{\circ}\text{C}$ ,  $V_a = 0\text{ V}$ )



Simulation avec notre coefficient de dissociation.

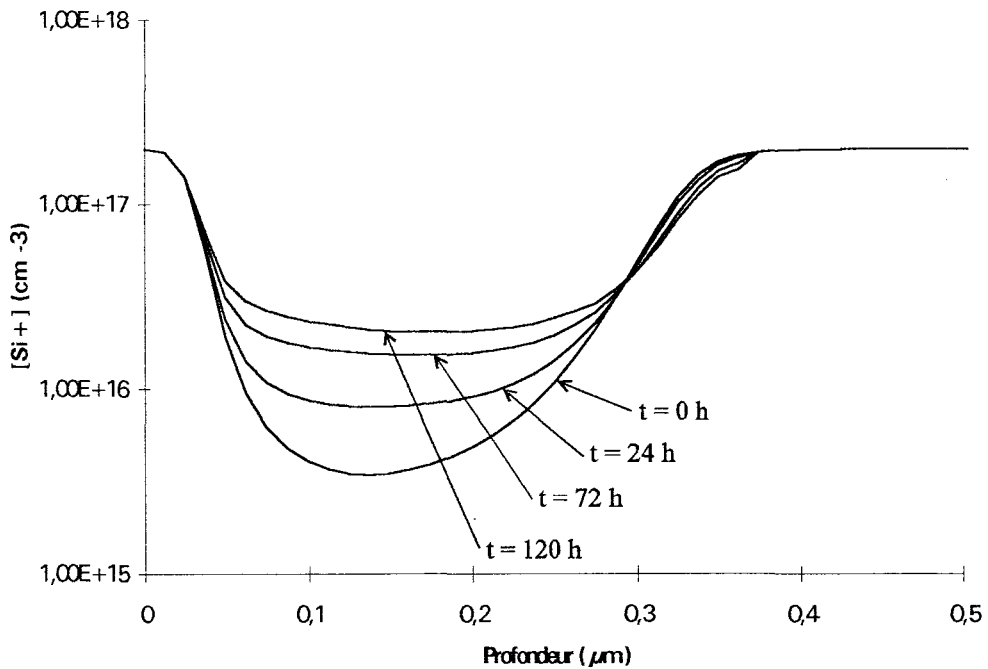
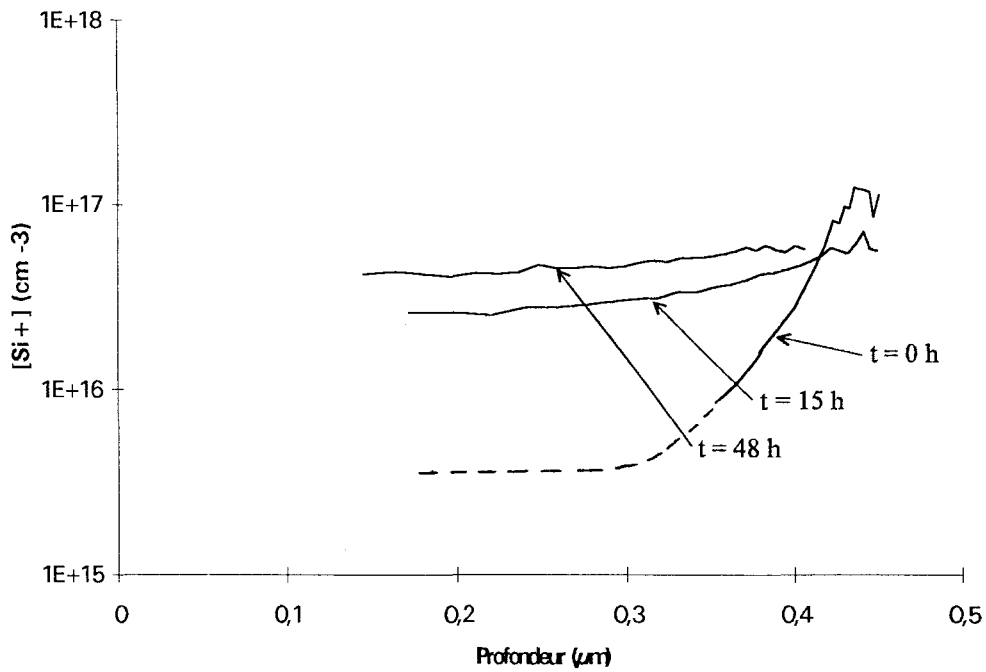


Figure V.11 : Stabilité de la neutralisation à  $200^{\circ}\text{C}$  dans les diodes Schottky, simulation effectuée avec :  $v_{\text{SiH}} = v_2$ ,  $D_{\text{H}^-} = D_{\text{H}^0}/10$  et  $E_a - E_c = -0,15\text{ eV}$ .

Expérience ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $V_a = 0\text{ V}$ )



Simulation avec notre coefficient de dissociation.

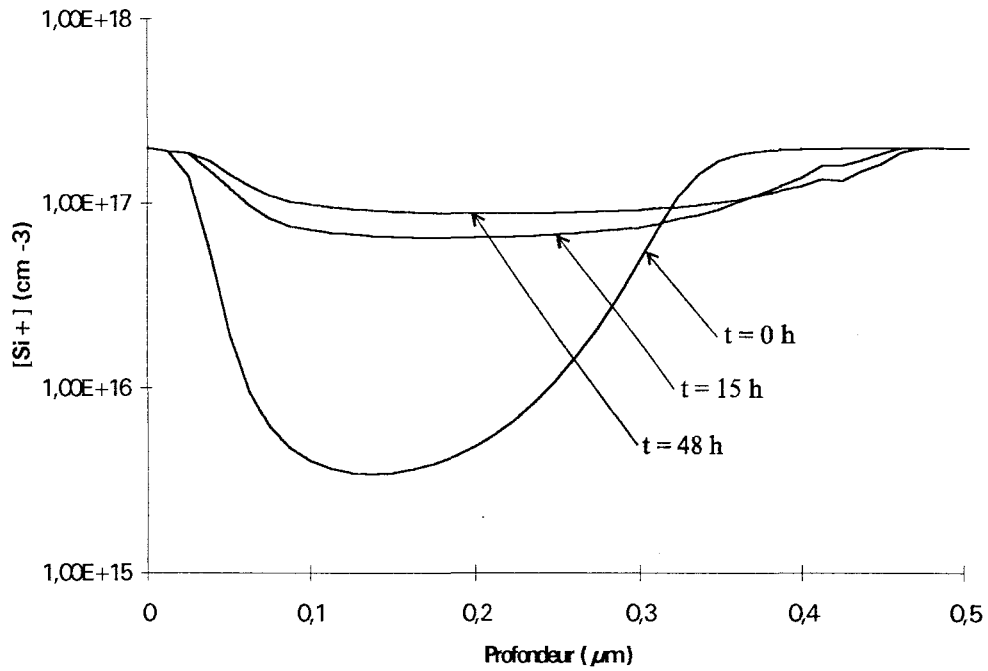
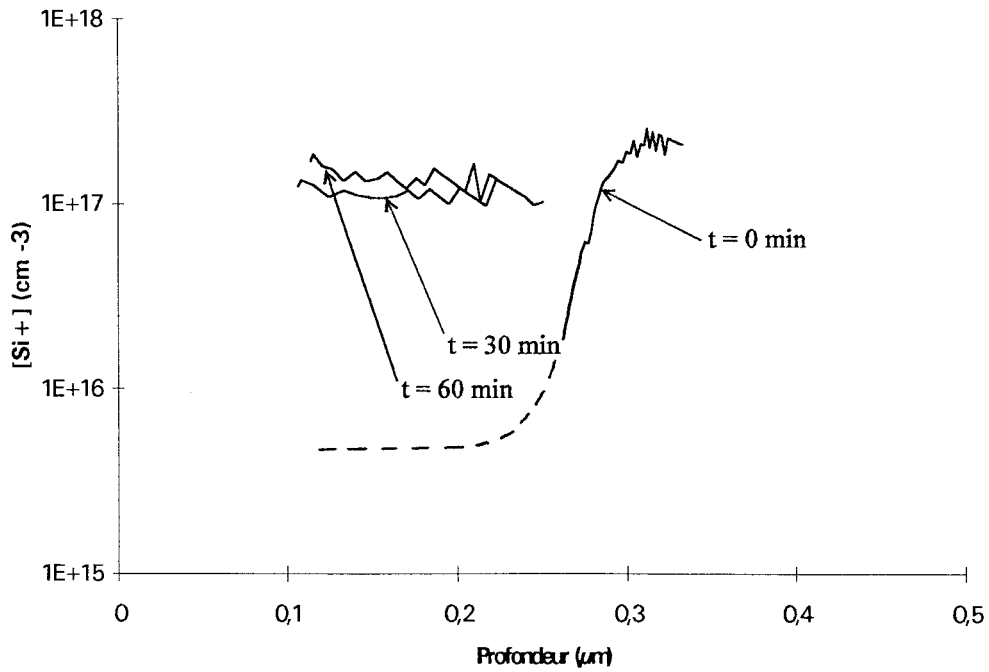


Figure V.12 : Stabilité de la neutralisation à  $250^{\circ}\text{C}$  dans les diodes Schottky, simulation effectuée avec :  $v_{\text{SiH}} = v_2$ ,  $D_{\text{H}^-} = D_{\text{H}^0}/10$  et  $E_a - E_c = -0,15\text{ eV}$ .

Expérience ( $T = 300^{\circ}\text{C}$ ,  $V_a = 0\text{ V}$ )



Simulation avec notre coefficient de dissociation.

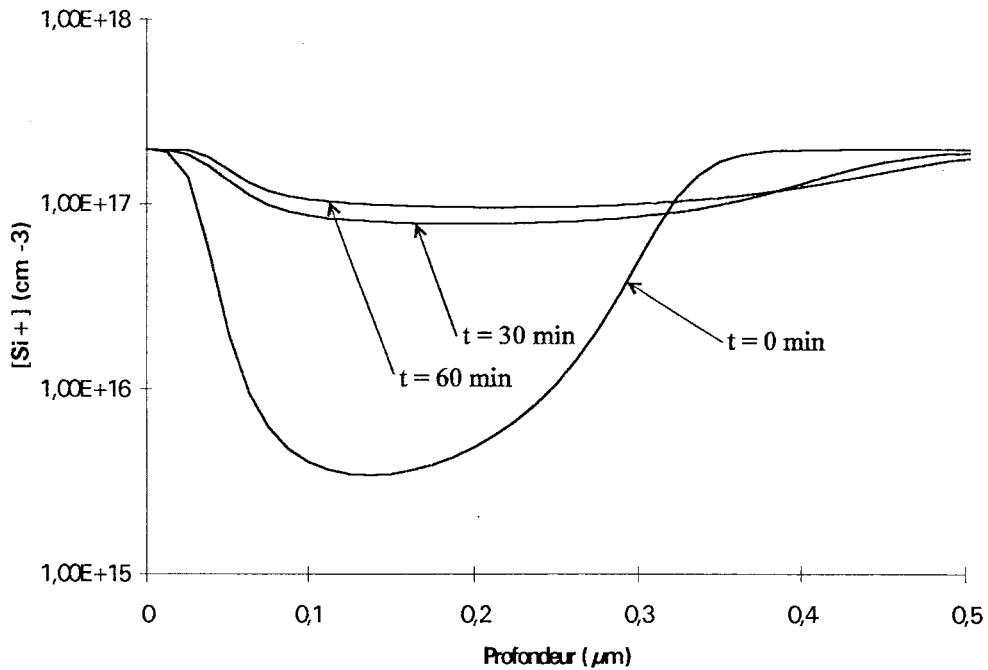
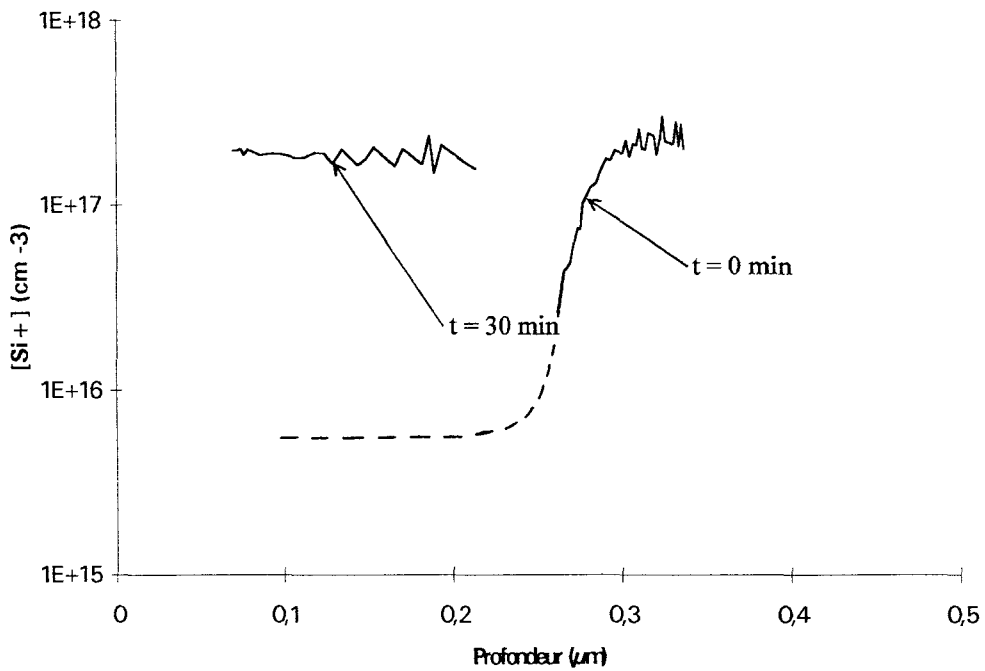


Figure V.13 : Stabilité de la neutralisation à  $300^{\circ}\text{C}$  dans les diodes Schottky, simulation effectuée avec :  $v_{\text{SiH}} = v_2$ ,  $D_{\text{H}} = D_{\text{H}0}/10$  et  $E_a - E_c = -0,15\text{ eV}$ .

Expérience (T = 345°C, V<sub>a</sub> = 0 V)



Simulation avec notre coefficient de dissociation.

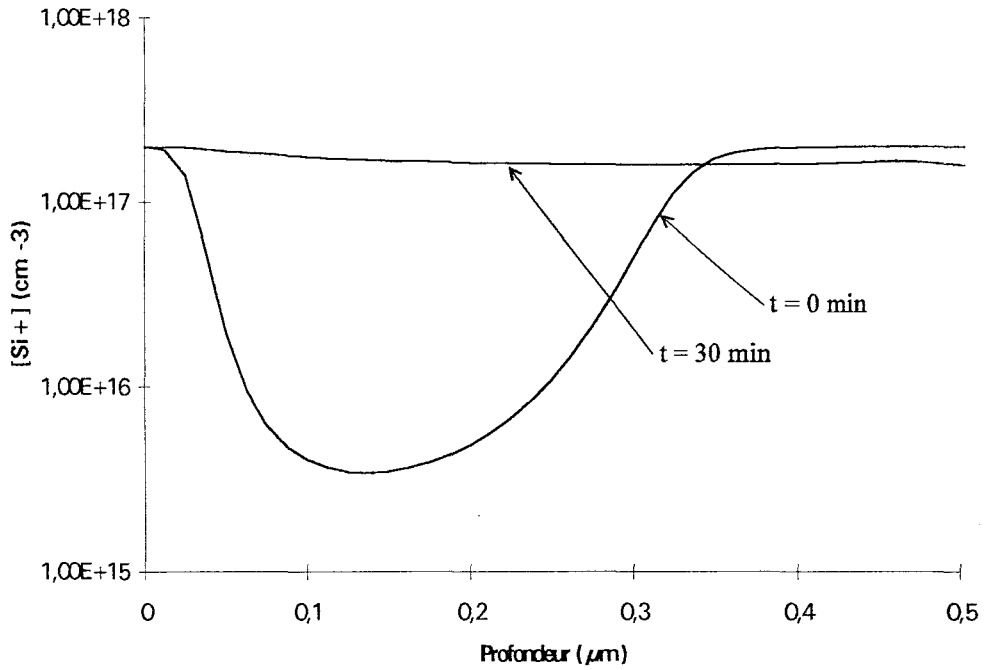


Figure V.14 : Stabilité de la neutralisation à 345°C dans les diodes Schottky, simulation effectuée avec :  $v_{SiH} = v_2$ ,  $D_{H^-} = D_{H_0}/10$  et  $E_a - E_c = -0,15$  eV.



## V.2.2. Stabilité des complexes SiH dans les couches épitaxiées sur substrat semi-isolant.

### V.2.2.1. Recuits isothermes.

La stabilité thermique de la neutralisation par plasma d'hydrogène dans une couche de GaAs:Si dopé  $4.10^{17} \text{ cm}^{-3}$  de  $1,2 \mu\text{m}$  épitaxiée sur un substrat semi-isolant a été étudiée expérimentalement (paragraphe IV.2) en soumettant cet échantillon à une série de recuits successifs à des températures comprises entre  $180^\circ\text{C}$  et  $450^\circ\text{C}$ . Les évolutions les plus significatives de la résistance carrée ont été observées entre  $275$  et  $400^\circ\text{C}$ . Ces évolutions sont reportées dans le tableau V.3.

### EXPERIENCE

Conditions de recuit	avant recuit	$275^\circ\text{C}$ , 1 heure	$300^\circ\text{C}$ , 1 heure	$325^\circ\text{C}$ , 1 heure	$350^\circ\text{C}$ , 1 heure	$375^\circ\text{C}$ , 1 heure
$R_{\square} (\Omega)$	208	151	87	62	49	46
$\alpha_{\text{SiH}} (\%)$	88	83	68	52	35	28
$\mu_{\text{IR}} (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$		3560	3380	3260	2800	2950

Tableau V.3 : Evolution des caractéristiques électriques d'une couche de GaAs de  $1,2 \mu\text{m}$  d'épaisseur, initialement dopée  $4.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , au cours de recuits successifs.

Pour simuler la réactivation des donneurs provoquée par ces recuits, nous partons de l'état d'une couche de  $1,2 \mu\text{m}$  d'épaisseur dopée  $4.10^{17} \text{ cm}^{-3}$  dont nous avons simulé une hydrogénation nous permettant d'avoir, avant tout recuit, une résistance carrée proche de  $200 \Omega$ .

Toutes ces simulations ont été effectuées avec le même jeu de paramètres que dans les expériences numériques précédentes :

$$\nu_{\text{SiH}} = \nu_2$$

$$D_{\text{H}^-} = \frac{D_{\text{H}^0}}{10},$$

$$E_a - E_c = - 0,15 \text{ eV},$$

Les évolutions de la résistance carrée, de la mobilité Hall moyenne et du taux  $\alpha_{\text{SiH}}$  au cours des recuits sont reportées dans le tableau V.4.

## SIMULATION NUMERIQUE

Conditions de recuit	avant recuit	275°C, 1 heure	300°C, 1 heure	325°C, 1 heure	350°C, 1 heure	375°C, 1 heure
$R_{\square}$ ( $\Omega$ )	210	171	112	72	53	49
$\alpha_{SiH}$ (%)	91	88	77	58	35	9
$\mu_M$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	5510	5320	4880	4350	3960	3860

Tableau V.4 : Evolution théorique des caractéristiques électriques d'une couche de GaAs de 1,2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, initialement dopée  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , au cours de recuits successifs.

On note au moins jusqu'à 375°C le bon accord entre les simulations et l'expérience en ce qui concerne la résistance carrée et le taux de complexes. Il apparaît ainsi que, contrairement à l'expression  $\nu_1$  utilisée par Pearton, l'expression  $\nu_2$  de la fréquence de dissociation permet de retrouver l'essentiel des résultats expérimentaux, tant sur les diodes Schottky, où le phénomène de recomplexation n'intervient pratiquement pas, que sur des épitaxies non désertées, où ce phénomène devrait intervenir largement.

Notons cependant que les mobilités mesurées par l'absorption IR des porteurs libres et les mobilités déduites des simulations numériques évoluent dans le même sens mais, comme nous l'avons constaté dans le chapitre IV, les valeurs absolues diffèrent sensiblement. Cet écart systématique résulte sans doute d'hypothèses trop simplificatrices dans l'exploitation des spectres expérimentaux.

### V.2.2.2. Effusion d'hydrogène.

Afin de confirmer la validité de l'expression  $\nu_2$  et le caractère non réaliste de celle utilisée par Pearton, on peut utiliser d'autres faits expérimentaux tels que les expériences d'effusion d'hydrogène effectuées par Rizk *et al.* [2].

#### a. Principe de l'expérience d'effusion.

Ces expériences constituent en effet un autre moyen d'étudier la stabilité des complexes formés dans un semiconducteur hydrogéné, et de façon plus générale l'énergie des différents types de liaisons existant entre les atomes d'hydrogène et les constituants du matériau. Elles consistent à augmenter linéairement en fonction du temps (suivant une rampe  $\beta$  que nous exprimerons en  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) la température d'un échantillon de GaAs deutéré à partir de la température ambiante. Au fur et à mesure que la température augmente, les atomes d'hydrogène liés aux atomes constituant le matériau sont progressivement libérés, diffusent dans l'échantillon et sortent du matériau. Des informations intéressantes peuvent donc être obtenues en mesurant les quantités d'hydrogène libérées par l'échantillon avec un spectromètre de masse. La figure V.15.a représente un spectre d'effusion obtenu pour  $\beta = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  à partir d'un échantillon constitué d'une couche épitaxiée de GaAs:Si (N) de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et initialement dopée  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , deutéré pendant 8 heures à 185°C. Le spectre présenté

figure V.15.b a été obtenu à partir d'un échantillon identique ayant subi un recuit d'une heure à 200°C après son exposition au plasma de deutérium.

Le spectre relatif à l'échantillon non recuit est constitué d'un premier pic à environ 180°C, suivi d'un épaulement qui s'étend jusqu'à environ 300°C, et d'un second pic à environ 400°C. Sur le spectre de l'échantillon préalablement recuit à 200°C, Le pic à 180°C et l'épaulement ont presque totalement disparu.

Rizk *et al.* ont montré que le premier pic et l'épaulement pouvaient être associés à des atomes de deutérium situés sous la surface du matériau et faiblement liés à ses constituants. Le second pic serait associé à des atomes de deutérium liés à des donneurs silicium pour former des complexes Si-D.

#### b. Simulation de l'effusion.

La simulation de ce type d'expérience nous paraît être un moyen efficace pour tester la fiabilité de notre modèle et des paramètres utilisés pour calculer les fréquences de dissociation. Nous avons donc entrepris des expériences sur ordinateur pour étudier ce phénomène d'effusion et, comme l'a fait Rizk, nous avons étudié tour à tour, tout d'abord directement un échantillon hydrogéné, puis un échantillon de même type préalablement soumis à un recuit à 200°C pendant une heure. La rampe de température utilisée dans ces deux expériences est  $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$ . Pour limiter les temps de calcul, les caractéristiques de l'échantillon pris en compte pour ces simulations sont différentes de celles de l'expérience : nous considérons une couche d'épaisseur 1  $\mu\text{m}$  et de concentration en impuretés  $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Les conditions d'hydrogénation ne sont également pas les mêmes : nous simulons une exposition au plasma d'une heure à 180°C. Bien entendu, compte tenu de ces différences entre les conditions d'expérience sur ordinateur et en laboratoire, on ne peut observer qu'un accord qualitatif entre les données numériques et celles mesurées. Notre but est simplement de retrouver l'allure générale des spectres d'effusion et les structures caractéristiques des phénomènes liés à l'hydrogénation.

Nous avons effectué ces simulations en utilisant tour à tour les coefficients de dissociation  $\nu_1$  et  $\nu_2$  et, comme dans les expériences numériques précédentes :

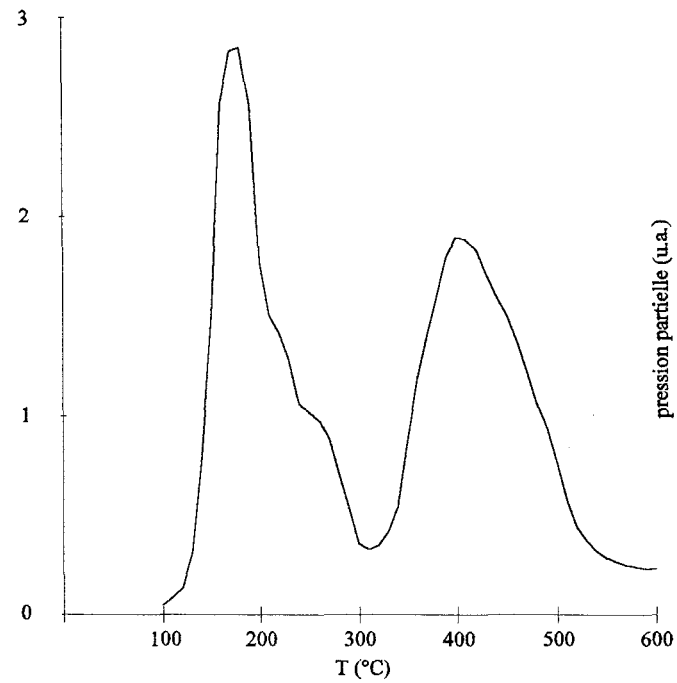
$$D_{\text{H}^-} = D_{\text{H}^0}/10 \text{ et } E_a - E_c = -0,15 \text{ eV.}$$

Les résultats sont présentés figures V.15 et V.16. Pour les décrire et les interpréter, il faut rappeler tout d'abord que notre modèle ne prend pas en compte les effets liés à la présence de défauts. Les structures des spectres que nous voyons apparaître sont donc liées, soit aux complexes SiH, soit à l'hydrogène libre  $\text{H}^0$  ou  $\text{H}^-$ .

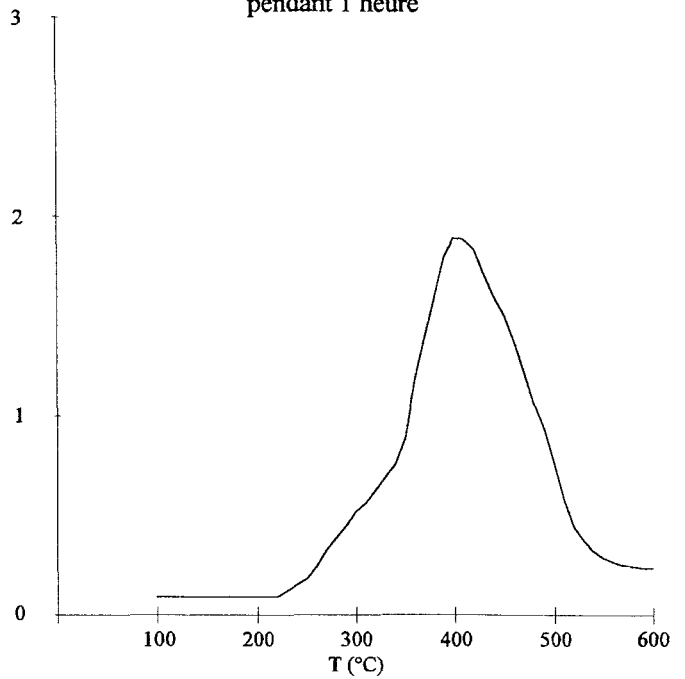
Les spectres théoriques obtenus avec le coefficient  $\nu_1$  de Pearton (figures V.15) ne présentent qu'un seul pic, à 250°C. Le fait de recuire l'échantillon à 200°C pendant une heure avant d'appliquer la rampe de température ne modifie pas l'allure du spectre, mais provoque une diminution de l'amplitude du pic. Cela s'explique par le fait que, avec ce coefficient de dissociation, les complexes se dissocient à basse température. Il n'est par conséquent pas possible de distinguer, parmi les atomes d'hydrogène diffusant hors de l'échantillon, ceux provenant d'un complexe SiH des atomes libres.

## Résultats expérimentaux.

a. Echantillon non recuit

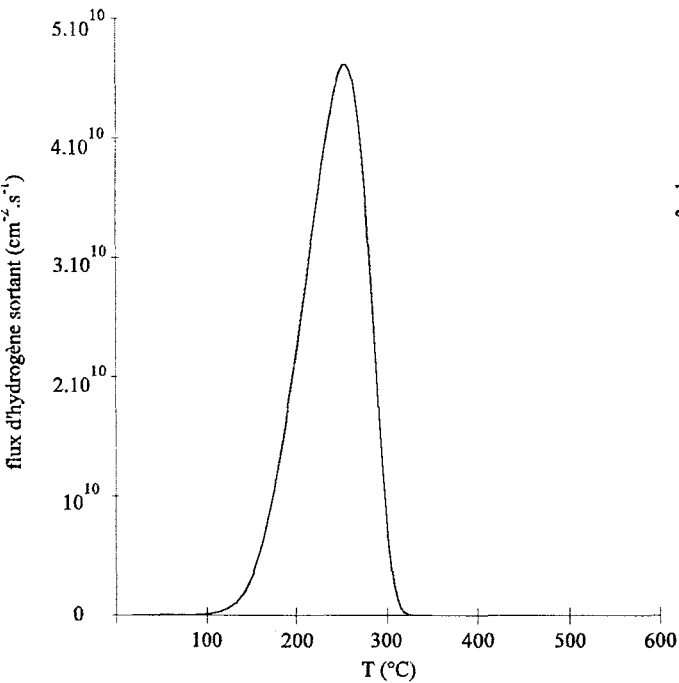


b. Echantillon recuit à 200°C pendant 1 heure

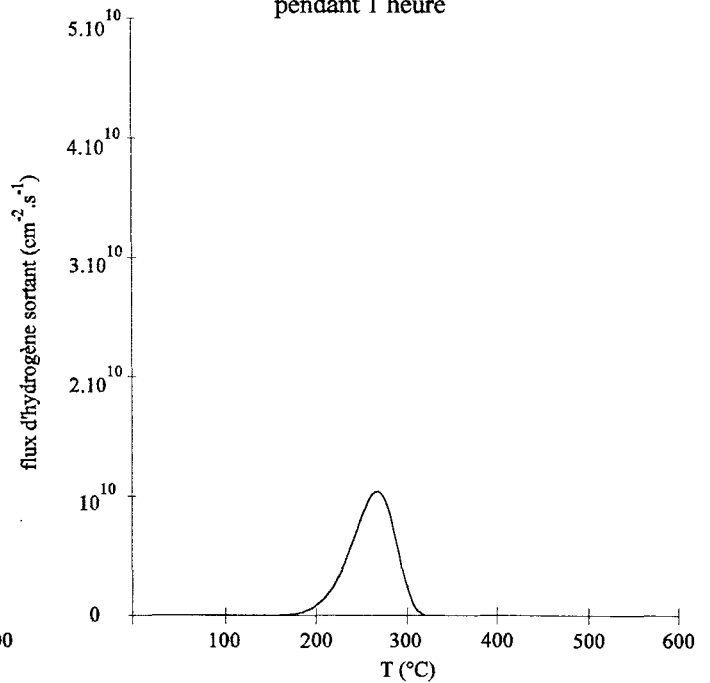


## Résultats théoriques (coefficient de dissociation $v_1$ de Pearton)

c. Echantillon non recuit



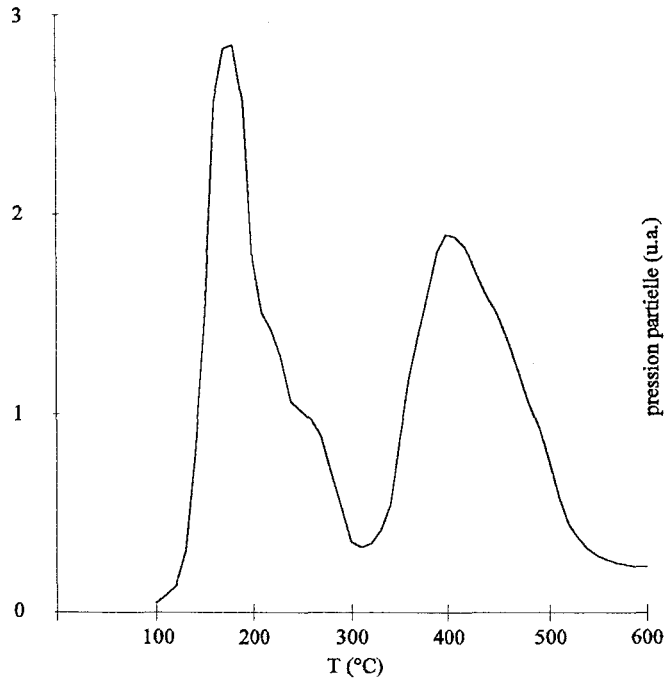
d. Echantillon recuit à 200°C pendant 1 heure



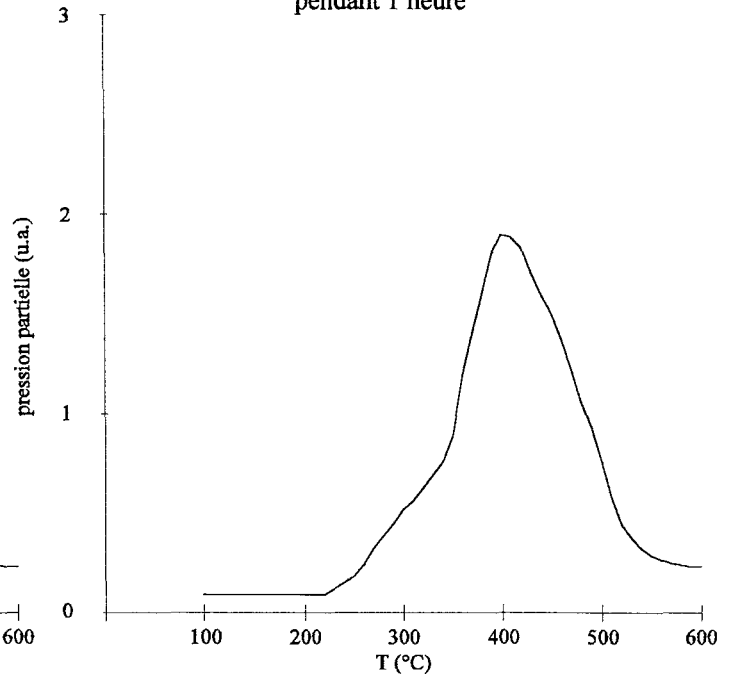
V.15 : Effusion : comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats de simulation obtenus avec le coefficient de dissociation  $v_1$  de Pearton.

## Résultats expérimentaux.

a. Echantillon non recuit

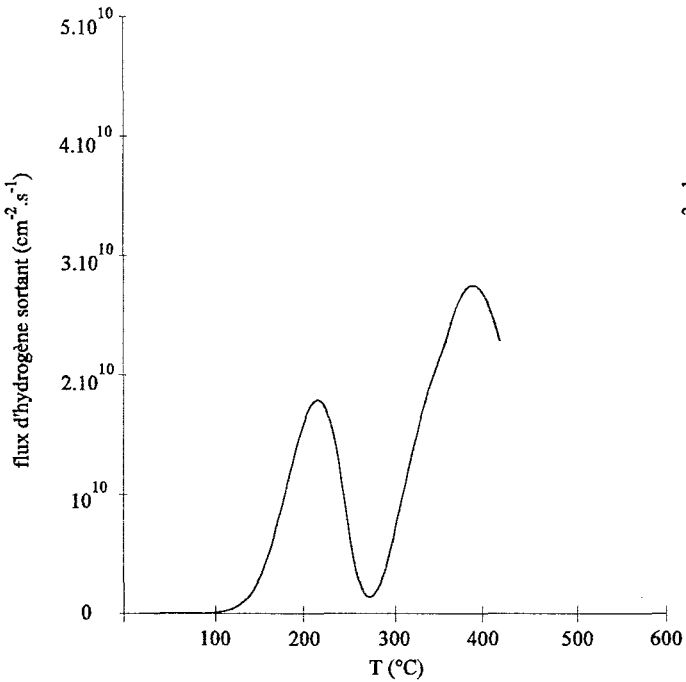


b. Echantillon recuit à 200°C pendant 1 heure

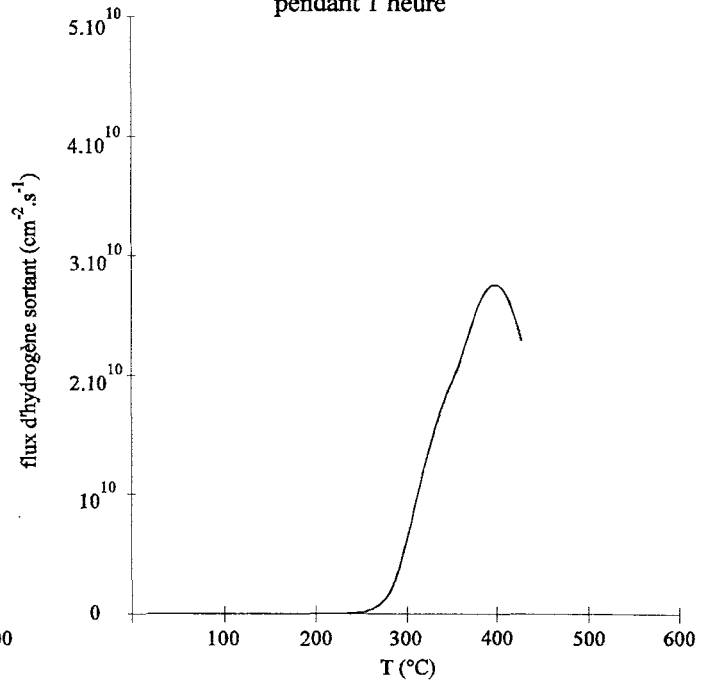


## Résultats théoriques (coefficient de dissociation $v_2$ )

c. Echantillon non recuit



d. Echantillon recuit à 200°C pendant 1 heure



V.16 : Effusion : comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats de simulation obtenus avec notre coefficient de dissociation  $v_2$ .

Les spectres théoriques obtenus avec notre coefficient  $\nu_2$  sont différents. Sur celui correspondant au cas d'un échantillon hydrogéné non recuit (figure V.16.c), nous distinguons un premier pic à environ 200°C, et l'amorce d'un second pic qui s'étend entre 300 et 400°C, mais que nous n'avons pas pu obtenir en entier car, pour des températures de recuit supérieures à environ 400°C, les temps de calcul deviennent extrêmement longs. Le pic à 200°C n'apparaît pas dans le spectre de l'échantillon préalablement recuit à 200°C pendant une heure (figure V.16.d). Ce pic est caractéristique des atomes d'hydrogène libres que le recuit à 200°C permet de chasser hors de l'échantillon. Le second pic est caractéristique de l'hydrogène associé aux donneurs sous forme de complexes SiH. La structure de ce spectre est relativement proche de celle obtenue expérimentalement par Rizk *et al.* Comme prévu, nous ne retrouvons pas le pic à 180°C lié à l'hydrogène piégé en surface par les défauts. Notre pic à 200°C semble correspondre à l'épaulement qui s'étend entre 200 et 300°C sur les spectres expérimentaux. Enfin, l'amorce du pic entre 300 et 400°C sur le spectre théorique est en accord avec le pic caractéristique des complexes SiH centré sur 400°C observé par Rizk *et al.*

Notre expression  $\nu_2$  du coefficient de dissociation de complexes nous permet donc de retrouver qualitativement les résultats obtenus expérimentalement sur l'effusion d'hydrogène, ce qui n'est pas le cas avec l'expression  $\nu_1$  de Pearton.

### V.2.3. De l'influence de la recomplexation sur la stabilité thermique de la neutralisation.

La stabilité thermique des complexes SiH dépend d'une part de la dissociation des complexes, régie par la fréquence  $\nu_{\text{SiH}}$ , et d'autre part de leur recomplexation, c'est-à-dire la possibilité pour un donneur réactivé de s'associer de nouveau avec un atome d'hydrogène  $\text{H}^-$  pour former un autre complexe neutre, ce qui bien entendu peut atténuer la décomplexation globale observée finalement dans l'échantillon. De façon plus quantitative, les phénomènes de dissociation et de complexation sont décrits par les deux termes de l'équation (II.9) :

$$\frac{\partial[\text{SiH}]}{\partial t} = k_{\text{SiH}}[\text{Si}^+][\text{H}^-] - \nu_{\text{SiH}}[\text{SiH}], \quad (\text{II.9})$$

$$\text{où } K_{\text{SiH}} = 4\pi r_c D_{\text{H}^-}.$$

On remarque que le terme positif dans le second membre de l'équation (II.9) qui prend en compte la complexation (ou ici la recomplexation des complexes dissociés) est d'autant plus grand que  $D_{\text{H}^-}$  est important, c'est-à-dire que la température est élevée, et aussi d'autant plus grand que  $[\text{H}^-]$  est élevé. Nous pouvons donc nous attendre à ce que l'augmentation de la stabilité liée à la recomplexation soit d'autant plus importante que la température et la concentration en  $\text{H}^-$  sont importantes.

Nous avons reporté sur le diagramme présenté figure V.17 les fréquences de dissociation apparentes (c'est-à-dire tenant compte de la recomplexation) déduites d'expériences de recuit d'échantillons hydrogénés. Les résultats présentés proviennent des recuits de diodes Schottky hydrogénées (non polarisées), et du recuit des couches épitaxiées sur matériau semi-isolant de 1,2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et de dopage initial  $N_d = 4.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , et de 3  $\mu\text{m}$  avec  $N_d = 5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Nous avons également reporté sur ce diagramme la droite représentative du coefficient de dissociation

- diodes Schottky non polarisées
- + couches épitaxiées dopées  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , d'épaisseur  $1,2 \mu\text{m}$
- couches épitaxiées dopées  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , d'épaisseur  $3 \mu\text{m}$

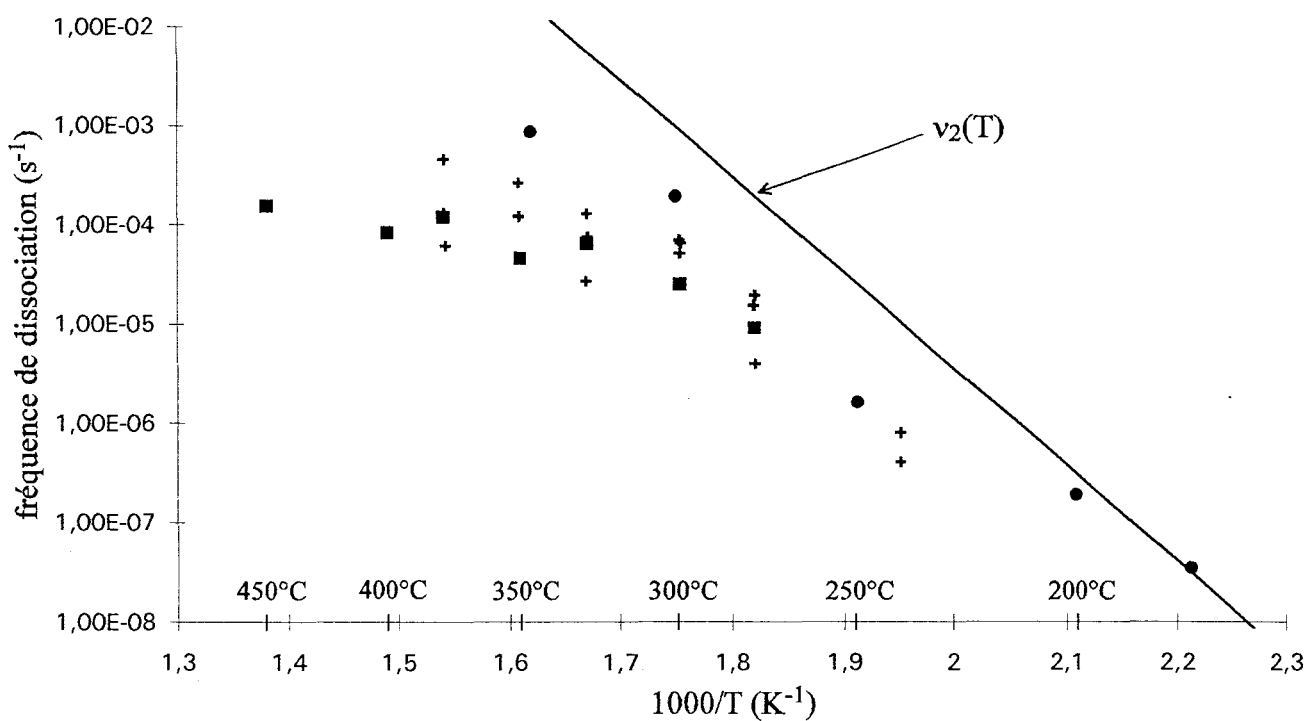


Figure V.17 : Fréquences de dissociation apparentes des complexes SiH, déterminées à partir des expériences de recuits de couches épitaxiées et de diodes Schottky hydrogénées présentées dans le chapitre IV.

$$\nu_2 = 10^{14} \exp\left(-\frac{q \cdot 1,93}{kT}\right).$$

Nous constatons que les fréquences de dissociation apparentes observées expérimentalement sont toujours plus faibles que les fréquences de dissociation intrinsèques données par l'expression  $\nu_2$ . Mais il est aussi important de remarquer que la diminution par rapport à la valeur  $\nu_2$  de la fréquence apparente observée expérimentalement est d'autant plus importante que :

- la température est élevée,
- l'on travaille dans un épitaxie fortement dopée, où la concentration en  $H^-$  est importante.

Inversement, quand on étudie la zone désertée d'une diode Schottky, où la concentration en  $H^-$  est très faible, la fréquence de dissociation apparente reste très proche de la fréquence de dissociation intrinsèque. Les différences observées entre les résultats obtenus sur épitaxies et ceux obtenus dans les diodes Schottky résulte très probablement des effets de recomplexation.

Pour confirmer cette interprétation, une étude plus quantitative de l'influence de cette recomplexation peut être faite par simulation numérique. Pour cela, nous avons simulé le recuit d'une couche hydrogénée (d'épaisseur  $1,2 \mu\text{m}$  avec initialement  $N_d = 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) de deux manières différentes. La première simulation a été faite sans apporter de modifications au modèle, la seconde en supprimant le premier terme de l'équation (II.9) de manière à rendre impossible toute complexation. Les évolutions des profils de concentration en  $\text{SiH}$  et des taux de  $\text{Si}^+$  complexé dans les échantillons sont présentées figure V.18. Nous avons reporté dans le tableau V.5 les valeurs de  $R_{\square}$ ,  $\mu_M$  et  $\alpha_{\text{SiH}}$  avant et après recuit.

	après hydrogénation	après recuit 300°C 1h avec recomplexations	après recuit 300°C 1h sans recomplexations
$R_{\square} (\Omega)$	182	100	38,6
$\mu_M (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	3930	4750	3560
$\alpha_{\text{SiH}} (\%)$	79,2	68,5	1,8

Tableau V.5 : Effet de la recomplexation sur les caractéristiques d'une couche hydrogénée initialement dopée  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  de  $1,2 \mu\text{m}$  d'épaisseur, pour un recuit à  $300^\circ\text{C}$  pendant 1 heure.

Les fréquences de dissociation apparentes calculées à partir de ces résultats sont :

- pour le recuit avec complexations,

$$\nu(300^\circ\text{C}) = 4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1},$$

- pour le recuit sans recomplexations possibles,

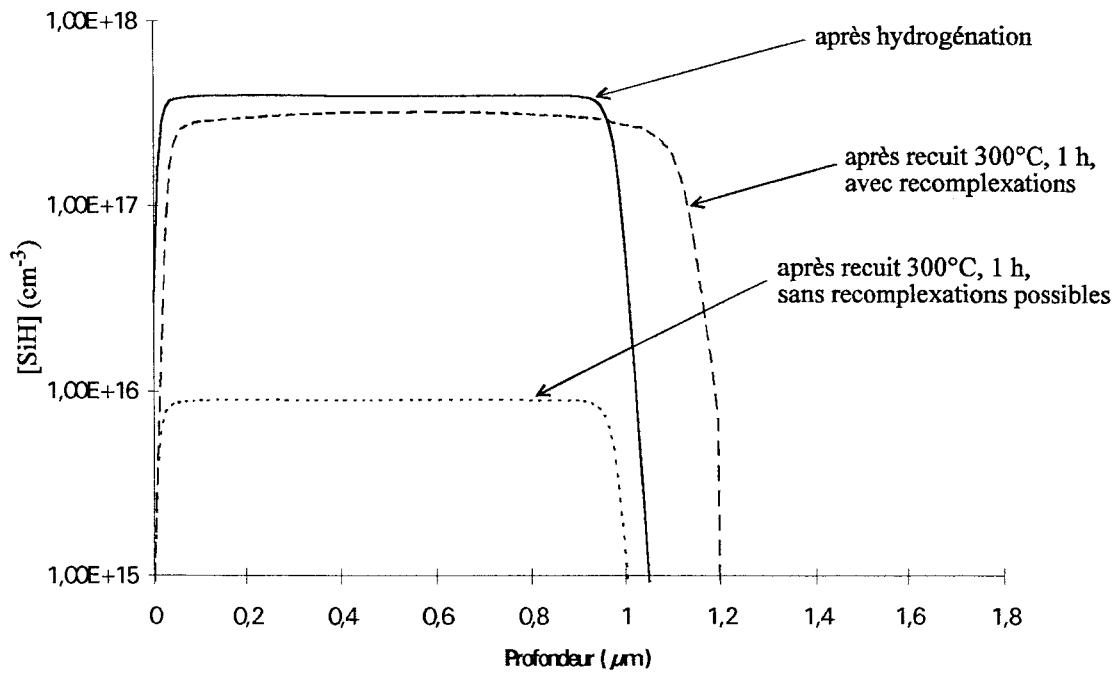
$$\nu(300^\circ\text{C}) = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

La fréquence de dissociation intrinsèque à  $300^\circ\text{C}$  vaut :

$$\nu_2(300^\circ\text{C}) = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$



a. Profils de concentration en SiH avant et après un recuit à 300°C.



b. Evolution du taux de Si complexé  $\alpha_{SiH}$  pendant le recuit à 300°C.

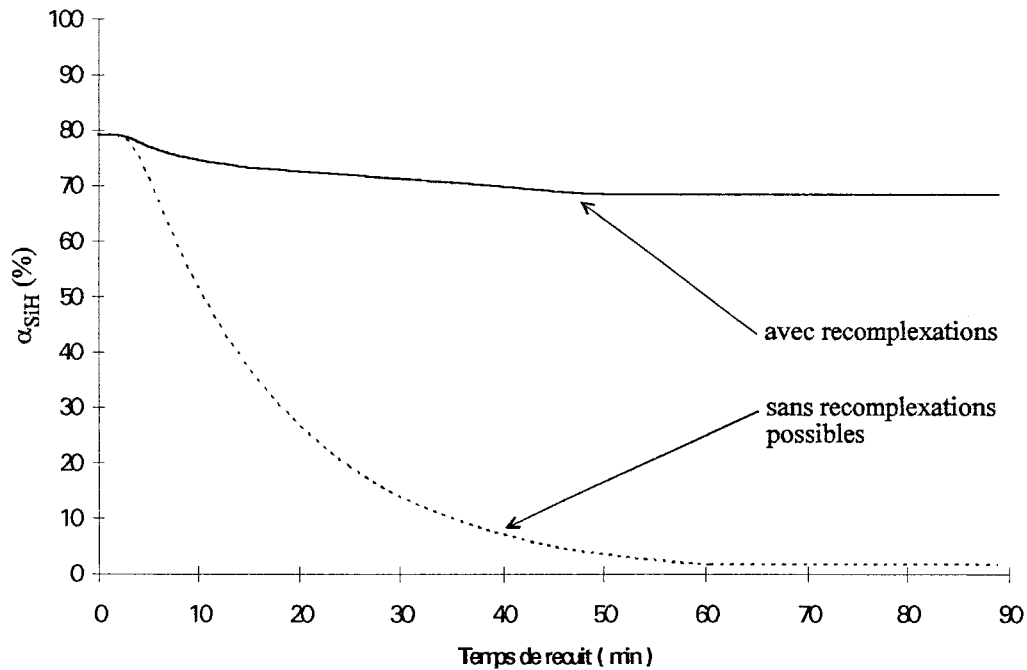


Figure V.18 : Mise en évidence de l'importance de la recomplexation dans la réactivation des donneurs : simulation du recuit à 300°C pendant 1 heure d'une couche ( $1,2 \mu m$ ,  $N_d = 4.10^{17} cm^{-3}$ ) hydrogénée avec recomplexations et sans recomplexations possibles.

On peut noter que lorsque nous négligeons la recomplexation, la fréquence de dissociation apparente des complexes est très proche de la fréquence de dissociation intrinsèques. La prise en compte de la recomplexation permet de diminuer la fréquence de dissociation apparente d'un facteur 25. L'effet de la recomplexation sur la stabilité de la neutralisation est donc considérable à température élevée (supérieure à 200°C) sur des épitaxies hydrogénées.

### V.3. Etude à partir de comparaisons théorie expérience de la stabilité de la complexation dans des conditions de "forte perturbation".

L'examen des résultats obtenus et reportés sur la figure V.17 montre qu'il est possible, sur des couches épitaxiées fortement dopées, voire des diodes Schottky non polarisées, d'obtenir des fréquences de dissociation relativement faibles, et donc une bonne "stabilité" jusqu'à des températures de 400, voire de 450°C. Il est donc maintenant particulièrement important d'étudier dans quelle mesure ces résultats restent valables lorsqu'on applique une tension ou/et un courant électronique sur l'échantillon semiconducteur. Une telle étude peut être effectuée sur des diodes Schottky soumises à une tension inverse de valeur croissante. Nous avons donc rassemblé dans le diagramme présenté figure V.19 les valeurs des fréquences de dissociation apparentes des complexes SiH, déterminées à partir des différentes études expérimentales sur la stabilité de la neutralisation dans les diodes Schottky (présentées dans le chapitre IV). Ces résultats montrent clairement que le fait de polariser ces diodes en inverse dégrade fortement la stabilité de la neutralisation. Par exemple, la fréquence de dissociation pour une diode soumise à un recuit de 150°C sous une polarisation de -7,5 V est près de 10<sup>5</sup> fois plus importante que celle que nous aurions à cette température sans polarisation.

Il nous faut maintenant essayer d'interpréter cet effet lié à l'application d'une tension importante dans l'échantillon, et donc d'un champ électrique élevé dans le semiconducteur. Dans ce but, comme nous l'avons fait précédemment, nous allons procéder en comparant les résultats de l'expérience à ceux obtenus par simulation numérique. Nous utilisons le jeu de paramètres qui nous a permis d'obtenir le meilleur accord théorie expérience, à savoir :

$$D_{H^-} = \frac{D_{H^0}}{10},$$

$$E_a - E_c = - 0,15 \text{ eV.}$$

Par ailleurs, dans une première étape, l'expression de la fréquence de dissociation est donnée par :

$$\nu_{SiH} = \nu_2$$

#### V.3.1. Premier essai d'interprétation des résultats portant sur le recuit de diodes hydrogénées polarisées en inverse.

D'après Pearton *et al.* [6], l'instabilité des complexes dans les diodes polarisées en inverse est due au fait que le champ électrique, en chassant hors de la zone désertée les atomes

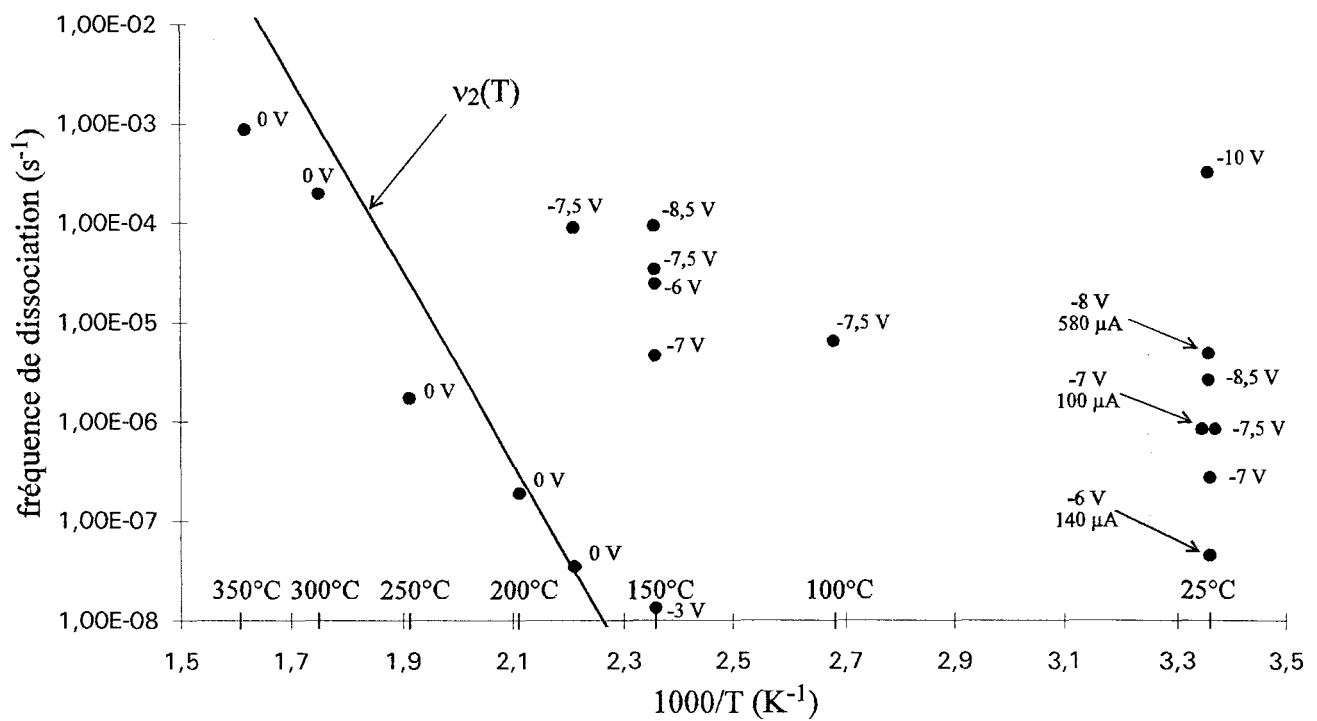


Figure V.19 : Fréquences de dissociation apparentes des complexes dans les diodes polarisées en inverse (résultats provenant des expériences présentées dans le chapitre IV, les courants indiqués sont les valeurs moyennes sur la durée totale des polarisations).

d'hydrogène chargés  $H^-$ , empêche toute formation de complexes neutres. Dans ce cas, la stabilité intrinsèque du complexes SiH n'est pas directement affectée par la polarisation de la diode, mais la stabilité apparente diminue lorsque la concentration en  $H^-$  décroît sous l'effet de la tension appliquée et que les recomplexations deviennent de moins en moins fréquentes.

Le modèle utilisé dans nos simulations numériques tient compte, en principe, de tous ces phénomènes et, si l'interprétation de Pearton était exacte, nous devrions, à partir d'expériences sur ordinateur, retrouver les résultats expérimentaux. Une simulation numérique du recuit de diodes polarisées en inverse à  $150^\circ C$  pendant 24 heures a donc été effectuée pour différentes valeurs de tension appliquée. Les résultats sont reportés figure V.20 et comparés avec ceux donnés par l'expérience pour une polarisation de  $-7,5 V$  et des durées de recuit comprises entre 2 et 24 heures. On constate que, si la concentration en impuretés actives déterminées expérimentalement augmente très sensiblement lors des recuits, il n'en est pas du tout de même dans les résultats obtenus par simulation numérique où on note une excellente stabilité lors du recuit pendant 24 heures, quelle que soit la tension appliquée (0 ou  $-7,5$  volts).

Il nous paraît donc nécessaire de tenter d'expliquer cette divergence importante entre théorie et expérience. Dans ce but, on peut se demander, comme cela a déjà été suggéré [7,8], dans quelle mesure le champ électrique ne favoriserait pas la dissociation des complexes SiH. En effet, comme le montrent les cartes de champ électrique déterminées au cours de la simulation numérique des diodes sous recuit, et représentées figure V.21, le champ électrique peut, pour des tensions de polarisation importantes (10 volts), atteindre des valeurs particulièrement élevées (500 kV/cm).

C'est dans le but de répondre au moins partiellement à cette question que nous allons proposer un modèle très simple, et donc très approché, permettant de tenir compte d'un éventuel effet du champ électrique.

### V.3.2. De l'influence du champ électrique sur la stabilité des complexes SiH.

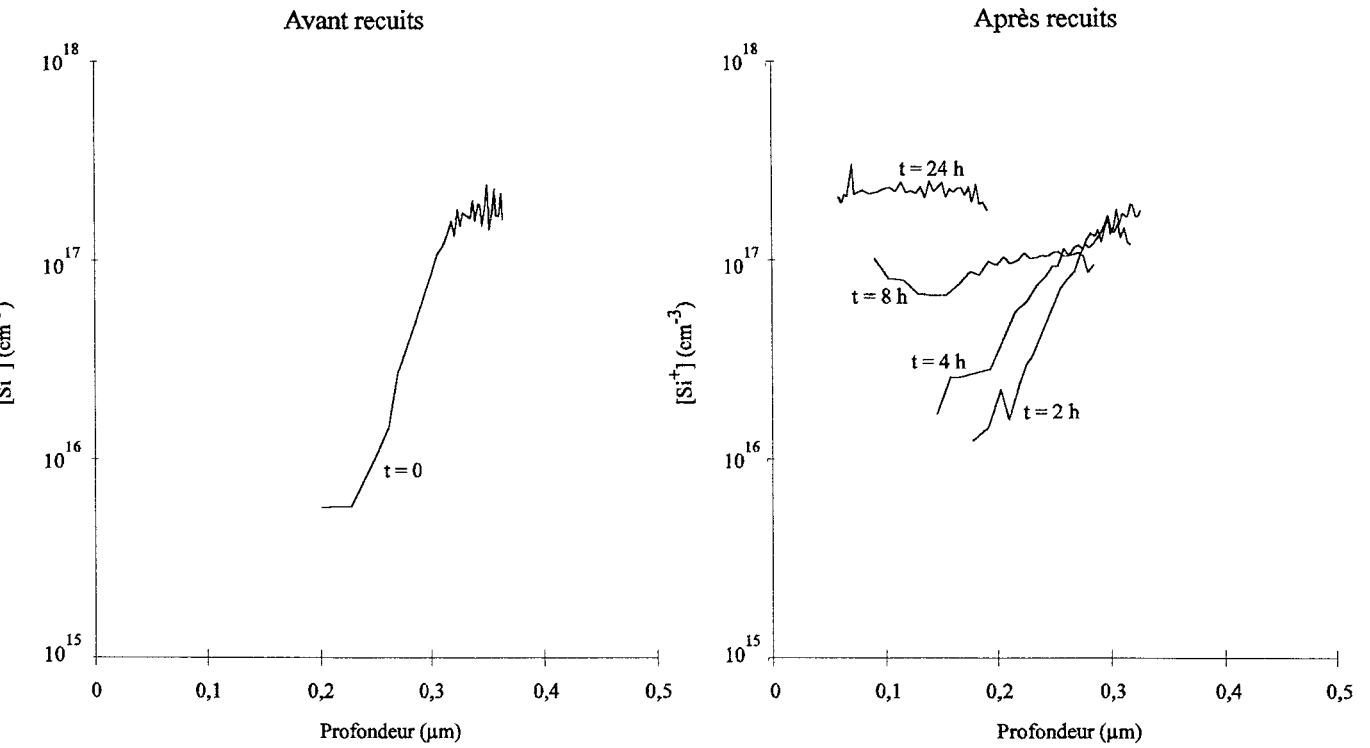
Notre objectif est ici, d'une part, de tenter de modifier notre procédé de simulation numérique en vue de prendre en compte l'influence du champ électrique dans la dissociation des complexes et, d'autre part, à partir de confrontations théorie expérience, d'étudier la validité de la modification proposée.

#### V.3.2.1. Modifications apportées au procédé de simulation numérique.

L'hypothèse de base utilisée consiste à admettre que la présence d'un champ électrique diminue l'énergie de dissociation  $E_{dis}$  des complexes.  $E_{dis}$  est composé de deux termes : l'énergie nécessaire pour rompre la liaison Si-H d'une part, et d'autre part l'énergie permettant aux particules libérées de s'éloigner à une distance  $d$  suffisante pour surmonter le potentiel attractif coulombien. En présence d'un champ électrique de module  $F$ , le second terme contribuant à l'énergie de dissociation peut être diminué du travail résultant de la force électrique supplémentaire liée à  $F$ . Ainsi, dans le cas le plus favorable, l'énergie de dissociation effective en présence d'un champ électrique pourrait donc s'écrire :

$$E'_{dis} = E_{dis} - F \cdot d. \quad (V.1)$$

EXPERIENCE :  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $V_a = -7,5 \text{ V}$



SIMULATION :  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $V_a = -7,5 \text{ V}$   
 (sans modifications du modèle, avec :  
 $v_{\text{SiH}} = v_2$ ,  $D_{\text{H}^-} = D_{\text{H}^0}/10$ ,  $E_a - E_c = -0,15 \text{ eV}$ )

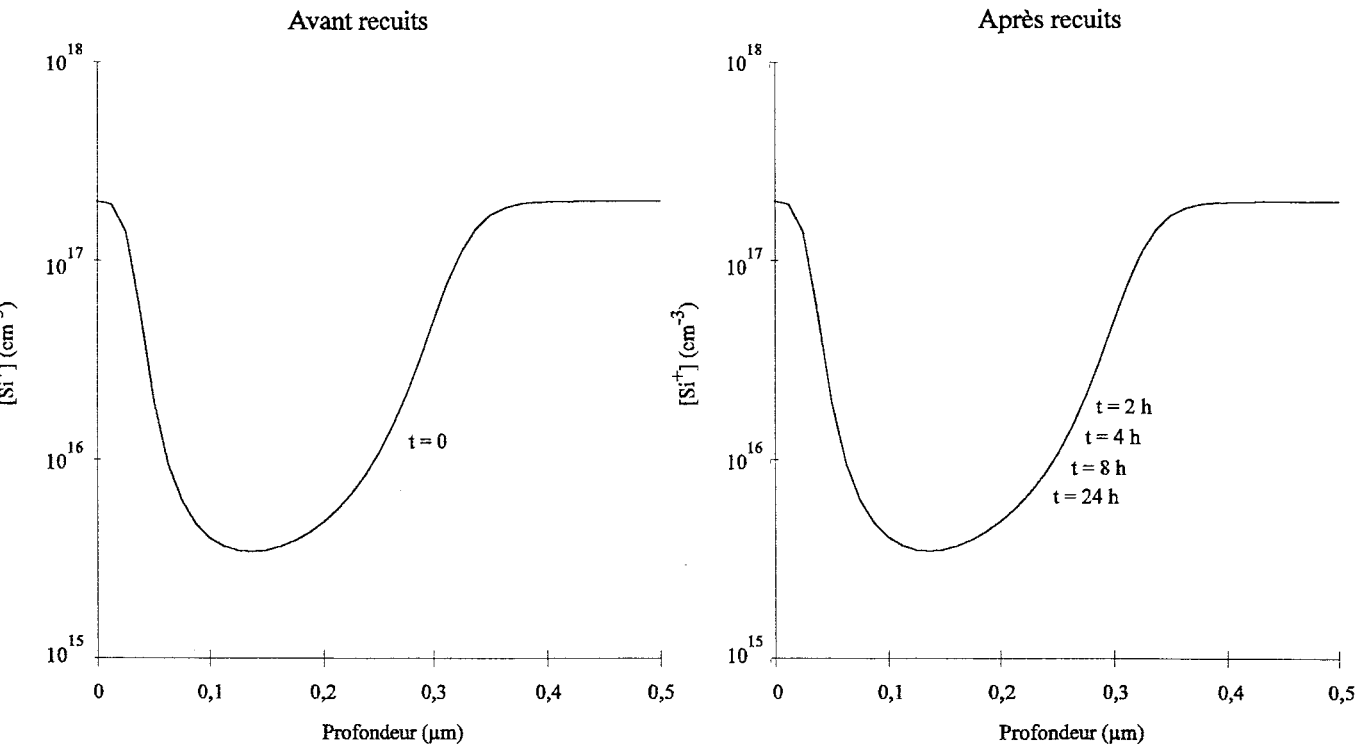


Figure V.20 : Stabilité à  $150^{\circ}\text{C}$  dans les diodes Schottky polarisées en inverse sous tension élevée, simulation effectuée avec le modèle tel qu'il a été présenté dans le chapitre III.

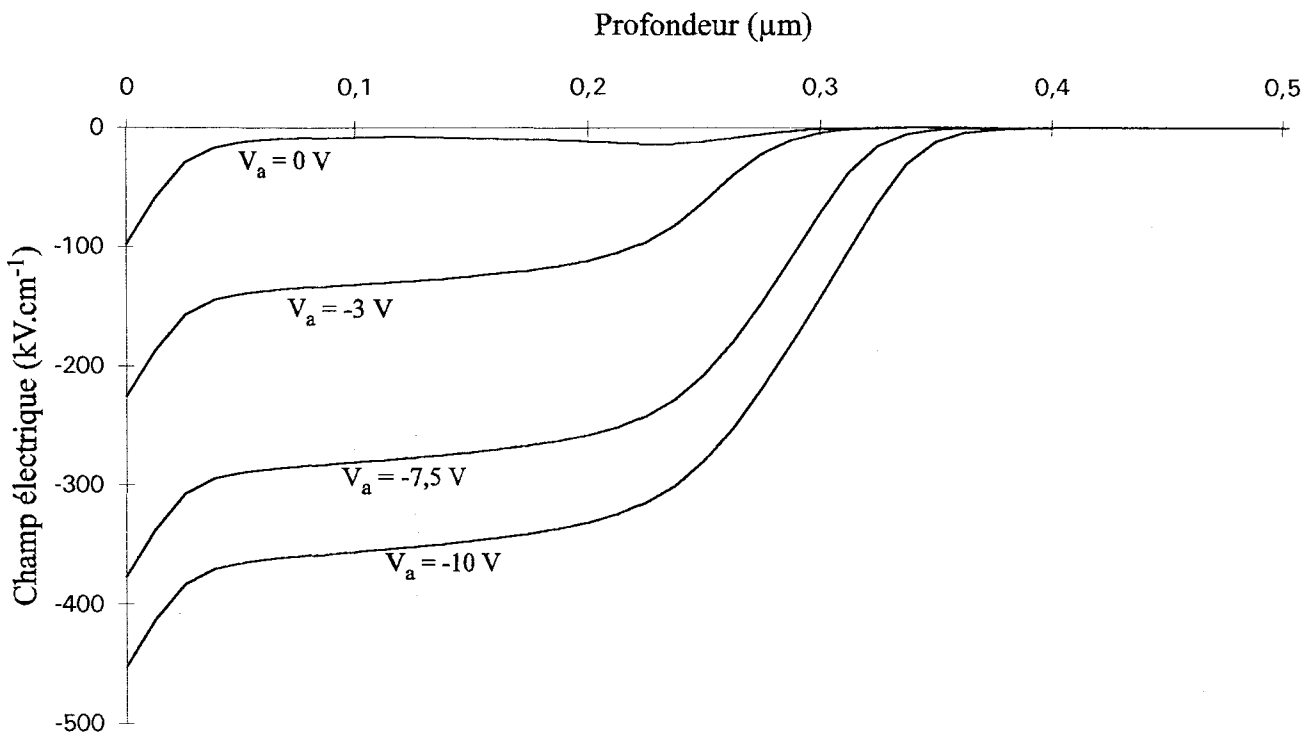


Figure V.21 : Cartes du champ électrique dans les diodes polarisées en inverse à  $150^\circ\text{C}$  (d'après nos simulations).

L'expression de la fréquence de dissociation devient alors, en remplaçant dans l'expression de  $\nu_{SiH}$  (paragraphe II.1.1.2)  $E_{dis}$  par  $E'_{dis}$  :

$$\nu_{SiH}(T,F) = \nu_0 \exp\left(-\frac{q \cdot E_{dis}}{kT}\right) \exp\left(\frac{q \cdot F \cdot d}{kT}\right). \quad (V.2)$$

L'ordre de grandeur de la distance  $d$  sur laquelle se fait l'interaction peut être déterminé à partir des fréquences de dissociation apparentes déduites des expériences de recuits de diodes polarisées. Si nous supposons que, à cause de la présence du champ électrique, il n'y a pas de recomplexations possibles, nous avons :

$$\nu_{exp}(T,F) \# \nu_{SiH}(T,F),$$

où  $\nu_{exp}(T,F)$  est la fréquence de dissociation apparente déduites des résultats expérimentaux,

ou encore :

$$\nu_{exp}(T,F) \# \nu_2(T) \exp\left(\frac{q \cdot F \cdot d}{kT}\right),$$

où  $\nu_2(T)$  est notre expression de la fréquence de dissociation intrinsèque à champ électrique nul.

La valeur de  $d$  nous est alors donnée par :

$$d = \frac{kT}{qF} \ln\left(\frac{\nu_{SiH}(T,F)}{\nu_2(T)}\right). \quad (V.3)$$

Calculons, à partir de cette relation, et en utilisant les fréquences de dissociation expérimentales présentées dans le diagramme de la figure V.19, la valeur de  $d$  correspondant pour un recuit à 150°C avec une polarisation de -7,5 V. D'après la figure V.21, nous savons qu'avec cette tension de polarisation le champ électrique est d'environ 280 kV.cm<sup>-1</sup>. Cela nous donne :

$$d(150^\circ\text{C}) = 15 \text{ nm.}$$

L'évolution de  $d$  en fonction de la température peut maintenant être estimée en admettant qu'elle se fait de façon analogue à celle du rayon de capture des Si<sup>+</sup> :

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi\epsilon kT},$$

et donc en supposant que  $d$  est inversement proportionnel à la température  $T$  du matériau.

Nous en déduisons, à partir de la valeur de  $d$  à 150°C, les valeurs  $d$  aux autres températures utilisées dans les expériences de recuit. Ces valeurs sont rassemblées dans le

tableau V.6 et nous nous proposons de les utiliser dans nos simulations numériques. A titre de comparaison, nous avons aussi reporté dans le tableau V.6 les valeurs calculées aux différentes températures du rayon de capture des  $\text{Si}^+$ .

T (°C)	180	150	100	25
d (nm)	14	15	17	21
$r_c$ (nm)	3,3	3,5	4	4,9

Tableau V.6 : Valeurs de d utilisées dans nos simulations de réactivation des donneurs dans les diodes Schottky polarisées en inverse.

### V.3.2.2. Résultats de simulations.

Nous avons simulé avec notre modèle ainsi modifié, et en utilisant les valeurs de d présentées dans le tableau V.6, les différentes expériences de recuits de diodes polarisées en inverse. Les résultats, ainsi que les résultats expérimentaux correspondants, sont présentés figures V.22 à V.26.

Considérons tout d'abord les résultats obtenus à 150°C pour des tensions de polarisation inverses croissantes (de -3 volts à -8,5 volts). Un accord semi-quantitatif assez satisfaisant entre la théorie et l'expérience est obtenu pour les 3 polarisations étudiées; néanmoins, les profils observés expérimentalement sont un peu différents de ceux simulés numériquement. En particulier, on ne retrouve pas expérimentalement après recuit le minimum de concentration active  $\text{Si}^+$  prévu théoriquement à l'extrémité de la zone hydrogénée (profondeur comprise entre 0,2 et 0,3  $\mu\text{m}$ ). Dans cette région de la zone désertée, la stabilité expérimentale est beaucoup plus faible que celle observée par simulation numérique, et nous nous proposons d'interpréter par la suite cette divergence.

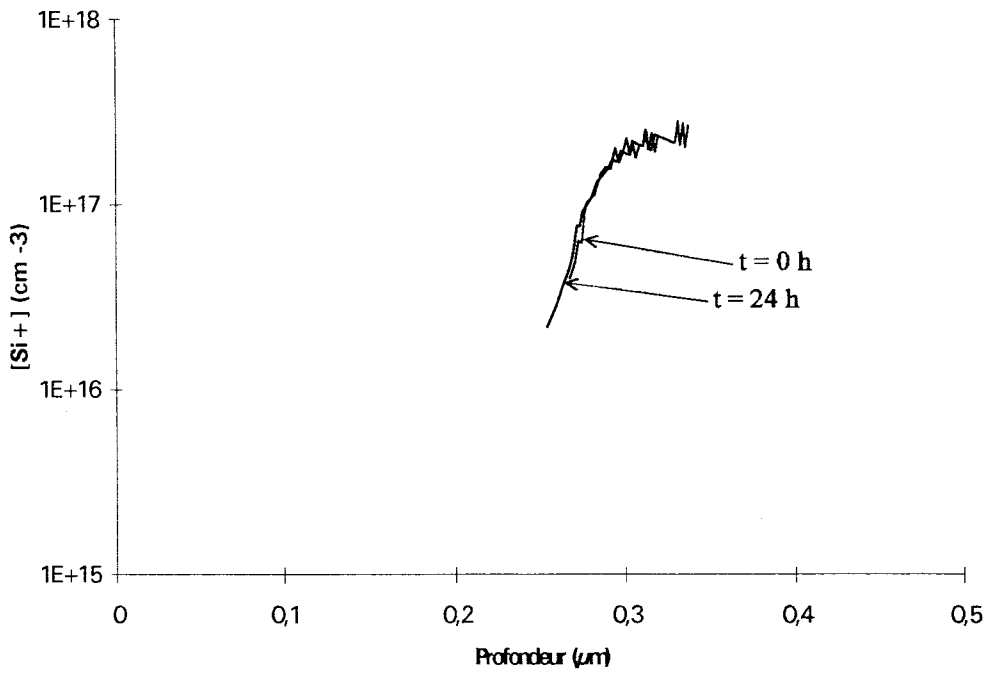
Un accord semi-quantitatif est également obtenu à 180°C (figure V.25) et des constatations analogues peuvent être faites concernant les différences observées entre les courbes théoriques et expérimentales. Pour des températures de recuit plus faibles (100°C, figure V.26), et en l'absence de recuit (25°C, figures V.27 et V.28) mais en présence de champ électrique (diode polarisée), la stabilité observée expérimentalement devient beaucoup plus faible que celle prévue théoriquement. Nous allons donc essayer d'étudier et d'expliquer l'origine de cette divergence.

### V.3.3. De l'influence du courant traversant la diode sur la stabilité des complexes $\text{SiH}$ .

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que la prise en compte d'un effet du champ électrique sur la stabilité des complexes  $\text{SiH}$  permettait de retrouver en partie les évolutions des profils de donneurs actifs observées expérimentalement, mais que ce n'était pas suffisant pour décrire complètement les phénomènes observés. Il semble donc qu'un autre effet participe à la réactivation des donneurs dans les diodes Schottky polarisées en inverse. Nous étudions, dans cette partie, la possibilité d'une réactivation des complexes par impact d'électrons chauds résultant de l'existence dans la diode de courants de valeurs suffisamment



Expérience ( $T = 150^\circ\text{C}$ ,  $V_a = -3\text{ V}$ )



Simulation :  $T = 150^\circ\text{C}$ ,  $V_a = -3\text{ V}$   
(dissociation par champ électrique, avec  $d = 15\text{ nm}$ ,  
et  $v_{\text{SiH}} = v_2$ ,  $D_{\text{H}^-} = D_{\text{H}^0}/10$ ,  $E_a - E_c = -0,15\text{ eV}$ )

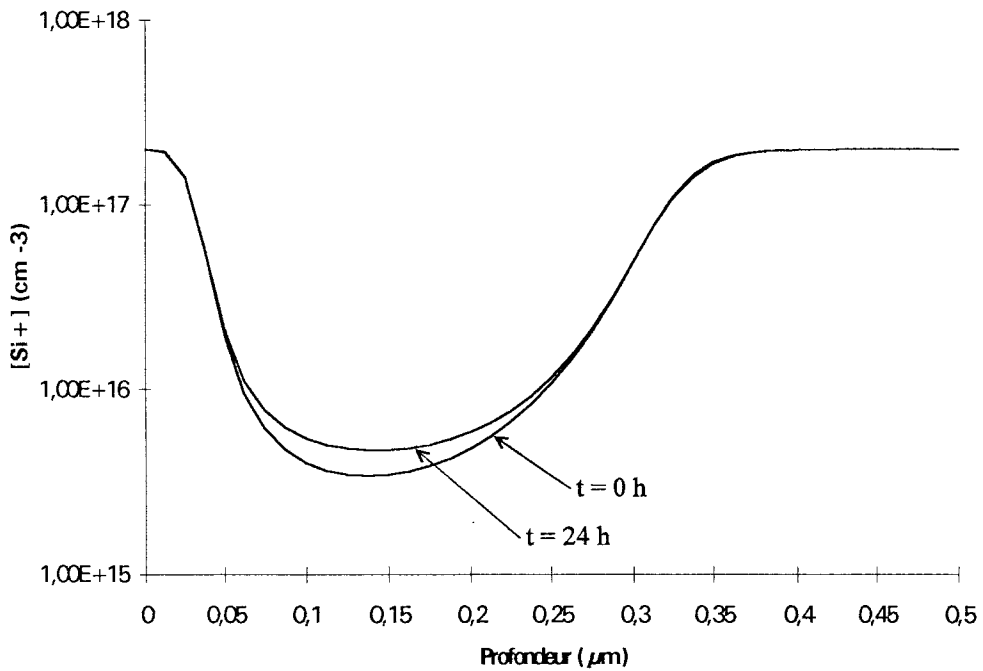
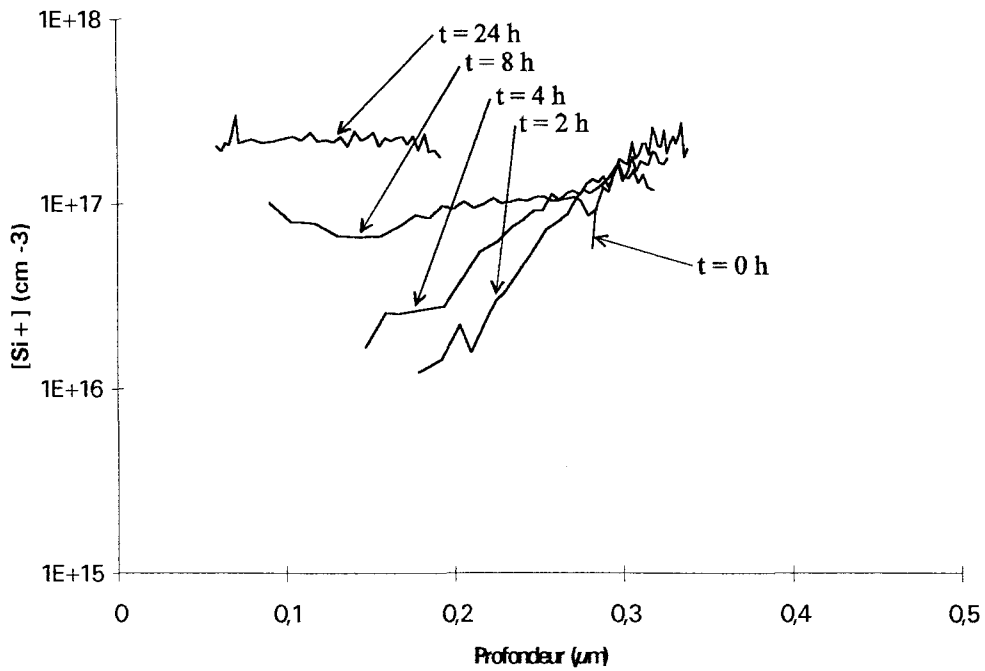


Figure V.22 : Réactivation des donneurs à  $150^\circ\text{C}$  dans une diode Schottky polarisée à  $-3\text{ V}$ .

Expérience ( $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $V_a = -7,5 \text{ V}$ )



Simulation :  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $V_a = -7,5 \text{ V}$   
(dissociation par champ électrique, avec  $d = 15 \text{ nm}$ ,  
et  $v_{\text{SiH}} = v_2$ ,  $D_{\text{H}^-} = D_{\text{H}^0}/10$ ,  $E_a - E_c = -0,15 \text{ eV}$ )

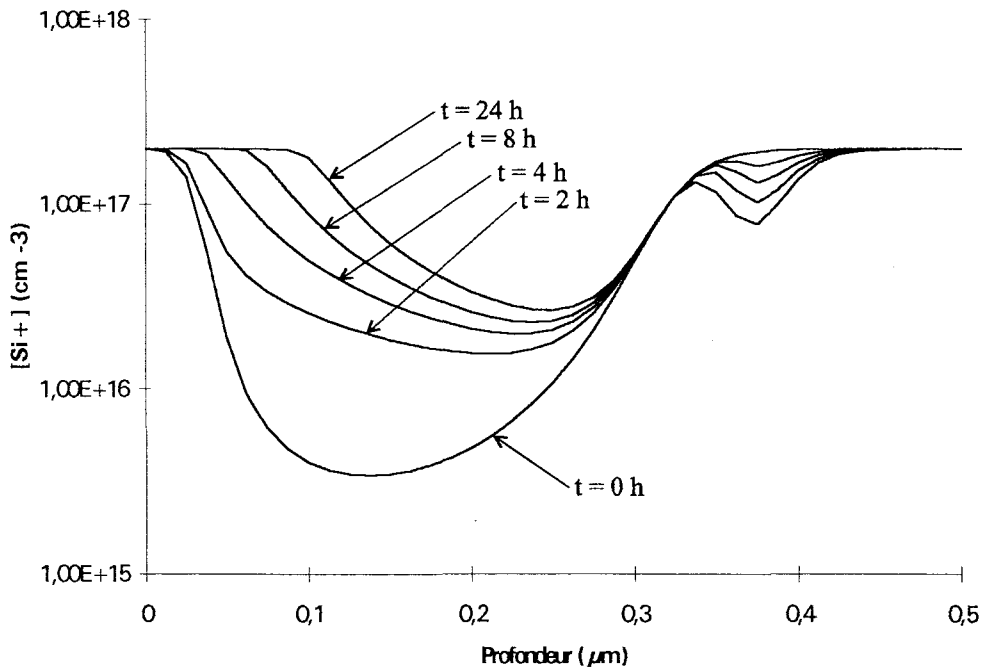
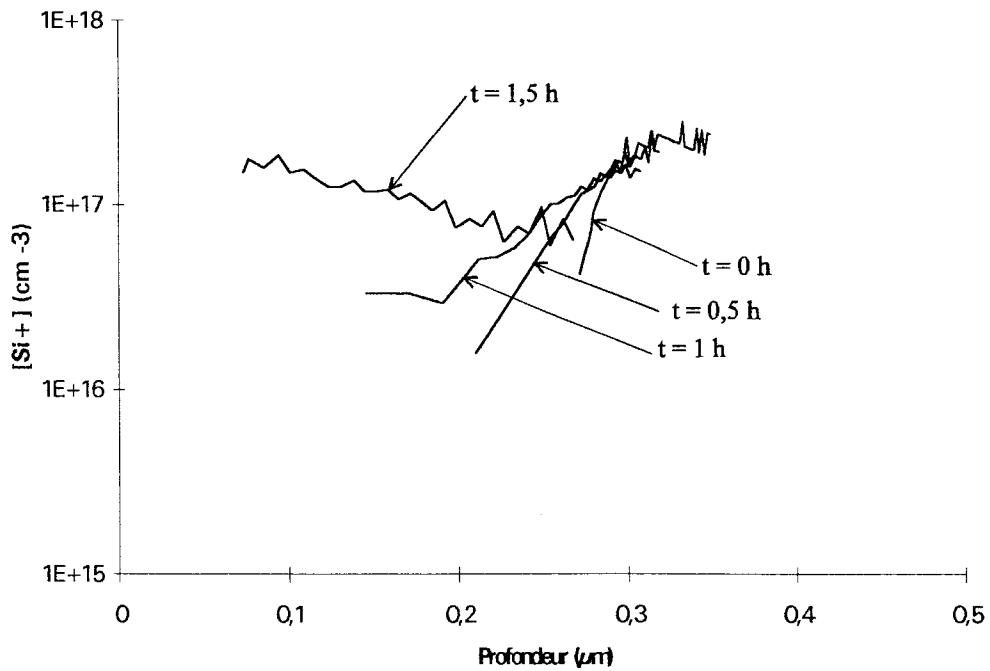


Figure V.23 : Réactivation des donneurs à  $150^{\circ}\text{C}$  dans une diode Schottky polarisée à  $-7,5 \text{ V}$ .

Expérience ( $T = 150^\circ\text{C}$ ,  $V_a = -8,5 \text{ V}$ )



Simulation :  $T = 150^\circ\text{C}$ ,  $V_a = -8,5 \text{ V}$   
(dissociation par champ électrique, avec  $d = 15 \text{ nm}$ ,  
et  $v_{\text{SiH}} = v_2$ ,  $D_{\text{H}^-} = D_{\text{H}^0}/10$ ,  $E_a - E_c = -0,15 \text{ eV}$ )

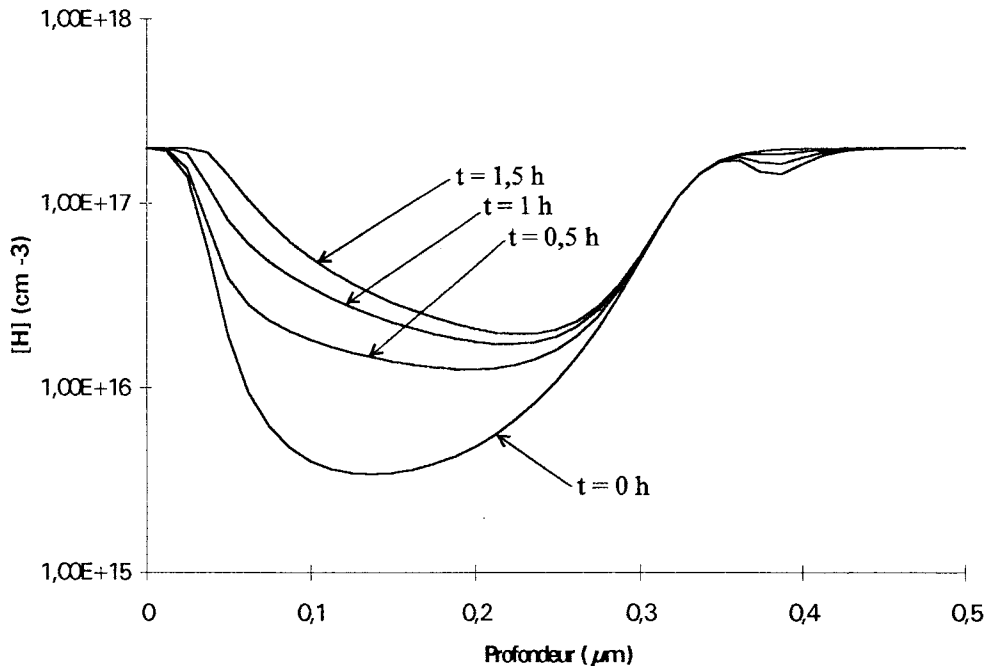
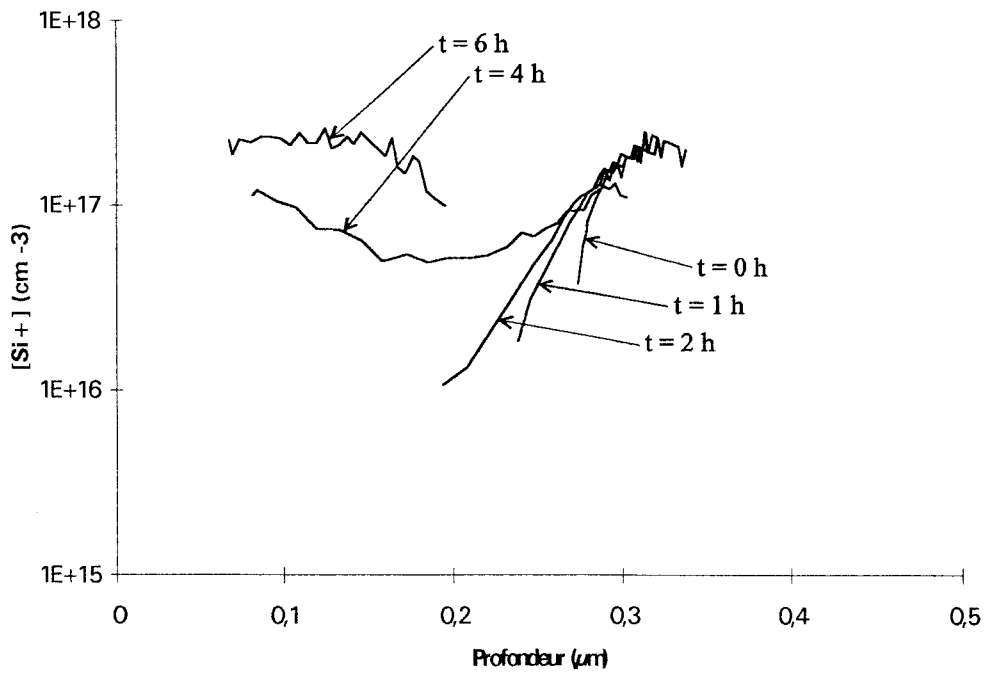


Figure V.24 : Réactivation des donneurs à  $150^\circ\text{C}$  dans une diode Schottky polarisée à  $-8,5 \text{ V}$ .

Expérience ( $T = 180^\circ\text{C}$ ,  $V_a = -7,5\text{ V}$ )



Simulation :  $T = 180^\circ\text{C}$ ,  $V_a = -7,5\text{ V}$   
(dissociation par champ électrique, avec  $d = 14\text{ nm}$ ,  
et  $v_{\text{SiH}} = v_2$ ,  $D_{\text{H}^-} = D_{\text{H}^0}/10$ ,  $E_a - E_c = -0,15\text{ eV}$ )

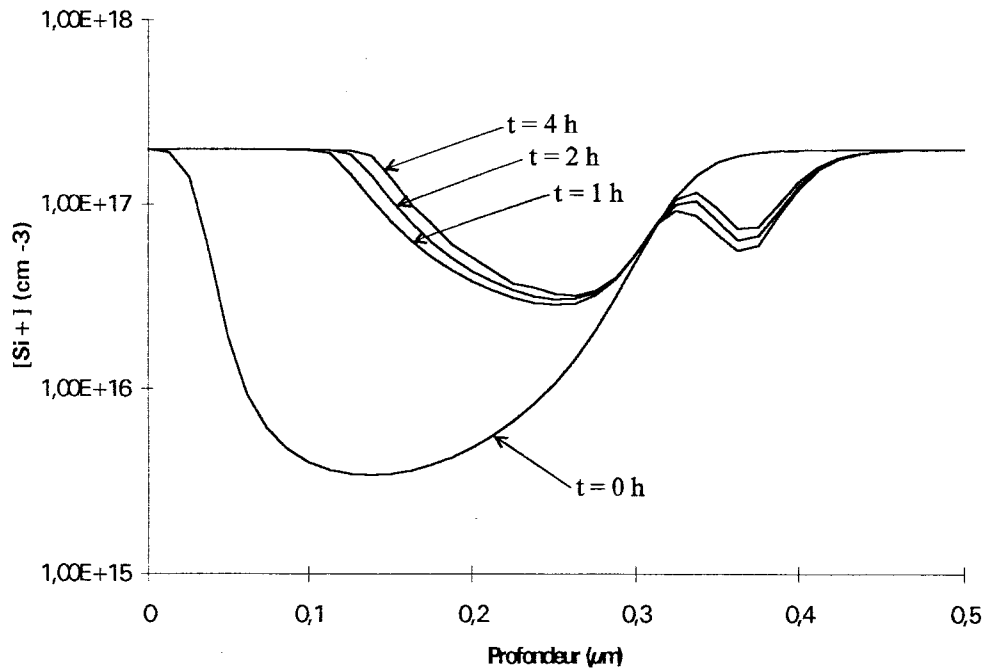
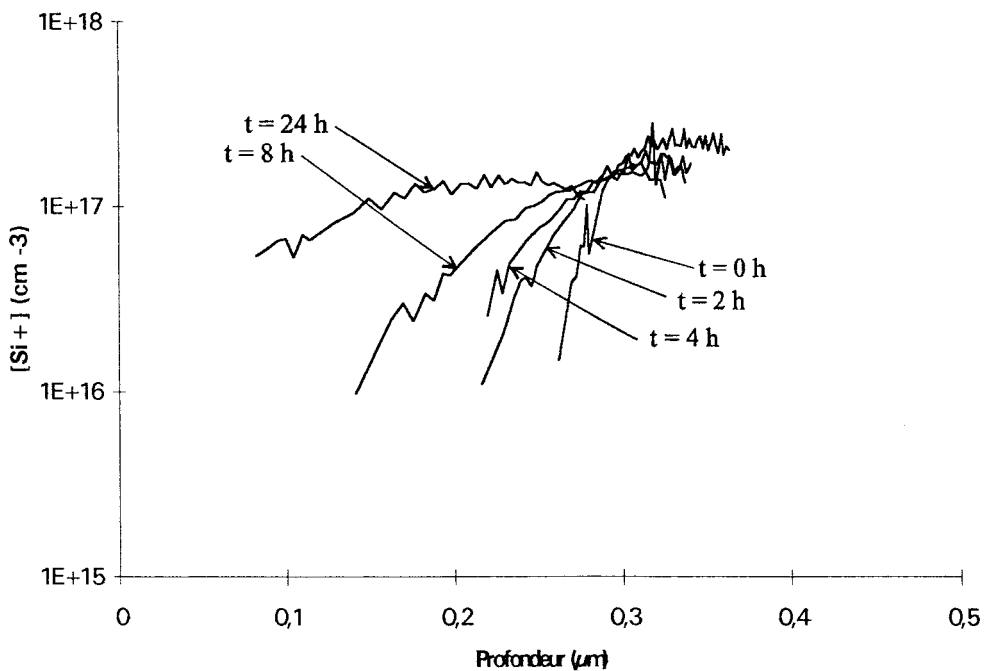


Figure V.25 : Réactivation des donneurs à  $180^\circ\text{C}$  dans une diode Schottky polarisée à  $-7,5\text{ V}$ .

Expérience (T = 100°C, V<sub>a</sub> = -7,5 V)



Simulation : T = 100°C, V<sub>a</sub> = -7,5 V  
 (dissociation par champ électrique, avec d = 17 nm,  
 et v<sub>SiH</sub> = v<sub>2</sub>, D<sub>H-</sub> = D<sub>H0</sub>/10, E<sub>a</sub> - E<sub>c</sub> = -0,15 eV)

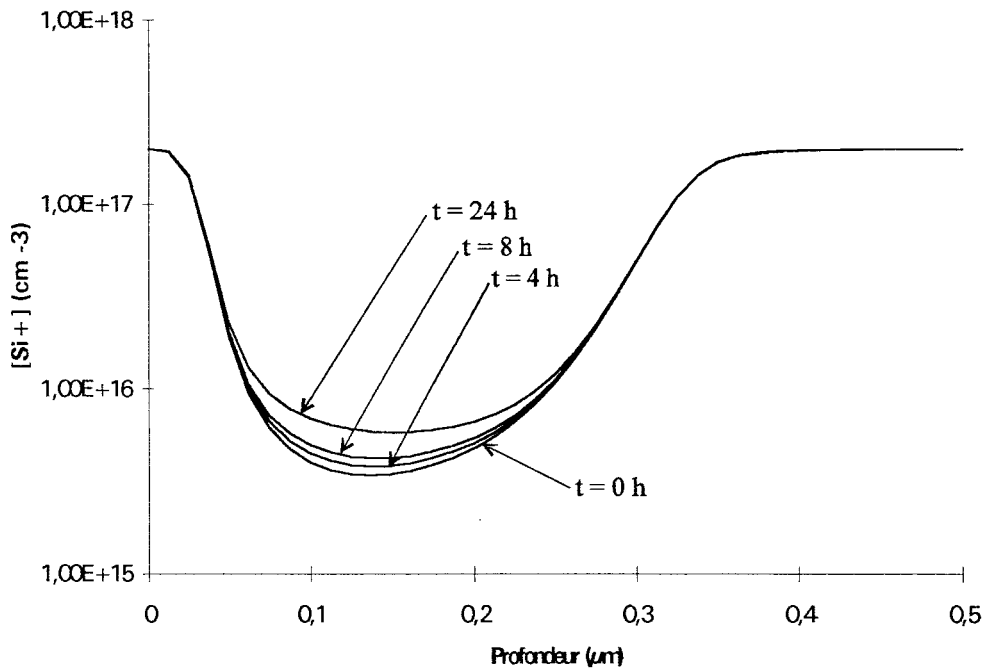
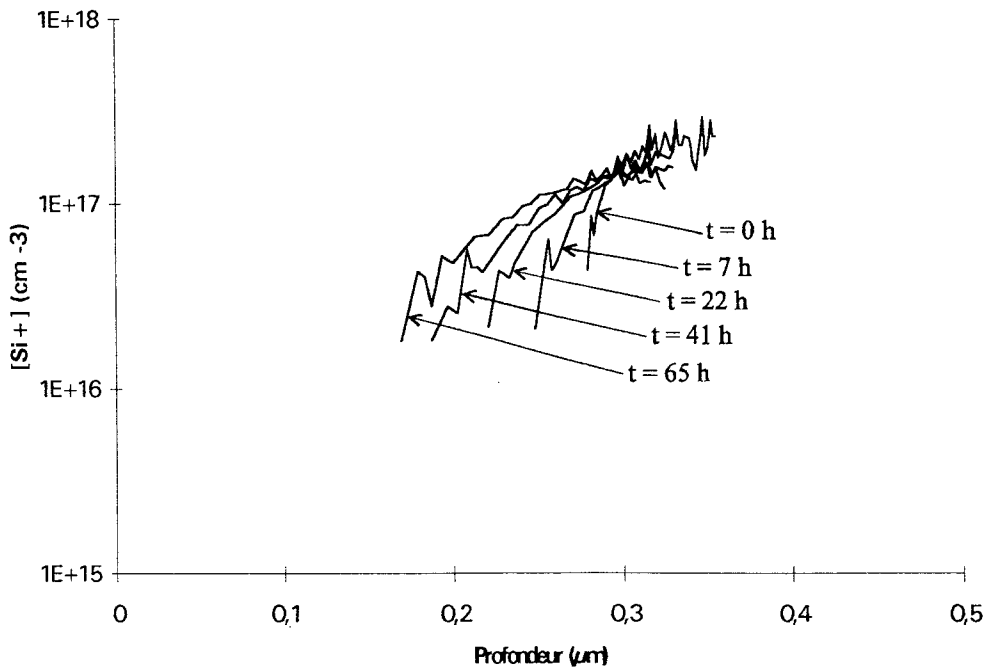


Figure V.26 : Réactivation des donneurs à 100°C dans une diode Schottky polarisée à -7,5 V.

Expérience ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V_a = -7,5\text{ V}$ )



Simulation :  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V_a = -7,5\text{ V}$   
(dissociation par champ électrique, avec  $d = 21\text{ nm}$ ,  
et  $v_{\text{SiH}} = v_2$ ,  $D_{\text{H}^-} = D_{\text{H}^0}/10$ ,  $E_a - E_c = -0,15\text{ eV}$ )

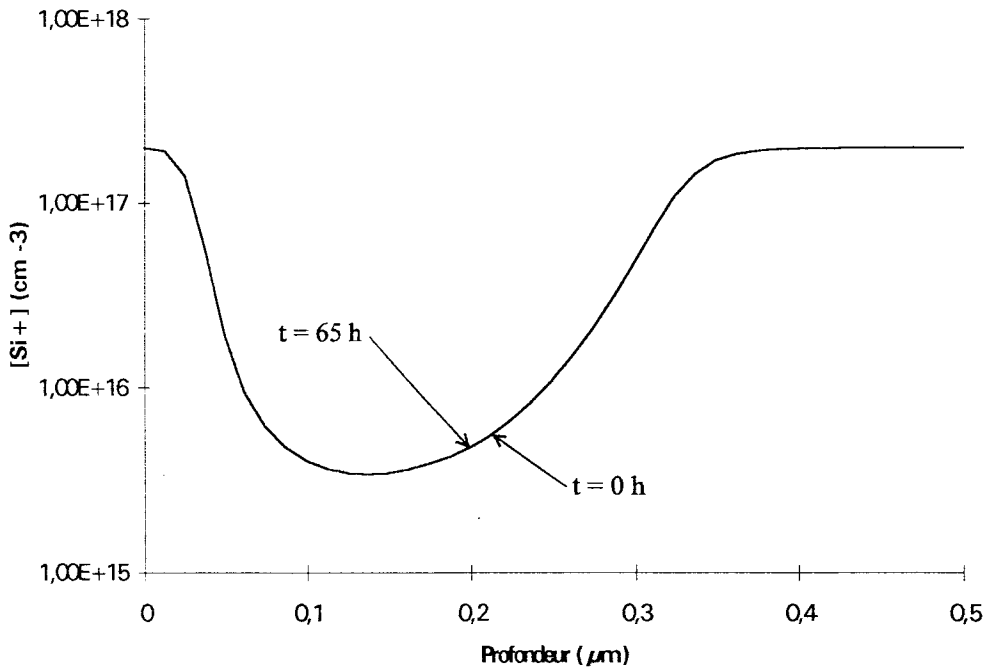
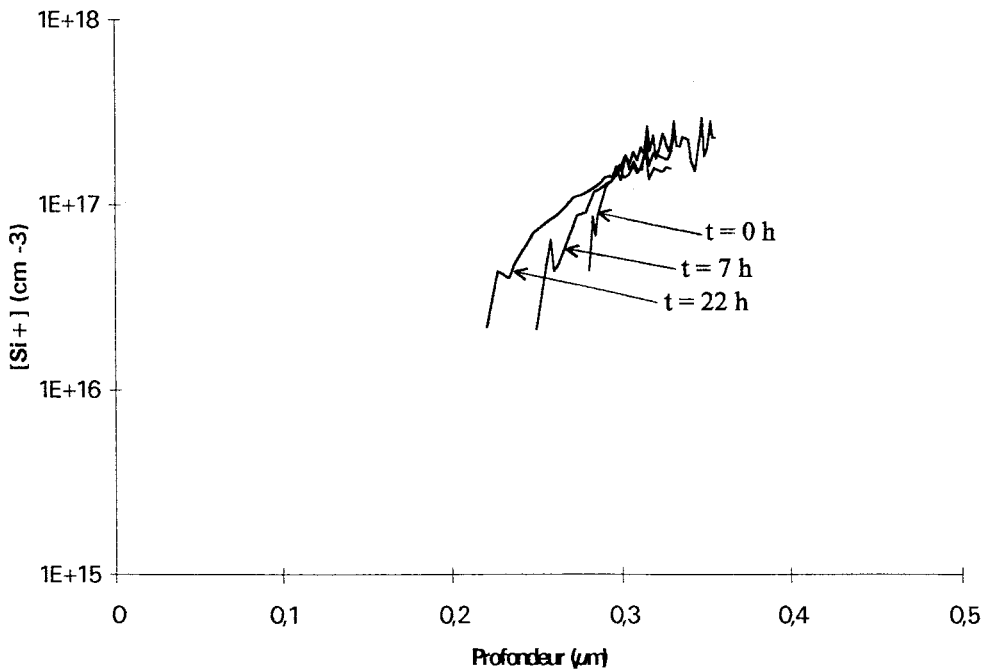


Figure V.27 : Réactivation des donneurs à température ambiante dans une diode Schottky polarisée à  $-7,5\text{ V}$ .

Expérience ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V_a = -7,5\text{ V}$ )



Simulation :  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V_a = -7,5\text{ V}$   
 (dissociation par champ électrique, avec  $d = 32\text{ nm}$ ,  
 et  $v_{\text{SiH}} = v_2$ ,  $D_{\text{H}^-} = D_{\text{H}^0}/10$ ,  $E_a - E_c = -0,15\text{ eV}$ )

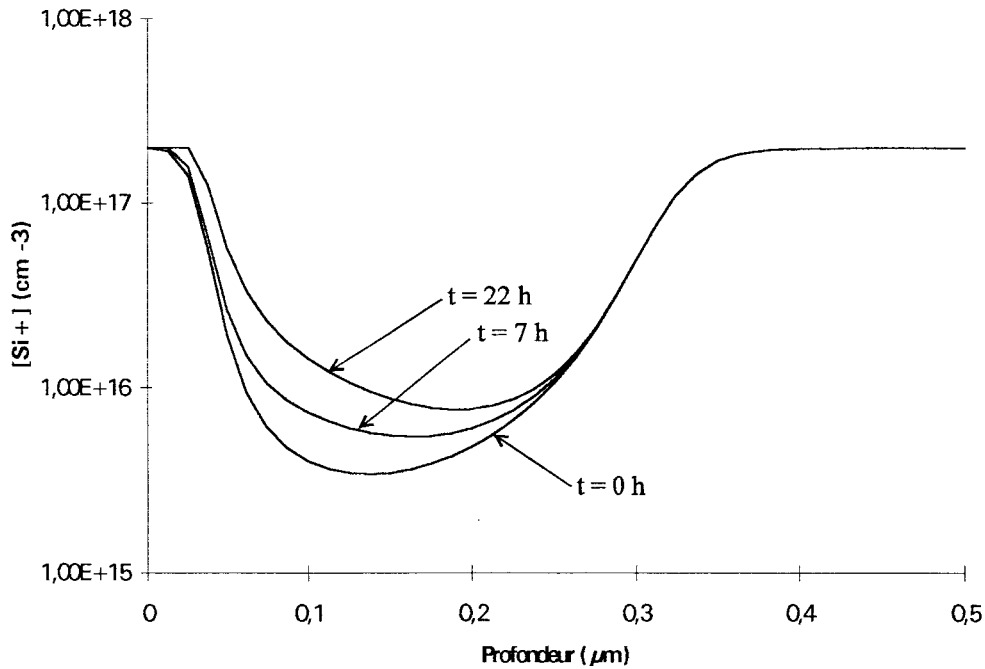


Figure V.28 : Réactivation des donneurs à température ambiante dans une diode Schottky polarisée à  $-7,5\text{ V}$ .

élevées. Afin de bien mettre en évidence l'existence éventuelle d'un tel phénomène, nous avons étudié la stabilité des complexes dans des diodes Schottky polarisées **sous tension élevée à la température ambiante**. Lorsqu'il en est ainsi, la dissociation "thermique" ou "thermique assistée par champ électrique" des complexes doit être négligeable, et une dissociation des complexes par impact d'électrons chauds devrait pouvoir plus facilement être observée.

*V.3.3.1. Etude expérimentale de la stabilité des complexes dans une diode polarisées sous tension élevée à température ambiante.*

Pour étudier l'influence du courant sur la réactivation des donneurs, nous avons observé l'évolution du profil de  $Si^+$  dans une diode hydrogénée soumise successivement à des tensions de polarisation élevées pendant des durées variables. Les caractéristiques des différentes expériences effectuées sont données dans le tableau V.7. Notons que lors de ces expériences, le courant électronique traversant la diode est particulièrement important, et varie sensiblement sous l'effet des modifications se produisant dans la structure semiconductrice : en début de traitement il est d'environ  $100 \mu A$ , et il atteint  $655 \mu A$  à la fin. Compte tenu des tensions appliquées sur des distances très courtes ( $0,2$  à  $0,4 \mu m$ ), l'énergie des électrons contribuant à ce courant doit être élevée, et sans doute suffisante pour contribuer à la dissociation des complexes. C'est donc ce phénomène que nous nous proposons d'étudier.

Tension de polarisation (V)	-6	-7	-7	-8	-8	-8	-8
Durée (h)	24	6	18	3	2	5	14
Courant ( $\mu A$ )	140	113	100	460	460	490	655

Tableau V.7 : Caractéristiques des différentes expériences effectuées, et évolutions correspondantes du courant traversant la diode.

Pour étudier la vraisemblance d'un effet de ce type, nous allons tout d'abord étudier dans quelle mesure le nombre de complexes dissociés durant une expérience de durée  $\Delta t$  est, à tension de polarisation constante, proportionnelle au nombre d'électrons ayant traversé la diode.

*V.3.3.2. Calcul du nombre de complexes  $SiH$  dissociés en fonction du nombre d'électrons ayant traversé la diode.*

Les résultats représentés figure V.29 nous permettent d'évaluer la variation, durant les différentes expériences effectuées, du nombre d'atomes donneurs ionisés dans la zone hydrogénée de la diode, et d'en déduire le nombre de complexes  $N_{SiH}$  ayant été dissociés lors de l'application de la tension de polarisation. Connaissant par ailleurs le courant traversant à chaque instant la diode, nous pouvons aussi déterminer la quantité d'électrons  $N_e$  ayant traversé la diode durant l'expérience.

L'évaluation de  $N_{SiH}$  se fait en intégrant spatialement le profil de concentration active  $[Si^+]$  dans toute la zone hydrogénée en début et en fin d'expérience, et en multipliant le résultat



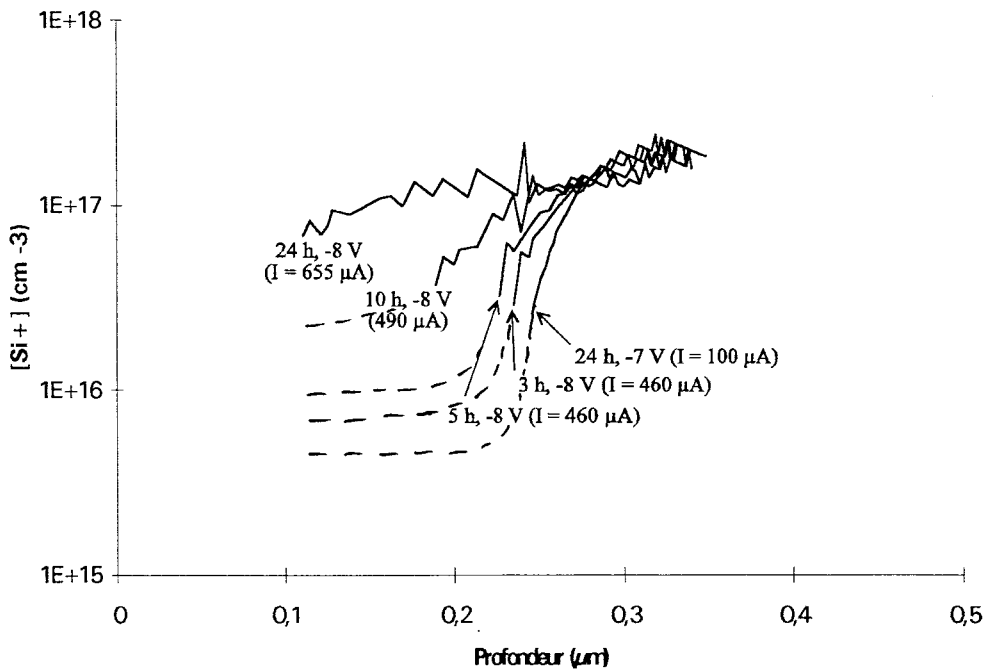
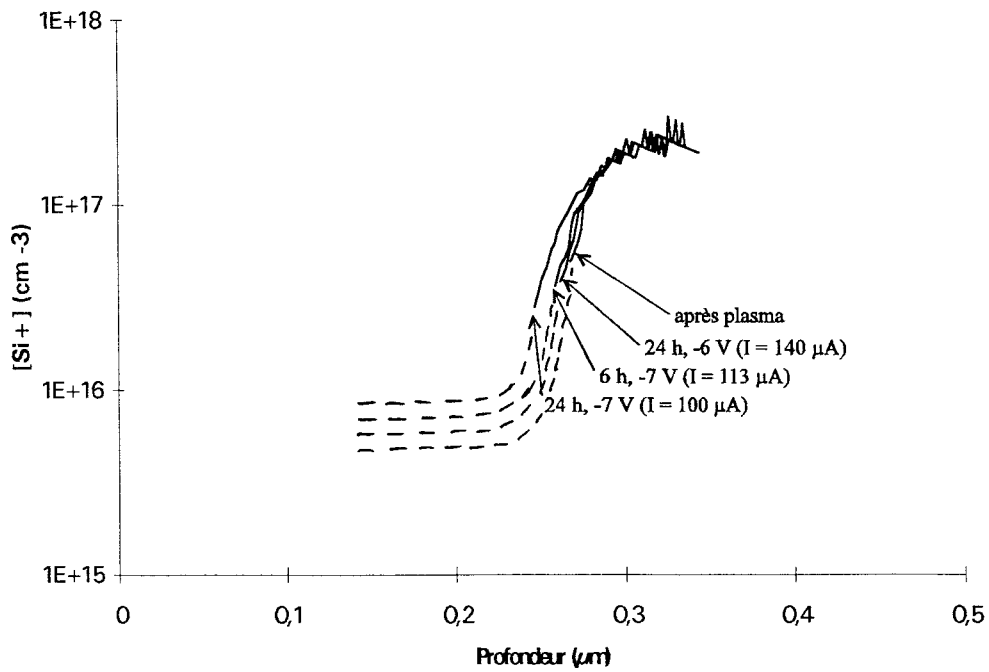


Figure V.29 : Résultats expérimentaux : évolution du profil de donneurs actifs dans une diode polarisée successivement à -6, -7 et -8 V pendant 24 heures, à température ambiante.

obtenu par la surface S de la diode. La quantité d'électrons ayant traversé la zone hydrogénée de la diode pendant un expérience de durée  $\Delta t$  nous est donnée par :

$$N_e = \frac{I \cdot \Delta t \cdot S}{q}, \quad (V.4)$$

où

- I est le courant moyen dans la diode pendant  $\Delta t$ ,
- S est la section de la diode (égale à  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ ),
- $\Delta t$  est le temps de polarisation,
- q est la charge de l'électron.

Les valeurs de  $\frac{N_{SiH}}{S}$  et  $\frac{N_e}{S}$  correspondant aux différentes expériences effectuées et rapportées à une surface S unité sont reportées dans le tableau V.8.

Tension de polarisation (V)	-6	-7	-7	-8	-8	-8	-8
$\Delta t$ (h)	24	6	18	3	2	5	14
I ( $\mu\text{A}$ )	140	113	100	460	460	490	655
$\frac{N_e}{S}$ ( $10^{22} \text{ cm}^{-2}$ )	3,02	0,61	1,62	1,20	0,84	2,20	8,40
$\frac{N_{SiH}}{S}$ ( $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ )	0,024	0,040	0,121	0,21	0,16	0,31	1,35

Tableau V.8 : Quantités d'électrons ayant traversé la diode et quantités de complexes dissociés dans la diode au cours des différentes expériences effectuées.

Nous avons reporté figure V.30 les quantités de complexes dissociés en fonction de la quantité d'électrons ayant traversé la diode pour chaque tension de polarisation. En dépit du nombre limité de points expérimentaux, on note que la quantité de complexes dissociés est proportionnelle au nombre d'électrons ayant traversé la zone hydrogénée, et cette constatation plaide en faveur d'une dissociation par impact.

En admettant un tel effet, le rapport entre  $N_{SiH}$  et  $N_e$  nous donne la probabilité pour qu'un électron traversant la zone hydrogénée de la diode dissocie un complexe. Les valeurs obtenues pour les différentes tensions de polarisation utilisées sont reportées dans le tableau V.9. On note que cette probabilité augmente sensiblement lorsque la tension aux bornes de la diode croît. Néanmoins les valeurs obtenues restent toujours très faibles, et ce point est important dans la mesure où, même si l'ionisation par impact est très peu probable, cet effet peut provoquer en quelques heures une modification importante du profil de concentration en impuretés actives.

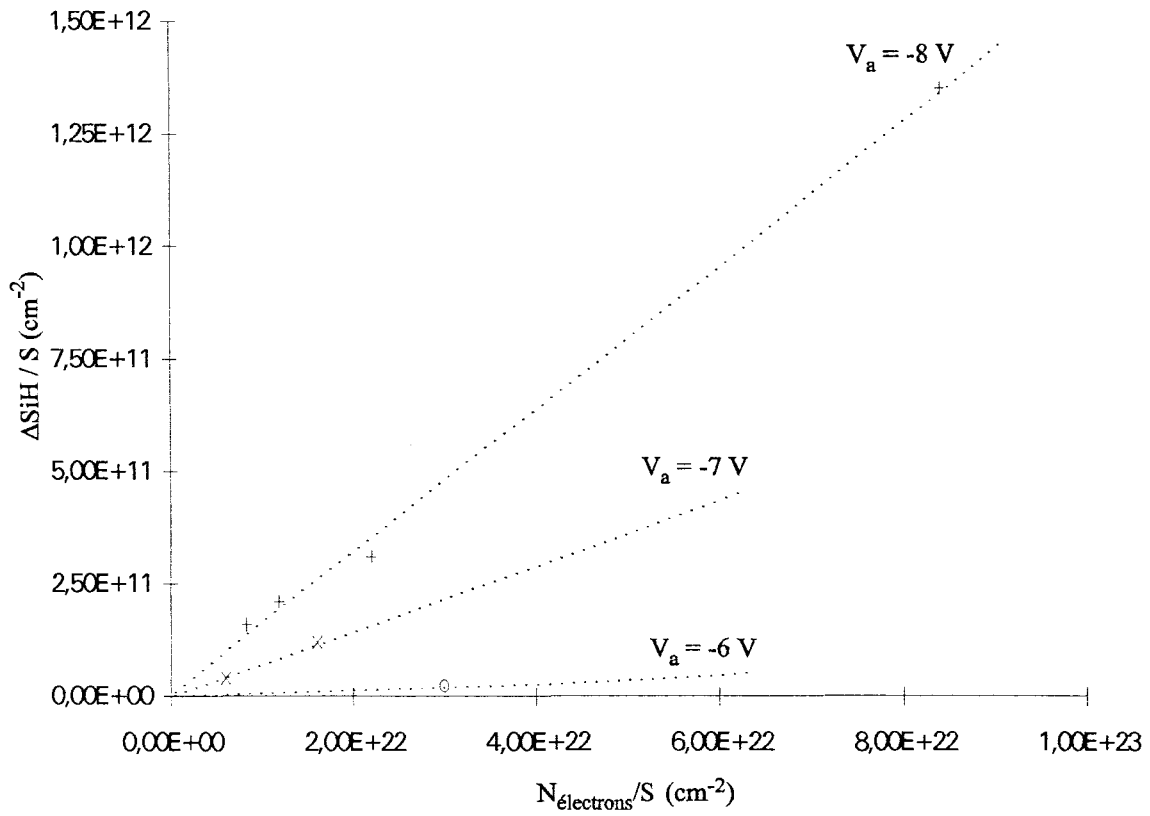


Figure V.30 : Quantité de complexes SiH dissociés en fonction de la quantité d'électrons apportés par le courant dans les diodes Schottky hydrogénées polarisées en inverse à température ambiante.

Tension de polarisation	-6 V	-7 V	-8 V
$\frac{N_{SiH}}{N_e}$	$7,7.10^{-13}$	$7,7.10^{-12}$	$1,6.10^{-11}$

Tableau V.9 : Rapport entre la quantité de complexes dissociés et la quantité d'électrons disponibles pour les différentes valeurs de tension de polarisation.

Afin d'étudier plus précisément ce phénomène dont les répercussions pratiques peuvent être importantes, on peut considérer les valeurs de probabilité déduites des données expérimentales qui, pour la diode étudiée, se situent d'après le tableau V.9 entre  $10^{-12}$  et  $10^{-10}$  lorsque la tension appliquée varie entre -6 et -8 V, et les comparer aux ordres de grandeurs que l'on pourrait déduire à partir de raisonnements physiques simples.

Pour qu'un électron traversant la diode dissocie un complexe, il faut :

- en premier lieu, que durant son parcours dans la zone hydrogénée, il interagisse avec un complexe SiH,
- en second lieu, que lors de cette interaction, il dispose d'une énergie supérieure à au moins l'énergie de dissociation du complexe, soit environ 1,9 eV.

La probabilité effective de dissociation s'obtient donc en faisant le produit des probabilités élémentaires de chacun de ces événements. Ce sont les valeurs de ces deux probabilités élémentaires que nous allons donc essayer d'estimer maintenant.

#### V.3.3.3. De la probabilité d'interaction électron complexe.

La première probabilité, que nous noterons  $p_1$ , peut se déterminer si l'on connaît la section efficace de collision entre l'électron et le complexes SiH :

$$p_1 = [SiH].\sigma.\Delta x, \quad (V.5)$$

où

- [SiH] est la concentration en complexes,
- $\sigma$  est la section efficace de collision,
- $\Delta x$  est l'épaisseur de la zone hydrogénée de la diode.

Une estimation de l'ordre de grandeur de  $\sigma$  peut se faire simplement en prenant une approximation de type "sphère dure" :

$$\sigma = \pi.R_{SiH}^2, \quad (V.6)$$

où  $R_{SiH}$  est le rayon équivalent correspondant au complexe.

Dans ces conditions, l'ordre de grandeur de  $p_1$  peut être calculé en prenant des valeurs numériques plausibles, par exemple :

$$\begin{aligned} R_{SiH} &= 2 \text{ \AA}, \\ [SiH] &= 2.10^{17} \text{ cm}^{-3}, \\ \Delta x &= 0,3 \text{ \mu m}. \end{aligned}$$

On obtient ainsi des probabilités  $p_1 \approx 8.10^{-3}$ , bien supérieures à celles nécessaires pour décrire les données expérimentales. L'ionisation par impact apparaît donc possible, mais il nous faut maintenant étudier dans quelle mesure l'énergie de l'électron peut être supérieure à l'énergie de dissociation des complexes, et c'est ce que nous allons étudier.

#### V.3.3.4. De l'énergie des électrons traversant la diode sous tension élevée.

Le calcul de la fonction de distribution en énergie des électrons traversant la diode est très complexe et ne peut se faire pratiquement qu'en utilisant des méthodes lourdes, telles que la procédure de Monte Carlo ou la résolution des équations de Boltzmann, et en tenant compte du profil exact du champ électrique dans la zone hydrogénée.

Une première estimation très grossière de l'énergie maximale possible s'obtient dans le cas très improbable où l'électron ne subit pas d'interaction avec le réseau cristallin dans la zone désertée, et où  $\varepsilon$  peut atteindre la valeur du travail de la force électrique, soit :  $q \cdot V_a$ . Dans les cas étudiés expérimentalement, on a donc :

$$6 \text{ eV} \leq \varepsilon_{\max} \leq 8 \text{ eV},$$

ce qui correspond à des valeurs largement supérieures à celles nécessaires pour dissocier le complexe.

Mais, bien sûr, compte tenu des interactions, l'énergie  $\varepsilon$  est bien inférieure à ces valeurs maximales. Lorsque le champ électrique est constant, l'énergie moyenne de l'électron peut être déterminée par la méthode de Monte Carlo. C'est ainsi que les travaux effectués dans notre laboratoire par Vanbésien [9] ont montré que pour le GaAs, lorsque le champ électrique est compris entre 250 et 300 kV.cm<sup>-1</sup> (ordre de grandeur du champ dans les conditions de nos expériences), on a :

$$0,7 \text{ eV} \leq \varepsilon \leq 1 \text{ eV} \quad [9].$$

Ces valeurs présentées par l'énergie sont sensiblement inférieures à celles nécessaires pour dissocier le complexe. Cependant, l'énergie peut atteindre temporairement des valeurs largement supérieures à l'énergie moyenne. Pour illustrer cette possibilité, nous avons représenté l'évolution temporelle de l'énergie instantanée de l'électron obtenue par Monte Carlo [9] figure V.31, pour un champ électrique  $F = 500 \text{ kV.cm}^{-1}$ ; nous constatons que l'électron peut très temporairement atteindre des énergies supérieures à 2 eV et être alors capable de dissocier le complexe. Pour un champ électrique de 500 kV.cm<sup>-1</sup>, Vanbésien a calculé que la probabilité pour que l'énergie de l'électron soit supérieure à 2 eV était de l'ordre de 0,001, ce qui est largement suffisant pour expliquer nos résultats expérimentaux.

Cependant, dans les diodes étudiées expérimentalement, nous utilisons des champs électriques sensiblement plus faibles. Pour les valeurs de champ électrique autre que celles étudiées par Vanbésien, une autre façon d'estimer la probabilité de dissociation d'un complexe SiH par impact électronique est d'utiliser le fait que l'énergie de dissociation du complexe (environ 2 eV) est proche de l'énergie de seuil de l'ionisation par choc ( $\varepsilon_1 = 2 \text{ eV}$  compte tenu qu'il faut respecter la conservation de  $k$ ). Par conséquent, la probabilité pour qu'il y ait ionisation par choc dans nos diodes hydrogénées doit nous donner une idée de l'ordre de grandeur de la probabilité pour qu'un électron dissocie un complexe.

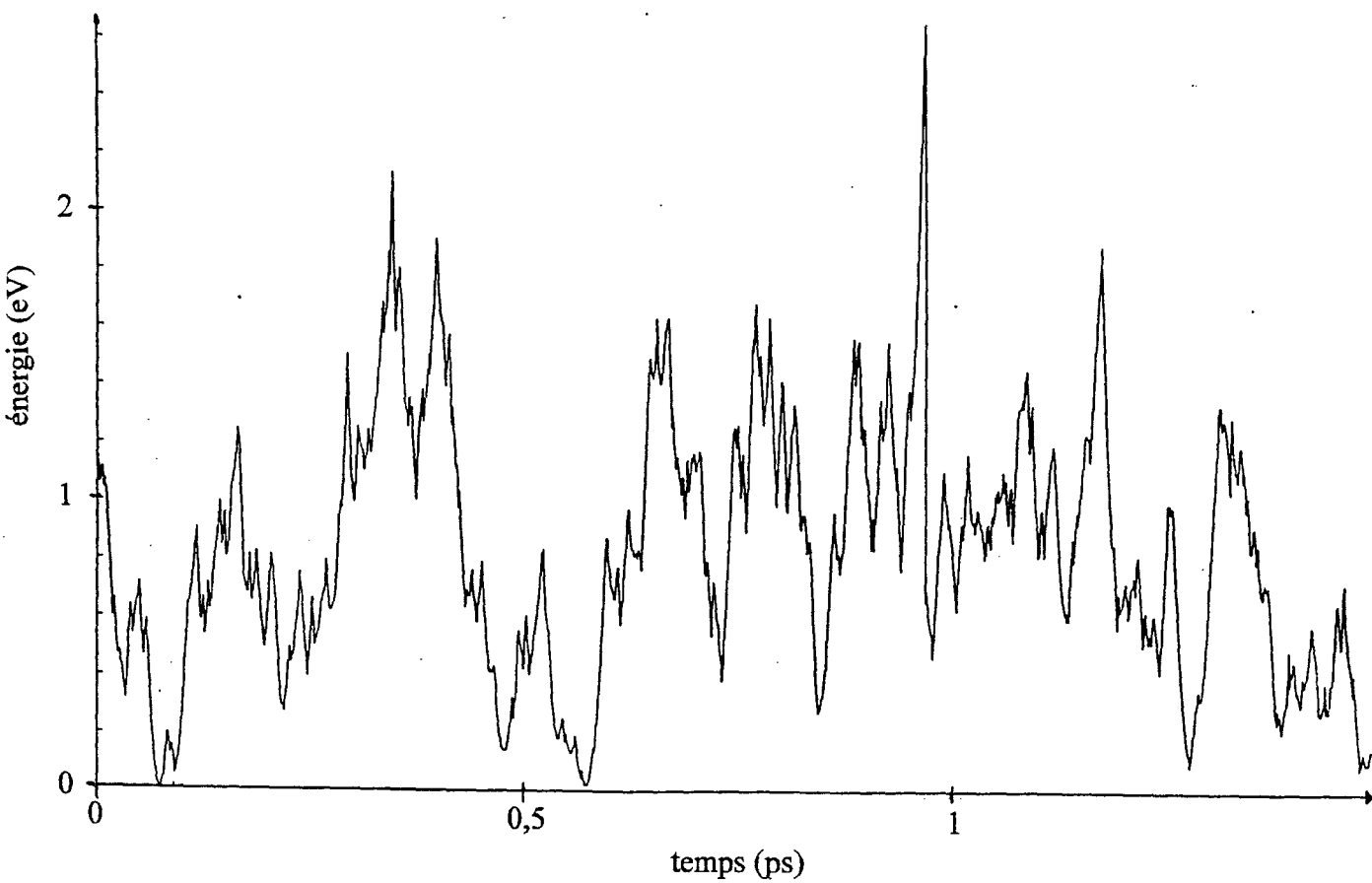


Figure V.31 : Evolution de l'énergie d'un porteur en fonction du temps ( $F = 500\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), d'après [9].

La probabilité pour un électron de provoquer une ionisation par choc sur un parcours  $\Delta x$  est donnée par :

$$P = \alpha \Delta x, \quad (V.7)$$

où  $\alpha$  est le taux d'ionisation, dont les valeurs en fonction du champ électrique dans le GaAs sont bien connues et peuvent être représentées par :

$$\alpha = a \exp \left[ - \left( \frac{b}{F} \right)^2 \right], \quad (V.8)$$

où

-  $F$  est le module du champ électrique,

-  $a = 1,18 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  à 300 K,

-  $b = 5,55 \cdot 10^5 \text{ V.cm}^{-1}$  à 300 K.

Pour évaluer l'ordre de grandeur de la probabilité pour qu'un électron provoque la dissociation d'un complexe par impact électronique lorsqu'il se trouve dans la zone désertée, il suffit de calculer  $P$  en prenant pour  $\Delta x$  l'épaisseur de la zone hydrogénée, soit :  $\Delta x = 0,25 \text{ }\mu\text{m}$ . L'évolution de la grandeur  $P$  en fonction du champ électrique est présentée figure V.32.

Les résultats obtenus montrent que, compte tenu du grand nombre d'électrons disponibles pour dissocier chaque complexe (typiquement  $10^{12}$ ), un champ électrique d'environ  $120 \text{ kV.cm}^{-1}$  suffit, en théorie, pour réactiver les donneurs neutralisés dans des proportions comparables à celles obtenues expérimentalement. Il est donc tout à fait probable que la dissociation par impact électrique devienne la cause majeure de la dissociation des complexes dans les diodes Schottky polarisées à tension élevée, et traversées par des courants électroniques suffisamment importants.

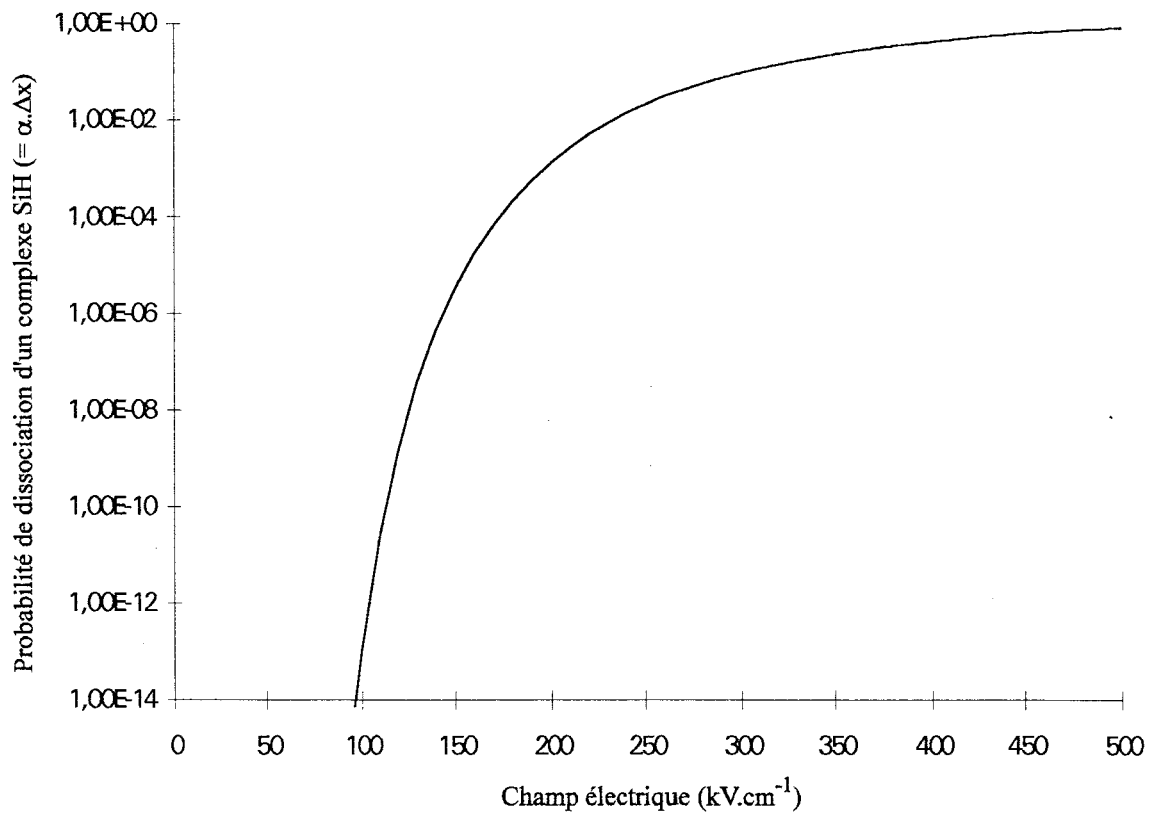


Figure V.32 : Probabilité pour un électron traversant la zone désertée de dissocier un complexe SiH (en supposant cette probabilité proche de la probabilité d'ionisation par choc).



## Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons comparé certains résultats expérimentaux relatifs à l'hydrogénation avec des résultats de simulations effectuées avec notre modèle. Dans un premier temps, nous avons étudié la neutralisation et la stabilité de la neutralisation dans des couches épitaxiées de GaAs dopé Si. Cela nous a permis de fixer des expressions relativement fiables pour les différents coefficients régissant les processus liés à l'hydrogénation. Nous avons pu également mettre en évidence certaines lacunes dans notre modèle. En particulier, nous avons vu que certains phénomènes (comme le piégeage de l'hydrogène sur des défauts créés en surface par le plasma) empêchaient la neutralisation complète des couches, ce qu'il ne nous a pas été possible de retrouver par la simulation.

Ensuite, nous avons étudié la réactivation des donneurs dans les diodes Schottky polarisées en inverse. Nous avons constaté que le modèle tel qu'il a été présenté dans les chapitres II et III, ne nous permettait pas de retrouver les instabilités observées expérimentalement. Il a donc été nécessaire de supposer que le champ électrique intervenait directement en favorisant la dissociation des complexes SiH. Cependant, malgré cette modification de nos procédés de simulation faisant intervenir le champ électrique, nous n'avons pu expliquer la forme des profils de donneurs expérimentaux après réactivation, ni les évolutions constatées à température ambiante sous forte polarisation. C'est ainsi que nous avons invoqué une dissociation des complexes par impact électronique pour expliquer les résultats obtenus à tension élevée, lorsque le courant électronique devient important.

## Bibliographie.

- [1] R. Rahbi, D. Mathiot, J. Chevallier, C. Grattepain and M. Razeghi, "*Modeling of hydrogen in p-type GaAs:Zn*", Physica B 170, 135 (1991).
- [2] R. Rizk, B. Theys, J. C. Pesant, J. Chevallier, M. Aucouturier and B. Pajot, "*Deuterium effusion from crystalline n-type GaAs(Si)*", Phys. Rev. B 47, 15523 (1993).
- [3] J. Chevallier, B. Machayekhi, C. M. Grattepain, R. Rahbi and B. Theys, "*Hydrogen diffusion and related electronic states in n-GaAs and n-Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As*" Phys. Rev. B, 45, 8803 (1992).
- [4] B. Machayekhi, "*Diffusion et états électroniques de l'hydrogène dans n-GaAs et n-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As*", thèse de doctorat, Université Paris VII (1994).
- [5] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, R. G. Wilson, F. Ren and J. M. Zavada, "*Effect of ion energy on hydrogen diffusion in n- and p-GaAs*", Electronic Letters, 31, 496-497 (1995).
- [6] S. J. Pearton, C. R. Abernathy and J. Lapota, "*Thermal stability of dopant-hydrogen pairs in GaAs*", Appl. Phys. Lett. 59, 3571 (1991).
- [7] M. H. Yuan, L. P. Wang, S. X. Jin, J. J. Chen, G. G. Qin, "*Negative charge state of hydrogen species in n-type GaAs*", Appl. Phys Lett. 58, 925 (1991).
- [8] H. Y. Cho, S. K. Min, K. J. Chang, C. Lee, "*Negatively charged state of atomic hydrogen in n-type GaAs*", Phys. Rev. B 44, 13779 (1991).
- [9] O. Vanbésien, "*Tonisation par choc dans le GaAs, dans l'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As et dans les hétérostructures à multipuits quantiques*", DEA Sciences des matériaux, Université des sciences et techniques de Lille Flandres Artois, 1987.

## **CONCLUSION GENERALE.**

## CONCLUSION GENERALE.

Au terme de ce travail, un premier bilan peut-être effectué. Les résultats obtenus se situent à deux niveaux : l'analyse physique des mécanismes d'hydrogénation et de neutralisation des impuretés donneuses dans un semiconducteur III-V et de leur stabilité, et les implications qui peuvent en résulter tant au niveau des technologies de réalisation des composants que de leur fiabilité.

\*  
\* \*

A partir d'études expérimentales basées sur l'utilisation sur des échantillons aussi identiques que possible de techniques expérimentales différentes, à partir de procédés numériques simulant complètement toutes les phases de traitement de la structure semiconductrice : hydrogénation, refroidissement, recuit avec ou sans polarisation, nous avons tout d'abord étudié le degré de validité des modèles et des différentes grandeurs physiques utilisées dans les travaux antérieurs. Il apparaît que le modèle proposé par Mathiot permet de décrire de façon relativement satisfaisante les caractéristiques principales des résultats observés; néanmoins la prise en compte d'un grand nombre de phénomènes additionnels est sans doute nécessaire pour décrire quantitativement tous les aspects observés expérimentalement. C'est ainsi que des accords pleinement quantitatifs ne pourront être obtenus qu'en tenant compte des défauts créés au cours de l'exposition au plasma [1,2], de la tension de polarisation existant entre les électrodes et le semiconducteur [3], et peut-être d'autres niveaux dans la bande interdite pouvant résulter de la présence d'hydrogène [4]. Au delà de cette constatation générale, des informations quantitatives ont pu être obtenues sur les grandeurs physiques régissant les phénomènes pris en compte. Les valeurs utilisées par le groupe de Bellevue [5], tant pour les coefficients de diffusion de l'hydrogène sous ses différentes espèces que pour la position de son niveau accepteur ont pu être confirmées dans la mesure où ils nous ont permis de décrire l'essentiel de nos résultats expérimentaux.

C'est donc au niveau de la stabilité de la neutralisation par l'hydrogène que se situent sans doute les résultats les plus originaux et les plus importants de ce travail. En effet, nous avons montré tout d'abord que l'expression de la fréquence de dissociation des complexes proposée par Pearton [6] et utilisée dans beaucoup de travaux ne pouvait en aucun cas décrire l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et, à partir de comparaisons théorie expérience systématiques, nous pensons avoir identifié les différents effets déterminant les limites de stabilité d'un semiconducteur hydrogéné. Ce sont donc les différents résultats obtenus dans ces domaines que nous allons tenter de résumer un peu plus en détail.

La stabilité des caractéristiques d'un semiconducteur hydrogéné dépend essentiellement de celles des complexes formés entre l'hydrogène et les impuretés donneuses et conduisant à la neutralisation. Dans le cadre de ce travail, à partir de résultats de nombreux travaux expérimentaux, et tout particulièrement d'études en fonction de la température, des caractéristiques de la zone désertée de diodes Schottky non ou faiblement polarisées, une première détermination de l'évolution de la fréquence naturelle de dissociation des complexes a tout d'abord été effectuée. Les résultats obtenus s'écartent très sensiblement de ceux déduits de

l'expression de Pearton, et ceci peut s'observer sur la figure C.1 où, plutôt que les fréquences de dissociation, nous avons représenté dans différentes conditions que nous allons décrire, le temps de recuit nécessaire pour provoquer une variation de 90 % de la concentration d'impuretés actives dans le semiconducteur. Remarquons que les résultats expérimentaux ne peuvent être prévus à partir de la fréquence de dissociation naturelle que lorsque le niveau de Fermi se situe dans la bande interdite, à des distances suffisantes du bas de la bande de conduction. S'il en est ainsi, et c'est le cas dans la zone désertée d'une diode Schottky, la concentration en  $H^-$  est très faible et les complexes dissociés ne peuvent se reformer.

C'est un des résultats de ce travail d'avoir montré, tant théoriquement qu'expérimentalement, que s'il n'en est pas ainsi, c'est-à-dire, par exemple, lorsqu'on travaille dans une épitaxie dopée N et non désertée, les stabilités observées peuvent être plus élevées que celles déduites de la fréquence naturelle, et ceci d'autant plus que le dopage est important et la température élevée. Ces phénomènes, illustrés quantitativement sur la figure C.1 peuvent s'interpréter facilement : la concentration en  $H^-$  augmente avec la concentration en impuretés, le coefficient de dissociation croît avec la température, et ces deux effets ne peuvent que faciliter la reformation des complexes qui viennent de se dissocier, et augmenter la stabilité apparente observée qui, chiffrée dans une échelle temporelle, peut varier dans certains cas d'un facteur mille.

Mais c'est aussi une des retombées de cette étude d'avoir montré que s'il était possible d'augmenter la stabilité des semiconducteurs hydrogénés, on pouvait inversement la diminuer considérablement en soumettant le matériau à des champs électriques importants, ou encore à des courants électroniques suffisamment élevés. C'est ainsi qu'à partir d'évaluations tant expérimentales que théoriques, nous avons montré la possibilité d'observer une augmentation considérable de la fréquence de dissociation pour des champs électriques importants (par exemples supérieurs à 100 kV/cm). C'est ainsi que nous avons montré que la dissociation par impact d'électrons constituait le mécanisme le plus vraisemblable pour expliquer les évolutions très importantes supplémentaires observées dans une structure semiconductrice soumise, sous des tensions élevées, à des courants électriques importants.

Les stabilités résultant des différents phénomènes mis en évidence dans ce travail sont illustrés dans la figure C.1 pour quelques-unes des expériences les plus caractéristiques que nous avons pu effectuer. On remarque que pour une température donnée du réseau cristallin, la stabilité peut varier considérablement en fonction des conditions régnant dans la structure étudiée. Les évolutions temporelles observées résultent d'un ensemble d'effets couplés et très complexes, et c'est sans doute l'intérêt de ce travail d'avoir contribué à les mettre en évidence et à les hiérarchiser.

\*  
\* \*

Quelles sont les implications pratiques de l'ensemble des travaux que nous venons d'effectuer? Depuis plusieurs années, un certain nombre de recherches ont été effectuées afin d'utiliser l'hydrogénation dans la réalisation de composants très divers [7-10], et ces travaux ont été résumés dans l'introduction de ce travail. Deux grands types d'applications sont possibles :

- dans le cas des composants optiques (lasers, guides d'onde), ou hyperfréquences, il s'agit de réaliser des zones ou des caissons isolants par hydrogénation et neutralisation des impuretés,

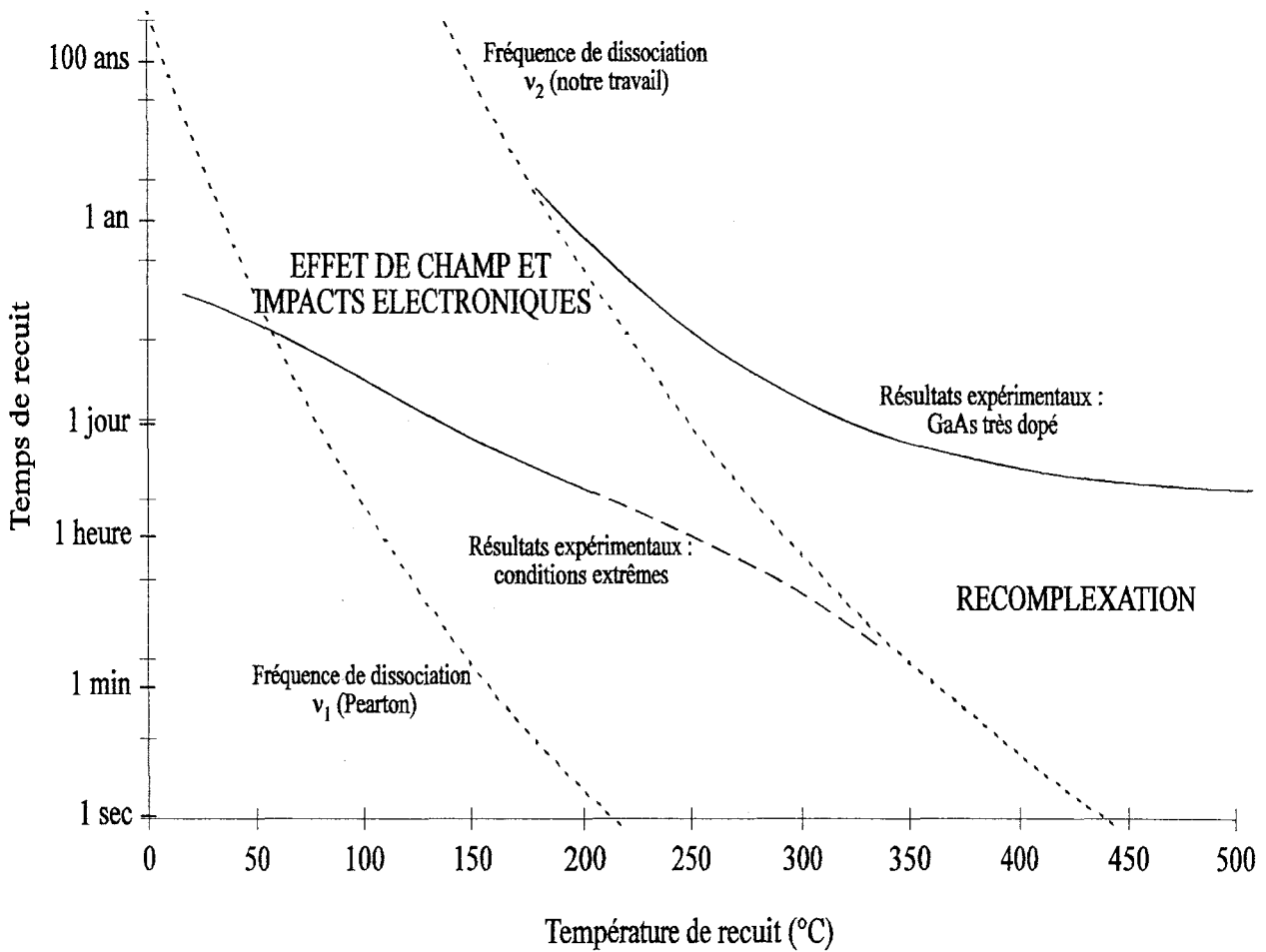


Figure C.1 : Evolution des temps et températures de recuit nécessaires pour dissocier 90 % des complexes SiH formés par hydrogénation dans le GaAs.

Ces temps de recuit ont été déterminés en supposant que la dissociation obéit à une loi du 1<sup>er</sup> ordre :  $\frac{\partial[\text{SiH}]}{\partial t} = -\nu [\text{SiH}]$ . Les calculs sont effectués soit en utilisant les fréquences de dissociation intrinsèques de Pearson ( $\nu_1$ ) et de notre travail ( $\nu_2$ ) (courbes en pointillés), soit en utilisant l'ensemble des fréquences de dissociation "apparentes" obtenues expérimentalement dans le cadre de ce travail (courbes en traits pleins).

- dans le cas de transistors à effet de champ, il s'agit de modifier de façon contrôlée, et éventuellement localement, la concentration effective en impuretés donneuses dans la zone active.

Quel que soit le composant, la stabilité du composant réalisé par hydrogénation doit être comparable à celle obtenue en utilisant les "technologies traditionnelles". L'examen des résultats obtenus et représentés figure C.1 montre que, dans les conditions les plus favorables (par exemple semiconducteur fortement dopé à l'équilibre), la stabilité observée peut être suffisante, mais on peut se demander dans quelle mesure, dans les conditions réelles de fonctionnement des composants, cet avantage peut être conservé.

C'est ainsi qu'en utilisant des zones isolantes hydrogénées, la position obtenue pour le niveau de Fermi exclut des concentrations en  $H^-$  importantes et la possibilité de recomplexations. De ce fait, la stabilité que l'on peut espérer est au mieux celle prévue à partir de la valeur de la fréquence de dissociation naturelle qui, pour certaines applications, peut être insuffisante. Par ailleurs, la réalisation de zones parfaitement isolantes s'avère délicate dans la mesure où toutes les impuretés donneuses doivent être complexées. Or les travaux que nous avons effectués ont montré qu'il fallait pour ce faire utiliser des concentrations en hydrogène particulièrement élevées et des temps d'exposition au plasma très longs avec, de ce fait, la possibilité de créer des défauts importants dans le matériau.

C'est ainsi qu'en modifiant par hydrogénation le dopage effectif dans le canal conducteur d'un transistor, on observe une concentration en ions  $H^-$  suffisamment importante pour permettre les recomplexations, et une stabilité importante devrait pouvoir être conservée. Malheureusement, dans un composant de ce type, le champ électrique est, avec la réduction des dimensions, de plus en plus important, et la possibilité d'une dissociation thermique assistée par champ électrique devient de plus en plus importante. Par ailleurs, compte tenu de l'énergie de plus en plus élevée prise par les électrons dans le canal, la possibilité de décomplexations par impacts ne peut être écartée.

Un des résultats importants, mais sans doute négatif, de ce travail est donc d'avoir montré qu'il était impératif, avant tout projet de réalisation industrielle de composants hydrogénés, d'évaluer leur stabilité dans leurs conditions de fonctionnement en prenant tout particulièrement en compte la présence de champs électriques importants et d'électrons chauds d'énergie élevée.

Cependant les connaissances acquises au cours de ce travail peuvent être aussi utilisées pour étudier la stabilité des composants réalisés par des techniques plus traditionnelles. Compte tenu de la complexité et de la diversité des technologies utilisées actuellement, on ne peut exclure la possibilité qu'il y ait, en cours de fabrication [11], la diffusion d'hydrogène dans la structure semiconductrice. Or la présence dans le composant d'une zone hydrogénée, même partiellement, constitue une source importante de non fiabilité puisque, comme nous l'avons étudié dans ce travail, toute augmentation de température, toute application de tension élevée ou de courant électronique peuvent en modifier les caractéristiques électriques. Bien entendu, un recuit préalable avant utilisation du composant peut éliminer l'hydrogène, mais lorsqu'il se situe dans des zones fortement dopées, les températures doivent être particulièrement élevées (supérieures à  $450^\circ\text{C}$ ) et ne sont pas toujours compatibles avec les technologies qui viennent d'être employées dans la fabrication du composant. C'est pourquoi nous pensons que les résultats obtenus tout au cours de ce travail peuvent constituer un guide précieux pour limiter l'hydrogénation du composant, pour définir les conditions qui permettront de la réduire, et pour déterminer les conséquences qui pourraient en résulter au niveau de la fiabilité.

Au-delà de ces différentes retombées pratiques à court et moyen terme de notre travail, d'autres applications dans des domaines plus exploratoires peuvent être envisagées. Un des résultats les plus caractéristiques de cette étude est d'avoir montré que la neutralisation par hydrogène des impuretés pouvait être annulée en présence d'un champ électrique important. Or l'application de ce champ devrait pouvoir se réaliser facilement en appliquant une pointe STM. Pourquoi ne pas utiliser cette nouvelle technique dans les semiconducteurs pour écrire directement, sans utiliser de résine électrosensible ni de couche métallique de nanooxydation, des motifs monodimensionnels de formes optimisées dans le but de réaliser les nanocomposants de la microélectronique du troisième millénaire?



## Bibliographie.

- [1] C. Debiemme-Chouvy, D. Ballutaud, J. C. Pesant, C. Severac, A. Etcheberry, "Modification of GaAs surface stoichiometry and reactivity induced by a hydrogen plasma", Appl. Surf. Sci. 65/66, 643 (1993).
- [2] N. Ng Ching Hing, "Réalisation de transistors à effet de champ par neutralisation de dopants par l'hydrogène atomique et par déneutralisation localisée des complexes Si-H", Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille (1995).
- [3] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, R. G. Wilson, F. Ren and J. M. Zavada, "Effect of ion energy on hydrogen diffusion in n- and p-GaAs", Electronic Letters, 31, 496-497 (1995).
- [4] R. A. Morrow, "Silicon-Hydrogen complex in GaAs: A deep donor?", J. Appl. Phys. 74, 6174 (1993).
- [5] B. Machayekhi, "Diffusion et états électroniques de l'hydrogène dans n-GaAs et n-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As", thèse de doctorat, Université Paris VII (1994).
- [6] S. J. Pearton, C. R. Abernathy and J. Lapota, "Thermal stability of dopant-hydrogen pairs in GaAs", Appl. Phys. Lett. 59, 3571 (1991).
- [7] E. Constant, "Plasma-hydrogenated microwave and optoelectronic devices", Physica B 170, 397 (1991).
- [8] C. Kazmierski, B. Theys, B. Rose, A. Mircea, A. Jalil, J. Chevallier, "Plasma hydrogenated low-threshold wide-band 1.3  $\mu\text{m}$  buried ridge structure laser", Elect. Lett. 25, 841 (1987).
- [9] M. Van Hove, R. Pereira, W. De Raedt, G. Borghs, R. Jonckheere, C. Sala, W. Magnus, W. Schoenmaker, M. Van Rossum, "Zero-dimensional states in submicron double-barrier heterostructures laterally constricted by hydrogen plasma isolation", J. Appl. Phys. 72, 158 (1992).
- [10] N. Ng Ching Hing, S. Mézière, I. Valin, E. Constant, "New processing methods for n-GaAs field effect transistors using neutralisation of shallow donors by hydrogen and dissociation process by UV light", Elect. Lett. 31, 1391 (1995).
- [11] R. Cheung, S. Thoms, I. McIntyre, C. D. W. Wilkinson and S. P. Beaumont, "Passivation of donors in electron beam lithographically defined nanostructures after methan/hydrogen reactive ion etching", J. Vac. Sci. Technol. B6, 1911 (1988).

