N° d'ordre: 3104

### **THESE**

présentée à

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

pour obtenir le titre de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

spécialité : ELECTRONIQUE

par

### Sarah SILVESTRE

STABILITE DES INTERACTIONS SILICIUM-HYDROGENE SOUS IRRADIATION OPTIQUE OU ELECTRONIQUE DANS LES SEMICONDUCTEURS A BASE DE GaAs. APPLICATION A LA FIABILITE ET A LA NANOFABRICATION DE COMPOSANTS III-V.

Soutenue le 24 janvier 2002 devant la commission d'examen

Membres du jury:

**Président :** M. G. SALMER

**Rapporteurs :** M. J. CHEVALLIER

M. P. HESTO

**Directeur de thèse :** M. E. CONSTANT

**Examinateurs:** Mme M. CONSTANT

M. S. DELAGE

M. M. LANNOO

M. L. T. NUYEN

A Jérôme, Ambre,

Agathe et Valentin

### 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 Georges Salmer, puis par Monsieur le Professeur Alain Cappy.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Georges Salmer pour m'avoir accueillie dans ce laboratoire et permis d'y effectuer mes recherches dans de très bonnes conditions. Il me fait l'honneur de présider ce jury d'examen.

Monsieur le Professeur Eugène Constant m'a proposé ce sujet de recherches et en a assuré la direction. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir fait partager une partie de ses connaissances et de ses réflexions, pour la confiance qu'il m'a accordée et pour le soutien permanent et la disponibilité qu'il a su m'accorder tout au long de ces années.

Une partie de ce travail n'aurait pu être réalisée sans la collaboration étroite et les conseils pertinents de Monsieur Jacques Chevallier, Directeur du Laboratoire de Physique des Solides et de Cristallogenèse (LPSC) de Bellevue. Je le remercie vivement pour toutes les discussions que nous avons eues ainsi que pour l'honneur qu'il me fait de juger cette thèse.

Je suis très honorée de l'intérêt que porte Monsieur Patrice Hesto, Professeur à l'Institut d'Electronique Fondamentale (IEF) de l'Université Paris Sud, à ce travail en acceptant d'en être rapporteur.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Mme le Professeur Monique Constant, du Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge et Raman (LASIR), pour son aide énergique, notamment à travers les nombreuses collaborations entre nos laboratoires, et pour avoir accepté de participer à la commission d'examen de cette thèse.

Je tiens à remercier Monsieur Linh T. Nuyen, Président Directeur Général de la société Picogiga aux Ulis, pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder et les structures qu'il nous a fournies. Je lui suis très reconnaissante de sa présence à ce jury de thèse.

Je suis également très honorée de la participation de Messieurs Michel Lannoo, Directeur du Laboratoire de Matériaux et de Microélectronique de Provence (L2MP), et Sylvain Delage, ingénieur au laboratoire Thales Research Technology à Orsay.

Je remercie en premier lieu Dorothée Loridant-Bernard, Ludovic Kurowski et Vincent Depoërs, avec qui j'ai pu partager les joies et les incertitudes propres à l'étude de l'hydrogène.

En outre, je tiens tout particulièrement à remercier Madame Brigitte Sieber, du Laboratoire de Structures et Propriétés de l'Etat Solide (LSPES), dont le dynamisme et les connaissances en matière de faisceaux électroniques m'ont fourni l'impulsion décisive qui a entraîné un bon démarrage de mes travaux de recherche.

J'adresse également mes sincères remerciements à l'équipe Hydrogène du LPSC de Bellevue, et plus particulièrement à Michel Barbé, pour les nombreuses discussions fructueuses que nous avons eues et les non moins nombreux résultats expérimentaux dont ils m'ont fait part.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Jean-Claude Pesant, ingénieur à l'IEMN, qui a conçu le bâti de plasma d'hydrogène, pour l'intérêt et le soutien qu'il a porté à mes débuts dans le domaine de la recherche, et aussi, pour s'être occupé personnellement des analyses SIMS.

Je tiens également à remercier vivement Monsieur Jean-Luc Lorriaux, ingénieur à l'IEMN, qui a suivi de très près l'avancement des études sur l'hydrogène, pour avoir fait croître de nombreuses couches épitaxiées par MBE et pour sa disponibilité lors de la réalisation des analyses de photoluminescence.

Merci à tous les membres de l'équipe de Physique expérimentale du département ISEN de l'IEMN, qui ont assuré l'étude des épitaxies de GaAs hydrogéné, et en particulier à Bruno Grandidier, Jean-Philippe Nys et Thierry Mélin.

Merci à Jean-François Lampin et à Arnaud Devos du département ISEN de l'IEMN, qui m'ont permis d'utiliser une source lumineuse située à l'ISEN, et pour leurs conseils et leurs suggestions.

Merci aussi à Christian Dolin du LPSC de Bellevue, qui a réalisé avec une constante amabilité une partie des analyses SIMS, à Guy Buntynx qui a mis à notre disposition le laser femto-picosecondes du LASIR, ainsi qu'à Jean-Marc Chatelanaz de Picogiga.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude au personnel de La Centrale de Technologie pour les compétences, la patience et la sympathie qu'ils m'ont accordées.

Je remercie vivement Madame Patricia Legry-Lefebvre pour sa gentillesse et pour m'avoir patiemment transmis une partie de son savoir-faire technologique.

J'adresse également des remerciements particuliers à Madame Christiane Legrand, dont j'ai partagé le bureau, pour son aide technique et la sympathie qu'elle a bien voulu me témoigner.

J'exprime mes sincères remerciements à Madame Annie Fattorini et Messieurs Christophe Boyaval, André Leroy, Bertrand Grimbert et Pascal Tilmant pour leur constante disponibilité, pour leur compétence et leurs qualités humaines.

Merci à Messieurs Marc François et Michel Müller pour leur patience et pour avoir effectué les innombrables irradiations au masqueur électronique.

J'exprime toute ma reconnaissance à Messieurs Didier Vandermoëre pour sa virtuosité lors des découpes et des soudures, et pour m'avoir éclairée sur le fonctionnement du « vieux » microscope électronique.

Les composants n'auraient pu être caractérisés sans la compétence et la disponibilité de Madame Elisabeth Delos, de la Centrale de Caractérisation dirigée par Monsieur E. Playez.

Merci aussi à Mesdames Michèle Miens et Anne Callewaert du service D.A.O., pour toute l'aide apportée à la reprographie de ce mémoire.

Je suis également très obligée envers Mesdames Danièle Vanbremeerch et Mireille Fugère pour leur aide et leur gentillesse, et je remercie tous les membres du personnel technique et administratif pour leur disponibilité et leur aide.

Sylvie, Roger, Florence, Vincent, Yannick et Nicolas, ont également contribué à rendre l'environnement de travail et la cafétéria plus sympathiques et animés, qu'ils en soient remerciés.

## Table des matières

Introduction générale	13
Bibliographie de l'introduction générale	17
<b>አ</b> አአ	
Chapitre 1	
Les Principaux phénomènes expérimentaux observe	és19
Introduction	19
1.1 Réactivation par faisceau optique	21
1.1.1 Présentation des structures et des méthodes expérimentales utilisées	· -
d'une première synthèse de l'ensemble des résultats obtenus	22
1.1.1.a Techniques expérimentales et structures utilisées	
1.1.1.b Ensemble des résultats obtenus	
1.1.2 Analyse des résultats obtenus  1.1.2.a Influence de l'énergie des photons utilisés dans l'irradiation ; mise	
d'un effet de seuil	
1.1.2.b Saturation de la densité d'électrons libres réactivés	
1.1.2.c Effet isotopique observé en remplaçant l'hydrogène par le deutérius	
expositions au plasma	
1.1.2.d Evolution sous irradiation de la mobilité des couches hydrogénées	
1.1.3 Irradiations effectuées à des énergies supérieures et inférieures à ce	
bande interdite du GaAs	32
1.1.3.a Résultats des irradiations à 800 nm et 1064 nm	
1.1.3.b Comparaison des résultats obtenus à forte puissance lumineuse lors	
éclairement soit en continu soit en impulsions ultra-courtes	
1.1.4 Irradiations effectuées sur des couches dopées Si « enterrées » sous	
GaAs non dopé	
1.1.4.a Objectifs et déroulement de l'étude expérimentale	35
1.1.4.b Résultats de l'irradiation des couches « enterrées »	
1.1.5 Résumé des principaux phénomènes observés dans l'irradiation lur	mineuse du
GaAs : Si hydrogéné ou deutéré	2=

1.2 Réactivation par faisceau électronique	_40
1.2.1 Résultats obtenus dans l'irradiation électronique des homoépitaxies	_41
1.2.1.a Déroulement des manipulations expérimentales	
1.2.1.b Les résultats obtenus	. 42
<ul> <li>Etude de la réactivation sur des échantillons de référence hydrogénés: 0,35 μm de GaAs: Si dopé à 4.10<sup>18</sup> Si<sup>+</sup>/cm³. Application à leur utilisation en dosimètres pour déterminer N<sub>e</sub> dans les expériences ultérieures.</li> <li>Etude des effets isotopiques observés en remplaçant H par D lors des expositions au plasma</li> <li>Etude de la réactivation d'épitaxies de 0,35 μm de GaAs: Si dopé à 4.10<sup>18</sup> Si<sup>+</sup>/cm³, enterrées sous 0,15 μm de GaAs n.i.d.</li> </ul>	ļ
■ Etude de la réactivation d'épitaxies de 0,20 μm de GaAs : Si dopé à 4.10 <sup>18</sup> Si <sup>+</sup> /cm <sup>3</sup>	
■ Etude générale de l'évolution de la mobilité électronique sous irradiation électroniq	ļue
1.2.2 Résultats obtenus dans l'irradiation électronique des hétéroépitaxies	<b>-1</b>
pseudomorphiques	
1.2.2.a Les échantillons utilisés	
1.2.2.b Résultats des expositions électroniques	. 52
■ Evolution de la mobilité avec la concentration en donneurs ionisés	
1.2.3 Mesures complémentaires par photoluminescence	54
1.2.4 Résumé des principaux phénomènes fondamentaux observés dans	
l'irradiation électronique du GaAs : Si préalablement hydrogéné	56
1.3 Réactivation par électrons chauds	_59
1.3.1 La procédure expérimentale utilisée	60
1.3.2 Caractérisation préalable des échantillons	_ _61
1.3.3 Les résultats obtenus dans les mesures de vieillissement sous tension à température ambiante	_62
1.3.4 Résumé des principaux résultats expérimentaux	_66
Bibliographie du chapitre 1	67

क्रेक्रक

## Chapitre 2

Interprétation des résultats obte	enus69
-	

Préambule et introduction	69
2.1 Interprétation de la réactivation par faisceau optique	72
2.1.1 Les objectifs de la simulation effectuée	72
2.1.2 Les hypothèses fondamentales	
2.1.2.a Mécanisme de dissociation des complexes	 74
2.1.2.b Prise en compte de la réflexion des photons par la surface et de l'a	
leur flux dans le GaAs	
2.1.2.c Prise en compte d'une zone désertée	
■ Calcul de la concentration en électrons libres dans la zone désertée	
■ Calcul de l'épaisseur de la zone désertée W	
2.1.2.d Calcul de la concentration en électrons libres en dehors de la zone	désertée 78
2.1.3 Les équations de base	78
2.1.3.a Equations de base	
2.1.3.b Calcul de la densité d'électrons libres	80
2.1.3.c Calcul des autres grandeurs électriques	80
2.1.4 Les algorithmes régissant la simulation	
2.1.5 Exemples de résultats obtenus avec la simulation	
2.1.6 Premières confrontations avec l'expérience	88
2.1.7 Comparaisons théorie – expérience	92
2.1.7.a Méthodologie utilisée pour déterminer les paramètres physiques ir	ntervenant
dans notre procédé de simulation à partir de nos résultats expérimentaux	
2.1.7.b Quelques exemples de comparaison théorie – expérience	
2.1.7.c Sections efficaces de dissociation obtenues	
2.1.7.d Essai d'interprétation des résultats obtenus dans la réactivation de	
enterrées hydrogénées. Etude d'une influence possible des porteurs minor	
2.2 Interprétation de la réactivation par faisceau électronique	102
2.2.1 Dissipation locale de l'énergie des électrons et dissociation des com ou Si-D dans le matériau	102
<ul><li>2.2.1.a Généralités</li><li>2.2.1.b Détermination de l'énergie dissipée localement par des électrons i</li></ul>	njectés dans
une épitaxie de GaAs	
2.2.1.c Mise en évidence de l'étroite corrélation entre l'énergie dissipée le les électrons et la réactivation des donneurs neutralisés après l'exposition	au plasma
2.2.2 Simulation de la dissociation des complexes Si-H (D) par impact él	lectronique,
et en introduisant une section efficace de dissociation	100

2.2.2.b Expression utilisée pour la section efficace de dissociation	110
2.2.2.c Equations et hypothèses de base utilisées dans la simulation numérique	de nos
résultats expérimentaux	
2.2.2.d Détermination des données de départ de la simulation	113
	e concentration en donneurs el de surface dissipée par les électrons
■ Potentiel de surface	entiel de surface orgie dissipée par les électrons orgies intervenant dans la dissociation de Si-H et Si-D (paramètres E <sub>d</sub> et k <sub>0</sub> )
■ Energie dissipée par les électrons	
■ Energies intervenant dans la dissociation de Si-H et Si-D (paramètres $E_d$ et $k_0$	)
2.2.2.e Résultats obtenus dans la simulation numérique de l'ensemble des expe	ériences
effectuées sur la réactivation sous irradiation électronique	
■ Comparaison théorie expérience concernant les épitaxies d'épaisseur 0,35 µm	ļ.
■ Comparaison théorie expérience concernant les couches d'épaisseur plus faible (0,2 µm) ■ Comparaison théorie expérience dans le cas des hétérostructures AlGaAs / GaAs / InGaAs  2.3 Interprétation de la réactivation par électrons chauds	le (0,2
<ul> <li>μm)         <ul> <li>Comparaison théorie expérience dans le cas des hétérostructures AlGaAs / GaAs / InGaAs</li> </ul> </li> <li>Interprétation de la réactivation par électrons chauds</li></ul>	
InGaAs	
2.2 Intermediation de la médativation non électuons chands	110
2.5 Interpretation de la reactivation par electrons chauds	119
2.2.1 D. 4	110
	enant dans la dissociation de Si-H et Si-D (paramètres $E_d$ et $k_0$ ) enus dans la simulation numérique de l'ensemble des expériences etivation sous irradiation électronique
2.3.2.a Etude en régime stationnaire	120
• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	
2.3.2.a Etude en régime stationnaire	
	_
2.3.1 Préambule  2.3.2 Etude de la dynamique électronique dans la zone désertée de la diode Schottk  2.3.2.a Etude en régime stationnaire	
élevée dans le GaAs	
du nouveau procédé d'étude du transport électronique dans le GaAs	130
2.4 Essai de synthèse de l'ensemble des interprétations effectuées sur les résul	tats que
nous avons obtenus	135
2.4.1 Justification théorique de l'énergie de seuil trouvée expérimentalement	t135
2.4.2 Essai de justification des rapports isotopiques observés et des sections	efficaces
obtenues	136
2.4.2 Essai de justification des ordres de grandeur obtenus pour les sections	
efficaces d'interaction entre les complexes Si-H et l'électron ou le photon	138
	200
Bibliographie du chapitre 2	141
Divings apine an enapine #	+4+

Chapitre 3	
<b>Applications</b>	

1	1	7
_	_	IJ

mposants à base de GaAs	_14
3.1.1 Rôle joué par l'hydrogène dans le fonctionnement du composant	_14
3.1.2 Comment limiter et évaluer le rôle joué par l'hydrogène	
2 Première évaluation des possibilités de fabrication de composants GaAs sur	· de
térostructures réalisées par le procédé ''Smart-Cut''®	_14
3.2.1 Principe du procédé ''Smart-Cut'' <sup>®</sup>	14
3.2.2 Effets liés à l'implantation ionique de fortes doses d'hydrogène dans une couche de GaAs fortement dopée et destinée à la réalisation de composants	
verticaux sur substrat n <sup>+</sup>	_15
3.2.3 De la possibilité d'utiliser un substrat de type "Smart-Cut"® pour réalise	
hétéroépitaxies constituant la couche active de composants planars	_15
3.2.4 De l'utilisation du procédé "Smart-Cut"® pour réaliser des composants C	
micro- ou opto-électroniques sur substrat Si (ou un autre type de matériau)	
3 Etude des possibilités de réalisation de nanocomposants par irradiation électrones structures hydrogénées	niqu
3 Etude des possibilités de réalisation de nanocomposants par irradiation électrone structures hydrogénées  3.3.1 Premiers essais d'écriture de motifs conducteurs au masqueur électronique	niqu _ 15 ne et
3 Etude des possibilités de réalisation de nanocomposants par irradiation électron estructures hydrogénées  3.3.1 Premiers essais d'écriture de motifs conducteurs au masqueur électronique de leur lecture par cathodoluminescence	niqu 15 .e et 15
3 Etude des possibilités de réalisation de nanocomposants par irradiation électron estructures hydrogénées  3.3.1 Premiers essais d'écriture de motifs conducteurs au masqueur électronique de leur lecture par cathodoluminescence  3.3.2 Détermination de la largeur des zones écrites à l'aide de mesures électrique	niqu _ 15 le et _ 15 les
3.3.1 Premiers essais d'écriture de motifs conducteurs au masqueur électronique de leur lecture par cathodoluminescence  3.3.2 Détermination de la largeur des zones écrites à l'aide de mesures électrique de leur lecture par cathodoluminescence  3.3.2 Recherche préliminaire d'une structure semiconductrice mieux adaptée à	niqu _ 15 le et _ 15 les _ 15
3.3.1 Premiers essais d'écriture de motifs conducteurs au masqueur électronique de leur lecture par cathodoluminescence  3.3.2 Détermination de la largeur des zones écrites à l'aide de mesures électrique de l'écriture électronique de motifs conducteurs	niqu _ 15 ne et _ 15 nes _ 15
3.3.1 Premiers essais d'écriture de motifs conducteurs au masqueur électronique de leur lecture par cathodoluminescence 3.3.2 Détermination de la largeur des zones écrites à l'aide de mesures électrique de l'écriture électronique de motifs conducteurs	niqu _ 15 ee et _ 15 ees _ 15
3.3.1 Premiers essais d'écriture de motifs conducteurs au masqueur électronique de leur lecture par cathodoluminescence  3.3.2 Détermination de la largeur des zones écrites à l'aide de mesures électrique de l'écriture électronique de motifs conducteurs	niqu _ 15 _ 15 _ 15 _ 15 _ 16 _ 16
3.3.1 Premiers essais d'écriture de motifs conducteurs au masqueur électronique de leur lecture par cathodoluminescence 3.3.2 Détermination de la largeur des zones écrites à l'aide de mesures électrique  3.3.2.a Recherche préliminaire d'une structure semiconductrice mieux adaptée à l'écriture électronique de motifs conducteurs	niqu 15 15 15 15 16 16 3
3.3.1 Premiers essais d'écriture de motifs conducteurs au masqueur électronique de leur lecture par cathodoluminescence  3.3.2 Détermination de la largeur des zones écrites à l'aide de mesures électrique  3.3.2 Recherche préliminaire d'une structure semiconductrice mieux adaptée à l'écriture électronique de motifs conducteurs	15 15 16 16 16 16 16 16 16 16 16 16 16 16 16
3.3.1 Premiers essais d'écriture de motifs conducteurs au masqueur électronique de leur lecture par cathodoluminescence 3.3.2 Détermination de la largeur des zones écrites à l'aide de mesures électrique  3.3.2 Recherche préliminaire d'une structure semiconductrice mieux adaptée à l'écriture électronique de motifs conducteurs	niq _1 ee e _1 1 1 _asm 1
3.3.1 Premiers essais d'écriture de motifs conducteurs au masqueur électronique de leur lecture par cathodoluminescence 3.3.2 Détermination de la largeur des zones écrites à l'aide de mesures électrique  3.3.2 Recherche préliminaire d'une structure semiconductrice mieux adaptée à l'écriture électronique de motifs conducteurs	niq_1 le e e _1 les _11111

ses possibilités. \_\_\_\_\_\_\_172

Bibliographie du chapitre 3	175
<b>አ</b> አአ	
Conclusion générale	177
Bibliographie de la conclusion générale	181
<b>አ</b> አአ	
Annexes	183
Annexe A : Les techniques expérimentales	183
A.1 Les outils de passivation et de réactivation du matériau	183
A.1.1 Le bâti de plasma d'hydrogène radiofréquence	
■ Description du bâti d'hydrogénation	
■ Description d'une hydrogénation	
A.1.2 Recuits thermiques	185
A.1.3 Excitations lumineuses	185
<ul> <li>Lampe à arc Xénon associée à un monochromateur</li> </ul>	
■ Laser femto-picoseconde pour les irradiations dans l'ultraviolet	
■ Laser continu et femto-picoseconde pour les irradiations dans l'infrarouge	
Laser Nd: YAG pour les irradiations à 1,064 μm	190
A.1.4 Injections d'électrons issus d'un faisceau extérieur	109
- Masqueur electronique  ■ Microscopes électroniques à balayage	
A.2 Les outils de caractérisation	191
A.2.1 Mesures d'effet Hall	
Préparation des échantillons suivant la méthode de « Van der Pauw »	
A.2.2 Profils de dopage par mesures de capacité tension	192
A.2.3 STM	
A.2.4 Analyses SIMS	
A.2.5 Photoluminescence	
Δ 2.6 Cathodoluminescence	196

B.1 Etude en fonction des caractéristiques des épitaxies étudiées du taux de passivation maximal des donneurs Si exposés à un plasma d'hydrogène	_199
B.1.1 Résultats obtenus pour des couches actives de faibles épaisseurs	19
<ul><li>B.1.2 Résultats obtenus pour des hétéroépitaxies à base de GaAs</li><li>B.1.3 Une explication possible de l'évolution des taux maximum de passivation</li></ul>	200
observés en fonction des caractéristiques des épitaxies utilisées	20
B.2 Réactivation thermique	_202
B.2.1 Fréquence de dissociation des complexes	20
B.2.2 Evaluation de l'effet isotopique dans le cas d'une dissociation thermique	20
nexe C : Comparaisons théorie – expérience pour les réactivations pa ceau optique	ar 20:

### INTRODUCTION GENERALE

Dans le monde qui nous entoure, l'hydrogène est un des éléments naturels les plus abondants et ses interactions avec l'atome le plus utilisé en microélectronique, à savoir le silicium, peuvent donc jouer un rôle considérable dans les procédés de fabrication et le fonctionnement de nombreux composants électroniques. C'est pourquoi, depuis quelques dizaines d'années, les chercheurs et les ingénieurs ont cherché à mieux comprendre les interactions existant entre ces deux atomes au sein ou sur la surface des principaux semiconducteurs utilisés en microélectronique et optoélectronique, et à étudier leurs implications dans les composants qu'ils permettent de réaliser.

La plupart des travaux effectués ont concerné naturellement les procédés, les dispositifs et les circuits de la microélectronique Silicium, où l'hydrogène a été utilisé - et peut encore être utilisé - pour réaliser par implantation ionique, suite aux défauts produits, les isolations entre composants et circuits. Mais au-delà de ces effets « mécaniques » certes utiles, mais pouvant causer des dommages importants aux matériaux utilisés, d'autres effets plus spécifiques et sans doute plus intéressants ont été découverts depuis une quinzaine d'années. C'est ainsi que S.J. Pearton [1] a montré que l'introduction d'hydrogène dans le silicium pouvait conduire à la neutralisation de différentes impuretés dopant le matériau. C'est ainsi et surtout qu'il a été montré que l'hydrogène pouvait être utilisé avec beaucoup d'efficacité pour passiver les liaisons pendantes existant aux interfaces Si-SiO<sub>2</sub> des MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*) et pour améliorer leurs performances.

Malheureusement, au fur et à mesure de la diminution des dimensions des composants et de l'augmentation des champs électriques et des électrons chauds qui en résulte, on s'est très vite aperçu que la passivation produite par l'hydrogène disparaissait progressivement au cours du fonctionnement du composant, et il est aujourd'hui admis que ce phénomène est lié à la rupture provoquée par les électrons chauds des liaisons Si-H formées sur la surface du silicium. De ce fait, de nombreux travaux ont été effectués pour analyser, et comprendre les phénomènes concernés, et essayer de limiter leurs effets. Cependant, c'est en utilisant la microscopie à effet tunnel à balayage (STM) en ultra vide pour produire un faisceau d'électrons localisé rompant les liaisons Si-H que les mécanismes physiques conduisant à cette rupture et à la désorption de l'hydrogène ont été identifiés [2]. C'est ainsi qu'il est apparu que, pour des électrons suffisamment énergétiques (d'énergie supérieure à 6 eV), l'excitation électronique directe de la liaison dans l'état « antibonding », que nous allons appeler par la suite l'état excité, pouvait faciliter considérablement le départ des atomes d'hydrogène de la surface du silicium. Des expériences complémentaires plus récentes ont alors été effectuées en remplaçant les électrons par des photons suffisamment énergétiques (d'énergie supérieure à 7 eV), et l'on a pu observer des effets similaires [3]. A partir du modèle théorique utilisé [4,5] pour interpréter ces effets, on a très vite pu montrer qu'en utilisant le deutérium au lieu de l'hydrogène, le mouvement de départ de la surface du deutérium - de masse deux fois plus élevée - pouvait être suffisamment ralenti pour limiter considérablement sa désorption. La vérification expérimentale fut alors effectuée par STM, où

l'on constata que la désorption du deutérium pouvait être 50 fois plus lente que celle de l'hydrogène.

A la lumière de ces résultats, des essais furent naturellement effectués pour utiliser le deutérium, à la place de l'hydrogène, dans la fabrication des CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*), afin de diminuer la dégradation liée aux électrons chauds. Des améliorations d'un facteur 10 à 50 furent très vite obtenues [6] et récemment, grâce à une amélioration du procédé et une compréhension plus complète des mécanismes physiques impliqués à tension de fonctionnement plus faible, des améliorations de près de trois ordres de grandeur furent obtenues par *Samsung* sur des CMOS (0,18 µm; 1,5 V) [7]. Mais, en dehors de ces retombées dans le domaine de l'électronique moderne, il faut noter que grâce à la microscopie STM, il a été montré la possibilité [8], en utilisant la désorption localisée d'hydrogène, de réaliser sur la surface hydrogénée du Si des motifs nanométriques de forme quelconque.

Parallèlement à ces études riches de retombées à court et à long terme, effectuées sur le Silicium, des travaux avaient été entrepris pour étudier le rôle que pouvait jouer l'hydrogène dans le domaine des semiconducteurs III-V. Les premiers résultats significatifs furent obtenus à Bell Labs par Jacques Chevallier, qui découvrit dès 1985 [9] la neutralisation dans le GaAs des donneurs Si résultant de l'introduction d'hydrogène dans le semiconducteur. De nombreuses études furent alors effectuées pour vérifier, analyser, et tenter d'expliquer ces résultats, en introduisant généralement l'hydrogène dans les différents semiconducteurs étudiés par une exposition à un plasma d'hydrogène. Dans le cadre de ce mémoire, nous ne décrirons pas en détail les très nombreux résultats obtenus, dans la mesure où ils ont fait l'objet d'excellentes revues [10,11], et qu'ils ont été décrits largement dans les différentes thèses effectuées dans ce domaine, tant au LPSC de Bellevue qu'à l'IEMN, et nous nous contenterons de résumer les principaux phénomènes observés en insistant sur ceux qui sont indispensables pour situer et comprendre les travaux présentés dans ce mémoire. Dans ce contexte, le point le plus important à souligner est que le phénomène découvert par J. Chevallier s'est révélé de portée très générale dans la mesure où il a pu être observé dans un très grand nombre de semiconducteurs, et pour un grand nombre d'impuretés tant de type donneur qu'accepteur. C'est ainsi qu'en introduisant de l'hydrogène dans un semiconducteur III-V dopé n ou p, il se produit presque toujours une neutralisation des donneurs et/ou des accepteurs ionisés présents. Les nombreuses expériences effectuées ont permis d'expliquer ce phénomène par la formation, après la capture du porteur concerné (électron ou trou), de complexes neutres entre l'hydrogène et l'impureté (donneur ou accepteur), dont la présence et la structure ont pu être respectivement confirmées et étudiées grâce aux travaux spectroscopiques effectués par B. Pajot [12]. Des expériences effectuées dans la zone désertée de diodes Schottky ont alors permis non seulement d'étudier la stabilité thermique des complexes formés, mais aussi de constater que, grâce aux niveaux donneur ou accepteur créés par l'hydrogène dans la bande interdite, l'hydrogène présent dans le semiconducteur pouvait être soit neutre, soit chargé positivement (dans un semiconducteur de type p), soit encore chargé négativement (dans un semiconducteur de type n). C'est ainsi que dans le cas que nous étudierons essentiellement au cours de ce travail, à savoir le GaAs de type n dopé Si, ce sont les atomes d'hydrogène introduits suite à une exposition au plasma qui captent les électrons majoritaires et qui, chargés négativement, s'associent aux donneurs Si ionisés positivement pour former un complexe neutre « Si-H ».

Bien entendu, ce phénomène est réversible, et suite à une élévation de la température du semiconducteur, par exemple au cours d'un recuit, on peut observer la dissociation du complexe, la réapparition de donneurs Si ionisés et leur réactivation suivie de la libération des électrons. Beaucoup de travaux expérimentaux ont été consacrés à l'étude de la cinétique régissant ces dissociations mais, effectués dans des conditions très variées et avec des champs électriques et des courants plus ou moins importants, les résultats obtenus sur les fréquences

de dissociation peuvent, suivant les expérimentateurs, différer pour une même température de plusieurs ordres de grandeur, même si l'on est à peu près d'accord sur la valeur de l'énergie d'activation correspondant à cette dissociation (entre 1,5 et 2,3 eV). Cependant, comme nous aurons l'occasion de le préciser par la suite, d'autres phénomènes ne mettant pas en jeu l'énergie thermique peuvent intervenir et conduire à la dissociation des complexes Si-H. C'est ainsi que le rôle possible joué par les porteurs minoritaires a été à plusieurs reprises invoqué. C'est ainsi et surtout que les travaux effectués ces dernières années tant à l'IEMN qu'au LASIR ont mis en évidence le fait qu'en utilisant soit des électrons soit des photons d'énergie suffisamment élevée, il était possible à la température ambiante (et donc sans utiliser l'énergie thermique), de dissocier largement les complexes Si-H formés lors de l'introduction de l'hydrogène.

Bien entendu, cette rupture au sein du GaAs de la liaison Si-H, provoquée par des électrons ou des photons d'énergie suffisamment élevée, n'est pas sans rappeler les phénomènes observés sur la surface du silicium hydrogéné, et cette constatation est, en grande partie, à l'origine du sujet de recherche qui m'a été confié. En effet, de façon un peu schématique, les principaux objectifs qui me furent alors assignés étaient de répondre aux trois grandes questions suivantes :

- Dans quelles mesures peut-on expliquer les phénomènes observés sous irradiation optique ou électronique dans le GaAs dopé Si hydrogéné, en faisant intervenir des phénomènes physiques analogues à ceux invoqués par T.-C. Shen, J.W. Lyding et leurs collaborateurs [2] pour expliquer les effets observés sur la surface du Silicium?
- S'il en était ainsi, quel rôle pourrait jouer l'hydrogène introduit volontairement ou involontairement (compte tenu de son abondance naturelle) dans le GaAs sur la fiabilité et la durée de vie des composants concernés ?
- Serait-il alors possible d'utiliser les phénomènes physiques mis en évidence pour mettre en œuvre, comme cela a été fait dans le cas du silicium, un nouveau procédé de nanofabrication de structures nouvelles sur semiconducteur III-V ?

Bien entendu, pour répondre à ces questions, il fallait disposer d'une base de résultats expérimentaux aussi complète que possible sur la réactivation des donneurs provoqués par les photons et les électrons suffisamment énergétiques injectés (ou par les électrons éventuellement produits) dans le GaAs. Dans ce but, un travail expérimental important a été entrepris, qui est présenté et décrit en détail dans le second chapitre de ce travail.

Il fallait ensuite, à la lumière des résultats expérimentaux obtenus, étudier dans quelle mesure il était possible d'expliquer les principaux phénomènes observés en admettant une excitation dans l'état « antibonding » de la liaison Si-H par impact électronique et photonique, et c'est donc ce que nous avons tenté de faire au cours d'un troisième chapitre consacré à l'interprétation de nos résultats.

Il nous fallait enfin étudier les applications de nos travaux en nous intéressant à leurs implications dans la fiabilité et la durée de vie des composants GaAs et, afin de répondre au « challenge » qui m'était proposé, en étudiant la faisabilité d'un nouveau procédé de nanofabrication de structures isolantes ou conductrices à base de GaAs. C'est donc aux travaux effectués dans ces deux grands domaines que nous consacrerons le quatrième chapitre de ce mémoire, qui se terminera par une brève conclusion générale où nous dresserons un bilan des principaux résultats obtenus et présenterons leurs perspectives d'avenir.

### Bibliographie de l'introduction générale

- [1] A.J. Tavendale, S.J. Pearton, and A.A. Whilliams, Appl. Phys. Lett. **56**, 949 (1990). "Evidence for the existence of a negatively charged hydrogen species in plasma-treated n-type Si"
- [2] T.-C. Shen, C. Wang, G.C. Abeln, J.R. Tucker, J.W. Lyding, Ph. Avouris, and R.E. Walkup, Science **268**, 1590 (1995).

  "Atomic-Scale desorption through electronic and vibrational excitation mechanisms"
- [3] A. Pusel, U. Wetterauer, and P. Hess, Phys. Rev. Lett. **81**, 645 (1998). "Photochemical hydrogen desorption from H-terminated silicon(111) by VUV photons"
- [4] Ph. Avouris, R.E. Walkup, A.R. Rossi, T.-C. Shen, G.C. Abeln, J.R. Tucker, and J.W. Lyding, Chemical Physics Letters **257**, 148 (1996).

  "STM-induced H atom desorption from Si(100): isotope effects and site selectivity"
- [5] T. Vondrak and X.-Y. Zhu, Phys. Rev. Lett. **82**, 1967 (1999). "Dissociation of a surface bond by direct optical excitation: H-Si(100)"
- [6] J.W. Lyding, K. Hess, and I.C. Kizilyalli, Appl. Phys. Lett. **68**, 2526 (1996). "Reduction of hot electron degradation in metal oxide semiconductor transistors by deuterium processing"
- [7] M.C. Hersam, J. Lee, N.P. Guisinger, and J.W. Lyding, Superlatt. Microstruct. **27**, 583 (2000). "Implications of atomic-level manipulation on the Si(100) surface: From enhanced CMOS reliability to molecular nanoelectronics"
- [8] J.W. Lyding, T.-C. Shen, J.S. Hubacek, J.R. Tucker, and G.C. Abeln, Appl. Phys. Lett. 64, 2010 (1994).
   "Nanoscale patterning and oxidation of H-passivated Si(100)-2x1 surfaces with an ultrahigh vacuum scanning tunneling microscope"
- [9] J. Chevallier, W.C. Dautremont-Smith, C.W. Tu, and S.J. Pearton, Appl. Phys. Lett. **47**, 108 (1985).

  "Donor neutralisation in GaAs(Si) by atomic hydrogen"
- [10] J. Chevallier, in Hydrogen in compound semiconductors (Mat. Sci. Forum Series, 1994), Chap.
   10.
   "Hydrogen diffusion in compound semiconductors"
- [11] J. Chevallier and B. Pajot, (1999).

  "Interaction of hydrogen with impurities and defects in semiconductors"
- [12] B. Pajot, R.C. Newman, R. Murray, A. Jalil, J. Chevallier, and R. Azoulay, Phys. Rev. B 37, 4188 (1988).
   "High resolution infrared study of the neutralization of silicon donors in gallium arsenide"

# CHAPITRE 1 LES PRINCIPAUX PHENOMENES EXPERIMENTAUX OBSERVES

### INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous nous proposons de décrire l'essentiel des phénomènes expérimentaux que nous avons observés lorsque l'on applique à un semiconducteur à base de GaAs préalablement hydrogéné, un ensemble de perturbations extérieures telles que l'exposition soit à un faisceau lumineux, soit à faisceau électronique, ou encore l'application de tensions suffisamment élevées pour provoquer en son sein la présence d'électrons chauds.

Les premières études concernant les propriétés électriques du *n*-GaAs : Si hydrogéné ont été entreprises il y a maintenant 17 ans [1], et on peut considérer que les phénomènes essentiels sont de nos jours bien caractérisés et compris. C'est ainsi qu'il y a aujourd'hui une quasi-unanimité pour admettre que lorsque l'on expose du GaAs dopé Si à un plasma d'hydrogène, on observe la neutralisation des donneurs Si liée à la formation de complexes Si-H au sein du réseau GaAs. De nombreux résultats expérimentaux confirment en effet cette interprétation, tels que la décroissance de la concentration en électrons libres et l'augmentation de la mobilité après hydrogénation [1], ou encore l'observation des différents modes de vibration de l'hydrogène liés au silicium dans le GaAs : Si hydrogéné [2,3]. Compte tenu de la présence d'un niveau accepteur créé par la présence de l'hydrogène dans le réseau GaAs, on admet généralement que le processus de formation du complexe Si-H se fait suivant les réactions suivantes :

$$H^0 + e^- \to H^- \tag{1.1}$$

$$\mathrm{Si}^{+} + \mathrm{H}^{-} \underset{\leftarrow}{\rightarrow} \mathrm{Si} - \mathrm{H} \tag{1.2}$$

Bien entendu, ces réactions sont réversibles et l'étude de la variation de la concentration en complexes en fonction de la température a permis de déterminer l'évolution des fréquences de dissociation ainsi que les énergies de dissociation du complexe. Cependant, malgré le nombre considérable de travaux effectués dans ce domaine, il apparaît que les résultats obtenus sont très dispersés, et dépendent fortement des structures, des techniques et des conditions expérimentales utilisées. En effet, aux dissociations du complexe Si-H liées à l'augmentation de la température, peuvent se superposer d'autres phénomènes « athermiques » liés par exemple à une irradiation lumineuse [4,5], à l'injection de porteurs minoritaires [6-8] ou à la génération d'électrons chauds au sein du semiconducteur [9]. Cependant, ces effets avaient jusqu'à maintenant été peu étudiés quantitativement et les mécanismes physiques responsables étaient encore mal connus lorsque je suis arrivée dans le laboratoire. C'est pourquoi un des objectifs essentiels de mon travail a été d'étudier d'une part, de façon aussi exhaustive et quantitative que possible, les phénomènes de dissociation

des complexes Si-H pouvant résulter de perturbations extérieures ou internes très variées, et d'autre part d'identifier, et si possible de modéliser, les mécanismes physiques responsables.

Dans ce contexte, il nous est apparu nécessaire de travailler systématiquement à la température ambiante afin de limiter considérablement les effets liés à une dissociation thermique des complexes. Par ailleurs, afin d'évaluer un éventuel effet isotopique et d'obtenir ainsi des informations complémentaires facilitant les interprétations physiques, la plupart des expériences ont été effectuées non seulement sur des échantillons hydrogénés, mais aussi sur des échantillons deutérés.

L'ensemble du travail présenté a nécessité la mise en œuvre d'un nombre assez considérable d'équipements scientifiques pour réaliser les dispositifs d'essai, pour appliquer les perturbations extérieures et pour caractériser leurs effets. Une grande partie des instruments utilisés étaient implantés à l'IEMN (Laboratoire central et Département ISEN), mais nous avons aussi pu disposer d'équipements implantés au LASIR, au LSPES (Lille I), à l'EUDIL (Lille I) et au LPSC (Bellevue). Une description sommaire des caractéristiques des différents appareils utilisés ainsi que de leurs modes opératoires est présentée dans l'annexe A. Soulignons que c'est grâce à cette panoplie impressionnante et assez unique d'instruments que nous avons pu mener à bien le travail présenté ici.

Bien entendu, avant d'étudier les phénomènes conduisant à une dissociation athermique des complexes Si-H, il nous fallait connaître aussi précisément que possible les phénomènes de neutralisation et de réactivation thermique des donneurs résultant de l'exposition à un plasma d'hydrogène. La plupart des informations nécessaires ont été trouvées soit dans la littérature soit (et surtout) dans les travaux antérieurs effectués tant à l'IEMN qu'au LPSC de Bellevue. Néanmoins, un certain nombre de résultats supplémentaires ont été obtenus au cours de cette étude et, compte tenu du fait que nous les avons utilisés soit dans nos interprétations, soit dans l'évaluation des applications possibles de nos travaux, il nous a semblé nécessaire de les présenter sommairement dans l'annexe B.

Mais au préalable, et ce sera l'essentiel de ce chapitre, nous nous proposons de présenter successivement les phénomènes de réactivation des donneurs Si, et donc de dissociation des complexes Si-H observés, lorsque l'on expose le semiconducteur hydrogéné soit à un faisceau optique, soit à un faisceau électronique soit enfin, lorsqu'en appliquant des tensions suffisamment élevées à la structure semiconductrice, on y crée des électrons suffisamment énergétiques pour dissocier les complexes.

### 1.1 REACTIVATION PAR FAISCEAU OPTIQUE

Rappelons que le rôle d'un rayonnement ultraviolet (UV) sur la dissociation des complexes Si-H dans le GaAs a été mis pour la première fois en évidence il y a quelques années par le LASIR¹ et l'IEMN. C'est ainsi qu'à l'IEMN, cet effet a été utilisé pour diminuer les résistances d'accès de transistors à effet de champ réalisés sur une épitaxie de type n préalablement hydrogénée [4]. C'est ainsi qu'au LASIR, l'étude des modifications sous éclairement de la résistance présentée par des semiconducteurs hydrogénés a montré que celles-ci n'étaient importantes que pour des énergies photoniques supérieures à 3,5 volts [10]. Et c'est également dans ce laboratoire que, forts des résultats obtenus, les premières réalisations de dosimètres UV utilisant cet effet ont été effectuées [11,12].

Dans le cadre de ce travail, notre objectif a été de compléter ces différentes études en étudiant non seulement l'évolution sous éclairement de la concentration électronique mais aussi, à partir de mesures d'effet Hall, celle de la mobilité. Par ailleurs, il nous est apparu nécessaire d'étendre assez largement la gamme des longueurs d'onde du rayonnement utilisé pour irradier le semiconducteur hydrogéné, en nous intéressant tout particulièrement aux phénomènes observés lorsque l'énergie du photon est légèrement supérieure puis légèrement inférieure à l'énergie de la bande interdite. En outre, de façon à obtenir des informations complémentaires et à faciliter l'interprétation des résultats obtenus, nous avons étudié l'évolution des phénomènes observés en remplaçant l'hydrogène par le deutérium dans les structures semiconductrices étudiées. Enfin, dans le but d'évaluer la localisation des effets observés, nous nous sommes également attachés à étudier le phénomène de dissociation des complexes sous éclairement lorsque ceux-ci sont situés en profondeur dans une couche de GaAs : Si « enterrée » sous une couche non dopée de GaAs.

Toutes ces études ont été effectuées dans le cadre d'une collaboration étroite entre plusieurs laboratoires :

- l'IEMN (avec Dorothée Bernard, Vincent Depoërs et moi-même),
- le LASIR (avec Monique Constant, Vincent Depoërs et Arnaud Beaurain dans le cadre de la préparation de leur DEA [13,14]),
- le LPSC<sup>2</sup> (avec Jacques Chevallier et Michel Barbé, qui ont étudié la réactivation des donneurs Si dans des échelles particulièrement étendues en nombre de photons),
- et le NMRC<sup>3</sup> (avec Jim Greer).

Cette collaboration s'est traduite par l'obtention d'un ensemble important de données expérimentales qui concernent la réactivation sous rayonnement de donneurs Si dans le GaAs, et qui seront présentées dans ce chapitre à coté des résultats que j'ai obtenus plus personnellement, afin de donner au lecteur une vue aussi complète que possible des phénomènes expérimentaux observés.

C'est ainsi qu'après avoir présenté les méthodes expérimentales utilisées pour effectuer ces études, nous ferons la synthèse des premiers résultats obtenus dans les différents laboratoires et tenterons de dégager leurs principales caractéristiques.

Ensuite, nous nous intéresserons aux effets que nous avons observés plus récemment en irradiant le matériau hydrogéné par des photons d'énergie légèrement inférieure ou légèrement supérieure à celle de la bande interdite du GaAs.

Puis, nous décrirons les résultats obtenus sur des structures où la couche de GaAs : Si de type  $n^+$  est « enterrée » sous une épitaxie de GaAs non intentionnellement dopée.

Enfin, à la lumière de ces résultats obtenus récemment, nous tenterons de dresser un bilan complet des phénomènes expérimentaux observés, que nous essayerons par la suite d'interpréter.

\_

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, UMR CNRS 8516, U.S.T.L., Villeneuve d'Ascq.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Laboratoire de Physique des Solides et de Cristallogénèse de Bellevue, UMR CNRS 8635, Meudon.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> National Microelectronics Research Centre, University College, Cork, Ireland.

# 1.1.1 Présentation des structures et des méthodes expérimentales utilisées, ainsi que d'une première synthèse de l'ensemble des résultats obtenus

### 1.1.1.a Techniques expérimentales et structures utilisées

La plupart des études ont été effectuées sur des épitaxies élaborées par jets moléculaires sur substrat de GaAs S.I., d'épaisseur comprise entre 0,15  $\mu m$  et 0,35  $\mu m$  et de dopage uniforme Si compris entre 1 et  $5.10^{18}~Si^+/cm^3$ . Une exposition à un plasma d'hydrogène ou de deutérium permet tout d'abord de neutraliser les donneurs Si situés dans ces épitaxies, et leur réactivation par exposition à un rayonnement lumineux est étudié en mesurant par effet Hall l'évolution de la densité d'électrons libres  $N_s$  et de la mobilité des électrons  $\mu_n$ .

Les expérimentations commencent par la réalisation de structures semiconductrices en forme de trèfles, qui permettent de mesurer  $N_s$  et  $\mu_n$  commodément par effet Hall, suivant la méthode de Van der Pauw décrite en annexe A.2.1 Les contacts ohmiques sont obtenus à l'aide d'une métallisation de type Ni / Ge / Au / Ti / Au d'épaisseur 150 / 195 / 390 / 500 / 2000 Å, suivie d'un recuit de type RTA (*Rapid Thermal Annealing*) de 40 sec. à 400°C, puis du dépôt de plots d'épaississement. Les surfaces actives de forme carrée de 300  $\mu$ m, 500  $\mu$ m ou 2 mm de côté, sont définies à l'aide d'une attaque chimique.

Les structures ainsi réalisées sont exposées à un plasma d'hydrogène ou de deutérium suivant la technique décrite en annexe A.1.1, pendant une durée suffisamment longue pour obtenir une passivation aussi uniforme que possible des couches actives (correspondant par exemple, à une passivation de 99 % des donneurs Si sur toute l'épaisseur de la couche active). Pour réaliser une telle passivation dans les couches dopées les plus épaisses, les conditions d'exposition au plasma sont typiquement une température d'échantillon de 190°C, une durée d'exposition de 6 h pour les structures hydrogénées et de 8 h pour les structures deutérées, une puissance RF de 0,15 W/cm², et une pression en hydrogène de 1 mbar.

Les épitaxies semiconductrices ainsi neutralisées sont alors exposées à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 222 nm et 1064 nm, produit soit par une lampe à arc Xénon associée à un réseau holographique concave permettant de sélectionner la longueur d'onde désirée, soit par un laser du type femto-picoseconde (permettant aussi d'obtenir un éclairement continu dans certains domaines spectraux), soit encore par un laser Nd : YAG. Les descriptions de ces différentes sources lumineuses sont données en annexe A.1.3. Avant et après chaque exposition à une longueur d'onde  $\lambda$ , une détermination précise de la puissance lumineuse P délivrée est effectuée à l'aide d'un calorimètre afin de connaître précisément la densité  $N_{ph}$  de photons reçue durant  $\Delta t$  par la surface unité de l'échantillon irradié. La position du calorimètre, de surface active circulaire de diamètre d (d = 10 mm à l'IEMN), est choisie de façon à ce que le maximum d'intensité lumineuse soit absorbé par le corps noir. L'échantillon à étudier, dont la surface à analyser est de plus petite taille que la surface du calorimètre, est alors centré sur la position du corps noir à l'aide d'une table micrométrique.

De cette façon, on obtient la densité superficielle de photons reçus  $N_{ph}$  par la relation :

$$N_{ph} = \frac{P}{\frac{\pi . d^2}{4}} \cdot \frac{\lambda}{h \cdot c} \cdot \Delta t \tag{1.3}$$

où h est la constante de Planck (h =  $6,63.10^{-34}$  J.s), c est la vitesse de la lumière (c =  $3.10^8$  m.s<sup>-1</sup>).

#### 1.1.1.b Ensemble des résultats obtenus

Nous avons représenté sur la figure 1.1 l'ensemble des résultats de mesure de la densité d'électrons libres  $\Delta N_s$  réactivés par l'irradiation lumineuse en fonction de la densité de photons reçue  $N_{ph}$ , ainsi que, sur la figure 1.2, l'évolution correspondante de la mobilité  $\mu_n$  au cours des réactivations considérées. Les résultats présentés concernent des couches actives de 0,15 à 0,35  $\mu m$  de GaAs : Si ayant une concentration initiale en donneurs ionisés comprise entre 2 et  $5.10^{18}~{\rm Si}^+/{\rm cm}^3$ , préalablement hydrogénées (courbes représentées en bleu) ou deutérées (courbes représentées en rouge), puis exposées à un rayonnement lumineux monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  comprise entre 222 nm et 1064 nm. Ces résultats ont été obtenus par les différents laboratoires précités, avec lesquels nous collaborons, et nous avons indiqué dans les légendes des figures leurs différentes origines.

Il apparaît, en considérant les figures 1.1.a et 1.1.b représentant l'ensemble des résultats obtenus, une assez grande dispersion dans les résultats des mesures de  $\Delta N_s$  effectuées. Ils correspondent en effet à des couches de dopage et d'épaisseur assez différents, pouvant avoir subi, dans les différents laboratoires concernés, des traitements pas forcément identiques lors de la réalisation de la structure de mesure d'effet Hall, du traitement de sa surface et/ou de son exposition au plasma.

Néanmoins, nous pouvons d'ores et déjà mettre en exergue quelques caractéristiques générales :

- une réactivation par irradiation d'autant plus importante que l'énergie des photons utilisés est élevée,
- lacktriangle une diminution très sensible des  $\Delta N_s$  mesurés lorsque l'on remplace l'hydrogène par le deutérium, et donc un effet isotopique particulièrement élevé dans la cinétique de cette dissociation,
- un phénomène de saturation de la densité des donneurs réactivés se produisant pour les valeurs élevées de  $N_{ph}$  et pour des valeurs de  $\Delta N_s$  souvent largement inférieures aux densités initiales  $N_{s,0}$  mesurées dans l'épitaxie, avant exposition au plasma,
- une diminution de la mobilité  $\mu_n$  présentée par les couches étudiées (Fig. 1.2) pouvant être importante sous irradiation.

Nous nous proposons de préciser, et si possible de « quantifier », ces quatre grandes caractéristiques en présentant et analysant les résultats expérimentaux qui les mettent bien en évidence.

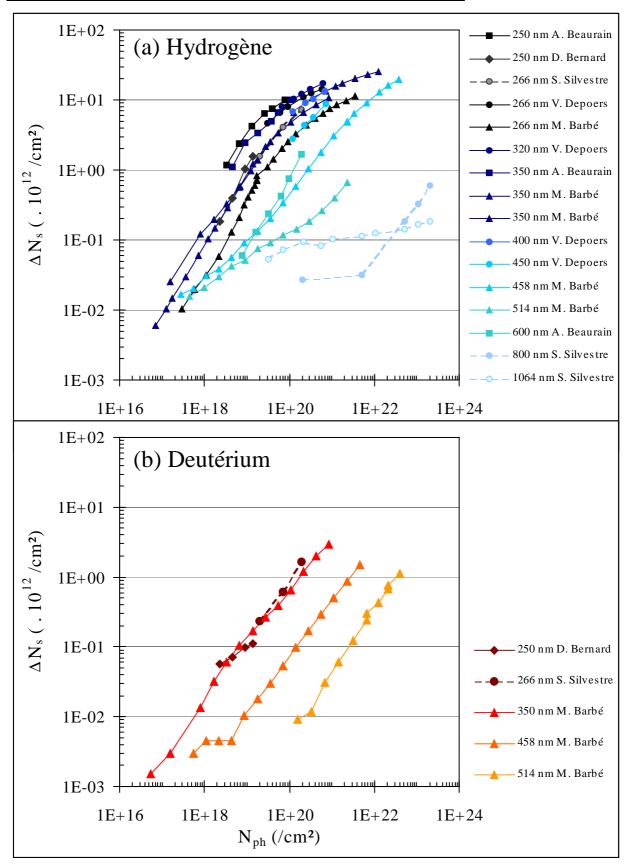


Figure 1.1 : Evolution de la densité d'électrons libres réactivés  $\Delta N_s$ , mesurée à 300 K, en fonction de la densité de photons incidents  $N_{ph}$ , lors d'irradiations lumineuses à différentes longueurs d'onde. Les échantillons sont composés de 0,15 à 0 ,35  $\mu m$  de GaAs : Si dopé de 2 à 4.10<sup>18</sup> Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>, de surface active comprise entre 300 x 300  $\mu m^2$  et 2 x 2 mm<sup>2</sup>, préalablement (a) hydrogénés ou (b) deutérés. La longueur d'onde utilisée ainsi que le nom des différents expérimentateurs sont mentionnés en légende.

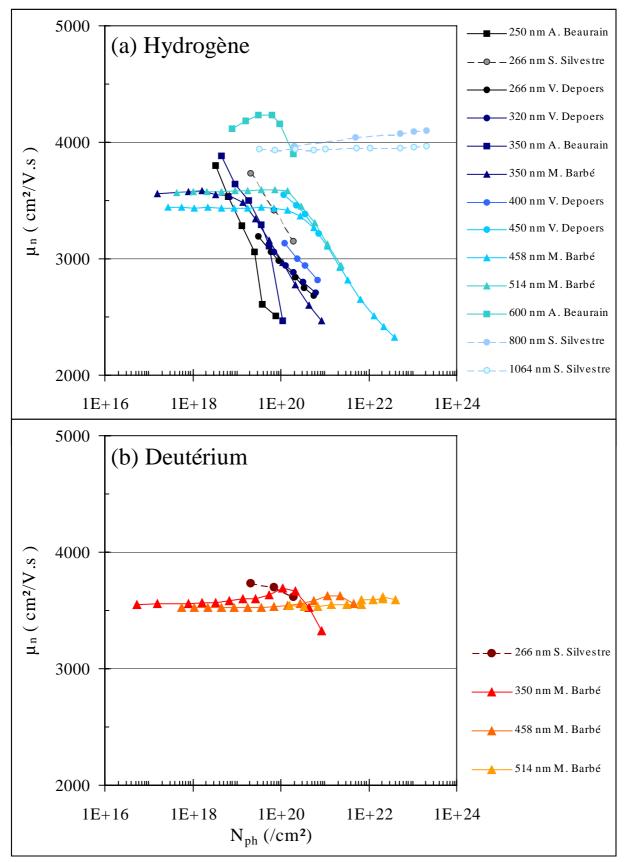


Figure 1.2 : Evolution de la mobilité des électrons  $\mu_n$ , mesurée par effet Hall à 300 K, en fonction de la densité de photons incidents  $N_{ph}$ , lors d'irradiations lumineuses à différentes longueurs d'onde. Les échantillons sont composés de 0,15 à 0 ,35  $\mu m$  de GaAs : Si dopé de 2 à  $4.10^{18}$  Si $^+$ /cm $^3$ , de surface active comprise entre 300 x 300  $\mu m^2$  et 2 x 2 mm $^2$ , préalablement (a) hydrogénés ou (b) deutérés. La longueur d'onde utilisée ainsi que le nom des différents expérimentateurs sont mentionnés en légende.

### 1.1.2 Analyse des résultats obtenus

## 1.1.2.a Influence de l'énergie des photons utilisés dans l'irradiation ; mise en évidence d'un effet de seuil

Les effets liés à l'énergie des photons incidents apparaissent clairement en utilisant une échelle linéaire pour  $\Delta N_s$  (et non l'échelle logarithmique de la figure 1.1), et en représentant l'évolution de cette grandeur en fonction de l'énergie photonique lorsque le nombre total  $N_{ph}$  de photons incidents est maintenu sensiblement constant. La figure 1.3.a représente les premiers résultats obtenus et publiés par l'IEMN dans la revue A.P.L. (*Applied Physics Letters*) [10] ; la figure 1.3.b correspond à des résultats plus récents, obtenus par M. Barbé au LPSC.

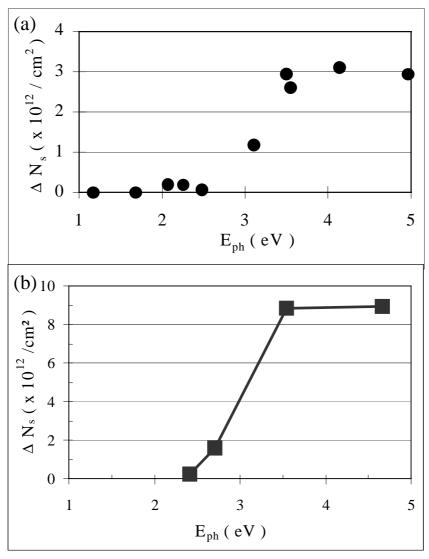


Figure 1.3 : Evolution de  $\Delta N_s$  en fonction de la longueur d'onde des photons incidents, mesuré sur des échantillons (a) de 0,3 µm de GaAs : Si dopé de  $3.10^{18}$  Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup> hydrogénés puis exposés à un rayonnement lumineux monochromatique avec une densité de photons incidents proche de  $2.10^{19}$  /cm<sup>2</sup>, et (b) de 0,15 µm de GaAs : Si dopé à  $3.10^{18}$  Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>, exposés à un rayonnement lumineux monochromatique avec une densité de photons incidents de  $5.10^{20}$  /cm<sup>2</sup>. Le point de la figure 1.3.b obtenu pour  $E_{ph} = 4,66$  eV a été corrigé d'un facteur 3/2 afin de tenir compte de l'effet d'un dopage plus faible  $(2.10^{18}$  au lieu de  $3.10^{18}$  Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>).

Il apparaît que le phénomène de réactivation des donneurs Si dépend considérablement de l'énergie des photons incidents. Pour des énergies égales ou inférieures à 2,5 eV, la réactivation des donneurs est très faible ; tandis que pour des énergies supérieures à 3,5 eV, elle est beaucoup plus élevée et sensiblement indépendante de la longueur d'onde. On met ainsi clairement en évidence, tant à Villeneuve d'Ascq (IEMN) qu'à Bellevue (LPSC), l'existence d'un seuil en énergie pour obtenir une réactivation notable, qui se situe aux environs de 3,5 eV.

#### 1.1.2.b Saturation de la densité d'électrons libres réactivés

Nous avons représenté sur la figure 1.4 l'évolution de la densité en électrons libres réactivés  $\Delta N_s$  rapportée à la densité d'électrons libre  $N_{s,0}$  existant initialement dans l'épitaxie, pour des échantillons hydrogénés puis irradiés à 250 nm (figure 1.4.a) et à 350 nm (figure 1.4.b).

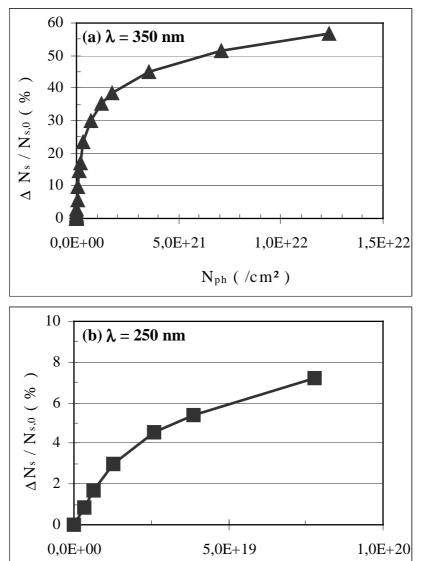


Figure 1.4 : Evolution de  $\Delta N_s$  /  $N_{s,0}$  en fonction de la densité de photons  $N_{ph}$  reçus par l'échantillon lors d'une irradiation lumineuse à une longueur d'onde  $\lambda$  de (a) 250 nm, et (b) 350 nm, effectuée : (a) sur un échantillon de 0,15  $\mu$ m de GaAs : Si dopé à  $3.10^{18}$  /cm³ ( $N_{s,0}$  = 4,5.10<sup>13</sup> /cm²), par M. Barbé, (b) sur un échantillon de 0,35  $\mu$ m de GaAs : Si dopé à  $4.10^{18}$  /cm³ ( $N_{s,0}$  = 1,4.10<sup>14</sup> /cm²), par A. Beaurain.

 $N_{ph}$  (  $/cm^2$ )

Au départ de la réactivation, l'évolution de  $\Delta N_s$  avec  $N_{ph}$  est pratiquement linéaire puis, on observe un phénomène de saturation de la densité d'électrons libres réactivés qui se produit bien avant que  $\Delta N_s$  devienne comparable à  $N_{s,0}$ , et alors que la plupart des donneurs Si de l'épitaxie sont encore neutralisés : près de 60 % sur la figure 1.4.a ( $\lambda$  = 350 nm), et près de 90 % sur la figure 1.4.b ( $\lambda$  = 250 nm). On peut ainsi noter que le phénomène de saturation semble intervenir d'autant plus rapidement que la longueur d'onde utilisée est faible. Pour mettre en évidence ce phénomène à d'autres longueurs d'onde, il nous a fallu utiliser les résultats obtenus avec des épitaxies d'épaisseurs différentes. Une comparaison significative ne peut alors se faire qu'en recalculant  $N_{s,0}$  de façon à considérer une même épaisseur d'épitaxie (soit ici 0,35 µm) dans les différents cas étudiés. Nous avons reporté sur la figure 1.5 les résultats obtenus en procédant ainsi.

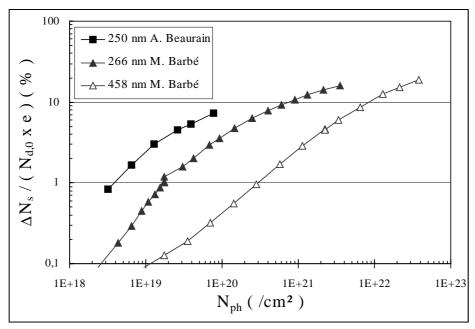


Figure 1.5 : Evolution de  $\Delta N_s$  /  $(N_{s,0}$  .  $e_{réf}$  / e), en prenant 0,35  $\mu m$  comme épaisseur  $e_{réf}$  de référence et l'épaisseur de l'épitaxie irradiée comme épaisseur e, en fonction de la densité de photons  $N_{ph}$  reçus par l'échantillon lors d'irradiations lumineuses à des longueurs d'onde  $\lambda$  comprises entre 250 et 458 nm. Le nom des expérimentateurs est mentionné en légende.

On remarque que plus la longueur d'onde est élevée, plus il est possible de réactiver un pourcentage important de donneurs dans la couche passivée au prix, il est vrai, de doses lumineuses de plus en plus considérables.

## 1.1.2.c Effet isotopique observé en remplaçant l'hydrogène par le deutérium lors des expositions au plasma

Nous avons représenté sur la figure 1.6.a l'évolution sous irradiation lumineuse de la résistance carré présentée d'une part, par une épitaxie neutralisée par exposition à un plasma d'hydrogène, et d'autre part, par une épitaxie identique mais neutralisée par exposition à un plasma de deutérium. Il apparaît que la réactivation des donneurs se fait beaucoup plus lentement lorsque l'hydrogène est remplacé par le deutérium. Ce phénomène peut également s'étudier en déterminant, à partir de la résistance carré et d'une relation semi-empirique permettant de calculer la mobilité électronique  $\mu_n$  en fonction du dopage actif  $N_d$ , l'évolution de la densité d'électrons libres  $N_s$  en fonction de  $N_{ph}$ , et les résultats reportés sur la figure 1.6.b montrent que les  $\Delta N_s$  obtenus pour des couches deutérées sont environ dix fois plus faibles que pour les couches hydrogénées.

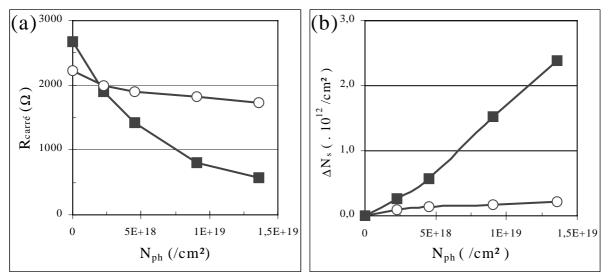


Figure 1.6 : Evolution de  $R_{carr\'e}$  (a) et de  $\Delta N_s$  (b) pour des échantillons de 0,3  $\mu$ m de GaAs : Si dopé à 3.10<sup>18</sup> Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>, hydrogénés (  $\blacksquare$  ) ou deutérés (  $\mathfrak D$  ), puis exposés à un rayonnement lumineux de longueur d'onde  $\lambda=250$  nm par D. Bernard.  $\Delta N_s$  est obtenu à partir des valeurs de  $R_{carr\'e}$  en utilisant la dépendance semi-empirique de  $\mu_n$  ( $N_d$ ) décrite par la relation (2.31).

Cet effet isotopique important a été mis pour la première fois en évidence par M. Barbé à Bellevue [15]. Il peut être caractérisé par le coefficient  $\Delta N_{s, H} / \Delta N_{s, D}$  exprimant le rapport entre l'augmentation des électrons libres dans une épitaxie hydrogénée et dans une épitaxie deutérée. L'évolution de ce rapport, mesuré par M. Barbé en fonction de la longueur d'onde, est représentée sur la figure 1.7. Les valeurs sont comprises entre 6 et 17, ce qui est particulièrement élevé compte tenu du rapport égal à 2 entre les masses atomiques du deutérium et de l'hydrogène, et l'on peut noter que ce rapport isotopique semble diminuer lorsque l'énergie des photons décroît.

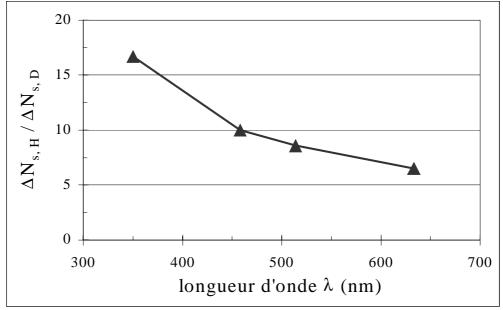


Figure 1.7 : Evolution, déterminée par M. Barbé, du rapport isotopique  $\Delta N_{s,H}$  /  $\Delta N_{s,D}$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  des photons incidents, déterminé pour des échantillons de 0,15  $\mu m$  GaAs : Si à  $3.10^{18}$  Si $^+$ /cm $^3$ , hydrogénés (H) ou deutérés (D), et exposés à un rayonnement lumineux de différentes longueurs d'onde  $\lambda$ . Les rapports isotopiques ont été déterminé de façon itérative, afin qu'en divisant les densités de photons incidents  $N_{ph}$  dans les épitaxies deutérées par ce rapport, les courbes représentant l'évolution de  $\Delta N_{s,H}$  et de  $\Delta N_{s,D}$  en fonction de  $N_{ph}$  se superposent.

### 1.1.2.d Evolution sous irradiation de la mobilité des couches hydrogénées

Nous avons représenté sur un même graphique (figure 1.8), d'une part, l'évolution de la densité d'électrons libres  $\Delta N_s$  lors d'irradiations par des photons de différentes énergies, et d'autre part, celle de la mobilité  $\mu_n$  correspondante.

On constate que la diminution de la mobilité se révèle d'autant plus importante que l'augmentation de  $\Delta N_s$  est élevée. En effet, sous irradiation, les donneurs Si doivent probablement s'ioniser, et une augmentation des interactions électrons-impuretés doit se produire.

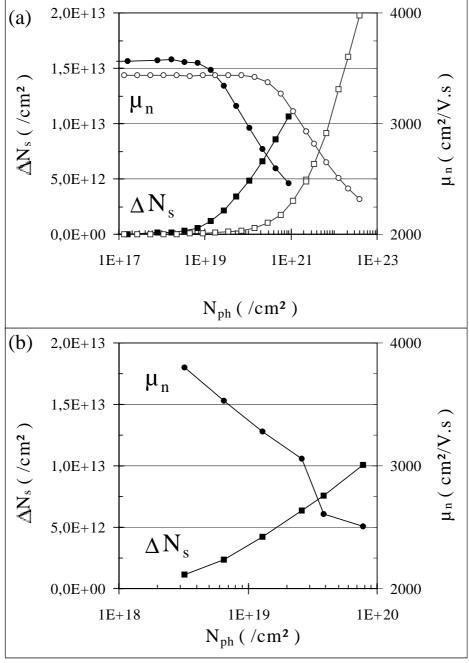


Figure 1.8 : Evolutions simultanées de la densité d'électrons libres réactivés  $\Delta N_s$  (  $\blacksquare$  et \$ ) et de la mobilité  $\mu_n$  (  $\bullet$  et \$ ) mesurées par effet Hall à 300 K dans des échantillons de GaAs : Si préalablement hydrogénés puis irradiés par (a) M. Barbé à des longueurs d'onde de (  $\blacksquare$  et  $\bullet$  ) 350 et ( \$ et \$ ) 458 nm, et par (b) A. Beaurain à 250 nm.

Dans ces conditions, les variations de la mobilité doivent être largement corrélées aux variations du dopage « actif » dans la couche, et pour mettre cet effet en évidence, nous avons représenté sur la figure 1.9, les variations de la mobilité obtenues dans les différents laboratoires concernés en fonction du dopage actif moyen  $N_{d,m}$  de la couche. Celui-ci est obtenu à partir de la détermination par effet Hall de la densité d'électrons libres  $N_s$ , en divisant  $N_s$  par l'épaisseur nominale de la couche.

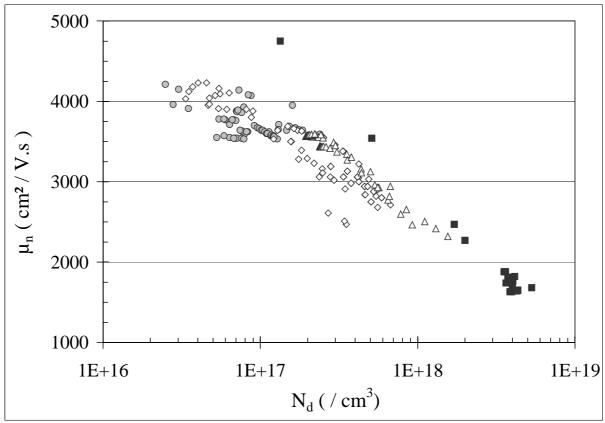


Figure 1.9 : Evolution de la mobilité des électrons  $\mu_n$ , mesurée par effet Hall à 300 K, des échantillons hydrogénés ou deutérés composés d'une couche active de 0,15 à 0,35  $\mu m$  de GaAs : Si et de surface comprise entre 300 x 300  $\mu m^2$  et 2000 x 2000  $\mu m^2$ , en fonction de la concentration moyenne en donneurs ionisés  $N_{d,m}$  dans la couche active : (  $\blacksquare$  ) avant passivation, (  $\bullet$  ) après passivation par plasma d'hydrogène ou de deutérium, et après passivation et irradiation lumineuse des longueurs d'onde comprises entre 250 et 800 nm et réalisées ( 1 ) à l'IEMN ou ( 1 ) au LPSC par M. Barbé.

Compte tenu du fait qu'une faible partie de l'épitaxie semble concernée par le phénomène de réactivation, et que le dopage dans la couche doit être très peu uniforme, cette façon de faire est très approximative. Néanmoins, on note une très nette corrélation entre la mobilité et le dopage actif. Pour les dopages supérieurs à quelques  $10^{17}$  /cm³, les valeurs de mobilité obtenues sont comparables à celles obtenues directement (pour les mêmes valeurs du dopage) sur des épitaxies n'ayant subi aucun traitement (ni plasma, ni irradiation lumineuse) après leur élaboration. Ce n'est plus le cas pour des dopages inférieurs, et l'écart observé peut sans doute s'expliquer par les conditions sévères (en durée et en puissance) utilisées lors de l'exposition au plasma pour neutraliser pratiquement tous les donneurs Si situés dans la couche active, et par les « défauts » qui ont alors pu être occasionnés.

## 1.1.3 Irradiations effectuées à des énergies supérieures et inférieures à celle de la bande interdite du GaAs

Par ailleurs, il nous est apparu particulièrement intéressant d'examiner l'évolution de la densité d'électrons libres réactivés  $\Delta N_s$  lorsqu'une couche de GaAs : Si est exposée à des photons dont l'énergie  $E_{ph}$  est soit légèrement supérieure, soit légèrement inférieure à l'énergie de la bande interdite du GaAs :  $\epsilon_{g,\ GaAs}^{\ l}$ . En effet, il doit être possible d'étudier, de cette manière, l'influence éventuelle des porteurs majoritaires et/ou minoritaires en excès sur la réactivation des donneurs Si dans le semiconducteur, puisque ce n'est que dans le premier cas  $(E_{ph}>\epsilon_g)$  qu'il y a création de paires électron-trou. Dans ce but, nous avons exposé des épitaxies de 0,35  $\mu m$  de GaAs : Si dopées à  $4.10^{18}$  Si $^+$ /cm $^3$ , préalablement hydrogénées ou deutérées, à un faisceau lumineux de longueur d'onde  $\lambda$  soit égale à 1064 nm  $(E_{ph}=1,17\ eV)$ , soit proche de 800 nm  $(E_{ph}=1,55\ eV)$ .

### 1.1.3.a Résultats des irradiations à 800 nm et 1064 nm

Les structures ont été irradiées par des sources lumineuses dont une description est donnée en annexe A.1.3 :

- un laser YAG émettant une lumière continue de longueur d'onde égale à 1064 nm, nous a servi à irradier des structures hydrogénées avec des énergies  $E_{ph} < \varepsilon_g$ ;
- un laser continu et un laser femtosecondes, de longueur d'onde réglable entre 700 et 900 nm, nous a servi pour les irradiations à des énergies  $E_{ph} > \varepsilon_g$ .

Afin d'obtenir des densités élevées de photons injectés tout en utilisant des durées d'irradiation raisonnables, nous avons progressivement augmenté la puissance lumineuse P utilisée, liée à  $N_{ph}$  et  $\Delta t$  par la relation 1.3, de 7 mW /cm² à 1,6 W /cm². Toutefois, afin de comparer de façon aussi significative que possible les résultats obtenus en utilisant des irradiations à 800 nm et 1,064  $\mu$ m, nous avons pris soin de réaliser les densités de photons incidents à ces deux longueurs d'onde avec des puissances lumineuses aussi identiques que possible.

Les évolutions de  $\Delta N_s$  et de  $\mu_n$  en fonction de  $N_{ph}$  sont représentées sur les figures 1.10.a et 1.10.b, pour les longueurs d'onde 800 nm et 1064 nm. Les structures utilisées sont constituées chacune de 6 dispositifs de mesure d'effet Hall de surface égale à 300 x 300  $\mu m^2$  ou à 500 x 500  $\mu m^2$ , irradiés simultanément, et les résultats que nous avons reportés résultent d'une moyenne des mesures de  $\Delta N_s$  et de la mobilité des électrons  $\mu_n$  effectuées sur les 6 dispositifs.

Il apparaît tout d'abord que  $\Delta N_s$  augmente de façon assez comparable à 800 nm et à 1064 nm avec  $N_{ph}$  et que, de ce fait, les porteurs majoritaires et/ou minoritaires ne jouent pas un rôle important.

Par ailleurs, si on compare ces résultats avec ceux obtenus à d'autres longueurs d'onde (Fig. 1.1.a), il apparaît deux différences notables :

- l'augmentation observée de  $\Delta N_s$  en fonction du nombre de photons injectés est considérablement plus faible que celle observée pour des énergies des photons supérieures à 2,5 eV (soit  $\lambda$  < 500 nm),
- $\blacksquare$  contrairement à ce que nous avions observé à des longueurs d'onde plus faibles, l'évolution de la mobilité se fait dans le « sens opposé », puisque  $\mu_n$  augmente sous irradiation.

.

 $<sup>^{1}</sup>$   $\varepsilon_{g}$  # 1,42 eV dans le GaAs à température ambiante.

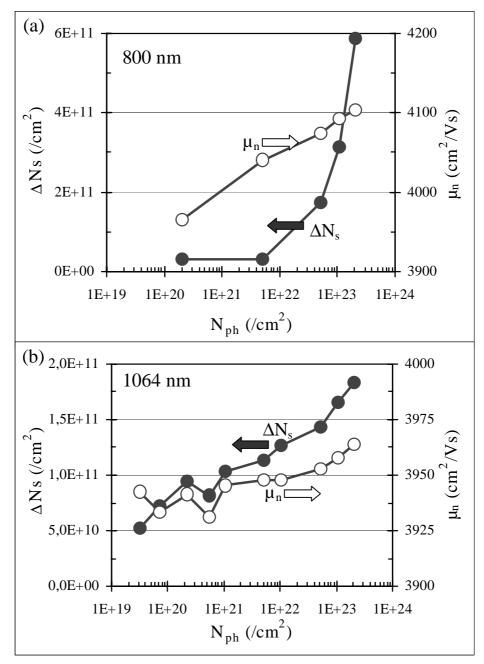


Figure 1.10 : Evolution de la densité d'électrons libres réactivés  $\Delta N_s$  (  $\blacksquare$  ), et de la mobilité  $\mu_n$  ( 3 ), mesurées par effet Hall à température ambiante, en fonction de la densité de photons  $N_{ph}$  reçue par la surface d'échantillons de 0,35  $\mu m$  de GaAs : Si à 4.10  $^{18}$  Si  $^+$ /cm  $^3$  d'abord hydrogénés, puis exposés à une irradiation lumineuse continue issue d'un laser à une longueur d'onde (a) proche de 800 nm, et (b) égale à 1064 nm.

Par conséquent, il semble d'une part, que l'excitation du matériau avec une énergie légèrement supérieure à celle du gap ne semble pas provoquer de réactivation supplémentaire importante des donneurs, et d'autre part, que l'effet observé lors des irradiations à 800 et 1064 nm ne semble pas résulter majoritairement d'une dissociation des complexes Si-H. En effet, une réactivation des donneurs Si conduirait à une augmentation des interactions électronsimpuretés ionisées, et donc, à une diminution de la mobilité des électrons. De ce fait, l'augmentation de  $\mu_n$  observée sous irradiation semble plutôt liée à d'autres phénomènes comme, par exemple, la guérison avec le rayonnement de défauts tels que des centres de recombinaison ou des pièges à électrons, ou encore une réduction sous excitation photonique de la densité de charges superficielles et donc du potentiel de surface.

## 1.1.3.b Comparaison des résultats obtenus à forte puissance lumineuse lors d'un éclairement soit en continu soit en impulsions ultra-courtes

Afin de vérifier l'existence éventuelle d'une excitation « multi-photonique » du complexe pouvant se traduire par sa dissociation, nous avons alors essayé d'appliquer aux échantillons des puissances lumineuses beaucoup plus importantes. Ce type d'expérience peut se faire avec un laser en continu mais, afin d'éviter un échauffement trop important de l'échantillon, il est préférable d'utiliser un laser en impulsions. Nous avons donc essayé d'utiliser concurremment les deux procédés en nous efforçant d'envoyer dans les deux cas le même nombre de photons incidents (ici  $N_{ph} = 5,16.10^{21} / cm^2$ ) sur la surface de l'échantillon. En pratique, cette condition a été réalisée en réglant la puissance des lasers de façon à obtenir la même puissance moyenne, et en utilisant la même durée d'irradiation, ce qui conduit ainsi, dans la mesure où il ne serait pas négligeable, au même échauffement moyen.

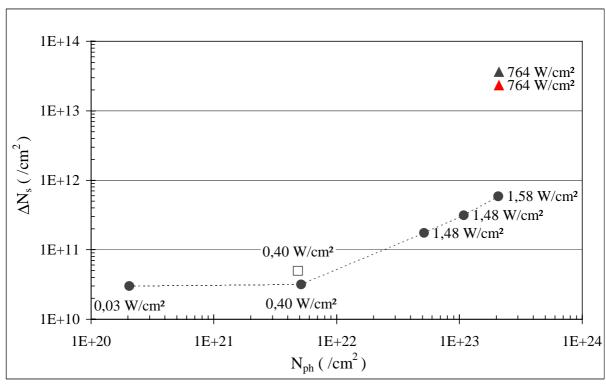


Figure 1.11 : Evolution de  $\Delta N_s$ , mesuré par effet Hall à température ambiante, en fonction de la densité de photons  $N_{ph}$  reçue par la surface d'échantillons de 0,35  $\mu m$  de GaAs : Si à  $4.10^{18}$  Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>, d'abord hydrogénés ou deutérés, puis exposés au faisceau lumineux d'un laser à une longueur d'onde proche de 800 nm :

- ( ) échantillons hydrogénés puis irradiés par un faisceau laser continu,
- (  $\circ$  ) échantillons hydrogénés puis irradiés par les trains d'impulsions du laser femtoseconde à une puissance crête proche de  $10,24~\rm kW/cm^2$ ,
- (▲) échantillon hydrogéné irradié par un faisceau laser continu,
- ( **A** ) échantillon deutéré irradié par un faisceau laser continu.

Les puissances moyennes utilisées pour chaque irradiation sont indiquées sur la figure.

Malgré le fait que la puissance crête du laser en impulsion dépasse  $10~kW/cm^2$ , on note sur la figure 1.11~que la densité d'électrons libres réactivés  $\Delta N_s$  est du même ordre de grandeur, et l'on peut noter qu'elle s'accompagne, comme dans l'irradiation en continu, d'une très légère augmentation (de  $4070~à~4090~cm^2/V.s$ ) de la mobilité. De ce fait, il semble qu'une excitation « multi-photonique » soit improbable. Utilisant le laser en continu, nous avons alors tenté d'appliquer une puissance moyenne plus importante ( $764~W/cm^2$ ) en diminuant la durée de façon à garder le même nombre de photons reçus  $(2,1.10^{23}~/cm^2)$ . Les résultats

obtenus sont toujours reportés sur la figure 1.11. On note, cette fois-ci, une augmentation importante avec  $N_{ph}$  de la densité d'électrons libérés. Cependant, il s'agit probablement d'un effet thermique dans la mesure où d'une part, comme on peut le noter sur la figure 1.11, les résultats dépendent considérablement de la puissance moyenne appliquée sur l'échantillon (1,58 ou 764 W/cm²) et où, d'autre part, l'effet isotopique observé en remplaçant l'hydrogène par le deutérium lors de l'exposition au plasma, est caractérisé par un rapport très faible (1,55), proche de celui obtenu lors d'une réactivation purement thermique des donneurs (cf. annexe B.2.2 et Réf. [15]). Néanmoins, compte tenu des évolutions constatées de la mobilité, des effets liés à la variation des états superficiels ne peuvent être exclus.

# 1.1.4 Irradiations effectuées sur des couches dopées Si « enterrées » sous 0,15 µm de GaAs non dopé

#### 1.1.4.a Objectifs et déroulement de l'étude expérimentale

Afin de mieux préciser la localisation des phénomènes de réactivation des donneurs Si sous irradiation, il nous a semblé intéressant de soumettre à un excitation lumineuse une couche neutralisée dopée Si située en profondeur dans l'épitaxie, à des distances supérieures à la profondeur de pénétration des photons. Dans ce but, nous avons utilisé une épitaxie de GaAs : Si « enterrée » sous 1500 Å de GaAs non dopé, et, après passivation par l'hydrogène ou le deutérium, nous l'avons exposée à des photons de longueur d'onde 266 nm, dont la profondeur de pénétration dans le GaAs est de l'ordre de 65 Å [16].

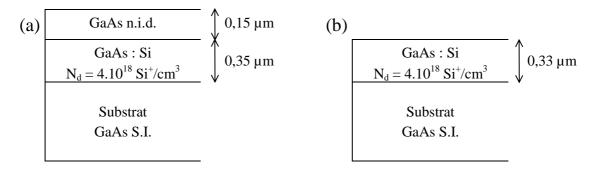


Figure 1.12 : Structures des couches utilisées pour l'étude expérimentale de la réactivation par irradiation lumineuse des donneurs Si passivés par l'hydrogène ou le deutérium (a) dans une couche enterrée, (b) dans une couche de référence obtenue à partir de la première structure après attaque chimique de la couche de GaAs n.i.d.

Les épitaxies utilisées pour réaliser la structure témoin et la structure enterrée étudiée, sont représentées sur la figure 1.12 ; elles ont été réalisées à l'IEMN par épitaxie par jets moléculaires (EJM) sur des substrats de GaAs S.I. Afin de mesurer l'évolution de la densité d'électrons libres  $N_s$  et de la mobilité des électrons  $\mu_n$  dans ces structures lors de l'exposition à une irradiation photonique, nous avons réalisé des dispositifs de mesure d'effet Hall suivant la procédure décrite en annexe A.2.1. Cependant, afin de comparer le plus précisément possible la réactivation des donneurs Si dans une couche « enterrée » avec celle d'une couche « témoin », nous avons attaqué chimiquement une partie des structures de mesure d'effet Hall réalisées sur l'épitaxie de départ préalablement hydrogénée ou deutérée, de façon à retirer la couche de GaAs non dopée ainsi qu'une épaisseur très faible (0,02  $\mu$ m) de la couche dopée Si. De cette façon, les concentrations en complexes Si-H réalisées dans la structure témoin (avec une couche non dopée de GaAs) et dans la structure enterrée d'étude sont quasi identiques.

Nous avons alors exposé simultanément l'ensemble de ces échantillons (témoins et « enterrés », hydrogénés et deutérés) à l'éclairement continu produit par la lampe à arc Xénon, en sélectionnant à l'aide d'un monochromateur la longueur d'onde 266 nm. Compte tenu de la durée des expositions, des mesures de la puissance lumineuse reçue ont par ailleurs été effectuées avant et après chaque irradiation à l'aide d'un calorimètre placé aussi précisément que possible à la place des échantillons irradiés. La connaissance de la puissance moyenne lumineuse reçue ainsi que de la durée de l'exposition nous permet alors de remonter à la densité de photons reçus d'après la relation 1.3.

#### 1.1.4.b Résultats de l'irradiation des couches « enterrées »

Pour chaque type d'échantillon, nous avons mesuré l'évolution sous irradiation de  $N_s$  et  $\mu_n$  sur 3 à 6 des dispositifs de mesures d'effet Hall, réalisés sur des surfaces comprises entre  $300 \times 300 \ \mu m^2$  et  $500 \times 500 \ \mu m^2$ , et les résultats que nous reportons ont été obtenus en faisant la moyenne des mesures effectuées sur ces échantillons. Les densités d'électrons libres obtenues à différentes étapes de l'étude expérimentale sont résumées dans le tableau 1.1:

	structure témoin		Structure « enterrée »	
	hydrogénée	deutérée	Hydrogénée	deutérée
N <sub>s</sub> avant passivation			1,58.10 <sup>14</sup>	$1.64.10^{14}$
N <sub>s</sub> après passivation et attaque chimique <sup>1</sup>	6,41.10 <sup>12</sup>	5,79.10 <sup>12</sup>	6,65.10 <sup>12</sup>	6,36.10 <sup>12</sup>
$N_s$ après exposition lumineuse : $\lambda = 266$ nm, $N_{ph} = 1.9.10^{20} / cm^2$	1,37.10 <sup>13</sup>	7,45.10 <sup>12</sup>	6,83.10 <sup>12</sup>	6,45.10 <sup>12</sup>

Tableau 1.1: Densités d'électrons libres  $N_s$  (exprimées en cm<sup>-2</sup>) mesurées par effet Hall à température ambiante sur les structures témoin et les structures « enterrées » sous  $0.15~\mu m$  de GaAs n.i.d., avant et après la passivation par plasma d'hydrogène ou de deutérium, suivie pour les structures témoin d'une attaque chimique de la couche de surface, puis après irradiation lumineuse.

Par ailleurs, nous avons représenté sur les figures 1.13.a et 1.13.b l'évolution sous irradiation lumineuse à 266 nm de la densité d'électrons libres  $\Delta N_s$ , tant pour les structures témoins (Fig. 1.13.a) que pour les structures enterrées (Fig. 1.13.b).

Comme on pouvait s'y attendre, la réactivation observée dans les couches enterrées est beaucoup plus faible que dans les couches témoins. Néanmoins, elle est loin d'être négligeable puisqu'elle se produit seulement 20 à 40 fois plus lentement que dans l'épitaxie non enterrée. Compte tenu de l'épaisseur de 1500 Å de la couche de GaAs non dopée d'une part, et de la profondeur de pénétration des photons (environ 65 Å) d'autre part, la déneutralisation des complexes observée dans la couche enterrée ne semble pas résulter d'une dissociation directe par photons des complexes Si-H. Un autre mécanisme de réactivation doit donc intervenir et, à l'appui de cette hypothèse, on peut signaler le fait que le rapport isotopique observé dans les couches enterrées (de l'ordre de 2) diffère largement de celui observé (entre 4,5 et 6,5) dans les couches situées en surface.

\_

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> pour les structures témoins uniquement.

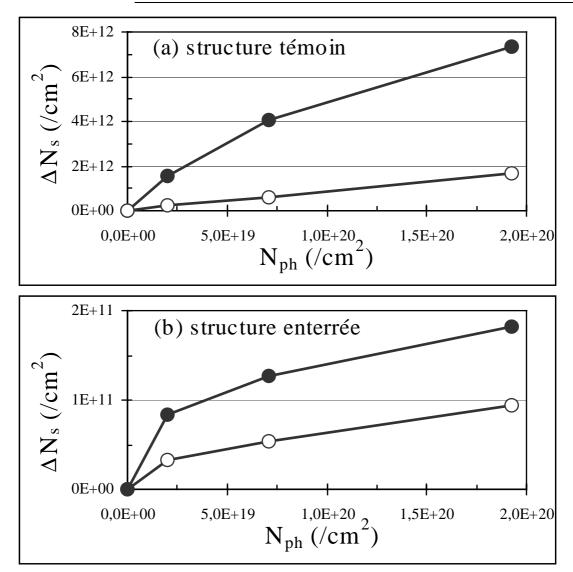


Figure 1.13 : Evolution de ΔN<sub>s</sub>, mesuré par effet Hall à 300 K, en fonction de la densité de photons N<sub>ph</sub> reçue par la surface d'échantillons composés de :

- (a) 0,33 μm de GaAs : Si à 4.10<sup>18</sup> Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>, préalablement ( ) hydrogénés ou ( ③ ) deutérés,
   (b) 0,35 μm de GaAs : Si à 4.10<sup>18</sup> Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup> « enterrés » sous 0,15 μm de GaAs n.i.d., préalablement ( ● ) hydrogénés ou ( ③ ) deutérés.

Les échantillons ont été exposés au rayonnement lumineux de longueur d'onde  $\lambda = 266$  nm émis par une lampe à arc Xénon associée à un spectromètre.

# 1.1.5 Résumé des principaux phénomènes observés dans l'irradiation lumineuse du GaAs: Si hydrogéné ou deutéré

Au terme de cette analyse des différents résultats obtenus depuis plusieurs années tant par l'IEMN, le LASIR que le LPSC, il apparaît intéressant avant d'essayer de les interpréter, d'en résumer les principales caractéristiques.

S'il est bien connu qu'il est possible de neutraliser les donneurs Si contenus dans du GaAs par exposition à un plasma d'hydrogène, il apparaît qu'il est possible de rendre de nouveau actifs les donneurs Si par exposition à un rayonnement lumineux, et ce phénomène possède les principales caractéristiques suivantes :

- 1) L'injection de photons possédant une énergie supérieure à 3 eV permet de réactiver de façon significative les atomes donneurs Si passivés par l'hydrogène ou le deutérium dans des épitaxies à base de GaAs. C'est ainsi que, la densité d'électrons libres  $N_s$  des épitaxies de GaAs : Si d'abord hydrogénées ou deutérées, puis exposées à une irradiation lumineuse, augmente fortement avec la densité de photons reçus par la surface au début de la réactivation (Fig. 1.1) ; mais il faut cependant noter que, pour des épaisseurs d'épitaxies supérieures à 1000 Å, la réactivation des donneurs sur toute la profondeur de l'épitaxie apparaît difficile. Un phénomène de saturation se produit dans l'augmentation de  $N_s$  avec  $N_{ph}$  et ceci d'autant plus rapidement que l'énergie des photons est élevée (Fig. 1.5).
- 2) La cinétique de la réactivation des donneurs Si hydrogénés est fortement liée à l'énergie des photons incidents  $E_{ph}$ . La figure 1.3 représentant l'évolution de  $\Delta N_s$  avec  $E_{ph}$  montre qu'il existe un véritable effet de seuil pour l'évolution de  $\Delta N_s$  tel que, pour une énergie des photons incidents inférieure à 3,5 eV (soit  $\lambda > 350$  nm), la réactivation des donneurs Si est relativement faible. Par ailleurs, les effets de l'irradiation sur  $\Delta N_s$  sont comparables lorsque les énergies des photons incidents sont supérieures à 3,5 eV.
- 3) Lorsque les donneurs Si sont passivés en utilisant un plasma de deutérium au lieu d'un plasma d'hydrogène, on observe lors de l'exposition du semi-conducteur à un rayonnement lumineux, que la réactivation des donneurs Si deutérés est beaucoup moins efficace que celle des donneurs Si hydrogénés, comme le montrent les figures 1.6.a et 1.6.b. Cet effet isotopique peut être caractérisé par le coefficient  $\Delta N_{s, H} / \Delta N_{s, D}$ , qui a été évalué expérimentalement à une valeur comprise entre 5 et 20. Cet effet isotopique est anormalement important compte tenu du rapport des masses isotopiques  $m_D / m_H$ , égal à 2.
- 4) Etant donné l'existence d'un phénomène de saturation et la difficulté de réactiver des épitaxies d'épaisseur importante, il apparaît que le phénomène de réactivation observé semble être principalement localisé au voisinage de la surface du semiconducteur. Ce fait est d'ailleurs confirmé par une étude réalisée au LASIR par D. Loridant-Bernard [17], analysant par spectroscopie infrarouge par transmission le volume, et par réflexion spéculaire les couches situées en surface (sur environ 100 Å) du GaAs: Si hydrogéné. La figure 1.14 montre des spectres obtenus par ces deux méthodes avant passivation, et avant et après éclairement. Il ressort de la comparaison de ces spectres que la dissociation des complexes se produit essentiellement à une distance très faible de la surface.
- 5) Malgré ces différentes constatations, il faut cependant souligner que nous avons montré dans ce travail qu'une légère dissociation des complexes semblait encore se produire à des profondeurs supérieures à 1500 Å (Fig. 1.13.a et 1.13.b), c'est à dire largement supérieures aux profondeurs de pénétration des photons utilisés. Il faut cependant noter que cette réactivation des donneurs silicium est 20 à 40 fois moins efficace que celle observée lorsque les atomes Si sont situés plus près de la surface. En outre, l'effet isotopique n'étant que de 2, le principal mécanisme de dissociation des complexes semble alors être très différent de l'effet habituellement observé à des profondeurs moins importantes.

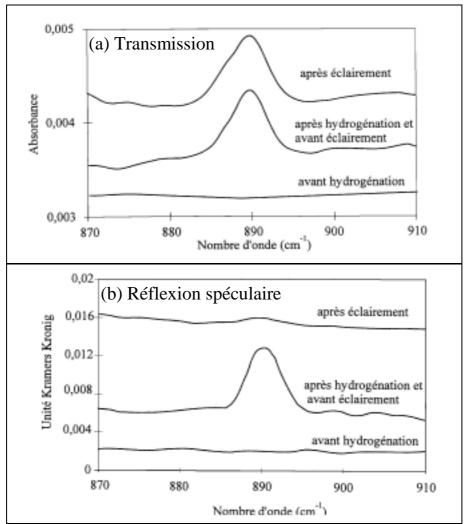


Figure 1.14 : Spectres obtenus par spectroscopie infrarouge par transmission (a) et par réflexion spéculaire (b), de couches de 0,3  $\mu$ m de GaAs : Si dopées à 4,8.10<sup>18</sup> Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>, avant hydrogénation, après hydrogénation et avant éclairement, puis après éclairement à une longueur d'onde de 266 nm pendant 3 h.

- 6) La création de paires électron-trou froides (c'est à dire dont les porteurs ont une énergie inférieure à 0,1 eV), provoquée par l'irradiation du GaAs à une longueur d'onde de 800 nm, ne semble pas entraîner de dissociation supplémentaire des complexes Si-H, et les effets expérimentaux observés sont comparables à ceux obtenus lorsque l'on utilise des photons d'énergie légèrement inférieure à l'énergie de la bande interdite du GaAs (Fig. 1.10), et qu'il n'y a pas de création de paires électron-trou.
- 7) Aucun effet supplémentaire important de réactivation n'a été observé lorsqu'on remplace, pour envoyer le même nombre de photons sur le semiconducteur, le laser continu par un laser fonctionnant par impulsions lumineuses femtosecondes à des puissances crête très élevées. Par conséquent, l'existence d'un effet « multi-photons » notable, pouvant conduire à une excitation du complexe Si-H et à sa dissociation, apparaît peu probable.

C'est en se basant sur ces différents faits expérimentaux observés que nous essaierons dans un prochain chapitre de comprendre les mécanismes impliqués dans la dissociation des complexes Si-H lors d'expositions à un rayonnement lumineux.

### 1.2 REACTIVATION PAR FAISCEAU ELECTRONIQUE

Il existe un autre procédé pour réactiver les donneurs dans le GaAs: Si hydrogéné. Mis pour la première fois en évidence en 1995 par N. NG Ching-Hing [18], il consiste à irradier le matériau avec des électrons énergétiques, issus par exemple du faisceau d'un masqueur électronique ou d'un microscope électronique. Cette technique peut s'avérer très intéressante dans la mesure où le faisceau d'électrons utilisé peut être de très petites dimensions (jusqu'à quelques nanomètres) et où, comme nous le verrons par la suite, le phénomène de dissociation des complexes peut se produire de façon très localisée. C'est pourquoi un tel procédé pourrait sans doute être utilisé pour réaliser des nanostructures conductrices en réactivant localement un matériau rendu isolant par un plasma d'hydrogène ou de deutérium à l'aide d'un faisceau d'électrons.

Dans le cadre de ce travail, nous avons donc réalisé une étude quantitative de la réactivation sous irradiation électronique du donneur Si dans des structures préalablement hydrogénées ou deutérées à base de GaAs : Si. Les phénomènes ont été étudiés en fonction d'une part, du nombre d'électrons reçus par la surface irradiée de l'échantillon et d'autre part, de l'énergie de ces électrons. Et, nous nous sommes intéressés à l'évolution lors de l'exposition au faisceau d'électrons, de la concentration électronique et de la mobilité, mesurées par effet Hall sur ces structures. Par ailleurs, afin d'obtenir des informations complémentaires concernant les phénomènes physiques, nous avons relevé l'évolution des spectres de photoluminescence observés avant, après hydrogénation et enfin, après exposition à un faisceau d'électrons.

La plupart des études que nous présentons ont été effectuées sur des échantillons élaborés par EJM sur substrat de GaAs S.I., et constitués d'une couche active de GaAs : Si d'épaisseur comprise entre 0,2  $\mu m$  et 0,35  $\mu m$  et de dopage uniforme voisin de  $4.10^{18}$  Si $^+$ /cm $^3$ , éventuellement enterrée sous 0,15  $\mu m$  de GaAs n.i.d. Néanmoins, afin de mieux comprendre les phénomènes observés, nous avons également étudié les effets d'une irradiation électronique réalisée sur des hétérostructures AlGaAs / GaAs / InGaAs comportant un gaz d'électrons à deux dimensions et un plan de dopage  $\delta$ -Si.

Nous présenterons tout d'abord l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus à partir de mesures d'effet Hall sur des épitaxies de GaAs : Si hydrogénées ou deutérées, puis irradiées par des électrons dont l'énergie est comprise entre 10 et 50 keV.

Ensuite, nous décrirons les résultats expérimentaux obtenus à partir des mesures d'effet Hall sur des hétérostructures hydrogénées puis irradiées par un faisceau électronique.

Puis nous comparerons les spectres de photoluminescence relevés sur des épitaxies de GaAs : Si de type  $n^+$ ,  $n^-$ ,  $n^+$  hydrogénées et  $n^+$  hydrogénées et réactivées par un faisceau d'électrons.

Et nous tenterons enfin de dresser un premier bilan des résultats obtenus et de résumer leurs principales caractéristiques.

-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Signalons que les premiers résultats concernant la réactivation par irradiation électronique d'accepteurs dans du GaN ont été obtenus par Amano *et al* ( [H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 28, L2112 (1989). "P-type conduction in Mg-doped GaN treated with Low Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI)"] ) sur du GaN de type p réalisé par épitaxie en phase vapeur à partir d'organo-métalliques (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy) irradié à 10 keV.

# 1.2.1 Résultats obtenus dans l'irradiation électronique des homoépitaxies

#### 1.2.1.a Déroulement des manipulations expérimentales

Afin de mesurer l'évolution de la densité d'électrons libres  $N_s$  et de la mobilité des électrons  $\mu_n$  dans des structures à base de GaAs : Si passivées puis réactivées par irradiation électronique, nous avons utilisé des couches actives de 0,20 ou 0,35  $\mu m$  de GaAs : Si dopé à  $4.10^{18}~Si^+/cm^3$  ainsi que des couches actives de 0,35  $\mu m$  de GaAs : Si dopé à  $4.10^{18}~Si^+/cm^3$  enterrées sous 0,15  $\mu m$  de GaAs n.i.d. Les différentes structures utilisées, schématisées sur la figure 1.15, ont été réalisées par épitaxie par jets moléculaires sur des substrats de GaAs S.I.

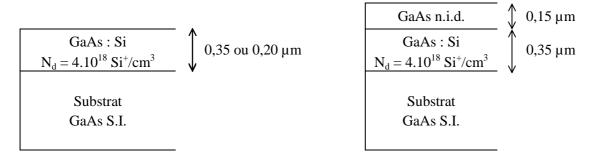


Figure 1.15 : Structures des couches utilisées pour l'étude expérimentale de la réactivation par irradiation électronique des donneurs Si passivés par l'hydrogène ou le deutérium dans les homoépitaxies.

Nos expérimentations ont commencé par la réalisation de « trèfles », composants qui permettent de mesurer commodément par effet Hall, suivant la méthode de Van der Pauw décrite en annexe A.2.1, diverses caractéristiques électriques comme la densité superficielle électronique  $N_s$ , et la mobilité électronique  $\mu_n$ . L'élaboration de ces composants a consisté en une attaque chimique permettant de définir des surfaces actives de forme carrée de 300  $\mu m$ , 500  $\mu m$  ou 2 mm de côté, et en la formation de contacts ohmiques obtenus à l'aide d'une métallisation de type Ni / Ge / Au / Ti / Au suivie du dépôt de plots d'épaississement. On peut toutefois noter que, pour les surfaces actives de 2 mm x 2 mm, les contacts ohmiques ont parfois été obtenus par la diffusion de billes d'indium.

Nous avons alors exposé ces structures à un plasma d'hydrogène ou de deutérium suivant la technique décrite en annexe A.1.1 pendant une durée suffisamment longue pour que plus de 99 % des dopants Si<sup>+</sup> soit passivés par l'hydrogène ou le deutérium. Les conditions usuelles d'exposition au plasma sont : une température d'échantillon de 190 à 230°C, une durée d'exposition de 6 à 8 h pour les épitaxies hydrogénées, 8 à 15 h 30 pour les épitaxies deutérées, 5 à 10 min pour les hétérostructures hydrogénées et 20 min pour les hétérostructures deutérées, une puissance RF de 0,15 W/cm², et une pression en hydrogène ou en deutérium de 1 mbar.

Les épitaxies semiconductrices ainsi neutralisées ont alors été exposées à un faisceau d'électrons d'énergie comprise entre 10 et 50 keV, produit soit par un masqueur électronique soit par un microscope électronique, dont une description est donnée en annexe A.1.4. Lors des premières expériences que nous avons effectuées avec le masqueur électronique ou le microscope électronique à balayage, le courant de faisceau reçu par les échantillons exposés a été déterminé précisément à l'aide de cages de Faraday. Ensuite, compte tenu de la lourdeur

de ce type de mesures de courant, nous avons déterminé le nombre d'électrons reçus par les échantillons à l'aide de structures semiconductrices de référence utilisées en tant que « dosimètres à électrons » suivant le procédé d'étalonnage décrit dans le paragraphe suivant (section 1.2.1.b).

#### 1.2.1.b Les résultats obtenus

Etude de la réactivation sur des échantillons de référence hydrogénés : 0,35  $\mu$ m de GaAs : Si dopé à 4.10<sup>18</sup> Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>. Application à leur utilisation en dosimètres pour déterminer  $N_e$  dans les expériences ultérieures.

Nous avons exposé tout d'abord des échantillons de 0,35  $\mu m$  de GaAs : Si dopé à  $4.10^{18}~Si^+/cm^3$ , de surface active comprise entre 300  $\mu m$  x 300  $\mu m$  et 2000  $\mu m$  x 2000  $\mu m$ , au faisceau énergétique d'un masqueur électronique pour les énergies 20 et 50 keV, et d'un microscope électronique pour les énergies 10, 20 et 30 keV.

Afin d'obtenir la densité totale  $N_e$  d'électrons reçus par la surface irradiée d'un échantillon, l'intensité du courant résultant des électrons envoyés sur l'échantillon a été déterminée dans les premières expériences en utilisant une cage de Faraday placée sur le support des échantillons. Notons que les courants de faisceau mesurés pour une énergie de 50 keV avec le masqueur électronique varient entre 0,15 nA (diamètre de faisceau de 21 nm) et 125 nA (diamètre de faisceau de 450 nm). Lorsque l'on utilise un microscope électronique, ils sont de l'ordre de 0,09 nA pour une énergie d'accélération de 20 keV.

Dans tous les cas, le balayage de la surface des échantillons par le faisceau d'électrons a été effectué de telle sorte que la surface exposée S soit irradiée de façon aussi uniforme que possible. Notons que la valeur de la surface S exposée aux électrons se détermine aisément et avec une bonne précision tant au microscope électronique qu'au masqueur électronique. Dans ces conditions, la densité superficielle d'électrons reçus par la surface de l'échantillon irradié durant un temps  $\Delta t$  peut alors facilement se déterminer à partir de la relation :

$$N_{e} = \frac{I_{e} \cdot \Delta t}{q \cdot S} \tag{1.4}$$

Sur les figure 1.16.a et 1.16.b sont rassemblés l'ensemble des résultats obtenus concernant l'évolution de la densité d'électrons libres  $\Delta N_s$  en fonction de la densité superficielle d'électrons  $N_e$  reçus par la surface S irradiée. Ils correspondent à des échantillons hydrogénés de différentes surfaces S, irradiés soit au microscope électronique soit au masqueur électronique avec des énergies d'accélération des électrons de 10, 20, 30 ou 50 keV. L'examen de la figure 1.16.a montre que les résultats obtenus ne présentent pas de différences notables lorsque l'on fait varier très largement la surface exposée S ou la méthode d'irradiation utilisée. On peut donc en conclure qu'ils ne dépendent essentiellement que de la densité superficielle d'électrons envoyée sur l'échantillon et de leur énergie d'accélération.

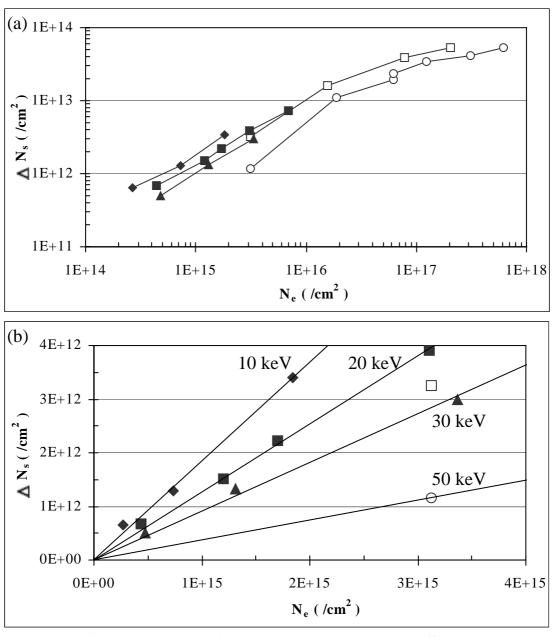


Figure 1.16 : Variations de la densité d'électrons libres  $\Delta N_s$ , mesurées par effet Hall à 300 K, sur des échantillons hydrogénés composés de 0,35  $\mu m$  de GaAs : Si à 4.10<sup>18</sup> Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup> sur S.I., et de surface comprise entre 300  $\mu m$  x 300  $\mu m$  et 2000  $\mu m$  x 2000  $\mu m$  : (a) pour de fortes densités d'électrons  $N_e$  reçus par la surface, (b) pour de faibles densités d'électrons  $N_e$  reçus par la surface. Les échantillons ont été exposé au faisceau d'un masqueur électronique à des énergies de ( \$\sigma\$) 20 et ( \$\sigma\$) 50 keV, ou d'un microscope électronique à des énergies de ( \$\sigma\$) 10, ( \$\simma\$) 20 et ( \$\simma\$) 30 keV. Dans chaque cas, les courant reçus par les échantillons ont été mesurés à l'aide d'une cage de Faraday.

Un examen plus complet des figures 1.16.a et 1.16.b permet alors de constater les phénomènes suivants :

- une forte augmentation de la densité d'électrons libres  $\Delta N_s$  avec la densité d'électrons  $N_e$  reçus par le matériau (Fig. 1.16.a et 1.16.b),
- une augmentation de  $\Delta N_s$  d'autant plus élevée que l'énergie d'accélération des électrons est faible, autrement dit, une « efficacité » de la réactivation du matériau d'autant plus forte que les électrons sont moins énergétiques ! (Fig. 1.16.b)
- un phénomène de saturation de la réactivation qui apparaît lorsque la densité d'électrons libres réactivés  $\Delta N_s$  avoisine quelques  $10^{13}/\text{cm}^2$ , et devient du même ordre de grandeur que le  $N_{s,0}$  mesuré avant hydrogénation (Fig. 1.16.a).

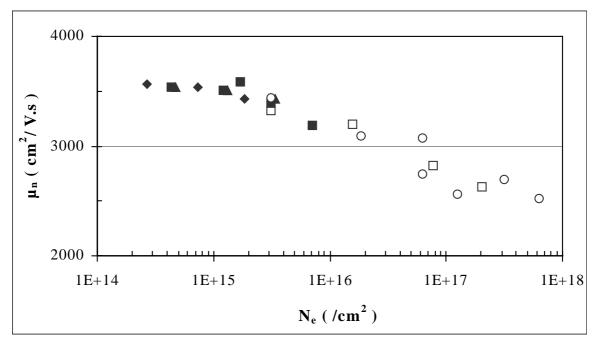


Figure 1.17 : Evolution de la mobilité des électrons  $\mu_n$ , mesurée par effet Hall à 300 K, d'échantillons hydrogénés composés d'une couche active de 0,35  $\mu m$  de GaAs : Si dopé à 4.10<sup>18</sup> Si<sup>+</sup>/cm³ sur S.I. et de surface comprise entre 300  $\mu m$  x 300  $\mu m$  et 2000  $\mu m$  x 2000  $\mu m$ , en fonction de la densité en électrons  $N_e$  reçus par la surface. Les échantillons ont été exposé au faisceau d'un microscope électronique à des énergies de ( $\spadesuit$ ) 10, ( $\blacksquare$ ) 20 et ( $\blacktriangle$ ) 30 keV, ou d'un masqueur électronique à des énergies de ( $\clubsuit$ ) 20 et ( $\clubsuit$ ) 50 keV. Dans chaque cas, les courant reçus par les échantillons ont été mesurés à l'aide d'une cage de Faraday.

Au cours de toutes ces expériences, nous avons systématiquement déterminé par effet Hall la mobilité électronique  $\mu_n$  des échantillons étudiés, et nous avons représenté sur la figure 1.17 l'évolution de  $\mu_n$  avec  $N_e$  au cours d'irradiations réalisées au masqueur électronique ou au microscope électronique. Nous constatons que, dans tous les cas étudiés, la mobilité des électrons décroît lorsque  $N_e$ , et donc  $N_s$ , augmentent. Ce résultat semble confirmer que l'augmentation de  $N_s$  est liée aux dissociations des complexes Si-H. En effet de telles dissociations se traduisent par des ionisations des donneurs, et donc par une diminution de la mobilité électronique, compte tenu de l'augmentation qui en résulte des interactions électrons - impuretés ionisées.

Les phénomènes observés étant bien compris et caractérisés dans ce premier type d'échantillon, il nous est apparu intéressant de nous en servir pour déterminer, dans les expériences ultérieures, la densité d'électrons  $N_e$  reçue par les autres échantillons étudiés. Pour ce faire, il suffit d'utiliser cette première structure semiconductrice étudiée pour réaliser un « dosimètre à électrons » dont la courbe d'étalonnage est constituée par la figure 1.16.b, représentant les variations de  $\Delta N_s$  avec  $N_e$ . C'est ainsi qu'avant et après chaque exposition des nouveaux échantillons étudiés, nous irradions le dosimètre à électrons ainsi constitué pendant une durée  $\Delta t_{dosi}$  déterminée (par exemple de 5 min), en utilisant pour réaliser le faisceau électronique les mêmes paramètres que ceux qui seront utilisés dans la caractérisation des nouveaux échantillons étudiés. En mesurant par effet Hall la variation  $\Delta N_s$  obtenue sur le dosimètre de référence utilisée, il est alors facile en utilisant la figure 1.16.b, d'en déduire la densité superficielle  $N_{e,\ dosi}$  reçue durant  $\Delta t_{dosi}$  par le dosimètre et, par une simple règle de trois, d'en déduire celle  $N_e$  qui sera reçue durant un temps d'exposition  $\Delta t$  généralement plus long par les nouveaux échantillons qui seront étudiés.

Il suffit d'utiliser la relation :

$$N_{e} = N_{e, dosi} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta t_{dosi}}$$
 (1.5)

qui n'est cependant valable que dans la mesure ou le courant I<sub>e</sub> du faisceau électronique ne varie pas en fonction du temps<sup>1</sup>.

#### Etude des effets isotopiques observés en remplaçant H par D lors des expositions au plasma

Nous nous sommes également intéressés à l'existence éventuelle d'un effet isotopique en comparant la réactivation d'épitaxies hydrogénées et deutérées sous irradiation électronique. Dans ce but, nous avons passivé des structures épitaxiées adaptées à des mesures d'effet Hall avec un plasma soit d'hydrogène, soit de deutérium, de façon à obtenir dans les deux cas, après exposition au plasma, des densités résiduelles d'électrons libres du même ordre de grandeur. Les conditions d'exposition au plasma sont celles utilisées habituellement, à savoir : une température d'échantillon de 190°C, une durée d'exposition de 6 h (H) ou de 8 h (D), une puissance RF de 0,15 W/cm² et une pression en hydrogène ou en deutérium de 1 mbar. Des expositions électroniques simultanées des échantillons hydrogénés et deutérés ont alors été réalisées à des énergies de 10 et 20 keV.

Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 1.18. Nous observons effectivement l'apparition d'un effet isotopique anormalement élevé, puisque la réactivation des échantillons hydrogénés est 20 à 30 fois plus rapide que celle des échantillons deutérés. Nous pouvons également remarquer que, comme dans le cas des complexes Si-H, la dissociation des complexes Si-D se réalise plus rapidement à 10 keV qu'à 20 keV, c'est à dire lorsque les électrons incidents sont moins énergétiques.

Les résultats obtenus pour des valeurs de  $N_e$  plus élevées sont reportés sur la figure 1.19. On constate dans tout le domaine de variation de  $N_e$ , l'existence d'un fort effet isotopique ainsi que le phénomène de saturation de la dissociation déjà observé lorsque  $N_s$  atteint des valeurs proches de celles obtenues avant exposition au plasma.

-

 $<sup>^{1}</sup>$  Notons qu'il est possible de tenir compte, en première approximation, d'une évolution de  $I_{\rm e}$  en effectuant une irradiation d'un « dosimètre à électrons » avant et après l'irradiation de l'échantillon à caractériser.

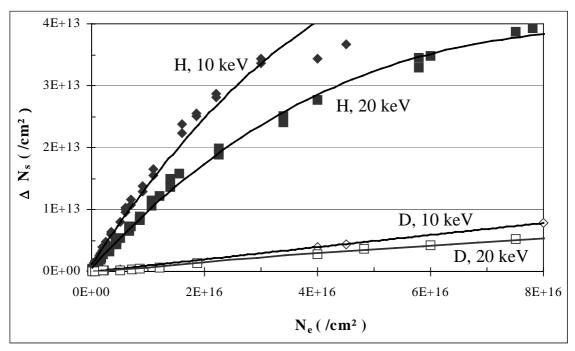


Figure 1.18 : Variations de la densité d'électrons libres  $\Delta N_s$ , mesurées par effet Hall à 300 K, d'échantillons hydrogénés ou deutérés composés de 0,35  $\mu$ m de GaAs : Si à 4.10<sup>18</sup> Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup> sur S.I., et de surface comprise entre 300  $\mu$ m x 300  $\mu$ m et 2000  $\mu$ m x 2000  $\mu$ m en fonction de la densité d'électrons  $N_e$  reçus par la surface. Les échantillons hydrogénés ont été exposé au faisceau d'un masqueur électronique ou d'un microscope électronique à des énergies de (1) 10 et (1) 20 keV, les échantillons deutérés ont été exposé au faisceau d'un microscope électronique à des énergies de (1) 10 et (1) 20 keV.

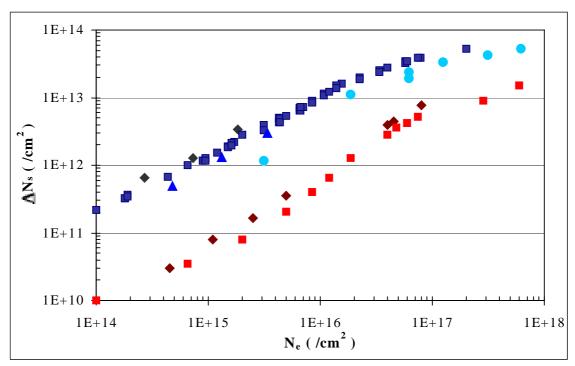


Figure 1.19 : Variations de la densité d'électrons libres  $\Delta N_s$ , mesurées par effet Hall à 300 K, d'échantillons hydrogénés ou deutérés composés de 0,35  $\mu$ m de GaAs : Si à  $4.10^{18}$  Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup> sur S.I., et de surface comprise entre 300  $\mu$ m x 300  $\mu$ m et 2000  $\mu$ m x 2000  $\mu$ m en fonction de la densité d'électrons  $N_e$  reçus par la surface. Les échantillons hydrogénés ont été exposés au faisceau d'un masqueur électronique ou d'un microscope électronique à des énergies de ( $\spadesuit$ ) 10, ( $\blacksquare$ ) 20 et ( $\blacktriangle$ ) 30 et ( $\blacksquare$ ) 50 keV. Les échantillons deutérés ont été exposés au faisceau d'un microscope électronique à des énergies de ( $\spadesuit$ ) 10 et ( $\blacksquare$ ) 20 keV.

Etude de la réactivation d'épitaxies de 0,35  $\mu$ m de GaAs : Si dopé à 4.10<sup>18</sup> Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>, enterrées sous 0,15  $\mu$ m de GaAs n.i.d.

Afin d'étudier la localisation des effets provoqués par le faisceau électronique, il nous a semblé intéressant d'examiner l'évolution des résultats obtenus lorsque l'on protège, en l'« enterrant », la couche dopée Si par une couche épitaxiée de GaAs non dopé.

Dans ce but, pour comparer la réactivation des donneurs Si dans une couche enterrée avec celle d'une couche de référence, nous avons utilisé une épitaxie dont les caractéristiques sont représentées sur la figure 1.20.a. C'est à partir de cette épitaxie que nous avons réalisé les structures permettant les mesures d'effet Hall qui, après une hydrogénation ou deutération préalable, nous ont servi à étudier le phénomène de dissociation sous irradiation électronique dans une couche enterrée. Néanmoins, afin de caractériser le plus précisément possible l'effet apporté par l'enterrement de la couche dopée, nous avons réalisé des structures de référence en attaquant chimiquement une partie des échantillons « enterrés » (préalablement hydrogénés ou deutérés) de façon à faire disparaître la couche de protection non dopée et aussi une très faible épaisseur (typiquement 0,02  $\mu m$ ) de la couche dopée. On peut ainsi ajuster empiriquement la densité initiale (après exposition au plasma) d'électrons libres  $N_{s,pl}$  de façon à ce qu'elle soit très sensiblement la même dans les échantillons « enterrés » et dans les échantillons de référence ainsi réalisés et dont les caractéristiques sont représentées sur la figure 1.20.b.

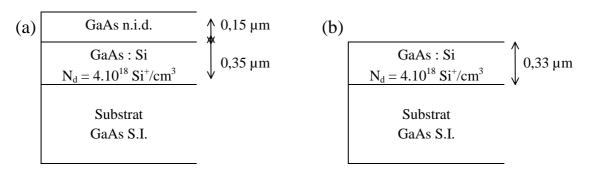


Figure 1.20 : Structures des couches utilisées pour l'étude expérimentale de la réactivation par irradiation électronique des donneurs Si passivés par l'hydrogène ou le deutérium (a) dans une couche enterrée, (b) dans une couche de référence obtenue à partir de la première structure.

Notons que, aussi bien pour les échantillons « enterrés » que pour les structures de référence, les contacts ohmiques permettant la mesure d'effet Hall ont été réalisés en premier lieu, et que les neutralisations par un plasma d'hydrogène ou de deutérium ont ensuite été effectuées.

Les résultats obtenus sous irradiation électronique à 10 et 20 keV pour les structures enterrées et de référence sont représentées sur la figure 1.21. Si on constate dans tous les cas un très fort effet isotopique, il apparaît par ailleurs que l'enterrement de la couche dopée ne diminue que légèrement l'ampleur des phénomènes de dissociation observés, contrairement à ce que nous observons sous exposition à un faisceau lumineux (cf. section 1.1.4). Remarquons cependant que si, pour une énergie d'accélération de 10 keV, la réactivation de la couche de référence est plus rapide que celle de la couche enterrée, l'effet inverse peut s'observer pour les faibles densités d'électrons reçus à 20 keV, et que l'écart entre les évolutions de  $\Delta N_s$  pour des irradiations à 10 et à 20 keV est toujours moins marqué pour les couches enterrées que pour les couches de référence.

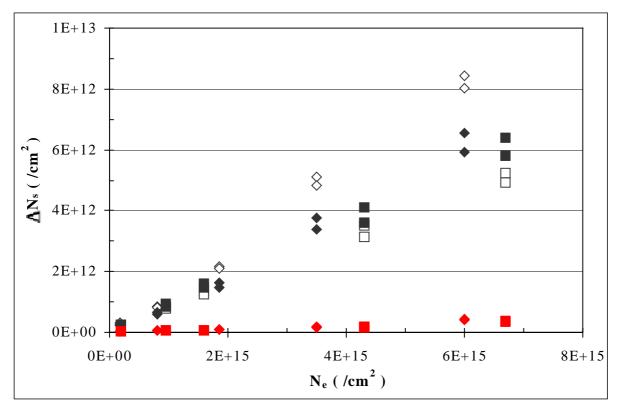


Figure 1.21 : Variations de la densité d'électrons libres  $\Delta N_s$  en fonction de la densité d'électrons  $N_e$  reçus par la surface, mesurée par effet Hall à 300 K pour :

- des échantillons de référence hydrogénés composés de 0,33 μm de GaAs : Si à 4.10<sup>18</sup> Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>, irradiés à (①) 10, (⑤ ) 20 keV,
- des échantillons hydrogénés composés de 0,35 μm de GaAs : Si à 4.10<sup>18</sup> Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup> enterrés sous une couche de 0,15 μm de GaAs n.i.d., irradiés à (♦) 10, (■) 20 keV,
- des échantillons deutérés composés de 0,35 μm de GaAs : Si à 4.10<sup>18</sup> Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup> enterrés sous une couche de 0,15 μm de GaAs n.i.d., irradiés à (◆) 10, (■) 20 keV,

Ces échantillons ont été exposés simultanément au faisceau d'un microscope électronique à balayage, et toutes les valeurs de  $\Delta N_s$  représentées sont les moyennes de valeurs obtenues pour des structures irradiées simultanément de surface active égale à 300 x 300  $\mu m^2$  et à 500 x 500  $\mu m^2$ .

# Etude de la réactivation d'épitaxies de 0,20 $\mu$ m de GaAs : Si dopé à 4.10 $^{18}$ Si $^+$ /cm $^3$

Nous avons également étudié la réactivation sous irradiation électronique à 10 et 20 keV des impuretés Si dans des épitaxies hydrogénées et deutérées plus fines, et composées de 0,20  $\mu m$  de GaAs : Si dopé à  $4.10^{18}~{\rm Si^+/cm^3}$ . Nous avons alors comparé le  $\Delta N_s$  obtenu pour ces épitaxies avec celui obtenu lors de la réactivation d'échantillons de référence (0,35  $\mu m$  de GaAs : Si dopé à  $4.10^{18}~{\rm Si^+/cm^3}$ ). Il est bien évident que puisque les densités initiales en électrons libres sont différentes, les valeurs de  $\Delta N_s$  que nous devons obtenir après une même exposition électronique ne doivent pas être identiques. Cependant, nous pouvons tout de même comparer l'« allure » des courbes de réactivation présentées sur la figure 1.22.

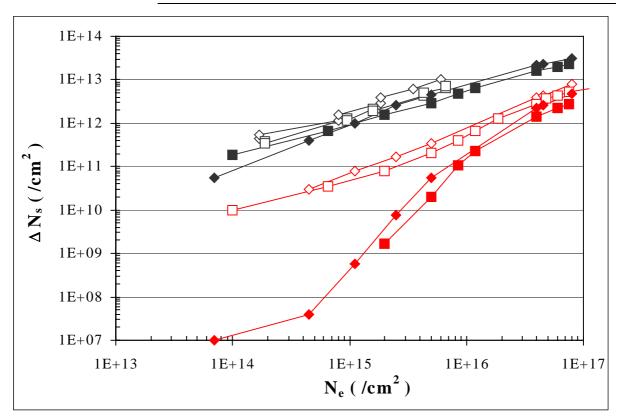


Figure 1.22 : Variations de la densité d'électrons libres  $\Delta N_s$  en fonction de la densité d'électrons  $N_e$  reçus par la surface, mesurée par effet Hall à 300 K pour :

- des échantillons de référence composés de 0,35 μm de GaAs : Si à 4.10<sup>18</sup> Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>, soit hydrogénés puis irradiés à (①) 10, (⑤) 20 keV, soit deutérés puis irradiés à (①) 10, (⑤) 20 keV,
- des échantillons composés de 0,20 μm de GaAs : Si à 4.10<sup>18</sup> Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>, soit hydrogénés puis irradiés à (◆) 10, (■) 20 keV, soit deutérés puis irradiés à (◆) 10, (■) 20 keV.

Ces échantillons ont été exposés simultanément au faisceau d'un microscope électronique à balayage, et toutes les valeurs de  $\Delta N_s$  représentées sont les moyennes de valeurs obtenues pour des structures irradiées simultanément de surface active égale à 300 x 300  $\mu$ m<sup>2</sup> et à 500 x 500  $\mu$ m<sup>2</sup>.

Nous constatons alors que, lorsque les densités en électrons libres libérés  $\Delta N_s$  sont suffisamment élevées (de l'ordre de quelques  $10^{11}$  /cm²), les évolutions observées sont très analogues : dans la double échelle logarithmique utilisée, les pentes obtenues sont en effet quasi identiques. Cependant, le point important à signaler est qu'il n'en est pas du tout de même lorsque  $N_e$  est plus faible, puisque les variations que l'on peut observer de  $\Delta N_s$  avec  $N_e$  sont beaucoup moins importantes pour les couches de 0,20  $\mu m$  d'épaisseur que pour les structures de référence. Ce phénomène est d'ailleurs particulièrement visible dans le cas des épitaxies deutérées, pour lesquelles la réactivation reste très faible voire presque négligeable pour des  $N_e < 1.10^{15}/cm^2$ .

#### Etude générale de l'évolution de la mobilité électronique sous irradiation électronique

Les résultats obtenus dans ce domaine pour les structures de référence ont déjà été présentés figure 1.17. Mais nous avons également effectué des mesures de la mobilité des électrons  $\mu_n$  pour tous les autres échantillons hydrogénés ou deutérés puis exposés à un faisceau d'électrons. L'ensemble des résultats obtenus est reporté sur la figure 1.23 où nous avons représenté l'évolution de  $\mu_n$  en fonction de la concentration en donneurs ionisés  $N_d$ . Il nous a paru intéressant de comparer les valeurs de  $\mu_n$  obtenues à celles mesurées directement

à la sortie du bâti d'épitaxie avant toute opération de passivation par l'hydrogène ou le deutérium et avant irradiation électronique, et pour ce faire, nous les avons également reportées sur la figure 1.23.

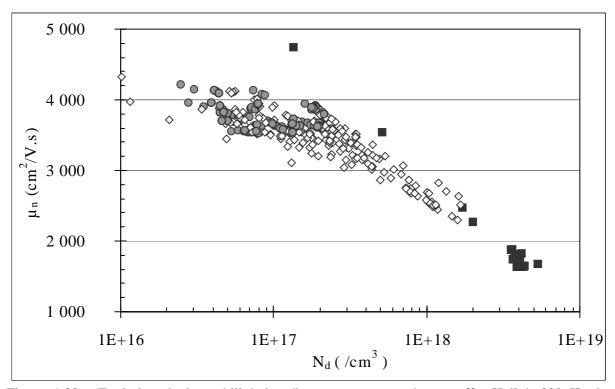


Figure 1.23 : Evolution de la mobilité des électrons  $\mu_n$ , mesurée par effet Hall à 300 K, des échantillons hydrogénés ou deutérés composés d'une couche active de 0,20 à 0,35  $\mu m$  de GaAs : Si, éventuellement enterrée sous 0,15  $\mu m$  de GaAs n.i.d., et de surface comprise entre 300 x 300  $\mu m^2$  et 2000 x 2000  $\mu m^2$ , en fonction de la concentration en donneurs ionisés  $N_d$  dans la couche active : (  $\blacksquare$  ) avant passivation, (  $\blacksquare$  ) après passivation par plasma d'hydrogène ou de deutérium, et (  $\blacksquare$  ) après passivation et irradiation électronique à 10, 20, 30 ou 50 keV.

Nous pouvons d'abord constater que, de façon générale, la mobilité décroît lorsque la concentration en donneurs ionisés augmente. Comme nous l'avons déjà signalé, cet effet est facilement explicable par l'augmentation des interactions électrons - impuretés ionisées, liée à la dissociation des complexes Si-H.

Par ailleurs, on note qu'après passivation des échantillons par plasma, la mobilité obtenue est souvent plus faible que celle que l'on pouvait espérer obtenir pour les mêmes valeurs de  $N_d$  en se basant sur les valeurs mesurées dans le cas d'épitaxies non traitées par plasma et/ou irradiation électronique.

Cependant, nous pouvons remarquer que, lorsque  $N_d$  est supérieur à quelques  $10^{17}$ /cm³, les valeurs de la mobilité obtenue deviennent largement indépendantes des traitements subis par la structure semiconductrice (irradiation, plasma H ou D) et, en conséquence, ne dépendent au premier ordre que de la concentration en impuretés ionisées  $N_d$ .

# 1.2.2 Résultats obtenus dans l'irradiation électronique des hétéroépitaxies pseudomorphiques

#### 1.2.2.a Les échantillons utilisés

Afin d'étudier la généralité des phénomènes étudiés et l'étendue de leurs applications possibles, il nous est apparu intéressant d'effectuer une étude préliminaire des effets de l'irradiation électronique sur des hétéroépitaxies complexes préalablement hydrogénées ou deutérées. C'est pourquoi, nous avons également observé la réactivation sous irradiation électronique des donneurs Si situés dans le plan de dopage d'hétérostructures hydrogénées ou deutérées de type AlGaAs / GaAs / InGaAs.

Les hétérostructures que nous avons utilisées sont des hétéroépitaxies pseudomorphiques à double hétérojonction constituées d'un plan de dopage δ-Si et d'un puit quantique en InGaAs contenant un gaz d'électrons à 2 dimensions. Elles ont été réalisées par épitaxie par jets moléculaires par la société Picogiga, et sont surmontées d'une couche de contact très fortement dopée permettant d'obtenir de meilleures résistances d'accès lorsqu'elles sont utilisées pour fabriquer des transistors à effet de champ. Nous avons tout d'abord réalisé des composants de mesures d'effet Hall, puis nous avons retiré par attaque chimique la couche de surface fortement dopée afin qu'elle ne perturbe pas la passivation sous plasma d'hydrogène ou de deutérium et la réactivation électronique des donneurs Si contenus dans le plan de dopage. Nous avons alors passivé les hétérostructures par une exposition à un plasma d'hydrogène ou de deutérium dans les conditions suivantes : une température d'échantillon de 210°C, une durée d'exposition de 10 min (H) ou de 20 min (D), une puissance RF de 0,15 W/cm<sup>2</sup> et une pression en hydrogène ou en deutérium de 1 mbar, suivie d'un léger recuit thermique sous flux d'azote à 180°C pendant 1 heure. La structure finale de l'hétéroépitaxie exposée aux faisceaux d'électrons est schématisée sur la figure 1.24.

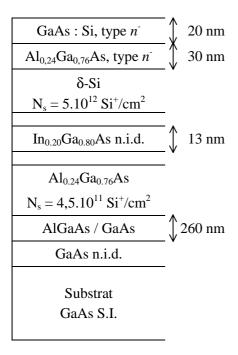


Figure 1.24 : Structure des échantillons utilisés pour l'étude de la réactivation des donneurs Si situés dans le plan de dopage d'une hétéroépitaxie à base de GaAs. La couche de contact de l'hétéroépitaxie a été retirée afin qu'elle ne perturbe pas les résultats de mesures d'effet Hall.

#### 1.2.2.b Résultats des expositions électroniques

#### Evolution de la densité d'électrons libres avec la densité d'électrons reçus

Nous avons reporté sur la figure 1.25 les résultats obtenus concernant l'évolution de  $\Delta N_s$  en fonction de  $N_e$  lors de l'irradiation électronique de l'hétéroépitaxie, pour des tensions d'accélération des électrons de 10 et 20 keV réalisées grâce à un microscope électronique.

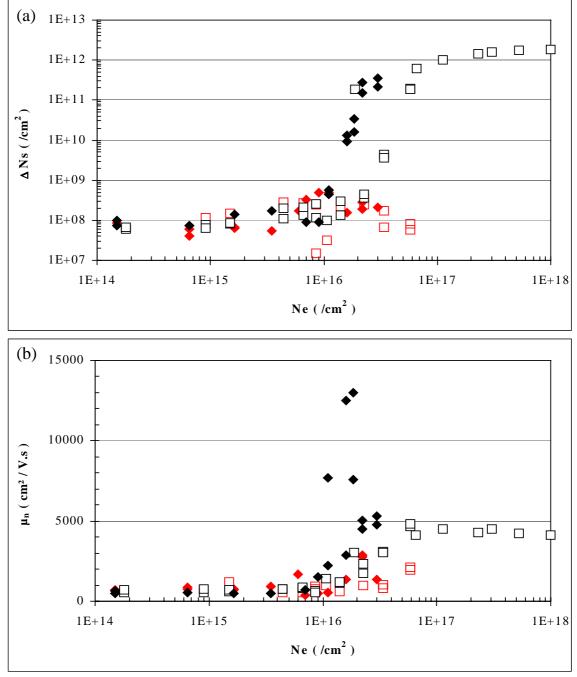


Figure 1.25 : Variations (a) de la densité d'électrons libres  $\Delta N_s$ , et (b) de la mobilité des électrons  $\mu_n$ , mesurées par effet Hall à 300 K, pour des hétéroépitaxies, de surface comprise entre 300 x 300  $\mu$ m² et 500 x 500  $\mu$ m², hydrogénées ou deutérées puis exposées au faisceau d'un microscope électronique, en fonction de la densité d'électrons  $N_e$  reçus par la surface, et pour des tensions d'accélération de : échantillons hydrogénés : ( $\spadesuit$ ) 10 et (s) 20 keV, échantillons deutérés : ( $\spadesuit$ ) 10 et (s) 20 keV.

52

L'examen des différentes courbes expérimentales obtenues permet de faire les constatations suivantes :

- contrairement aux résultats obtenus avec les homostructures, on n'observe aucune augmentation de N<sub>s</sub> tant que la densité d'électrons reçus N<sub>e</sub> reste inférieure à une valeur limite (de l'ordre de 10<sup>16</sup> électrons /cm<sup>2</sup>). En dessous de cette densité, et c'est un phénomène nouveau qui est mis ici en évidence, aucun effet significatif de réactivation n'est visible par effet Hall tant pour une énergie d'accélération de 10 que de 20 keV.
- Au-delà de cette densité limite d'électrons reçus, on observe, pour les échantillons hydrogénés, les phénomènes déjà signalés dans les homoépitaxies, à savoir : une augmentation de N<sub>s</sub> avec N<sub>e</sub> notablement plus élevée quand les électrons sont envoyés avec une énergie de 10 keV plutôt qu'avec une énergie de 20 keV, puis un phénomène de saturation progressive de la réactivation des donneurs lorsque la densité d'électrons libres réactivés ΔN<sub>s</sub> atteint environ 30 % de la densité d'électrons libres initiale.
- Comme dans le cas des homoépitaxies, on observe ici encore un très fort effet isotopique, peut être encore plus important qu'en utilisant des structures homogènes. De ce fait, la réactivation observée dans les structures deutérées est extrêmement faible, et il en résulte qu'elle ne peut pas être déterminée avec une bonne précision.

#### Evolution de la mobilité avec la concentration en donneurs ionisés

Nous avons également représenté sur la figure 1.25.b l'évolution de la mobilité  $\mu_n$  déterminée au cours des mêmes expériences, et nous avons reporté dans le tableau 1.2 quelques-unes des valeurs de  $\mu_n$  mesurées.

	R $_{\mathrm{carr\'e}}$ ( $\Omega$ )	$\mu_n$ ( cm <sup>2</sup> /V.s )	$N_s (/cm^2)$
avant hydrogénation	478,9	6 510	2,01 · 10 <sup>12</sup>
après hydrogénation	50 000 000	500	2,47 . 10 <sup>8</sup>
après irradiation électronique : 10 keV, 1,8.10 <sup>16</sup> électrons /cm <sup>2</sup>	14 300	13 000	3,36 . 10 <sup>10</sup>
après irradiation électronique : 10 keV, 3,0.10 <sup>16</sup> électrons /cm <sup>2</sup>	3 374	5 300	3,49 . 10 <sup>11</sup>

Tableau 1.2 : Mesures des caractéristiques électriques d'une hétérostructure AlGaAs / GaAs / InGaAs comportant un gaz d'électrons 2D, effectuées par effet Hall à température ambiante, avant hydrogénation, après hydrogénation et après plusieurs irradiations électroniques à 10 keV.

L'ensemble des résultats obtenus appelle les remarques suivantes :

- les mobilités initiales des hétéroépitaxies étudiées ne sont pas très élevées;
- les mesures de  $\mu_n$  et de  $N_s$  effectuées après passivation par plasma ou au début de l'irradiation électronique ne sont pas significatives compte tenu de la valeur très élevée de la résistance carré présentée par les échantillons ;
- ce n'est que lorsque les résistances carré diminuent en deçà de quelques dizaines de  $k\Omega$ , sous l'effet de l'irradiation électronique, qu'il est possible d'effectuer des mesures suffisamment précises, et des valeurs élevées de la mobilité peuvent alors être déterminées :
- lorsque N<sub>e</sub> augmente, il faut cependant noter que la mobilité tend à diminuer et à devenir comparable, lorsque N<sub>s</sub> se rapproche de sa valeur initiale, à celles présentées avant passivation par l'hétéroépitaxie.

## 1.2.3 Mesures complémentaires par photoluminescence

Afin de mieux analyser et comprendre la nature des phénomènes observés après passivation et sous irradiation électronique, il nous est apparu intéressant d'étudier d'une part, les spectres de photoluminescence d'échantillons de GaAs hydrogénés puis réactivés par irradiation électronique, et d'autre part, de comparer les spectres obtenus à ceux présentés par des échantillons de GaAs de différents dopages. Cette étude a été effectuée à l'aide du dispositif décrit en annexe A.2.5, à la température de l'azote liquide et à une puissance délivrée par le laser de 4 mW.

Les échantillons témoins utilisés, de type  $n^+$  et  $n^-$ , ont été réalisés par EJM à l'IEMN et sont constitués, dans le premier cas, de 0,35 µm de GaAs dopé à  $4.10^{18}$  Si $^+$ /cm $^3$ , et dans le second cas, de 1 µm de GaAs dopé à  $1.10^{16}$  Si $^+$ /cm $^3$ . Les spectres obtenus sur ces deux types d'échantillons sont présentés sur la figure 1.26, sur laquelle on retrouve les phénomènes classiques, à savoir : d'une part, une intensité plus élevée pour l'échantillon de type  $n^+$  que pour l'échantillon très faiblement dopé [19], et d'autre part, un décalage du maximum d'intensité vers les énergies plus élevées présenté par le spectre de l'échantillon fortement dopé [20-22].

En utilisant ces premiers spectres comme référence, nous avons alors étudié la photoluminescence présentée par des échantillons de type  $n^+$ , tout d'abord hydrogénés, puis réactivés soit par irradiation électronique, soit par recuit thermique. Les caractéristiques des structures et les conditions utilisées dans ces expériences sont résumés dans le tableau 1.3.

	Hydrogénation	Irradiation électronique	Recuit thermique
type n <sup>+</sup> hydrogéné	t = 7 h	non	non
	T = 190 °C		
	$P_{rf} = 0.15 \text{ W/cm}^2$		
	P <sub>H2</sub> = 1 mbar		
type n <sup>+</sup> hydrogéné	t = 8 h	E = 50  keV	non
et irradié	T = 190 °C	$Q = 0.1 \text{ Cb/cm}^2$	
	$P_{rf} = 0.15 \text{ W/cm}^2$	(soit $N_e = 6.2.10^{17}/\text{cm}^2$ )	
	P <sub>H2</sub> = 1 mbar		
type n <sup>+</sup> hydrogéné	t = 7 h	non	t = 1h
et recuit	T = 190 °C		$T = 300  ^{\circ}C$
	$P_{rf} = 0.15 \text{ W/cm}^2$		sous flux d'azote
	P <sub>H2</sub> = 1 mbar		

Tableau 1.3 : Description des opérations technologiques effectuées sur les échantillons étudiés par photoluminescence.

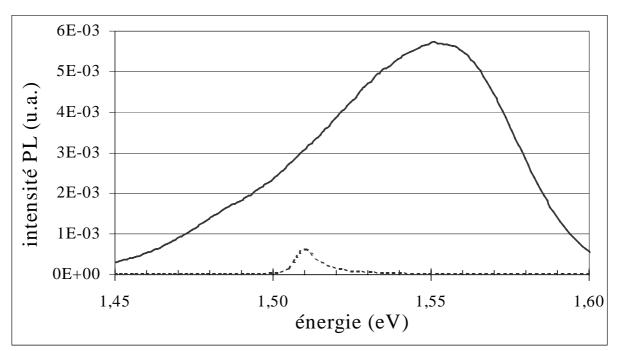


Figure 1.26 : Spectres de photoluminescence obtenus sur des échantillons de GaAs : Si de différentes concentrations en donneurs ionisés : (- -)  $N_d$  =  $1.10^{16}$  Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup> et (—)  $N_d$  =  $4.10^{18}$  Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>, refroidis à 77 K et excités par un laser Argon émettant à 488 nm à une puissance de 4 mW.

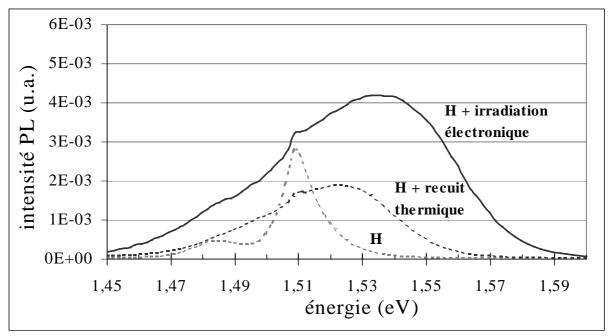


Figure 1.27 : Spectres de photoluminescence obtenus sur des échantillons hydrogénés de GaAs : Si de concentrations initiales en donneurs ionisés  $N_d = 4.10^{18} \ Si^+/cm^3$ , refroidis à 77 K et excités par un laser Argon à une longueur d'onde de 488 nm et une puissance de 4 mW :

- (- -) après hydrogénation,
- (--) après hydrogénation puis recuit thermique à 300°C pendant 1h,
- (—) après hydrogénation puis irradiation électronique à 50 keV avec  $Q = 0.1 \text{ Cb/cm}^2$ .

Les spectres concernant les échantillons hydrogénés puis réactivés soit thermiquement soit par irradiation électronique sont présentés dans la figure 1.27, où il apparaît que :

- l'allure du spectre présenté par l'échantillon juste après hydrogénation se rapproche de celle correspondant à un échantillon très faiblement dopé, tant en ce qui concerne l'énergie du pic d'intensité que la faible intensité du spectre, avec toutefois l'apparition d'un pic secondaire dont l'énergie est proche de 1,48 eV, et probablement associé à la présence d'un niveau accepteur pour l'hydrogène;
- après une réactivation partielle des donneurs passivés par l'hydrogène, que ce soit par recuit thermique ou par irradiation électronique, les spectres présentent des caractéristiques très voisines à savoir, d'une part, un pic d'intensité situé entre celui d'un échantillon très peu dopé et celui d'un échantillon de type  $n^+$ , et d'autre part, un fort élargissement du spectre, proche de celui d'un échantillon de type  $n^+$ .

A la lumière des résultats obtenus dans ces expériences de photoluminescence, il apparaît donc probable que les phénomènes physiques observés lorsque l'on procède à l'irradiation électronique d'un échantillon hydrogéné soient très voisins de ceux qui doivent se produire lorsque l'échantillon est recuit thermiquement.

# 1.2.4 Résumé des principaux phénomènes fondamentaux observés dans l'irradiation électronique du GaAs : Si préalablement hydrogéné

Après avoir décrit et analysé les différents résultats que nous avons obtenus sous irradiation électronique sur des épitaxies de type n, à base de GaAs dopé Si, hydrogénées ou deutérées, il nous est apparu intéressant de tenter de résumer et de mettre en évidence les principales caractéristiques des différents phénomènes observés expérimentalement.

De l'ensemble de nos résultats, on peut dégager les principaux points suivants :

- 1) Les électrons énergétiques issus d'un masqueur ou d'un microscope électronique constituent un moyen particulièrement efficace pour réactiver les donneurs Si dans des épitaxies à base de GaAs préalablement hydrogénées ou deutérées. Sous irradiation électronique, la densité superficielle d'électron libre  $N_s$  augmente généralement de façon notable avec la densité superficielle  $N_e$  d'électrons reçue par la surface du semiconducteur, et l'effet observé ne présente une saturation que lorsque  $N_s$  devient comparable à la densité d'électrons libres existant initialement dans l'épitaxie avant hydrogénation.
- 2) L'importance de la réactivation effectuée dépend notablement de l'énergie  $E_e$  acquise par les électrons utilisés, et l'on peut noter que, dans la gamme des épaisseurs d'épitaxie e utilisées (0,05  $\mu m < e < 0,35 \; \mu m$ ), et des énergies  $E_e$  employées (10 keV  $< E_e < 50$  keV), on observe généralement une réactivation d'autant plus importante que l'énergie d'accélération est faible. Cette constatation est illustrée sur la figure 1.28 où nous avons représenté un exemple d'évolution avec l'énergie  $E_e$  des électrons du « rendement de la réactivation », défini comme le rapport  $\Delta N_s \, / \, N_e$ , mesuré au début de l'irradiation.

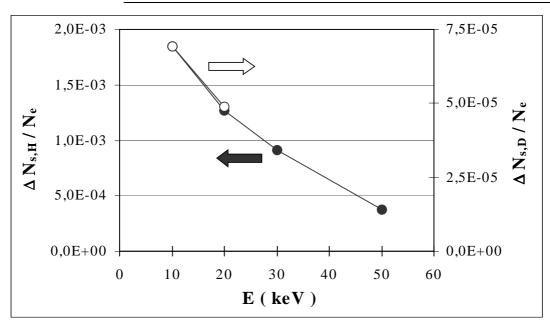
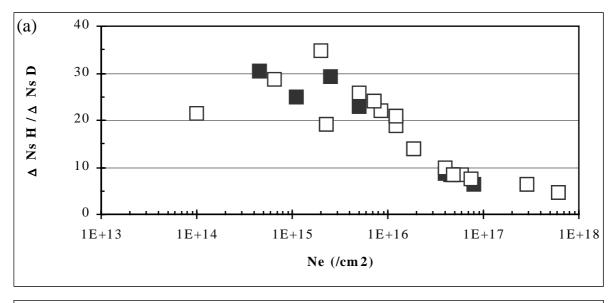


Figure 1.28 : Evolution du rapport  $\Delta N_s$  /  $N_e$ , calculé à partir de la figure 1.16.b, en fonction de l'énergie d'accélération  $E_e$  des électrons, pour les échantillons de 0,35  $\mu m$  de GaAs : Si dopé à  $4.10^{18}$  Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup> hydrogénés (  $\bullet$  ) ou deutérés (  $\Im$  ).

- 3) Le remplacement de l'hydrogène par le deutérium lors de l'exposition au plasma diminue très fortement les phénomènes de dissociation observés. Le coefficient isotopique caractérisant ce phénomène peut être défini comme le rapport  $\Delta N_{s,H}$  /  $\Delta N_{s,D}$  entre l'augmentation de la densité d'électrons libres  $\Delta N_{s,H}$  observée dans l'épitaxie hydrogénée et celle  $\Delta N_{s,D}$  observée dans l'épitaxie deutérée. Nous avons reporté sur la figure 1.29 les différentes évolutions expérimentales de ce rapport en fonction de  $N_e$ . Si l'on exclut les irradiations électroniques de très fortes doses d'électrons ( $N_e > 1.10^{16}/cm^2$ ), pour lesquelles les phénomènes de saturation commencent à apparaître, il faut souligner que les rapports isotopiques observés sur la figure 1.29 sont toujours largement supérieurs à 10 ; et ces valeurs -beaucoup plus élevées que le rapport des masses atomiques concernées- apparaissent à première vue bien surprenantes.
- 4) Un autre point important doit être souligné, qui concerne l'existence d'un seuil de déclenchement de la réactivation lorsque l'on utilise des épitaxies peu épaisses (inférieures par exemple à 0,2  $\mu$ m) ou des hétéroépitaxies dont le plan de dopage contenant les donneurs Si se trouve à quelques centaines d'Angströms de la surface. Pour ces deux types d'épitaxies, un phénomène imprévu apparaît, à savoir qu'en début d'irradiation, la variation de la densité d'électrons libres  $\Delta N_s$  observée est pratiquement nulle, et qu'il faut appliquer des doses  $N_e$  supérieures à une valeur seuil (par exemple  $1.10^{16}$ ) pour observer des variations significatives de  $N_s$ .
- 5) Enfin, le dernier effet que l'on peut signaler concerne les résultats obtenus sur l'épitaxie contenant une couche dopée Si enterrée. Contrairement à ce que nous avons obtenu dans le cas d'une irradiation par un rayonnement UV, il apparaît que la présence d'une couche « de protection » en GaAs non dopée ne diminue que très peu les phénomènes de réactivation observés, et ce résultat montre clairement que le rayon d'action en profondeur de la réactivation par faisceau d'électrons est beaucoup plus important que celui caractérisant la réactivation par un faisceau lumineux.



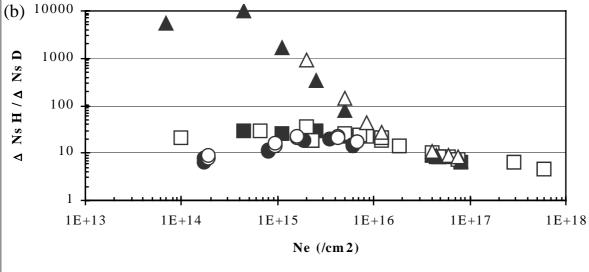


Figure 1.29 : (a) Evolution du rapport isotopique  $\Delta N_{s,H}$  /  $\Delta N_{s,D}$  en fonction de la densité d'électrons reçue pour des échantillons 0,35  $\mu m$  de GaAs : Si à  $4.10^{18}$  Si $^+$ /cm $^3$ , irradiés à (  $\blacksquare$  ) 10 et ( \$ ) 20 keV. (b) Comparaison du rapport isotopique  $\Delta N_{sH} / \Delta N_{sD}$  déterminé en fonction de la densité d'électrons reçue pour des échantillons composés de :

- 0,35 μm de GaAs : Si à 4.10<sup>18</sup> Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>, irradié à (■) 10 et (⑤) 20 keV,
   0,20 μm de GaAs : Si à 4.10<sup>18</sup> Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>, irradié à (▲) 10 et (⑥) 20 keV,
   0,35 μm de GaAs : Si à 4.10<sup>18</sup> Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup> enterré sous une couche de 0,15 μm de GaAs n.i.d., et irradié à ( ● ) 10 et ( ③ ) 20 keV.

Voilà donc quelles sont les principales caractéristiques des résultats expérimentaux obtenus en utilisant une irradiation électronique. Ce sera un des objectifs du prochain chapitre de tenter de les expliquer et de les interpréter.

## 1.3 REACTIVATION PAR ELECTRONS CHAUDS

Les résultats décrits précédemment en section 1.2 montrent qu'il est possible de réactiver les donneurs Si neutralisés par l'hydrogène ou le deutérium en exposant le semiconducteur à un faisceau d'électrons suffisamment énergétiques. Dans ces conditions, on peut se demander s'il n'est pas possible de produire les mêmes effets avec des électrons suffisamment chauds, excités par un champ électrique, et se déplaçant dans le semiconducteur.

De nombreuses expériences effectuées sur des diodes Schottky polarisées en inverse sous des tensions relativement élevées (typiquement 10 volts), et réalisées sur des semiconducteurs hydrogénés, ont été réalisées depuis quelques dizaines d'années dans différents laboratoires [23-25]. L'objectif était, en faisant largement varier la température de la diode Schottky, d'étudier la stabilité thermique des complexes Si-H par la détermination de l'évolution des fréquences de dissociation en fonction de la température. Cependant, il est très vite apparu une dispersion considérable des résultats obtenus, qui se sont révélés dépendre très fortement des conditions expérimentales utilisées; on pouvait donc se demander dans quelle mesure une réactivation des donneurs Si par des électrons énergétiques pourrait expliquer ces phénomènes.

Des éléments de réponse à cette question furent apportés dans les années 90 à l'IEMN par S. Mézière [9], qui étudia l'évolution sous tension de diodes Schottky hydrogénées en l'absence de toute possibilité notable de réactivation thermique, c'est à dire en opérant à la température ambiante. Des évolutions importantes des caractéristiques de telles diodes furent très vite observées lorsqu'elles étaient sous tension, et une des interprétations proposées dans son mémoire de thèse fut basée sur l'existence de dissociations de complexes Si-H induites par les électrons chauds se déplaçant dans la zone désertée des diodes polarisées. Les expériences de S. Mézière furent ensuite reprises par E. Constant, qui entreprit de comparer la stabilité sous tension des diodes hydrogénées à celle présentée par des diodes deutérées. Un fort effet isotopique fut observé et ce résultat, déjà obtenu dans la dissociation des liaisons Si-H à la surface du Silicium par injection d'électrons [26], l'incita à entreprendre une étude plus extensive du rôle possible joué les électrons chauds dans les phénomènes observés. C'est ainsi que je fus associée à cette étude, à l'analyse des résultats, à l'évaluation de leur précision, puis aussi, à la conception et à la réalisation de nouvelles structures qui devaient permettre d'obtenir des informations expérimentales complémentaires sur les phénomènes étudiés.

Compte tenu de la corrélation étroite entre les études que j'ai effectuées avec les faisceaux électroniques et celles réalisées sur les diodes Schottky, il m'a semblé nécessaire de présenter rapidement dans ce mémoire l'ensemble des résultats obtenus dans ce domaine, même si ma participation à leur obtention a été relativement limitée. Je décrirai ensuite, dans le prochain chapitre, les quelques études complémentaires que j'ai effectuées afin d'améliorer la diode Schottky par l'adjonction d'un anneau de garde, ou encore d'y permettre la génération de porteurs libres susceptibles de devenir chauds lors de l'application d'un champ électrique, par la fabrication de photodiodes particulièrement adaptées à ce type d'expérience.

### 1.3.1 La procédure expérimentale utilisée

Les diodes Schottky utilisées dans cette étude ont été fabriquées sur des épitaxies élaborées à l'IEMN par EJM sur des substrats de type  $n^+$ . Après avoir fait croître une couche tampon de 1,5 µm de GaAs fortement dopé Si  $(n^+: 3.10^{18}~{\rm Si}^+/{\rm cm}^3)$ , une couche de 1 µm de GaAs : Si dopé à 2,2.10<sup>17</sup>/cm³ a été élaborée. Un contact ohmique a ensuite été déposé sur la face arrière des épitaxies ainsi réalisées, en procédant à l'évaporation sous vide de Ni / Ge / Au / Ti / Au  $(150 / 195 / 390 / 500 / 2000 ~\rm Å)$ , suivie d'un recuit à 400°C pendant 40 secondes.

La face avant de l'épitaxie a alors été exposée à un plasma d'hydrogène ou de deutérium dans les conditions suivantes : une température d'échantillon de 190°C, une durée d'exposition de 15 min. pour les épitaxies hydrogénées, et de 25 min. pour les épitaxies deutérées, une puissance RF de 0,15 W/cm², et une pression en hydrogène ou en deutérium de 1 mbar. Ces conditions de plasma ont été choisies de façon, d'une part, à obtenir des profondeurs de passivation du dopant Si par les atomes d'hydrogène et de deutérium similaires, et d'autre part, à utiliser des puissances RF suffisamment faibles, pour limiter la formation d'éventuels dommages superficiels.

Des contacts Schottky ont alors été déposés sur la face hydrogénée, en utilisant une métallisation de Ti / Pt / Au (500 / 250 / 4000 Å), suivie d'un recuit à 300°C pendant 20 min. Afin de réduire l'importance du courant inverse lié aux effets de bord, et d'augmenter la précision dans la mesure des capacités présentées par les diodes, des contacts Schottky carrés de larges côtés (de l'ordre de 500  $\mu m$ ) ont été choisis. Et enfin, des attaques « mésas » ont été réalisées pour séparer les différentes diodes réalisées.

Des boîtiers hyperfréquences classiques de type BMH ont alors été utilisés pour encapsuler les échantillons et réaliser commodément leur caractérisation (cf. annexe A.2.2). Après le relevé des caractéristiques statiques d'une diode, les mesures de l'évolution de la capacité C présentée par la diode ont été effectuées en fonction de la tension V appliquée, afin de déterminer l'évolution de la concentration en donneurs actifs ionisés N<sub>d</sub> existant dans la diode en fonction de la profondeur z. Les mesures de C(V) ont été effectuées en utilisant un mesureur d'impédance HP 4191A. Afin d'obtenir le profil de concentration en donneurs actifs dans un domaine de profondeur aussi étendu que possible, la tension appliquée à la diode a été variée très largement aussi bien en régime direct qu'en inverse (de +0,5 V à -6 V par exemple). De ce fait, compte tenu du courant direct et inverse qui peut en résulter, la conductance présentée par la diode doit être mesurée et prise en compte. Bien entendu, lorsque la conductance présentée par la diode devient supérieure à la susceptance mesurée, il n'est plus possible de déterminer la capacité présentée par la diode avec une très grande précision. C'est pourquoi afin d'augmenter la valeur des susceptances mesurées, les mesures ont été effectuées à de relativement hautes fréquences (généralement 20 MHz). Malheureusement, à ces fréquences, compte tenu des valeurs de capacité élevées présentées par la diode, l'inductance L liée à l'encapsulation de la diode, et à la résistance série R<sub>s</sub> présentée par la diode ne peuvent plus être complètement négligées. Pour tenir compte de ces deux effets, la capacité présentée par la diode (non encapsulée) a été déduite des valeurs expérimentales de la conductance et de la susceptance présentées par la diode encapsulée, en tenant compte des valeurs de L et R<sub>s</sub> préalablement déterminées par une caractérisation dans tout le domaine HF de la diode encapsulée. Grâce à ces précautions, il nous a été possible de déterminer l'évolution du dopage actif à des distances relativement faibles du contact Schottky. Néanmoins, les vérifications que nous avons effectuées en utilisant des diodes non hydrogénées et dont le dopage est uniforme, nous ont cependant montré que les mesures effectuées pour des profondeurs inférieures à 0,05 µm étaient peu significatives. C'est pourquoi les résultats obtenus dans cette étude ne seront présentés que pour des profondeurs supérieures à cette valeur.

### 1.3.2 Caractérisation préalable des échantillons

La figure 1.30 montre les résultats obtenus à la suite de l'hydrogénation et de la deutération d'échantillons représentatifs. On constate que, compte tenu des durées retenues pour les expositions au plasma, l'hydrogénation et la deutération ont réduit de façon très similaire la concentration initiale en donneurs actifs de  $2,2.10^{17}$  /cm<sup>3</sup> à quelques  $1.10^{16}$  /cm<sup>3</sup>, sur toute la profondeur explorée des échantillons (c'est à dire de  $0,05~\mu m$  à  $0,25~\mu m$ ).

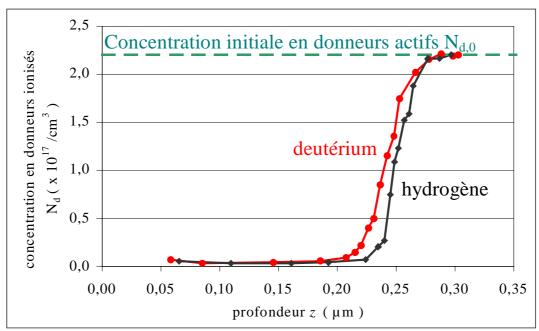


Figure 1.30: Profils de concentration en donneurs actifs obtenus à partir des mesures de C(V) effectuées sous différentes polarisations, pour une diode passivée par un plasma d'hydrogène (1), ou de deutérium (1). Nous avons également indiqué le dopage uniforme qui correspondrait à la diode non passivée (1), ou de deutérium (1), nous avons également indiqué le dopage uniforme qui correspondrait à la diode non passivée (1), ou de deutérium (1), nous avons également indiqué le dopage uniforme qui correspondrait à la diode non passivée (1), ou de deutérium (1), nous avons également indiqué le dopage uniforme qui correspondrait à la diode non passivée (1), ou de deutérium (1), nous avons également indiqué le dopage uniforme qui correspondrait à la diode non passivée (1), ou de deutérium (1), nous avons également indiqué le dopage uniforme qui correspondrait à la diode non passivée (1), ou de deutérium (1), nous avons également indiqué le dopage uniforme qui correspondrait à la diode non passivée (1), ou de deutérium (1), nous avons également indiqué le dopage uniforme qui correspondrait à la diode non passivée (1), ou de deutérium (1), nous avons également indiqué le dopage uniforme qui correspondrait à la diode non passivée (1), ou de deutérium (1), nous avons également indiqué le dopage uniforme qui correspondrait à la diode non passivée (1), ou de deutérium (1), nous avons également indiqué le dopage uniforme qui correspondrait à la diode non passivée (1), ou de deutérium (1), nous avons également indiqué le dopage uniforme qui correspondrait à la diode non passivée (1), ou de deutérium (1), nous avons également indiqué le dopage uniforme qui correspondrait à la diode non passivée (1), ou de deutérium (1), nous avons également indiquée le dopage uniforme qui correspondrait à la diode non passivée (1), ou de deutérium (1), nous avons également indiquée le dopage uniforme qui correspondrait à la diode nous de deutérium (1), nous avons également de deutérium (1), nous avons également de deutérium (1), nous avons éga

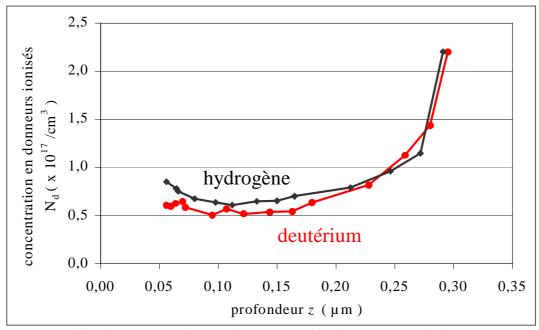


Figure 1.31 : Profils de concentration en donneurs actifs obtenus à partir des mesures de C(V) effectuées sous différentes polarisations, pour une diode passivée par un plasma d'hydrogène ( $\mathbf{0}$ ), ou de deutérium ( $\mathbf{0}$ ), puis recuite à 250°C pendant 1 heure.

Des expériences préliminaires de vieillissement et de recuit thermique ont alors été effectuées. Aucune évolution significative n'est observée tant que la température de la diode est inférieure à 150°C, et que la tension inverse appliquée est inférieure à 3 V (en valeur absolue). A plus haute température, même lorsque l'on n'applique pas de tension et que la réactivation des donneurs ne peut être que thermique, la concentration en donneurs actifs varie fortement. Un exemple de résultat obtenu est représenté sur la figure 1.31 où ont été reportés les résultats obtenus pour des échantillons hydrogénés et deutérés recuits simultanément à 250°C pendant 1 heure. On peut noter que la réactivation des donneurs se produit sur toute la zone neutralisée observable (de 0,05 à 0,25 µm), et que le taux de dissociation thermique obtenu pour l'échantillon hydrogéné n'est que très légèrement supérieur à celui concernant l'échantillon deutéré.

# 1.3.3 Les résultats obtenus dans les mesures de vieillissement sous tension à température ambiante

Alors que de nombreuses expériences ont été effectuées afin d'étudier la stabilité thermique des diodes Schottky hydrogénées, aucune expérience -avant les travaux effectués à l'IEMN- n'avait été réalisée pour étudier la stabilité à température ambiante de ce type de structure. Dans ces conditions, la réactivation thermique des donneurs peut être considérée comme négligeable, et les effets observés doivent faire intervenir des phénomènes physiques de nature différente.

Les expériences effectuées à l'IEMN ont consisté en une étude du vieillissement de diodes Schottky hydrogénées et deutérées, réalisée en examinant l'évolution de la capacité présentée par la diode en fonction du temps, à la température ambiante et pour des tensions appliquées de plus en plus élevées. La figure 1.32 montre un exemple de résultat obtenu en observant, durant dix minutes, l'évolution de la capacité C présentée par une diode hydrogénée et une diode deutérée, lorsque leur sont successivement appliquées des tensions croissantes variant entre 1 et 5,5 volts.

Pour des tensions inférieures ou égale à 4 volts, aucune évolution significative n'est observée, mais ce n'est plus le cas pour des tensions supérieures ou égales à 5 volts, pour lesquelles on note une augmentation notable de la capacité présentée par la diode hydrogénée ou deutérée, qui est d'autant plus importante que la tension de polarisation est élevée, et que l'hydrogène a été utilisé pour neutraliser l'épitaxie plutôt que le deutérium. D'ores et déjà, avec ce type d'expérience, on met clairement en évidence dans la réactivation des donneurs, d'une part, un effet de seuil en tension voisin de 4 volts, et d'autre part, un effet isotopique plus important que celui observé lors d'une réactivation thermique.

Afin d'étudier ce phénomène plus précisément, nous avons appliqué à la diode une tension de 5,5 volts, que nous avons choisie suffisamment élevée pour être située nettement au delà du seuil observé, mais aussi suffisamment faible pour ne pas entraîner de variations trop rapides des caractéristiques présentées par la diode. L'évolution en valeur relative de la capacité, pour une diode hydrogénée et deutérée, est alors observée en fonction du temps. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 1.33.

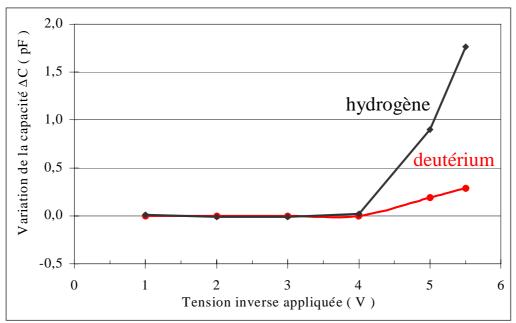


Figure 1.32 : Evolution de la capacité d'une diode passivée par un plasma d'hydrogène (**①**), ou de deutérium (**③**), lorsqu'une tension inverse croissante lui est appliquée pendant 10 min.

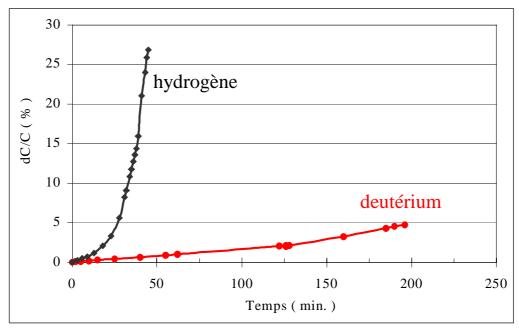


Figure 1.33 : Evolution du rapport  $\Delta C/C_0$  en fonction du temps, pour une diode passivée par un plasma d'hydrogène ( $\bullet$ ), ou de deutérium ( $\circ$ ), lorsqu'une tension inverse de 5,5 V lui est appliquée.

On peut noter une augmentation devenant de plus en plus rapide (soit presque exponentielle) de la capacité de la diode et un effet isotopique particulièrement important puisqu'en remplaçant l'hydrogène par le deutérium, les variations de capacité observées sont beaucoup plus faibles. Afin d'étudier dans quelle mesure les phénomènes observés pouvaient résulter, plutôt que d'un pur effet de tension ou de champ électrique appliqué, d'un effet lié au courant c'est à dire lié aux porteurs traversant la diode, et il nous a semblé intéressant de reporter l'évolution relative de la capacité de la diode non plus en fonction du temps mais en fonction du nombre de charges élémentaires (électrons) ayant traversé la diode. Une évaluation approximative de ce nombre d'électrons ou, connaissant la surface de la diode, de la densité superficielle correspondante, peut en effet se faire facilement en intégrant temporellement le courant inverse traversant la diode (typiquement compris entre  $10~\mu A$  et  $300~\mu A$ ). Compte tenu du fait que ce courant augmente au fur et à mesure de la réactivation

des donneurs dans la diode, les résultats obtenus en procédant ainsi, et représentés figure 1.34, sont fort différents de ceux présentés sur la figure précédente.

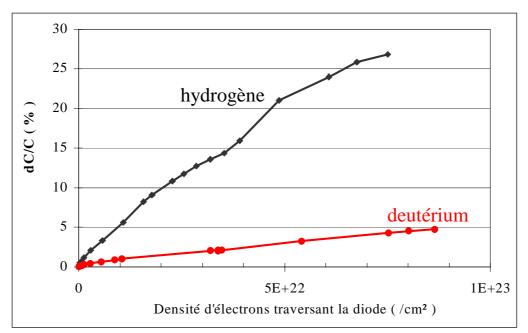


Figure 1.34 : Evolution, du rapport  $\Delta C/C_0$  d'une diode passivée par un plasma d'hydrogène ( $\bullet$ ), ou de deutérium ( $\circ$ ), en fonction de la densité superficielle de charge traversant la structure lorsqu'une tension inverse de 5,5 V lui est appliquée.

La capacité présentée par la diode varie très approximativement de façon linéaire en fonction de la densité des porteurs traversant la diode, et l'on note que le rapport isotopique ainsi déterminé diminue (sa valeur est comprise entre 6 et 8), mais reste toujours supérieur à celui observé dans la réactivation thermique des donneurs.

Ces constatations semblent indiquer que la réactivation observée des donneurs serait plutôt liée à un effet de porteurs que de champ électrique. Mais, bien entendu, des informations supplémentaires peuvent être fournies à partir de l'évolution en cours de vieillissement des profils de donneurs actifs que l'on peut déterminer dans les diodes hydrogénées ou deutérées. Dans ce but, la polarisation appliquée à la diode a été maintenue à la valeur de 5,5 volts, et le profil de concentration en donneur actifs a été déterminé pour différentes durées d'application de la tension, variant entre 0,5 et 24 heures. Compte tenu du rôle que semblent jouer les porteurs traversant la diode dans les phénomènes observés, les différents temps de vieillissement étudiés ont été choisis de façon à obtenir, tant pour les diodes hydrogénées que pour les diodes deutérées, la même densité de porteurs ayant traversé la diode. Les résultats sont reportés sur la figure 1.35.a pour les diodes hydrogénées et sur la figure 1.35.b pour les diodes deutérées. La caractéristique la plus marquante que l'on peut observer est le fait que la réactivation ne se produit, au début de vieillissement, qu'à l'extrémité de la zone désertée. Pour des vieillissements beaucoup plus importants, la réactivation des donneurs se produit dans une zone de plus en plus étendue de la région initialement passivée, dont la largeur décroît progressivement au fur et à mesure de la réactivation des donneurs. Notons cependant que, même pour les durées de polarisation les plus importantes, il semble rester une zone très loin d'être réactivée, située du coté du contact Schottky. Par ailleurs, un autre phénomène important semble se produire du coté du substrat, où l'on peut observer une passivation progressive des donneurs situés initialement en dehors de la zone passivée de départ.

Enfin, comme on pouvait s'y attendre, il apparaît que la réactivation des donneurs dans la zone initialement passivée est beaucoup plus importante dans la diode hydrogénée que dans la diode deutérée.

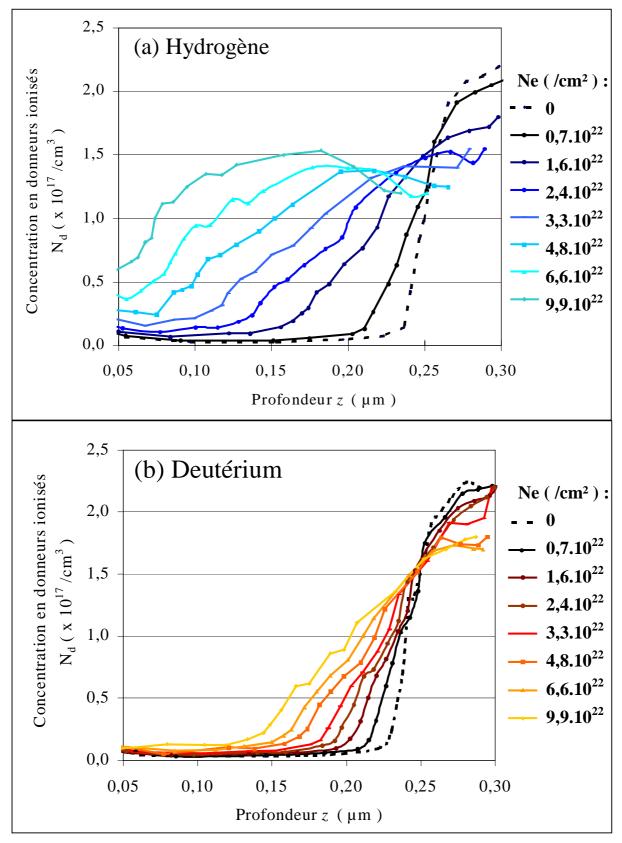


Figure 1.35 : Profils de concentration en donneurs actifs obtenus à partir des mesures de C(V) effectuées sous différentes polarisations, pour une diode passivée par un plasma d'hydrogène (a) ou de deutérium (b), et polarisée sous une tension inverse de 5,5 V, pour des densités superficielles d'électrons traversant la diode  $N_e$  croissantes.

### 1.3.4 Résumé des principaux résultats expérimentaux

Au terme de cette présentation et de cette première analyse des résultats obtenus dans l'étude du vieillissement sous tension de diodes Schottky hydrogénées ou deutérées, il nous a semblé intéressant de résumer rapidement les principaux faits observés :

- 1) A la température ambiante, et donc en l'absence de réactivation thermique, il est possible en appliquant une tension de polarisation suffisamment importante, de réactiver les donneurs Si dans des diodes Schottky constituées de GaAs : Si préalablement hydrogéné ou deutéré.
- 2) Il apparaît cependant que cette réactivation ne se fait de façon notable que pour une tension appliquée supérieure à une valeur de seuil qui, pour les diodes étudiées dans ce travail, se situe vers 4 à 4,5 volts.
- 3) La capacité présentée par la diode, et donc son dopage actif, évolue sous vieillissement de plus en plus rapidement en fonction du temps d'application de la tension, et ce n'est qu'en reportant cette évolution en fonction du nombre de porteurs ayant traversé la diode que l'on obtient des variations beaucoup plus linéaires.
- 4) La réactivation des donneurs se produit initialement à l'extrémité de la zone passivée, et ce n'est que lorsque la réactivation en ce lieu devient importante que l'on constate d'une part, une réactivation des donneurs dans une partie de plus en plus étendue de cette zone, et d'autre part, une extension progressive de la zone initialement passivée due à une neutralisation de donneurs à des profondeurs de plus en plus importantes.
- 5) L'utilisation du deutérium au lieu de l'hydrogène pour passiver les donneurs Si dans la diode Schottky, permet de réduire considérablement (d'un facteur 6 à 8) les phénomènes de réactivation observés, et l'effet isotopique mesuré est considérablement plus élevé que celui observé dans une réactivation purement thermique des diodes Schottky étudiées.

Voici donc brièvement mises en lumière les principales caractéristiques des phénomènes observés à l'IEMN et qu'il nous faudra essayer d'interpréter dans le chapitre suivant.

# Bibliographie du chapitre 1

- [1] J. Chevallier, W.C. Dautremont-Smith, C.W. Tu, and S.J. Pearton, Appl. Phys. Lett. 47, 108 (1985).
  - "Donor neutralisation in GaAs(Si) by atomic hydrogen"
- [2] A. Jalil, J. Chevallier, J.C. Pesant, R. Mostefaoui, B. Pajot, P. Murawala, and R. Azoulay, Appl. Phys. Lett. 50, 439 (1987).
  "Infrared spectroscopic evidence of silicon related hydrogen complexes in hydrogenated n-type GaAs doped with silicon"
- [3] B. Pajot, R.C. Newman, R. Murray, A. Jalil, J. Chevallier, and R. Azoulay, Phys. Rev. B 37, 4188 (1988).

  "High resolution infrared study of the neutralization of silicon donors in gallium arsenide"
- [4] N. Ng Ching-Hing, S. Mezière, I. Valin, and E. Constant, Elect. Lett. 31, 1391 (1995).

  "New processing methods for n-GaAs field effect transistors using neutralisation of shallow donors by hydrogen and dissociation process by UV light"
- [5] J. Chevallier, Defect Diffus. Forum 9, 131 (1996). "Hydrogen-dopant interactions in crystalline semiconductors"
- [6] A.W.R. Leitch, Th. Prescha, and J. Weber, Phys. Rev. B 44, 5912 (1991). "Light-enhanced reactivation of donors in hydrogenated n-type GaAs"
- [7] N.M. Johnson and C. Herring, Phys. Rev. B 45, 11 379 (1992).

  "Kinetics of minority-carrier-enhanced dissociation of hydrogen-dopant complexes in semiconductors"
- [8] I. Szafranek, M. Szafranek, and G.E. Stillman, Phys. Rev. B 45, 6497 (1992).

  "Mechanism of light-induced reactivation of acceptors in p-type hydrogenated gallium arsenide"
- [9] S. Mézière, Thèse de doctorat, Université de Lille I (1997).

  Hydrogénation et neutralisation des donneurs dans les semiconducteurs de la filière GaAs.

  Evolution en fonction de la température, du champ électrique et du courant.
- [10] D. Loridant-Bernard, S. Mezière, M. Constant, N. Dupuy, B. Sombret, and J. Chevallier, Appl. Phys. Lett. 73, 644 (1998).

  "Infrared study of light-induced reactivation of neutralized dopants in hydrogenated n-type GaAs doped with silicon"
- [11] D Loridant, J.C. Camart, M. Constant, L. Boussekey, and M. Chive, OPTO, 376 (1995). "Photoconducteurs réalisés en. GaAs optimisés pour la détection U.V."
- [12] M. Constant, D. Loridant, J.C. Camart, S. Mezière, L. Boussekey, and M. Chive, SPIE 2397, 229 (1995)."New capabilities of GaAs detectors for UV applications"

- [13] V. Depoërs, D.E.A. d'instrumentation et analyses avancées, Ecole Universitaire d'Ingénieurs de Lille (1999).

  Etude de l'influence des photons sur le matériau GaAs hydrogéné en vue d'applications dans le domaine biomédical.
- [14] A. Beaurain, D.E.A. d'instrumentation et analyses avancées, Ecole Universitaire d'Ingénieurs de Lille (2000).

  Etude par spectroscopie Raman de la décomplexation photoinduite du matériau GaAs hydrogéné.
- [15] J. Chevallier, M. Barbé, E. Constant, D. Loridant-Bernard, and M. Constant, Appl. Phys. Lett. 75, 112 (1999).

  "Strong isotope effect in the dissociation kinetics of Si-H and Si-D complexes in GaAs under ultraviolet illumination"
- [16] H. Mathieu, Ed. Masson (Paris, 1987), p. 432. "Physique des semiconducteurs et des composants électroniques"
- [17] D. Loridant-Bernard, Thèse de doctorat, Université de Lille I (1997). Etude et optimisation de microcapteurs réalisés en GaAs pour la mesure du rayonnement U.V.
- [18] N. Ng Ching-Hing, Thèse de doctorat, Université de Lille I (1995).

  Réalisation de transistors à effet de champ par neutralisation de dopants par l'hydrogène atomique et par déneutralisation localisée des complexes Si-H.
- [19] H.B. Bebb and E.W. Whilliams, Ed. R.K. Whilliardson and A.C. Beer (Academic, New York, 1972), Vol. 8, p. 231.
  "Theory in semiconductors and semimetals"
- [20] H.C. Casey Jr., and R.H. Kaiser, J. Electrochem. Soc.: Solid State Sci. 114, 149 (1967). "Analysis of n-type GaAs with electron-beam-excited radiative recombinaison"
- [21] N.-Y. Lee, K.-J. Lee, C. Lee, J.-E. Kim, H.Y. Park, D.-H. Kwak, H.-C. Lee, and H. Lim, J. Appl. Phys. 78, 3367 (1995).

  "Determination of conduction band tail and Fermi energy of heavily Si-doped GaAs by room-temperature photoluminescence"
- [22] A. Haufe, R. Schwabe, H. Fieseler, and M. Ilegems, J. Phys. C: Solid State Phys. 21, 2951 (1988).

  "The luminescence lineshape of highly doped direct-gap III-V compounds"
- [23] S.J. Pearton, C.R. Abernathy, and J. Lopata, Appl. Phys. Lett. 59, 3571 (1991). "Thermal stability of dopant-hydrogen pairs in GaAs"
- [24] G. Roos, N.M. Johnson, C. Herring, and J.S. Harris, Appl. Phys. Lett. 59, 461 (1991). "Thermal dissociation energy of the Si-H complex in n-type GaAs"
- [25] H.Y. Cho, S.-K. Min, K.J. Chang, and C. Lee, Phys. Rev. B 44, 13779 (1991). "Negatively charged state of atomic hydrogen in n-type GaAs"

# CHAPITRE 2 INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS

#### PREAMBULE ET INTRODUCTION

Au terme de l'analyse effectuée dans le chapitre précédent de l'ensemble des résultats expérimentaux que nous avons obtenus, nous allons maintenant essayer d'interpréter ceux-ci aussi quantitativement que possible.

L'objectif est de rechercher les mécanismes physiques à l'origine des phénomènes de dissociation des complexes Si-H et de réactivation des donneurs, observés lorsque des couches semiconductrices de GaAs sont exposées à des photons ou à des électrons suffisamment énergétiques.

Dans ce contexte, on peut noter que, quelle que soit la nature des excitations utilisées (photons, électrons chauds ou faisceaux d'électrons), les phénomènes observés présentent un certain nombre de caractéristiques communes :

- un effet isotopique anormalement élevé lorsque l'on remplace l'atome d'hydrogène par un atome de deutérium,
- l'existence d'une énergie de seuil de l'ordre de 4 eV dans la réactivation, et donc dans la dissociation des complexes Si-H,
- une réactivation et une dissociation se produisant largement à la température ambiante, et assez peu sensible à la température [1].

De ce fait, il apparaît probable que les mécanismes physiques à l'origine des phénomènes observés pour les trois types d'excitations utilisées dans ce travail soient très voisins, et il nous faut maintenant essayer de les identifier.

A en croire la littérature de ces dernières années, le mécanisme physique le plus souvent invoqué pour expliquer la dissociation athermique des complexes Hydrogène-Accepteur ou Hydrogène-Donneur dans le GaAs est lié à la présence de porteurs minoritaires qui pourraient soit, abaisser la barrière de potentiel s'opposant à la dissociation des complexes [2], soit faciliter ou permettre la neutralisation des atomes d'hydrogène libérés lors des dissociations et ainsi interdire ou réduire leur recomplexation [3]. Dans l'interprétation de l'ensemble des résultats expérimentaux présentés dans ce travail, de tels mécanismes ne peuvent absolument pas être exclus puisque, dans les trois grands cas que nous avons étudié, un grand nombre de paires électron-trou, et donc de porteurs minoritaires, sont créées soit par les photons, soit par les électrons injectés ou produits dans le semiconducteur. Néanmoins, si l'on admet que ce sont ces porteurs minoritaires qui sont à l'origine des dissociations des complexes Si-H observées, il apparaît difficile (sinon impossible!) d'expliquer la présence d'un effet isotopique anormal, ainsi que l'existence d'une énergie de seuil pour déclencher les phénomènes observés dont la valeur (3 à 4 eV) diffère très largement de celle nécessaire à la création de paires électron-trou dans le GaAs (1,4 à 2 eV).

C'est pourquoi une autre explication physique apparaît nécessaire. Celle-ci peut être recherchée à la lumière des résultats récents obtenus sur la **surface de silicium hydrogéné** et sur l'étude de la stabilité des liaisons Si-H qui s'y produisent. C'est ainsi qu'il a été montré :

• d'une part, qu'en irradiant une telle surface soit par des électrons suffisamment énergétiques ( $E_e > 6 \ eV$ ) issus de la pointe d'un microscope à effet tunnel (STM) [4], soit par

des photons VUV (h.v = 7,9 eV), il était possible de rompre les liaisons Si-H existant sur cette surface [5];

• d'autre part, que la cinétique caractérisant la rupture de la liaison et la libération de l'hydrogène était profondément modifiée en remplaçant l'hydrogène par le deutérium, et était de ce fait caractérisée par un rapport isotopique anormalement élevé (de l'ordre de 10) [4,6].

Ces deux grandes caractéristiques ressemblent particulièrement à celles que nous avons observées dans nos résultats expérimentaux. C'est pourquoi il nous a semblé judicieux de nous intéresser à l'explication physique avancée par Avouris *et al* [4] pour expliquer les phénomènes observés sur le silicium. Il nous sera ainsi possible d'étudier dans quelle mesure cette interprétation pourrait aussi expliquer nos résultats.

Dans ce but, on peut se référer au diagramme de la figure 2.1, extrait de [6] et représentant l'évolution de l'énergie potentielle de la liaison Si-H calculée par Avouris et al [4], en fonction de la distance Si-H, avec la branche correspondant au niveau fondamental et celle correspondant à l'état « antibonding », que nous appellerons l'état excité. Lorsque l'on est dans l'état fondamental, la rupture de la liaison ne peut se faire que dans la mesure où l'énergie thermique est suffisante pour surmonter la barrière de potentiel qui s'oppose à l'augmentation de la distance Si-H, et donc, à la rupture de la liaison Si. Par contre, sous l'effet d'un impact électronique ou photonique, on peut se trouver dans l'état excité, et de nouvelles possibilités apparaissent pour provoquer la rupture du complexe. Les trajectoires du point représentatif dans le diagramme énergétique du complexe Si-H, correspondant à ces deux possibilités, sont représentées sur la figure 2.2. La première possibilité (Fig. 2.2.a) correspond au cas où la durée de vie de l'état excité est suffisamment longue pour permettre à l'atome d'hydrogène de s'éloigner suffisamment de l'atome de silicium suivant un mouvement décrit, dans l'espace de configuration, par un point représentatif se déplaçant suivant toute la branche correspondant à l'état excité. La seconde (Fig. 2.2.b) correspond au cas où la durée de vie de l'état excité n'a pas été suffisamment longue pour permettre au point représentatif de décrire toute la branche correspondant à l'état excité, mais où, néanmoins, l'atome d'hydrogène a pu acquérir suffisamment d'énergie cinétique avant de passer dans l'état fondamental, pour surmonter la barrière de potentiel s'opposant à la rupture de la liaison Si-H.

Dans les deux cas représentés sur la figure 2.2, on remarque que deux conditions doivent être remplies pour que la rupture de la liaison Si-H puisse se produire :

- l'énergie apportée par l'impact électronique ou photonique doit être suffisamment élevée pour permettre l'excitation de la liaison Si-H (passage de l'état fondamental à l'état excité),
- le mouvement de l'atome d'hydrogène (ou de deutérium) doit être suffisamment rapide pour qu'il puisse, durant le temps de vie de l'état excité, soit s'éloigner suffisamment de l'atome Si (Fig. 2.2.a), soit acquérir suffisamment d'énergie cinétique pour franchir la barrière de potentiel de l'état fondamental (Fig. 2.2.b).

Compte tenu de ces deux conditions, il est possible de comprendre, au moins au plan qualitatif, les deux principales caractéristiques des résultats expérimentaux obtenus aussi bien dans la littérature récente, à la surface du silicium, qu'à l'IEMN et au LPSC de Bellevue, dans le GaAs, à savoir l'existence :

- d'une énergie de seuil pour déclencher la rupture de la liaison Si-H : c'est celle qui sera nécessaire pour exciter le complexe,
- d'un effet isotopique important puisque, compte tenu de sa masse deux fois plus grande et pour une durée de vie donnée de l'état excité, le point représentatif de l'atome de deutérium se déplacera moins loin dans la branche correspondant à l'état excité du diagramme de configuration que celui de l'atome d'hydrogène.

Ces considérations plaident fortement en faveur d'une interprétation de nos résultats expérimentaux à partir d'une excitation, puis d'une dissociation, par impact photonique ou électronique des complexes Si-H formés lors de l'exposition au plasma d'hydrogène. C'est donc en utilisant ces hypothèses que nous essaierons en premier lieu d'expliquer et de simuler nos résultats expérimentaux.

Néanmoins, on ne peut à priori exclure le rôle joué par les porteurs minoritaires dans les dissociations et les réactivations observées, et c'est pourquoi nous essaierons de mettre en évidence leur possible influence chaque fois que cela s'avèrera possible.

C'est donc en suivant la stratégie ainsi définie que nous essaierons successivement de comprendre les résultats obtenus dans la réactivation des donneurs Si dans le GaAs hydrogéné par exposition à un rayonnement lumineux, par irradiation électronique, et enfin par production d'électrons chauds au sein du semiconducteur.

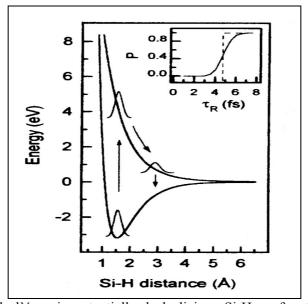


Figure 2.1 : Evolution de l'énergie potentielle de la liaison Si-H en fonction de la distance Si-H, calculée par Avouris *et al* [4], d'après Vondrak *et al* [6], à la surface du silicium hydrogéné. La branche inférieure correspond au niveau fondamental, et la branche supérieure à l'état excité.

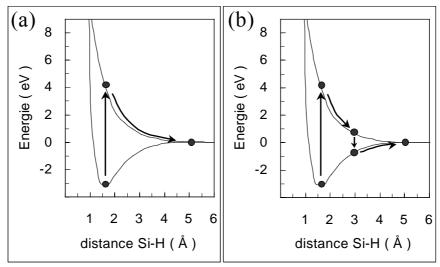


Figure 2.2 : Trajectoires du point représentatif de l'hydrogène ou du deutérium dans le diagramme énergétique du complexe Si-H représenté sur la figure 2.1 :

(a) Processus A : dans le cas où la durée de vie de l'état excité est suffisamment longue pour permettre à l'atome d'hydrogène de s'éloigner suffisamment de l'atome de silicium,

(b) Processus B : dans le cas où l'énergie cinétique acquise lors du déplacement dans l'état excité est suffisante pour surmonter la barrière de potentiel s'opposant à la rupture de la liaison Si-H.

# 2.1 INTERPRETATION DE LA REACTIVATION PAR FAISCEAU OPTIQUE

Une modélisation simplifiée de la réactivation par excitation lumineuse de GaAs : Si hydrogéné a été effectuée dans sa thèse par D. Loridant-Bernard [7] pour interpréter les premières expériences de dissociation. Cependant, d'une part, cette modélisation supposait une réactivation uniforme des dopants hydrogénés sur toute la profondeur de pénétration des photons, et d'autre part, elle ne tenait pas compte de la densité surfacique d'électrons piégés par le potentiel de surface.

Nous allons donc tenter de simuler plus quantitativement, en concertation avec Michel Barbé qui a entrepris une démarche assez analogue, le phénomène de réactivation du GaAs : Si et hydrogéné, lorsque celui-ci est soumis à une irradiation. Dans ce but, compte tenu des éléments donnés dans la section 2.1, nous allons admettre une photodissociation localisée des complexes Si-H, et nous allons caractériser ce processus par une section efficace  $\sigma_{ph}$ , pouvant dépendre de la longueur d'onde du rayonnement utilisé pour irradier l'échantillon. Par ailleurs, nous prendrons en compte l'existence éventuelle sur la surface du semi--conducteur d'états superficiels, et l'apparition qui en résulte de ce que l'on appelle un «potentiel de surface».

Dans ce contexte, l'objectif général de la simulation utilisée sera tout d'abord présenté en précisant les données de départ caractérisant la structure et l'éclairement étudiés, ainsi que les grandeurs de sortie que nous souhaitons déterminer. Puis, après avoir présenté les hypothèses simplificatrices sur lesquelles notre simulation repose, nous introduirons l'ensemble des équations qui nous ont permis d'aboutir à l'expression des grandeurs recherchées, et nous décrirons rapidement les algorithmes du calcul numérique qui nous ont permis leur résolution. Nous présenterons ensuite quelques exemples de résultats obtenus pour différentes fréquences d'excitation et densités de photons reçus par le GaAs, en prenant - ou non - en compte la présence d'états superficiels. Une comparaison systématique avec l'expérience nous permettra enfin de juger de la validité des simulations effectuées, et d'obtenir non seulement l'ordre de grandeur de la section efficace pouvant caractériser la photodissociation du complexe, mais aussi une estimation de l'évolution de cette grandeur en fonction de la fréquence v de l'éclairement utilisé.

## 2.1.1 Les objectifs de la simulation effectuée

Les données de départ utilisées dans notre simulation sont des grandeurs soit connues, soit mesurables expérimentalement, et qui caractérisent d'une part la structure semiconductrice étudiée, et d'autre part, l'éclairement que nous avons utilisé.

En ce qui concerne les caractéristiques des échantillons irradiés, les grandeurs d'entrée sont essentiellement :

- les profils de concentration en donneurs ionisés initiaux (avant hydrogénation)  $N_{d,0}(z)$ , caractérisant l'évolution de cette grandeur suivant un axe (Oz) perpendiculaire à la surface de l'épitaxie.
- les profils de concentration en donneurs ionisés après la passivation des impuretés par un plasma d'hydrogène  $N_{d,pl}(z)$ .

Si  $N_{d,0}$  (z) est généralement connu avec une assez bonne précision, compte tenu des paramètres utilisés dans la réalisation des couches par épitaxie moléculaire, il n'en est pas de même pour  $N_{d,pl}$  (z). L'utilisation classique de l'évolution de la capacité en fonction de la tension appliquée nécessite la réalisation d'une diode Schottky, et n'est précise qu'en utilisant un substrat de type  $n^+$  (or c'est rarement le cas pour les échantillons étudiés !) ; par ailleurs, les profils relevés par SIMS correspondent aux concentrations de deutérium ou d'hydrogène, souvent fort différentes de celle des complexes Si-H. C'est pourquoi la méthode la plus souvent utilisée dans ce travail a été de déterminer le degré de passivation après hydrogénation des structures étudiées en mesurant par effet Hall la densité superficielle de charges après exposition au plasma  $N_{s,pl}$ , qui dépend de  $N_{d,pl}$  (z) selon la relation :

$$N_{s, pl} = \int_0^{e\tau} N_{d, pl}(z) dz$$
(2.1)

où e<sub>T</sub> est l'épaisseur totale de la structure étudiée.

Généralement, on utilise des temps d'exposition au plasma d'hydrogène suffisamment longs pour permettre à l'hydrogène de diffuser très largement dans toute l'épaisseur de l'épitaxie, et pour assurer l'uniformité de sa concentration, et dans ces conditions, on peut supposer qu'il en est de même pour la concentration en complexes Si-H. De ce fait, lorsque la concentration initiale en donneurs est uniforme, on peut supposer que c'est aussi le cas pour  $N_{d,pl}$  et obtenir sa valeur (indépendante de z) à partir de  $N_{s,pl}$ .

En ce qui concerne les paramètres caractérisant l'exposition lumineuse, nous avons décrit en annexe A.1.3 comment on pouvait utiliser des photons de fréquence  $\nu$  et d'énergie h $\nu$  connue, et comment on pouvait caractériser leur flux  $\Phi_0$  (nombre de photons reçus par cm² et par unité de temps). Connaissant l'évolution temporelle de  $\Phi_0$  durant le temps d'exposition dt, la densité de photons  $N_{ph,0}$  reçus par la surface du matériau pendant toute la durée de l'exposition  $\Delta t$ , peut être directement déduite de la relation :

$$N_{\text{ph},0} = \int_0^{\Delta t} \Phi_0(t) \cdot dt \tag{2.2}$$

 $N_{ph,0}$  et  $\nu$  sont généralement utilisés comme données de départ pour caractériser l'irradiation d'un échantillon semiconducteur.

L'objectif de la simulation est alors de déterminer, à partir de ces données de départ, les variations de la densité de porteurs  $\Delta N_s$  et de la mobilité électronique  $\mu_n$  résultant des excitations lumineuses. Par ailleurs, afin de mieux cerner et localiser les phénomènes se produisant dans les structures semiconductrices au cours de leur irradiation, il est souvent utile de déterminer numériquement, comme nous le verrons ultérieurement, d'autres grandeurs telles que les profils de dopage actif réalisés sous excitation lumineuse dans les épitaxies étudiées.

## 2.1.2 Les hypothèses fondamentales

### 2.1.2.a Mécanisme de dissociation des complexes

Comme nous l'avons précédemment souligné, nous admettons une photodissociation localisée et directe des complexes formés lors de l'hydrogénation du semiconducteur. Ce mécanisme physique est supposé régi par une section efficace  $\sigma_{ph}$  définie, en utilisant un langage « particulaire » tant pour le photon que pour le complexe, par la relation suivante :

$$dP_{ph}(z) = N_{Si-H}(z) \cdot \sigma_{ph} \cdot dz$$
(2.3)

où  $dP_{ph}(z)$  représente la probabilité qu'un complexe soit dissocié par un photon se déplaçant de dz dans la structure et,

 $N_{Si-H}(z)$  représente la concentration en complexes dans la structure à l'abscisse z.

Une image physique peut être donnée pour la section efficace ainsi introduite et définie par la relation 2.3, dans le cas où l'on utilise une approximation de type "sphères dures" pour décrire l'interaction entre un photon et un complexe Si-H et où, de façon très simplifiée sinon simpliste, on peut dire que  $\sigma_{ph}$  est directement lié aux dimensions géométriques du complexe Si-H. On aurait alors :

$$\sigma_{\rm ph} = 7.85 \cdot 10^{17} \cdot d^2$$
 (2.4)

où d est le diamètre de l'objet sphérique représentant le complexe, exprimé en Å.

Bien entendu, l'expression précédente ne donne qu'un ordre de grandeur très approché de la section efficace d'interaction photon - complexe. En effet, pour qu'au cours d'une interaction, une dissociation puisse se produire, il faut que l'énergie h.v du photon concerné soit suffisante, et c'est pourquoi nous supposerons par la suite que la section efficace  $\sigma_{ph}$  définie dans la relation 2.3 peut dépendre considérablement de l'énergie photonique, c'est à dire de la fréquence v d'excitation. L'un des principaux objectifs de notre étude sera de déterminer, à la lumière des résultats expérimentaux obtenus, la fonction  $\sigma_{ph}$  (v), représentant les variations de la section efficace en fonction de la fréquence.

## 2.1.2.b Prise en compte de la réflexion des photons par la surface et de l'atténuation de leur flux dans le GaAs

Lorsque le matériau est exposé à un rayonnement lumineux d'énergie  $\nu$ , une partie du flux de photons est réfléchie par la surface du semiconducteur avec un coefficient de réflexion R, dépendant de  $\nu$ . Le flux de photons incident  $\Phi_0$  se décompose en une partie réfléchie par la surface du matériau, et une autre partie, notée  $\Phi_i$ , injectée dans le matériau et donnée par la relation :

$$\Phi_{i} = (1 - R(v)) \cdot \Phi_{0} \tag{2.5}$$

où R(v) est le coefficient de réflexion à la surface du GaAs.

Sur la figure 2.3, la variation du coefficient de réflexion du matériau a été représentée en fonction de l'énergie d'un rayonnement lumineux sous incidence normale, ce qui correspond à nos conditions expérimentales.

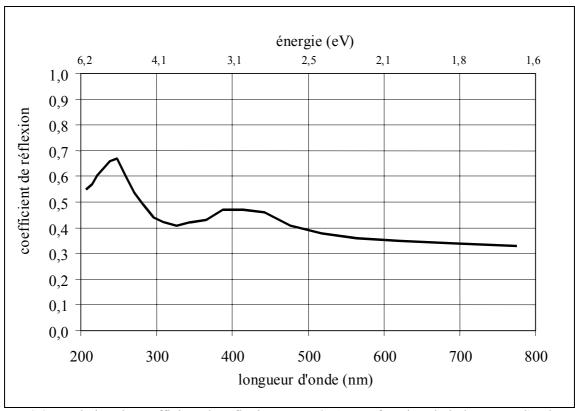


Figure 2.3 : variation du coefficient de réflexion R sur GaAs, en fonction de la longueur d'onde et de l'énergie des photons incidents, sous incidence normale.

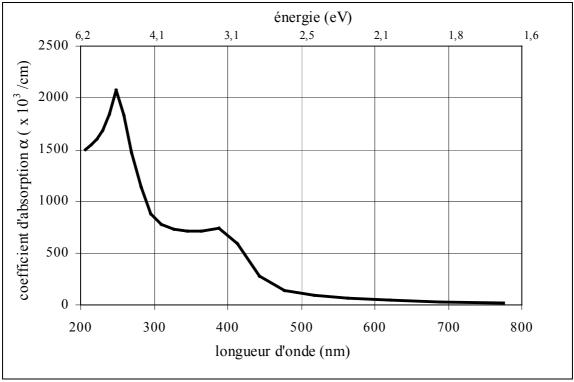


Figure 2.4 : variation du coefficient d'absorption dans le GaAs, en fonction de la longueur d'onde et de l'énergie des photons.

Au cours de leur propagation dans le semiconducteur, les photons créent généralement des paires électron - trou dans la structure, et ce phénomène se traduit par une absorption définie par un coefficient  $\alpha$ , dont l'évolution typique en fonction de la fréquence  $\nu$  est représentée sur la figure 2.4.

Il en résulte une diminution du flux de photons injectés  $\Phi_i$  en fonction de z suivant la relation :

$$\Phi_{i}(z) = \Phi_{i} \cdot \exp(-\alpha(v) \cdot z) = \Phi_{i} \cdot \exp(-\frac{z}{\delta(v)})$$
(2.6)

où δ représente la profondeur de pénétration des photons dans le matériau, définie comme l'inverse du coefficient d'atténuation α.

soit encore, en remplaçant  $\Phi_i$  par son expression donnée dans l'équation 2.5 :

$$\Phi_{i}(z) = (1 - R(v)) \cdot \Phi_{0} \cdot \exp\left(-\frac{z}{\delta(v)}\right)$$
(2.7)

Notons que la création de paires électron-trou n'est pas le seul mécanisme responsable de l'absorption du rayonnement lumineux. Ainsi, par exemple, une absorption supplémentaire liée à la photodissociation des complexes Si-H pourrait être observée. Nous supposons cependant, dans le cadre de nos simulations, que cette absorption supplémentaire est négligeable par rapport à celle liée à la création de porteurs libres et qu'en conséquence, la profondeur de pénétration  $\delta$  est indépendante de la concentration en donneurs ionisés  $\mathrm{Si}^+$  ainsi que de la concentration en complexes  $\mathrm{Si}$ -H, et que l'on peut donc la déterminer en utilisant les données de la figure 2.4 en fonction uniquement de la fréquence d'excitation  $\nu$  utilisée.

### 2.1.2.c Prise en compte d'une zone désertée

Notre étude a été menée en tenant compte de l'existence éventuelle d'un potentiel de surface dans la structure semiconductrice. La formation d'un tel potentiel provient de la création dans la bande interdite, au voisinage de l'interface air - semiconducteur, d'états électroniques supplémentaires liés à la rupture de la périodicité cristalline, ainsi que de la formation d'oxydes, de la présence d'impuretés et/ou encore de défauts cristallins. Il en résulte généralement un blocage du niveau de Fermi dans des zones voisines du milieu de la bande interdite, qui se traduit par une courbure de la bande de conduction et l'apparition d'une zone désertée dans le semiconducteur, près de la surface, comme nous l'avons représentée sur la figure 2.5. Dans le domaine des composants électroniques, il est d'usage d'introduire un potentiel de surface  $V_s$  pour décrire ces phénomènes, dont la valeur est généralement voisine de 0,5 Volts. Celui-ci représente en première approximation le décalage du niveau de Fermi à la surface, par rapport au minimum de la bande de conduction  $\varepsilon_c$  dans le volume du semiconducteur et qui, dans la mesure ou le niveau de Fermi dans le semiconducteur à l'équilibre peut être confondu avec  $\varepsilon_c$ , est égal à la circulation du champ électrique dans toute la zone désertée.

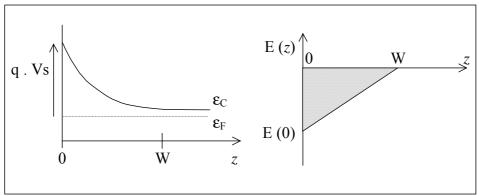


Figure 2.5 : (a) Effet du potentiel de surface sur le diagramme de bande et (b) carte du champ électrique au voisinage de la surface, dans le cas d'un dopage spatialement uniforme.

#### Calcul de la concentration en électrons libres dans la zone désertée

Nous admettons une absence totale de porteurs de charge dans toute la zone désertée, en négligeant pour cela :

- (i) la diffusion des porteurs au voisinage de la jonction entre la zone active et la zone désertée, où l'action du champ électrique est faible,
- (ii) la dépendance exacte de la concentration en électrons libres avec la position du niveau de Fermi.

Ainsi, pour z < W, on admettra que :

$$n\left(z\right) = 0\tag{2.8}$$

où W est l'épaisseur de la zone désertée.

#### Calcul de l'épaisseur de la zone désertée W

Nous pouvons accéder à l'épaisseur de la zone désertée de porteurs W en supposant que le potentiel de surface  $V_s$  reste constant, quelque soit la valeur de la concentration en donneurs ionisés, et qu'il est égal à la circulation du champ électrique E(z) sur l'épaisseur W de la zone désertée :

$$V_s = -\int_0^W E(z) \cdot dz \tag{2.9}$$

L'équation du champ électrique est alors déterminée par la résolution de l'équation de Poisson :

$$\frac{dE}{dz} = \frac{q \cdot N_d(z)}{\varepsilon}$$
 (2.10)

où q est la charge élémentaire d'un électron ( $q = 1,602.10^{-19} \text{ C}$ ),  $N_d$  est la concentration en donneurs ionisés ( $/\text{cm}^3$ ),  $\epsilon$  est la constante diélectrique du GaAs (F.cm<sup>-1</sup>),

avec comme condition aux limites:

$$E(z=W)=0$$
 (2.11)

Dans le cas d'un dopage uniforme, la concentration en donneurs ionisés  $N_d$  étant constante, une résolution analytique de ces équations nous permet d'obtenir facilement l'équation du champ électrique dans la zone désertée :

$$E(z) = \frac{q \cdot N_d \cdot (z - W)}{\varepsilon}$$
 (2.12)

avec 
$$W = \sqrt{\frac{q \cdot N_d \cdot V_s}{2 \cdot \epsilon}}$$
 (2.13)

Dans le cas le plus fréquent où la concentration en donneurs ionisés est largement variable, il faut procéder à une détermination par calcul numérique. Dans ce but, on part d'une toute première approximation de la valeur du champ électrique E (0) à la surface du semiconducteur ou ce qui revient pratiquement au même, d'une valeur de la concentration superficielle de charges  $N_{ss}$ , avec :

$$E(0) = \frac{q \cdot N_{ss}}{\varepsilon}$$
 (2.14)

Connaissant E (0), les formes discrétisées des équations 2.9 et 2.10 permettent le calcul de  $V_s$  correspondant aux valeurs choisies de E (0) et  $N_{ss}$ . Des itérations successives permettent alors de trouver les valeurs de E (0) et  $N_{ss}$  pour réaliser une valeur de  $V_s$  égale au potentiel de surface retenu (généralement 0,5 Volts).

#### 2.1.2.d Calcul de la concentration en électrons libres en dehors de la zone désertée

En dehors de la zone désertée, nous admettons d'une part, que l'équation de la neutralité électrique locale est toujours vérifiée et d'autre part, que la concentration en hydrogène ionisé et non complexé [H<sup>-</sup>] est négligeable devant la concentration en électrons libres. S'il en est ainsi, l'équation de la neutralité électrique locale :

$$n(z) + [H](z) = N_d(z)$$
 (2.15)

peut s'écrire, pour z > W:

$$n(z) = N_{d}(z) \tag{2.16}$$

## 2.1.3 Les équations de base

## 2.1.3.a Equations de base

Elles vont nous permettre de calculer l'évolution, tout d'abord en fonction du temps, puis du nombre total de photons reçus durant toute la durée de l'exposition  $N_{ph,0}$ , de la concentration en impuretés ionisées  $N_d(z)$  en tout point z de la couche semiconductrice étudiée. Utilisant les équations 2.8 et 2.16, il nous sera alors possible d'obtenir l'évolution de  $N_s$  en fonction de  $N_{ph,0}$ . Le point de départ du calcul est la relation 2.3, définissant la section efficace de dissociation  $\sigma_{ph}$  qui permet, connaissant la concentration en photons  $n_{ph}$  à la profondeur z, de calculer le nombre de dissociations  $dN_{dissoc}(z)$  crées dans une tranche de GaAs : Si comprise entre les profondeurs z et z + dz, et de surface unité :

$$dN_{dissoc}(z) = n_{ph}(z) \cdot dP_{ph}(v, z) = N_{Si-H}(z) \cdot \sigma_{ph}(v) \cdot n_{ph}(z) \cdot dz$$
 (2.17)

où N<sub>Si-H</sub> est le nombre de complexes contenus dans la tranche d'épaisseur dz.

Pour obtenir le nombre de dissociations par unité de temps, il faut introduire  $v_{ph}$ , la vitesse des photons, c'est à dire de l'onde lumineuse dans le GaAs, et l'on obtient :

$$dN_{dissoc}(z) = N_{Si-H}(z) \cdot \sigma_{ph}(v) \cdot n_{ph}(z) \cdot v_{ph} \cdot dt$$
(2.18)

Le flux de photons injectés dans le matériau  $\Phi_i$  (z) peut s'introduire dans l'équation 2.18 par la relation :

$$\Phi_{\rm i}(z) = n_{\rm ph}(z) \cdot v_{\rm ph} \tag{2.19}$$

C'est ainsi qu'en remplaçant le produit  $n_{\rm ph}$  (z) .  $v_{\rm ph}$  par l'expression de  $\Phi_{\rm i}$  (z) donnée dans l'équation 2.7, la relation 2.18 devient :

$$dN_{\text{dissoc}}(z) = N_{\text{Si-H}}(z) \cdot \sigma_{\text{ph}}(v) \cdot (1 - R(v)) \cdot \Phi_0 \cdot \exp\left(-\frac{z}{\delta(v)}\right) \cdot dt$$
(2.20)

Compte tenu du fait que chaque dissociation se traduit par la disparition d'un complexe, on peut écrire :

$$dN_{Si-H}(z) = -dN_{dissoc}(z)$$
(2.21)

où  $dN_{Si-H}$  est la variation de la concentration de complexes Si-H (/cm<sup>3</sup>).

Et l'équation 2.20 qui devient :

$$dN_{Si-H}(z) = -N_{Si-H}(z) \cdot \sigma_{ph}(v) \cdot (1 - R(v)) \cdot \Phi_0 \cdot \exp\left(-\frac{z}{\delta(v)}\right) \cdot dt$$
(2.22)

va nous permettre de déterminer l'évolution de  $N_{Si-H}(z, t)$  en fonction du temps t. En utilisant comme condition aux limites  $N_{Si-H}(0) = N_{Si-H,pl}$ , concentration en complexes après hydrogénation et avant irradiation, on obtient par intégration :

$$N_{\text{Si-H}}(z,t) = N_{\text{Si-H,pl}}(z) \cdot \exp\left[-\sigma_{\text{ph}}(v) \cdot (1 - R(v)) \cdot \Phi_0 \cdot \exp\left(-\frac{z}{\delta(v)}\right) \cdot t\right]$$
(2.23)

La densité de photons reçus par la surface du matériau  $N_{ph,0}$  s'exprime en fonction du flux de photons reçu  $\Phi_0$  et de la durée de l'irradiation  $\Delta t$  par :

$$N_{\text{ph},0} = \Phi_0 \cdot \Delta t \tag{2.24}$$

Ainsi, l'expression de N<sub>Si-H</sub> devient :

$$N_{\text{Si-H}}(z, N_{\text{ph,0}}) = N_{\text{Si-H, pl}}(z) \cdot \exp\left[-\sigma_{\text{ph}}(v) \cdot (1 - R(v)) \cdot N_{\text{ph,0}} \cdot \exp\left(-\frac{z}{\delta(v)}\right)\right]$$

$$(2.25)$$

Il nous faut maintenant tenir compte du fait que la concentration en complexes  $N_{Si-H}$  est reliée à la concentration en donneurs ionisés  $N_d$ , par la relation :

$$N_{d,0}(z) = N_d(z, N_{ph}) + N_{Si-H}(z, N_{ph})$$
(2.26)

où  $N_{d,0}(z)$  est la concentration en donneurs ionisés initiale à la profondeur z.

Les équations 2.25 et 2.26 nous permettent d'exprimer la concentration en donneurs ionisés après irradiation en fonction du flux de photons :

$$N_{d}(z, N_{ph,0}) = N_{d,0}(z) - (N_{d,0}(z) - N_{d,pl}(z)) \cdot \exp\left(-\sigma_{ph}(v) \cdot (1 - R(v)) \cdot N_{ph,0} \cdot \exp\left(-\frac{z}{\delta(v)}\right)\right)$$

$$(2.27)$$

où  $N_d(z,N_{ph,0})$  est la concentration en donneurs ionisés à la profondeur z, après hydrogénation et irradiation,

 $N_{d,0}(z)$  est la concentration initiale en donneurs ionisés à la profondeur z,

 $N_{d,pl}(z)$  est la concentration en donneurs ionisés à la profondeur z, après hydrogénation et avant irradiation,

 $\sigma_{ph}(v)$  est la section efficace de dissociation des complexes Si-H,

R (v) est le coefficient de réflexion à la surface du GaAs,

N<sub>ph,0</sub> est la densité totale de photons reçus par la surface de l'échantillon, et

 $\delta$  (v) est la profondeur de pénétration des photons dans le matériau,

v est la fréquence des photons injectés.

#### 2.1.3.b Calcul de la densité d'électrons libres

Finalement, lorsqu'il n'y a pas d'états superficiels et que le potentiel de surface  $V_s = 0$ , la densité d'électrons libres  $N_s$  ( $N_{ph,0}$ ) est obtenue en fonction de la concentration en électrons libres n (z,  $N_{ph,0}$ ) dans la structure d'après la relation :

$$N_{s}(N_{ph,0}) = \int_{0}^{\mathbf{e}_{T}} \left[ N_{d,0}(z) - (N_{d,0}(z) - N_{d,pl}(z)) \cdot \exp\left(-\sigma_{ph}(v) \cdot (1 - R(v)) \cdot N_{ph} \cdot \exp\left(-\frac{z}{\delta(v)}\right) \right) \right] \cdot dz$$

$$(2.28)$$

où e<sub>T</sub> est l'épaisseur de la structure étudiée.

Dans le cas où  $V_s \neq 0$ , nous avons vu qu'une zone désertée d'épaisseur W apparaissait et que dans cette zone, on pouvait négliger n (z  $N_{ph,0}$ ). De ce fait, l'équation 2.27 devient :

$$N_{s}(N_{ph,0}) = \int_{W}^{\mathbf{e}_{T}} \left[ N_{d,0}(z) - \left( N_{d,0}(z) - N_{d,pl}(z) \right) \cdot \exp \left( -\sigma_{ph}(v) \cdot (1 - R(v)) \cdot N_{ph} \cdot \exp \left( -\frac{z}{\delta(v)} \right) \right) \right] \cdot dz$$

$$(2.29)$$

#### 2.1.3.c Calcul des autres grandeurs électriques

La simulation permet également de calculer différentes grandeurs caractérisant les structures étudiées telles que la résistance carrée, et la mobilité  $\mu_n$  des électrons.

La conductance G de l'échantillon est connue à partir du profil de la concentration en électrons libres n(z) et de la mobilité  $\mu_n$  ( $N_d$  (z)) par la relation :

$$G = \int_{0}^{eT} q . n(z) . \mu_{n}(N_{d}(z)) dz$$
 (2.30)

où  $\mu_n$  (N<sub>d</sub> (z)) est reliée au profil de dopage actif N<sub>d</sub> par la relation empirique<sup>1</sup> suivante, que nous avons établie à partir de nombreux résultats expérimentaux représentés en figure 2.6 :

$$\mu_{n} = \frac{7,5.10^{5}}{100 + 40 \cdot \left(\frac{N_{d}}{6.10^{16}}\right)^{0.5}}$$
 (2.31)

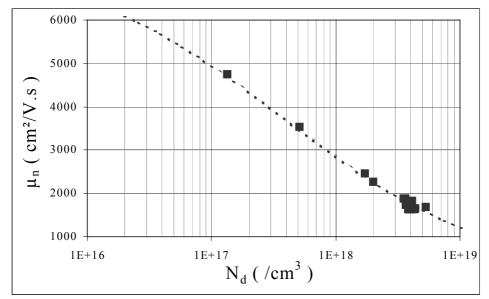


Figure 2.6 : Evolution de la mobilité électronique  $\mu_n$  en fonction de la concentration en donneurs ionisés N<sub>d</sub> dans du GaAs : Si, (■) mesurée par effet Hall à température ambiante, (•••) déterminée à partir de la relation 2.31.

L'expression de la résistance carrée R<sub>carré</sub> de l'échantillon, grandeur que nous mesurons habituellement, s'obtient immédiatement en fonction des profils n(z) et  $\mu_n(z)$ :

$$R_{\text{carr\'e}} = \frac{1}{G} = \frac{1}{\int_{0}^{eT} q . n(z) . \mu_{\text{n}}(N_{\text{d}}(z)) dz}$$
(2.32)

## 2.1.4 Les algorithmes régissant la simulation

Les algorithmes du calcul numérique ont été obtenus en résolvant les équations précédentes avec une discrétisation de l'axe (Oz) de notre structure et sont représentés sur la figure 2.7 en l'absence d'états superficiels, et sur les figures 2.8 et 2.9 si on tient compte d'états superficiels.

Nous avons généralement utilisé un pas de calcul  $\Delta z = 1$ Å.

<sup>1</sup> L'évolution de la mobilité des électrons dans du GaAs : Si a été déterminée expérimentalement à

température ambiante, à partir d'épitaxies de GaAs : Si comportant un dopage uniforme, réalisées par épitaxies par jets moléculaires, et sur lesquelles nous avons réalisé des trèfles permettant des mesures par effet Hall. Les valeurs de mobilité ont alors été mesurées par effet Hall pour différentes concentrations en donneurs ionisés N<sub>d</sub>.

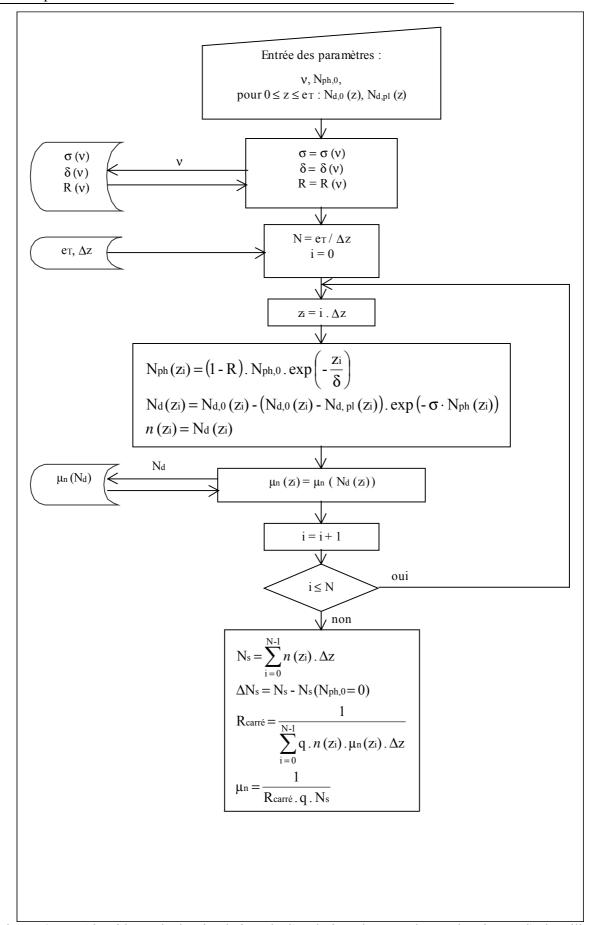
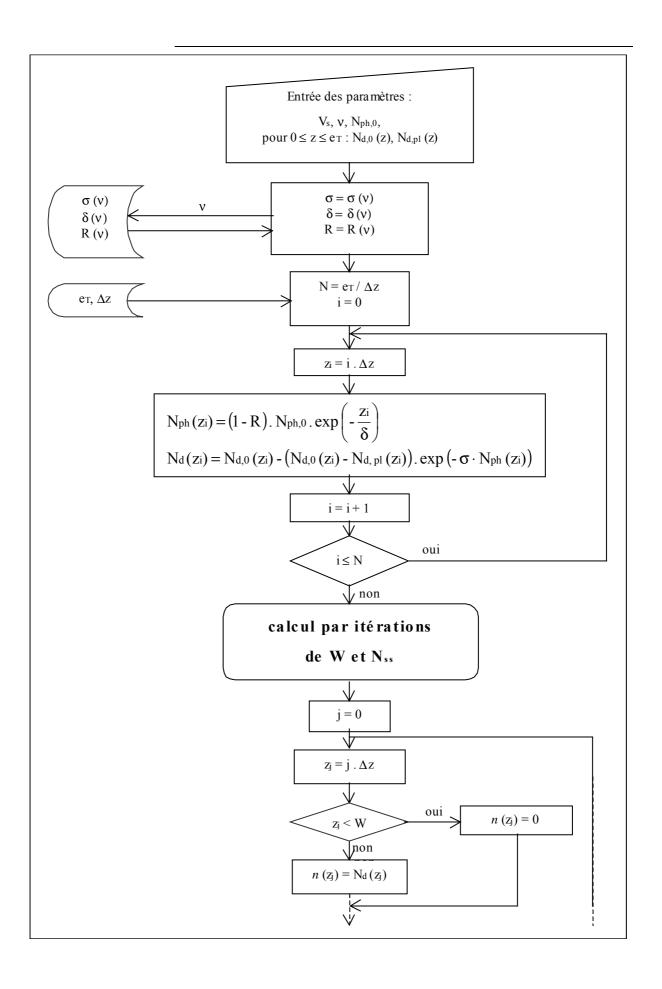


Figure 2.7 : Algorithme de la simulation de l'évolution des grandeurs électriques d'échantillons hydrogénés et éclairés, en ne tenant pas compte des états électroniques superficiels.



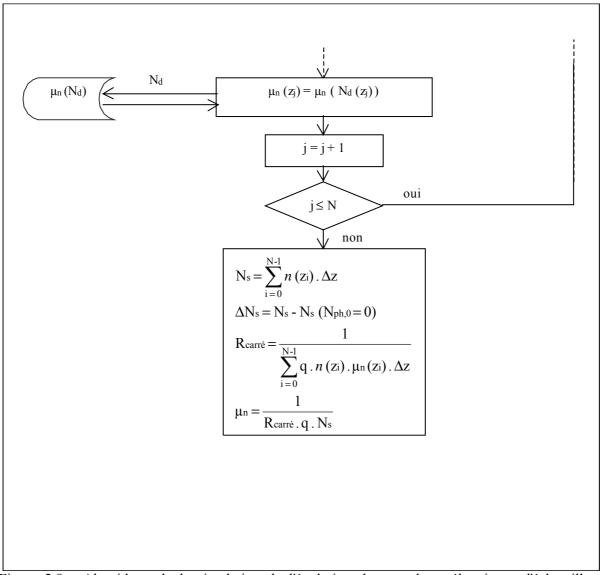


Figure 2.8 : Algorithme de la simulation de l'évolution des grandeurs électriques d'échantillons hydrogénés et éclairés, en tenant compte des états électroniques superficiels.

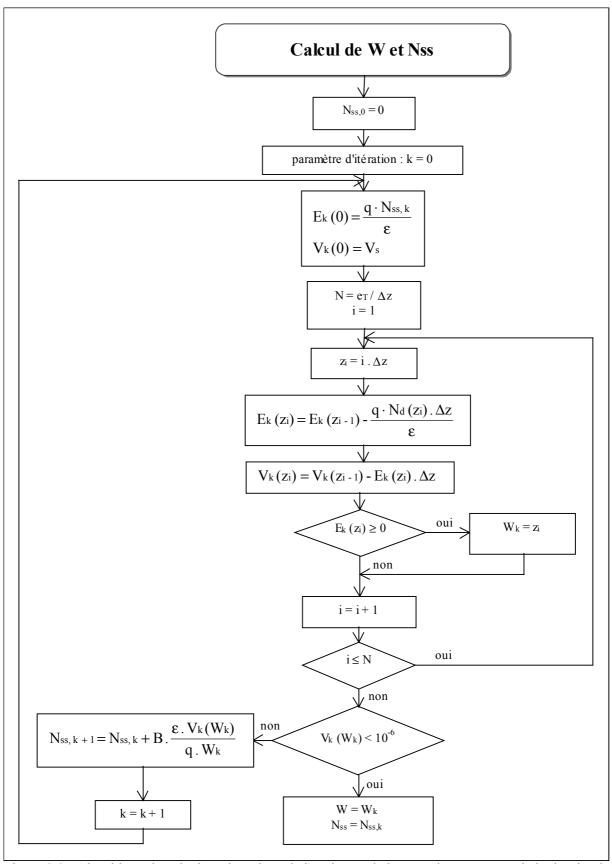


Figure 2.9 : Algorithme du calcul par itérations de l'épaisseur de la zone désertée W et de la densité de charges superficielles  $N_{ss}$ , calculés pour un potentiel de surface  $V_s$  et une concentration en donneurs ionisés  $N_d$ . B est un coefficient choisi pour faire converger  $N_{ss}$  le plus rapidement possible.

## 2.1.5 Exemples de résultats obtenus avec la simulation

Nous allons tout d'abord examiner brièvement quelques exemples de résultats obtenus dans une étude préliminaire réalisée à l'aide de la simulation reposant sur notre modèle. Nous nous sommes placés dans le cas typique d'une épitaxie composée de 0,35  $\mu m$  de GaAs : Si dopé à  $N_{d,0}=4.10^{18}~Si^+/cm^3$ , d'abord hydrogénée de façon à ce que la concentration en donneurs actifs après plasma soit de  $N_{d,pl}=4.10^{16}~Si^+/cm^3$ , puis exposée à une lumière monochromatique de longueur d'onde  $\lambda=350~nm$ . Les paramètres utilisés lors de la simulation sont une profondeur de pénétration des photons  $\delta=140~\mbox{Å}$  [8], une section efficace de dissociation  $\sigma_{ph}=1.10^{-19}~cm^2$ , ainsi qu'un potentiel de surface  $V_s=0$  ou 0,5 V. Nous avons reporté sur les figures 2.10.a et 2.10.b les profils de concentration en

Nous avons reporté sur les figures 2.10.a et 2.10.b les profils de concentration en donneurs ionisés  $N_d$  et en électrons libres n pour différentes densités de photons reçus par le matériau.

Nous avons également reporté, sur la figure 2.11.a, les profils correspondants de la mobilité des électrons  $\mu_n$ , déterminée à partir de la relation 2.33 qui relie  $\mu_n$  et  $N_d$ .

Par ailleurs, l'évolution des différentes grandeurs de sortie de la simulation : la mobilité électronique moyenne  $\mu_n$ , la densité en électrons libres  $N_s$ , et/ou éventullement piégés en surface  $N_{ss}$ , ainsi que la résistance carrée  $R_{carré}$  présentée par l'échantillon, sont déduites des profils de  $N_d$ , n,  $\mu_n$  et de l'évolution de la largeur de la zone désertée, et sont respectivement présentés sur les figures 2.11.b, 2.12.a et 2.12.b.

A partir de l'observation de ces différentes figures, nous pouvons faire les constatations suivantes :

- 1. La présence d'un potentiel de surface entraîne l'apparition d'une zone désertée par les électrons (cf. fig.2.10.b), située à proximité de la surface, et dont la largeur diminue jusqu'à atteindre une valeur « seuil » d'une dizaine de nanomètres, lorsque la densité de photons reçus augmente. En outre, la densité en électrons  $N_{ss}$  piégés en surface (fig.2.12.a) augmente progressivement jusqu'à atteindre une valeur limite (proche de 3,5.10<sup>12</sup> /cm²). Ainsi, après le remplissage des états électroniques de surface, les grandeurs électriques déterminées en présence d'un potentiel de surface évoluent de façon comparable aux grandeurs déterminées sans tenir compte d'un potentiel de surface (à ceci près que la valeur de  $N_s$  pour  $V_s = 0,5$  V reste inférieure à celle obtenue pour  $V_s = 0$ , la différence étant égale à la charge piégée en surface, qui est ici de 3,5.10<sup>12</sup> /cm²).
- 2. On observe une évolution brutale des grandeurs électriques ( $\mu_n$ ,  $N_s$  et  $R_{carré}$ ), déterminées en fonction de la densité  $N_{ph}$  de photons reçus par la surface, lorsque la concentration en donneurs ionisés commence à atteindre, à proximité de la surface, des valeurs proches de la concentration initiale en donneurs ionisés  $N_{d,0}{}^{l}$ . Il apparaît ainsi que, même pour de faibles profondeurs de pénétration des photons ( $\delta = 14$  nm pour une épaisseur e de la couche active de 350 nm), l'effet d'un l'éclairement U.V. est mesurable expérimentalement.

-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Remarquons que si on tient compte de la présence d'une zone désertée en surface, cette décroissance apparaît pour des valeurs de N<sub>ph</sub> légèrement supérieures, compte tenu du fait qu'une partie des électrons libérés lors de la dissociation des complexes se retrouvent piégés en surface, et ne participent pas, par conséquent, au transport électronique.

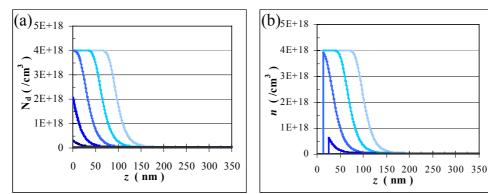


Figure 2.10 : Evolution des profils (a) en donneurs ionisés  $N_d$  et (b) en électrons libres n lors de l'irradiation lumineuse à  $\lambda = 350$  nm du GaAs : Si hydrogéné (e = 0,35  $\mu$ m ;  $N_{d,0} = 4.10^{18}$ /cm<sup>3</sup> et  $N_{d,pl} =$  $4.10^{16} \mbox{/cm}^3$ ) à des densités de photons  $N_{ph}$  croissantes :

(—) 0; (—)  $10^{16}$ ; (—)  $10^{17}$ ; (—)  $10^{18}$ ; (—)  $10^{19}$ ; et (—)  $10^{20}$  /cm<sup>2</sup>. Les paramètres utilisés lors de la simulation sont  $\delta = 140$  Å,  $\sigma_{ph} = 1.10^{-19}$  cm<sup>2</sup> et  $V_s = 0.5$  volts.

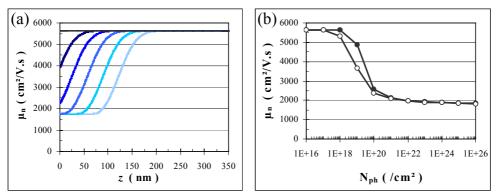


Figure 2.11 : Evolution lors de l'irradiation lumineuse à  $\lambda = 350$  nm du GaAs : Si hydrogéné (e = 0,35  $\mu m$ ;  $N_{d,0} = 4.10^{18}/cm^3$  et  $N_{d,pl} = 4.10^{16}/cm^3$ ) (a) des profils de mobilité  $\mu_n$  pour des densités de photons  $N_{ph}$  croissantes : (\_\_) 0 ; (\_\_)  $10^{16}$  ; (\_\_)  $10^{17}$  ; (\_\_)  $10^{18}$  ; (\_\_)  $10^{19}$  ; et (\_\_)  $10^{20}$  /cm², et (b) de la mobilité  $\mu_n$ , en fonction de la densité de photons reçus, (\_\_9—) en l'absence d'un potentiel de surface, et ( $-\bullet$ ) en considérant un potentiel de surface  $V_s = 0.5$  volts.  $\mu_n$  est obtenu dans chaque tranche de matériau en utilisant la relation semi-empirique  $\mu_n$  (N<sub>d</sub>) décrite par la relation 2.33, et les paramètres utilisés lors de la simulation sont  $\delta = 140 \text{ Å et } \sigma_{nh} = 1.10^{-19} \text{ cm}^2$ .

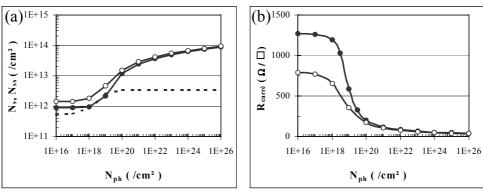


Figure 2.12 : (a) Evolution, en fonction de la densité de photons reçus, de la densité en électrons libres N<sub>s</sub> déterminée à partir de notre simulation (—③—) en l'absence d'un potentiel de surface, (—●—) pour un potentiel de surface V<sub>s</sub> = 0,5 volts, et (--) évolution de la densité en électrons piégés en surface (pour  $V_s = 0.5 \text{ V}$ );

(b) Evolution de la résistance carrée R<sub>carré</sub> présentée par l'échantillon, en fonction de la densité de photons reçus, (-③−) en l'absence d'un potentiel de surface, et (-●−) en considérant un potentiel de surface  $V_s = 0.5$  volts.

Les paramètres utilisés lors de la simulation sont  $\delta$  = 140 Å et  $\sigma_{ph}$  = 1.10  $^{\!\!\!-19}$  cm².

## 2.1.6 Premières confrontations avec l'expérience

Dans une première étape, nous nous proposons d'analyser les caractéristiques essentielles de la réactivation des donneurs telles qu'elles découlent du modèle de simulation que nous venons de décrire. A la lumière de cette analyse, une comparaison plus quantitative avec l'expérience pourra alors être effectuée, et nous permettra de déterminer l'évolution de la section efficace de dissociation  $\sigma_{ph}$  en fonction de l'énergie photonique.

En premier lieu, nous nous proposons donc d'étudier le rôle joué par les trois paramètres essentiels utilisés dans notre procédé de simulation, à savoir :

- la valeur du potentiel de surface V<sub>s</sub>,
- la section efficace de dissociation  $\sigma_{ph}$ ,
- la profondeur de pénétration des photons  $\delta$ .

Dans ce but, nous avons étudié la réactivation des donneurs en utilisant la simulation numérique dans une structure semiconductrice particulièrement caractéristique de celles étudiées expérimentalement, à savoir une couche active de 0,35  $\mu m$  d'épaisseur, de dopage initial  $N_{d,0}=4.10^{18}~Si^{+}/cm^{3},$  et de dopage après passivation par un plasma d'hydrogène  $N_{d,pl}=4.10^{16}~Si^{+}/cm^{3}.$  Dans cette structure, la réactivation des donneurs a été évaluée à partir de l'évolution de la densité d'électrons libres  $\Delta N_{s}$  en fonction de la densité de photons  $N_{ph}.$ 

Ainsi, nous nous sommes efforcés de mettre en évidence dans la figure 2.13 :

- le rôle joué par le potentiel de surface  $V_s$ , en prenant successivement  $V_s = 0$  et  $V_s = 0.5$  volts dans la simulation,
- l'influence exercée par la profondeur de pénétration  $\delta$  en faisant varier  $\delta$  entre 50 et 200 Å.

Afin d'obtenir, dans cette première étude, des résultats plus facilement interprétables, la section efficace de dissociation  $\sigma_{ph}$  a été choisie de façon à ce que le produit  $\delta.\sigma_{ph}$  reste constant pour les trois valeurs de  $\delta$  étudiées  $^{1}$ .

Compte tenu de ces remarques, et à la lumière des résultats de simulation représentés sur la figure 2.13, il est maintenant possible de décrire les principales caractéristiques de la réactivation qui résultent du modèle que nous venons de proposer.

 $N_{s}(N_{ph}) \approx N_{s,pl} + \left[\frac{N_{s,0} - N_{s,pl}}{e}\right] \cdot \sigma \cdot \delta \cdot (1 - R) \cdot N_{ph}$ (2.33)

Par conséquent, l'évolution de  $N_s$  en fonction de  $N_{ph}$  ne devant dépendre au premier ordre que du produit  $\sigma_{ph}.\delta$ , il devrait ainsi être possible de mieux mettre en évidence le rôle joué par  $V_s$  ainsi que l'influence de la profondeur de pénétration  $\delta$  pour les fortes densités de photons injectés.

Remarquons par ailleurs que, dans la relation 2.33 permettant le calcul de  $N_s$ , la densité de photon  $N_{ph}$  et la section efficace  $\sigma_{ph}$  interviennent par leur produit. De ce fait, en utilisant une échelle logarithmique pour représenter  $N_{ph}$  suivant l'axe (Ox), il est facile d'apprécier les modifications que pourrait apporter une variation de  $\sigma_{ph}$  en procédant, dans un rapport donné, à une translation appropriée suivant ce même axe (Ox).

\_

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> En effet, si nous nous intéressons au cas particulier où le dopage avant et après hydrogénation est uniforme dans la couche active, et où  $V_s = 0$  V, la relation 2.29 devient, pour les faibles densités de photons injectés et dans le cas où δ est très inférieur à l'épaisseur de la couche active :

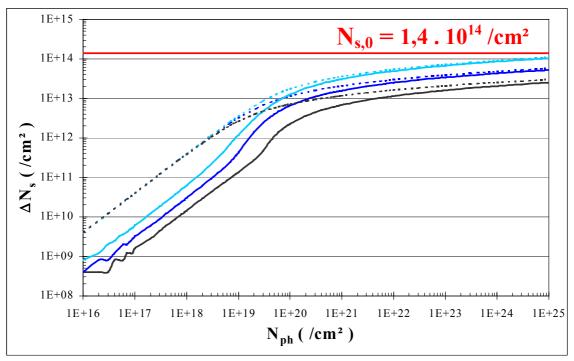


Figure 2.13 : Evolution de  $\Delta N_s$  en fonction de  $N_{ph}$  pour différentes profondeurs de pénétration  $\delta$  et pour un potentiel de surface  $V_s$  égal à 0 ou 0,5 V :

$$V_s = 0 \text{ V} : (---) \delta = 50 \text{ Å}, (---) \delta = 100 \text{ Å}, (---) \delta = 200 \text{ Å}, V_s = 0.5 \text{ V} : (---) \delta = 50 \text{ Å}, (---) \delta = 100 \text{ Å}, (---) \delta = 200 \text{ Å}.$$

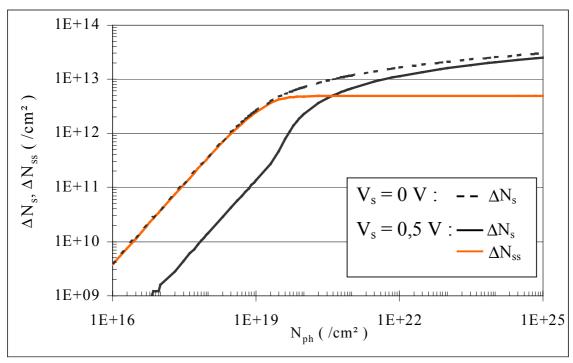


Figure 2.14 : Evolution en fonction de  $N_{ph}$  de la densité d'électrons libres réactivés  $\Delta N_s$  dans le cas d'un potentiel de surface  $V_s$  de 0 V (- - -) ou 0,5 V (—), et de la densité d'électrons  $\Delta N_{ss}$  (—) piégés par un potentiel de surface de 0,5 V, lors d'une exposition à des photons de profondeur de pénétration  $\delta$  égale à 50 Å.

- 1) La prise en compte d'un potentiel de surface non nul diminue fortement l'augmentation de  $\Delta N_s$  lorsque de faibles densités de photons sont injectés. Ce résultat peut facilement se comprendre en comparant les évolutions, en fonction du nombre de photons, de la densité de charges  $N_{ss}$  piégées par la surface et de la densité d'électrons libres  $\Delta N_s$ , représentées sur la figure 2.14. On note qu'en début d'irradiation, la réactivation des donneurs silicium se traduit essentiellement par le remplissage des états électroniques situés en surface, et ce n'est que lorsque tous les états de surface commencent à être remplis (la densité d'électrons piégés en surface est alors proche de  $5,3.10^{12}$  /cm²), que la densité d'électrons libres réactivés commence à augmenter fortement, et à se rapprocher de celle correspondant à l'absence de charges superficielles. En fin d'irradiation, on note -comme on pouvait s'y attendre- que la différence entre le  $\Delta N_s$  déterminé avec et sans potentiel de surface correspond évidemment à la densité d'électrons piégés en surface  $(5,3.10^{12} / \text{cm}^2)$ .
- 2) Pour les densités de photons élevées, on constate, que l'on prenne ou non en compte un potentiel de surface, l'apparition d'un phénomène de saturation de la densité d'électrons libres réactivés  $\Delta N_s$ . Ce phénomène semble d'autant plus important et intervenir d'autant plus rapidement que la profondeur de pénétration des photons est faible. Pour des densités de photons suffisamment importantes (par exemple  $1.10^{25}~\text{/cm}^2$ ), on constate d'ailleurs, sur la figure 2.15, que la densité d'électrons libres réactivés est proportionnelle à la profondeur de pénétration  $\delta$  des photons. De ce fait, on peut constater (Fig. 2.13) que pour un  $\Delta N_s$  donné, la pente  $\Delta N_s / N_{ph}$  est d'autant plus faible que la profondeur de pénétration est réduite.

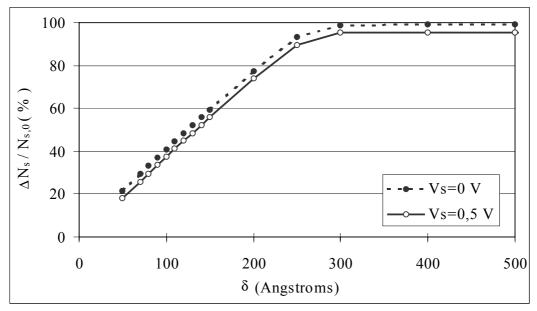


Figure 2.15 : Evolution de  $\Delta N_s/N_{s,0}$  en fonction de la profondeur de pénétration des photons  $\delta$  pour une densité de photons incidents de  $1.10^{25}$  / cm², avec un produit  $\sigma_{ph}.\delta$  constant et en tenant compte d'un potentiel de surface  $V_s$  nul ou égal à 0,5 V.

Nous pouvons maintenant étudier le rôle, sans doute moins essentiel, joué par deux autres paramètres introduits dans notre modèle. C'est ainsi que l'influence de l'épaisseur e de la couche dopée Si utilisée est étudiée sur la figure 2.16, où l'on a représenté l'évolution de  $\Delta N_s$  avec  $N_{ph}$  pour différentes profondeur de péntration  $\delta$  et différentes valeurs de e. Deux phénomènes apparaissent :

- quelque soit la valeur du potentiel de surface V<sub>s</sub>, la saturation observée à densité de photons élevée apparaît d'autant plus rapidement que l'épaisseur e de la couche est faible,
- lorsqu'un potentiel de surface est pris en compte (par exemple,  $V_s = 0.5$  V) aucune augmentation significative de  $\Delta N_s$  n'est observée pour des faibles densités de photons. Et,

pour les couches épitaxiées d'épaisseur les plus faibles, ce n'est qu'au delà d'une densité de photons seuil que l'effet de la réactivation sur la densité d'électrons libres se fait sentir. Ce phénomène se comprend aisément : lorsque l'épaisseur e de la couche est suffisament faible, l'épaisseur de la zone désertée est plus importante que e et, l'épitaxie étant complétement dépeuplée d'électrons, N<sub>s</sub> est égal à zéro. Cependant, lors de la réactivation par irradiation des donneurs, l'épaissseur de la zone désertée diminue progressivement et devient égale puis inférieure à e, et c'est seulement alors que l'on peut commencer à observer l'augmentation de N<sub>s</sub> qui en résulte.

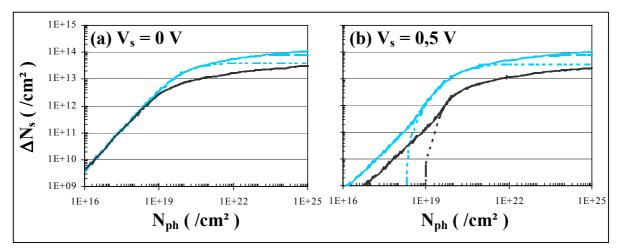


Figure 2.16 : Influence de l'épaisseur e de la couche active sur l'évolution de  $\Delta N_s$  en fonction de  $N_{ph}$ pour différentes profondeurs de pénétration  $\delta$  des photons (a) pour  $V_s = 0$  V, et (b) pour  $V_s = 0.5$  V: -) δ = 50 Å, e = 0,35 μm, (— —) δ = 50 Å, e = 0,2 μm, (- - -) δ = 50 Å, e = 0,1 μm, -) δ = 200 Å, e = 0,35 μm, (— —) δ = 200 Å, e = 0,2 μm, (- - -) δ = 200 Å, e = 0,1 μm.

$$\delta = 200 \text{ Å. e} = 0.35 \text{ µm.} (---) \delta = 200 \text{ Å. e} = 0.2 \text{ µm.} (---) \delta = 200 \text{ Å. e} = 0.1 \text{ µm.}$$

Enfin, l'influence de la valeur du dopage actif initial utilisé N<sub>d,0</sub> est étudiée sur la figure 2.17. Il apparaît que, quelque soit les valeurs de δ et de V<sub>s</sub> choisies, on peut tenir compte d'une variation de N<sub>d,0</sub> en première approximation en admettant que  $\Delta N_s$  est proportionnel à N<sub>d</sub>.

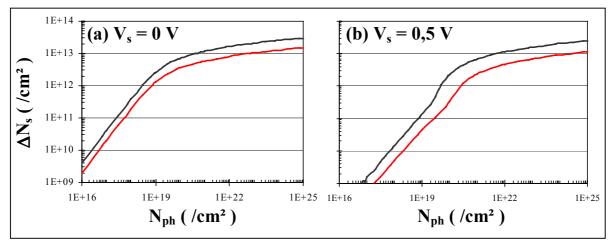


Figure 2.17 : Influence du dopage actif initial  $N_{d,0}$  dans une couche active de 0,35  $\mu m$  d'épaisseur sur l'évolution de  $\Delta N_s$  en fonction de  $N_{ph}$  (a) pour  $V_s$  = 0 V, et (b) pour  $V_s$  = 0,5 V, et pour une profondeur de pénétration  $\delta$  des photons de 50 Å : (—)  $N_{d,0}$  = 4.10<sup>18</sup> Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>, (—)  $N_{d,0}$  = 2.10<sup>18</sup> Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>.

## 2.1.7 Comparaisons théorie - expérience

# 2.1.7.a Méthodologie utilisée pour déterminer les paramètres physiques intervenant dans notre procédé de simulation à partir de nos résultats expérimentaux

A la lumière des analyses que nous venons d'effectuer, nous nos proposons de procéder à une comparaison plus quantitative entre les résultats obtenus en laboratoire et ceux obtenus sur ordinateur. Dans ce but, il nous faut déterminer les paramètres physiques à introduire dans le modèle de façon à obtenir le meilleur accord possible entre résultats expérimentaux et numériques. Deux façons de procéder sont possibles et seront utilisées tour à tour :

- 1) Utiliser les résultats de la littérature concernant l'évolution, en fonction de sa longueur d'onde, des profondeurs de pénétration  $\delta$  d'une onde lumineuse dans le GaAs ; et rechercher la valeur de la section efficace  $\sigma_{ph}$  qui permet d'obtenir une bonne concordance entre l'évolution de  $\Delta N_s$  en fonction de  $N_{ph}$  observée tant en laboratoire que sur ordinateur.
- 2) Considérer  $\delta$  et  $\sigma_{ph}$  comme deux paramètres ajustables ; et rechercher le couple de valeurs permettant de retrouver le mieux possible les résultats expérimentaux.

Dans ce dernier cas, afin d'éviter les itérations dans la recherche simultanée de  $\delta$  et de  $\sigma_{ph}$ , on peut procéder, comme cela est illustré sur la figure 2.18, en calculant numériquement et en traçant graphiquement l'évolution de  $\Delta N_s$  en fonction de  $N_{ph}$  pour différentes valeurs de  $\delta$ . Une translation suivant l'axe de la courbe expérimentale représentant  $N_{ph}$  permet alors de rechercher commodément pour une valeur donnée de  $\Delta N_s$  (située généralement au milieu des données expérimentales), la courbe théorique présentant la pente la plus voisine de celle présentée par la courbe expérimentale, et d'en déduire ainsi la valeur de  $\delta$  la plus probable. Connaissant l'ampleur de la translation effectuée sur l'axe des photons pour ajuster courbe théorique et expérimentale, et la valeur de la section efficace utilisée dans les calculs numériques, il est alors facile en utilisant le fait que le produit  $\sigma_{ph}$ .  $\delta$  est constant d'en déduire la valeur de  $\sigma_{ph}$  qui décrira le mieux les résultats expérimentaux.

Dans le cas illustré par la figure 2.18, on peut constater que la valeur optimale de  $\delta$  est de 80 Å, et la valeur de  $\sigma_{ph}$  (ici 1,7.10<sup>-19</sup> cm<sup>2</sup>) peut s'en déduire facilement.

C'est en utilisant ce procédé que nous avons tenté de déterminer  $\delta$  lorsqu'il était supposé non connu. Cependant, compte tenu de la relative complexité de la méthode utilisée, nous n'avons procédé ainsi que lorsque l'accord théorie - expérience obtenu en utilisant les valeurs nominales de  $\delta$  ne s'avérait pas suffisamment satisfaisant.

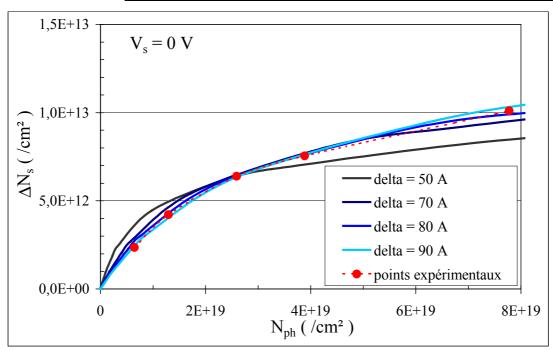


Figure 2.18 : Comparaison de l'évolution de  $\Delta N_s$  en fonction de  $N_{ph}$  dans un cas expérimental (irradiation à  $\lambda=250$  nm d'une couche de 0,35  $\mu$ m de GaAs dopée à  $4.10^{18}$  Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>, réalisée par A. Beaurain) et de l'évolution théorique calculée pour différentes profondeurs de pénétration  $\delta$  et pour un potentiel de surface  $V_s$  égal à 0 V.

### 2.1.7.b Quelques exemples de comparaison théorie – expérience

Avant de donner, pour les différentes longueurs d'onde étudiées, les valeurs que nous avons pu déduire pour  $\sigma_{ph}$  et (éventuellement)  $\delta$  lors de cette confrontation théorie - expérience, il nous a paru intéressant de présenter au préalable quelques exemples de résultats obtenus.

Les deux premiers cas présentés dans les figures 2.19 et 2.20 correspondent à des irradiations réalisées dans l'UVC, à des longueurs d'onde de 250 nm (à l'IEMN) et de 266 nm (à Bellevue). Ils correspondent à une situation où, pour obtenir de bonnes correspondances entre les points expérimentaux (en rouge) et les courbes théoriques (en noir ou en bleu), il est nécessaire de choisir des profondeurs de pénétration assez différentes des profondeurs de pénétration nominales correspondant à ces longueurs d'onde. C'est ainsi que, sous réserve d'utiliser une profondeur de pénétration des photons dans le GaAs légèrement supérieure à la profondeur usuelle (80 Å au lieu de 55 Å dans le premier cas, et 85 Å au lieu de 65 Å dans le second cas), un bon accord entre l'expérience et la simulation peuvent être obtenus et, ce point mérite d'être souligné, quelque soit la valeur du potentiel de surface introduite dans la simulation : V<sub>s</sub> égal à 0 ou à 0,5 V (sous réserve bien entendu de modifier en conséquence la valeur de la section efficace utilisée). Par conséquent, nous ne sommes pas en mesure, au vu de ces résultats, de déterminer dans les couches étudiées l'ampleur des charges superficielles susceptibles de piéger les électrons libres réactivés.

Un autre cas est représenté sur la figure 2.21, où il est possible cette fois-ci d'obtenir un bon accord théorie - expérience en utilisant les valeurs nominales de  $\delta$ . Ici encore, les simulations ont été effectuées en prenant et en ne prenant pas en compte l'existence d'un potentiel de surface, et l'on constate que dans ce dernier cas, l'accord obtenu est un peu moins satisfaisant.

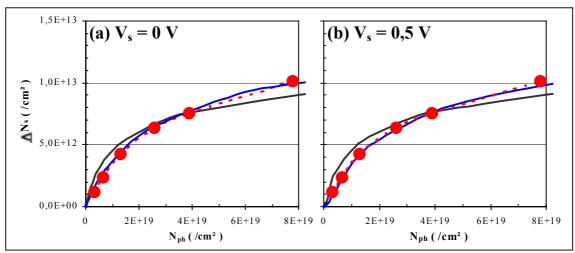


Figure 2.19 : Comparaison des évolutions expérimentales et théoriques de  $\Delta N_s$  en fonction de  $N_{ph}$  pour un potentiel de surface  $V_s$  égal à 0 (a) et 0,5 V (b), et pour des profondeurs de pénétration  $\delta$  : (—)  $\delta$  = 55 Å ( $\delta$  nominal) et (—)  $\delta$  = 80 Å ( $\delta$  obtenu par le procédé décrit ci-dessus), (a) avec  $V_s$  = 0 V ( $\sigma_{ph}$  = 1,4.10  $^{-18}$  cm² pour  $\delta$  = 55 Å, et  $\sigma_{ph}$  = 5,0.10  $^{-19}$  cm² pour  $\delta$  = 80 Å), (b) avec  $V_s$  = 0,5 V ( $\sigma_{ph}$  = 1,3.10  $^{-17}$  cm² pour  $\delta$  = 55 Å, et  $\sigma_{ph}$  = 2,1.10  $^{-18}$  cm² pour  $\delta$  = 80 Å). L'échantillon utilisé est constitué d'une couche active de 0,35  $\mu m$  de GaAs : Si dopé à 4.10  $^{18}$  Si  $^+$ /cm³, hydrogéné puis exposé à une lumière de longueur d'onde  $\lambda$  = 250 nm par Arnaud Beaurain, dans le cadre de son DEA effectué au LASIR et à l'IEMN.

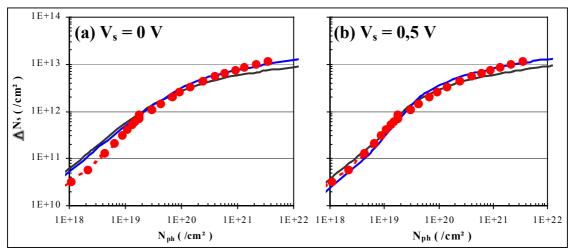


Figure 2.20 : Comparaison des évolutions expérimentales et théoriques de  $\Delta N_s$  en fonction de  $N_{ph}$  pour un potentiel de surface  $V_s$  égal à 0 (a) et 0,5 V (b), et pour des profondeurs de pénétration  $\delta$  : (—)  $\delta = 65$  Å ( $\delta$  nominal) et (—)  $\delta = 100$  Å ( $\delta$  obtenu par le procédé décrit ci-dessus), (a) avec  $V_s = 0$  V ( $\sigma_{ph} = 6,4.10^{-20}$  cm² pour  $\delta = 65$  Å, et  $\sigma_{ph} = 6,1.10^{-20}$  cm² pour  $\delta = 100$  Å), (b) avec  $V_s = 0,5$  V ( $\sigma_{ph} = 1,5.10^{-18}$  cm² pour  $\delta = 65$  Å, et  $\sigma_{ph} = 3,6.10^{-19}$  cm² pour  $\delta = 100$  Å). L'échantillon utilisé est constitué d'une couche active de 0,2 µm de GaAs : Si dopé à  $2.10^{18}$  Si<sup>+</sup>/cm³, hydrogéné puis exposé à une lumière de longueur d'onde  $\lambda = 266$  nm. Les manipulations expérimentales ont été réalisées par Michel Barbé au LPSC de Bellevue.

Dans ce dernier cas, nous avons également procédé à une comparaison entre l'évolution en fonction de  $N_{ph}$  de la mobilité  $\mu_n$  prévue théoriquement et de celle relevée expérimentalement. Les paramètres utilisés sont strictement équivalent à ceux utilisés dans les résultats représentés sur la figure 2.21, et l'on tient compte ici (contrairement à l'hypothèse utilisée pour obtenir la courbe empirique de  $\mu_n$  ( $N_d$ ) représentée figure 2.6) du fait que le dopage de la couche réactivée est fortement non uniforme. On constate, quelque soit la valeur du potentiel de surface, un accord théorie – expérience relativement satisfaisant. Notons

cependant que, comme nous l'avons déjà noté en section 1.1.2.d, les valeurs expérimentales de la mobilité relevées en début d'irradiation sont sensiblement plus faibles que celles calculées en utilisant pour calculer la mobilité, rappelons le, les données expérimentales obtenues à partir d'épitaxies de dopage uniforme non exposées à un plasma. Comme nous l'avons noté précédemment, cette divergence semble liée aux défauts créés lors de l'exposition au plasma qui, dans le cas considéré, a été particulièrement de longue durée.

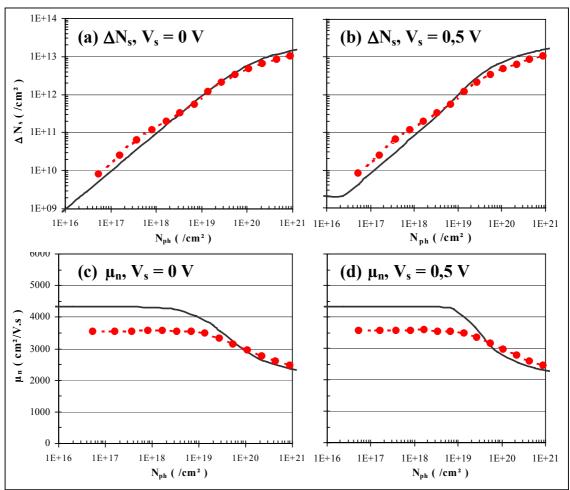


Figure 2.21 : Comparaison des évolutions expérimentales et théoriques de (a, b)  $\Delta N_s$  et de (c, d)  $\mu_n$  en fonction de  $N_{ph}$  pour un potentiel de surface  $V_s$  égal à 0 (a, c) et 0,5 V (b, d), et pour une profondeur de pénétration  $\delta$  nominale de 140 Å :

(a et c) avec  $V_s = 0$  V :  $\sigma_{ph} = 4,3.10^{-20}$  cm², (b et d) : avec  $V_s = 0.5$  V :  $\sigma_{ph} = 1,6.10^{-19}$  cm². L'échantillon utilisé est constitué d'une couche active de 0,15  $\mu$ m de GaAs : Si dopé à  $3.10^{18}$  Si<sup>+</sup>/cm³, hydrogéné puis exposé à une lumière de longueur d'onde  $\lambda = 350$  nm.

Les données expérimentales ont été obtenues par Michel Barbé au LPSC de Bellevue.

#### 2.1.7.c Sections efficaces de dissociation obtenues

Nous avons résumé dans le tableau 2.1 les sections efficaces de dissociation que nous avons obtenues suivant les procédés précédemment décrits<sup>1</sup>, en utilisant les profondeurs de pénétration des photons soit nominales, soit ajustées pour que les courbes théoriques correspondent le mieux possible aux points expérimentaux.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Notons que nous avons tenu compte de la valeur du coefficient de réflexion R à la surface du GaAs.

	Longueur d'onde des	Energie des photons	Profondeur de pénétration	$V_s = 0 V$ : Section	$V_s = 0.5 \text{ V}$ : Section
	photons	E <sub>ph</sub> (eV)	des photons	efficace de dissociation	efficace de dissociation
	λ (nm)		δ (Å)	$\sigma_{\rm ph}$ (cm <sup>2</sup> )	$\sigma_{\rm ph}$ (cm <sup>2</sup> )
NMRC J. Greer	222	5,59	65	3,4.10 <sup>-19</sup>	3,2.10 <sup>-18</sup>
IEMN D. Bernard	250	4,96	55 (80)	3,8.10 <sup>-19</sup>	$5,6.10^{-18}$ $(1,9.10^{-18})$
LASIR A.Beaurain	250	4,96	55 (80)	$1,4.10^{-18}$ $(5,0.10^{-19})$	$1,3.10^{-17}$ $(2.1.10^{-18})$
IEMN/LASIR V. Depoërs	266	4,66	65 (85)	$5,0.10^{-19}$ $(1.8.10^{-19})$	$3,2.10^{-18}$ $(6.6.10^{-19})$
IEMN S. Silvestre	266	4,66	65 (85)	$9,8.10^{-20}$ $(6.4.10^{-20})$	$5,5.10^{-19}$ (2,3.10 <sup>-19</sup> )
LPSC M. Barbé	266	4,66	65 (100)	$6,4.10^{-20}$ $(6,1.10^{-20})$	$1,5.10^{-18}$
IEMN/LASIR V. Depoërs	320	3,88	130 (110)	$5,4.10^{-20}$ (9.0.10 <sup>-20</sup> )	$1,3.10^{-19}$ (2.4.10 <sup>-19</sup> )
LPSC M. Barbé	350	3,55	140 (110)	$4,3.10^{-20}  (5,5.10^{-20})$	$ \begin{array}{c} 1,6.10^{-19} \\ (2,6.10^{-19}) \end{array} $
LPSC M. Barbé	350	3,55	140	2,1.10 <sup>-20</sup>	1,3.10 <sup>-19</sup>
LASIR A.Beaurain	350	3,55	140	5,7.10 <sup>-20</sup>	1,4.10 <sup>-19</sup>
IEMN/LASIR V. Depoërs	400	3,10	150 (100)	$1,8.10^{-20} $ $(4,7.10^{-20})$	$4,0.10^{-20}$ $(1,4.10^{-19})$
IEMN/LASIR V. Depoërs	450	2,76	490 (130)	$ \begin{array}{c} 1,8.10^{-21} \\ (8,4.10^{-21}) \end{array} $	$(2, 0.10^{-20})$
LPSC M. Barbé	458	2,71	600 (200)	$3,8.10^{-22} $ $(1,1.10^{-21})$	$5,4.10^{-22} $ $(2,3.10^{-21})$
LPSC M. Barbé	514	2,41	1300	1,8.10 <sup>-23</sup>	2,6.10 <sup>-23</sup>
LASIR A.Beaurain	600	2,07	2000	2,0.10 <sup>-22</sup>	2,6.10 <sup>-22</sup>
LPSC M. Barbé	633	1,96	3260	2,3.10 <sup>-25</sup>	
LASIR A.Beaurain	650	1,91	3200	1,5.10 <sup>-25</sup>	
IEMN S. Silvestre	800	1,55	9500	3,9.10 <sup>-26</sup>	4,8.10 <sup>-26</sup>
IEMN S. Silvestre	1064	1,17	10000	-	-

Tableau 2.1 : Sections efficaces de dissociations obtenues dans chaque cas expérimental, en tenant compte d'un potentiel de surface égal à 0 ou à 0,5 V, et pour des profondeurs de pénétrations des photons nominales ou « ajustées » (en italiques).

L'évolution de  $\sigma_{ph}$  avec l'énergie des photons incidents est présentée dans les figures 2.22.a et 2.22.b, selon la profondeur de pénétration  $\delta$  des photons considérée (nominale ou « ajustée »).

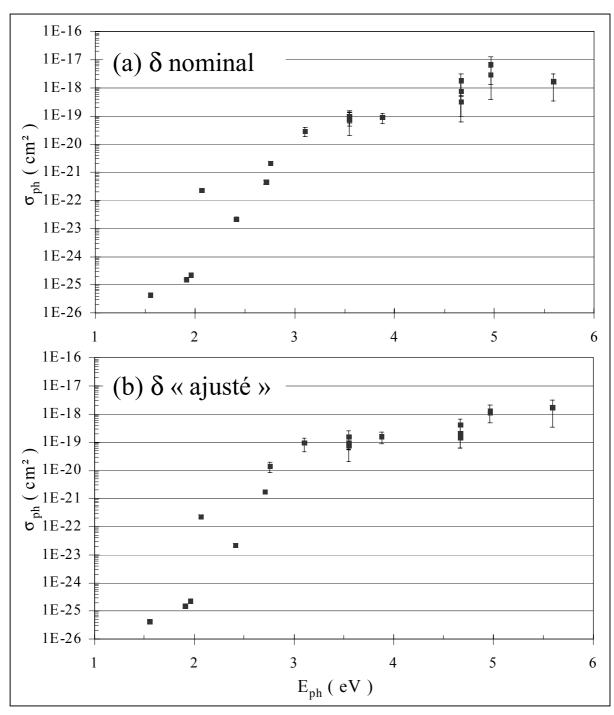


Figure 2.22 : Evolution des sections efficaces de dissociation obtenues à partir des comparaisons théorie – expérience en utilisant les profondeurs de pénétration des photons nominales (a) ou « ajustées » (b). La limite supérieure des  $\sigma_{ph}$  correspond aux valeurs obtenues avec  $V_s = 0,5$  V, tandis que la limite inférieure des  $\sigma_{ph}$  correspond aux valeurs obtenues avec  $V_s = 0$  V.

Notons que si les valeurs absolues des sections efficaces de dissociation  $\sigma_{ph}$  obtenues présentent une dispersion assez considérable, nous avons cependant déterminé leur ordre de grandeur, et nous pouvons observer que l'effet de seuil apparaissant dans l'évolution de  $\sigma_{ph}$  en fonction de l'énergie  $E_{ph}$  des photons reçus est indiscutable, et apparaît pour des valeurs de  $E_{ph}$  comprises entre 3 et 4 eV.

Une autre façon plus simple de déterminer l'ordre de grandeur du seuil  $E_{ph}$  est de s'intéresser aux rendements de dissociation  $\Delta N_s$  /  $N_{ph}$  déterminés expérimentalement pour les valeurs les plus faibles de  $N_{ph}$ . Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 2.23, où l'on peut noter un seuil pour une énergie  $E_{ph}$  proche de 3 eV.

Cette façon de faire ne prend cependant pas en compte la variation de la profondeur de pénétration  $\delta$  avec  $\nu$ . Néanmoins, lorsque le potentiel de surface  $V_s$  est pris égal à 0, la relation simplifiée suivante permet de calculer  $\sigma_{ph}$  en tenant compte de la valeur de  $\delta$ :

$$\sigma_{\rm ph} \approx \left(\frac{\Delta N_{\rm s}}{N_{\rm ph}}\right) \cdot \frac{1}{N_{\rm d,0}} \cdot \frac{1}{\delta \cdot (1-R)}$$
 (2.34)

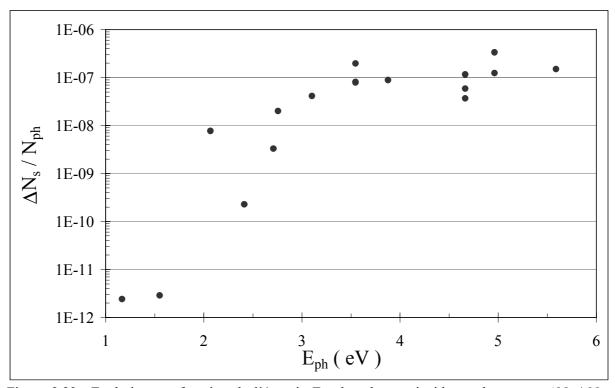


Figure 2.23 : Evolution, en fonction de l'énergie  $E_{ph}$  des photons incidents, du rapport  $\Delta N_s$  /  $N_{ph}$ , déterminé à partir des pentes expérimentales obtenues pour les faibles densités de photons reçues, et en multipliant la valeur des pentes mesurées par le rapport  $1,4.10^{14}$  /  $N_{s,0}$  afin de tenir compte de l'influence du dopage initial des épitaxies considérées.

Les valeurs de  $\sigma_{ph}$  obtenues en utilisant la relation 2.34 sont représentées sur la figure 2.24, et comparées aux valeurs de  $\sigma_{ph}$  obtenues à partir de notre simulation pour  $V_s = 0$  V. Il apparaît clairement que les valeurs de  $\sigma_{ph}$  obtenues par ces deux méthodes sont du même ordre de grandeur et que le seuil en énergie se produit pour une valeur de  $E_{ph}$  comprise entre 3 et 4 eV.

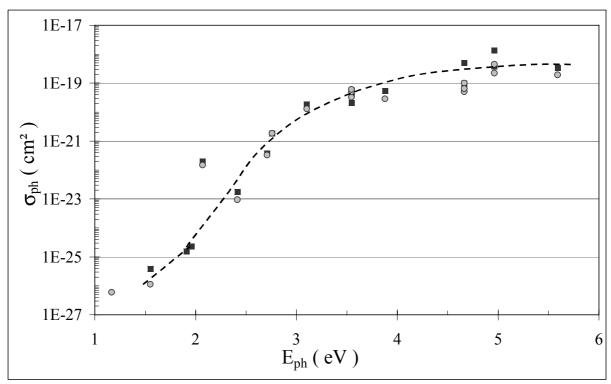


Figure 2.24 : Comparaison, en fonction de l'énergie  $E_{ph}$  des photons incidents, de la section efficace de dissociation  $\sigma_{ph}$  obtenue (  $\blacksquare$  ) à partir de notre modèle, sans prendre en compte l'influence d'un potentiel de surface, et (  $\blacksquare$  ) à partir du rapport  $\Delta N_s$  /  $N_{ph}$  représenté sur la figure précédente (Fig. 2.23), en utilisant la relation 2.34.

# 2.1.7.d Essai d'interprétation des résultats obtenus dans la réactivation de couches enterrées hydrogénées. Etude d'une influence possible des porteurs minoritaires

Les résultats expérimentaux obtenus dans l'irradiation lumineuse d'une couche enterrée située à une distance z de la surface du semiconducteur comprise entre 0,15 et 0,50 µm, à une longueur d'onde  $\lambda$  de 266 nm, montrent qu'une réactivation significative des donneurs Si peut encore être observée. Un tel phénomène peut difficilement s'expliquer à l'aide du modèle que nous venons de décrire. Compte tenu de la profondeur de pénétration des photons à 266 nm, la densité superficielle de photons arrivant dans la couche enterrée est en effet extrêmement faible. De ce fait, une évaluation préliminaire montre que la densité superficielle des donneurs ne devrait pas excéder quelques  $10^3$  /cm², alors que nous mesurons un  $\Delta N_s$  de quelques  $10^{11}$  /cm² !! Par conséquent, il faut attribuer la réactivation des donneurs observée dans la couche enterrée à un autre phénomène physique.

Une explication possible que nous avons déjà envisagée repose sur le rôle que pourraient jouer les porteurs minoritaires crées par le faisceau lumineux dans la dissociation des complexes, et qui, compte tenu de leur longueur de diffusion (typiquement 1  $\mu$ m), peuvent diffuser dans la couche enterrée. Afin de vérifier cette possibilité, nous avons tenté - en utilisant les relations et la procédure présentés dans la thèse de S. Dassonneville [9] - de déterminer l'évolution de la concentration en trous  $\Delta p$  en fonction de la profondeur z repérée par rapport à la surface du semiconducteur. Dans ce but, nous avons admis que tous les photons injectés dans le semiconducteur créaient une paire électron-trou et, qu'en conséquence :

$$\int_{0}^{\infty} \Delta p(z) \cdot dz = N_{ph}$$
 (2.35)

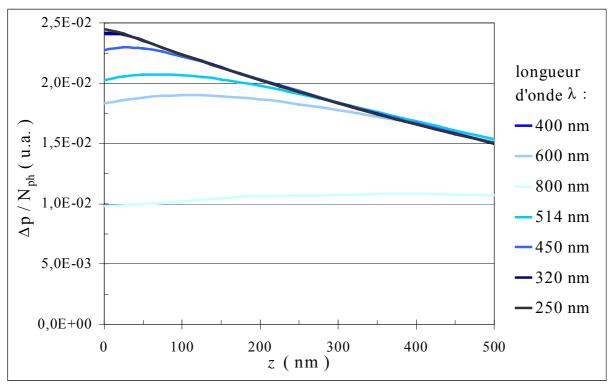


Figure 2.25 : Profils de porteurs minoritaires présents dans une couche de GaAs, à la suite d'une irradiation par des photons de différentes longueurs d'onde  $\delta$ , calculés après la diffusion des porteurs minoritaires (longueur de diffusion L de 1  $\mu$ m), et pour une vitesse de recombinaison des porteurs en surface égale à D/L, D étant le coefficient de diffusion des porteurs minoritaires.

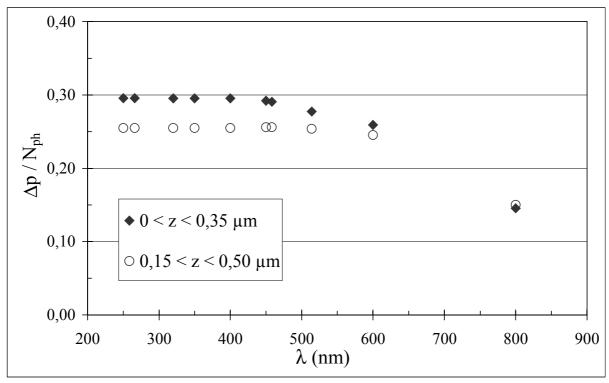


Figure 2.26 : Comparaison des densités de porteurs minoritaires présents dans une couche active de 0,35  $\mu$ m d'épaisseur située en surface ( $\spadesuit$ ) et située à une profondeur de 0,15  $\mu$ m (O), après diffusion des porteurs minoritaires (longueur de diffusion de 1  $\mu$ m), et rapporté à la densité de photons injectés. Les points ont été obtenus en intégrants les profils représentés sur la figure 2.25 entre les profondeurs z correspondant à la structure des couches actives.

Les profils de concentration en porteurs minoritaires sont représentés sur la figure 2.25 pour les différentes longueurs d'onde utilisées dans l'irradiation lumineuse des semiconducteurs. Ces résultats nous ont alors permis de déterminer, en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ , le nombre (ou plus exactement ici, le pourcentage) de porteurs minoritaires résultant d'un photon injecté, et se trouvant soit dans une couche active de 0,35  $\mu$ m située en surface, soit dans une couche de même épaisseur enterrée sous 0,15  $\mu$ m de GaAs.

Les résultats obtenus, représentés sur la figure 2.26, permettent de faire un certain nombre de constatations intéressantes :

- 1) Le pourcentage de porteurs minoritaires situés dans la couche active dopée Si située au voisinage immédiat de la surface ne décroît que très légèrement avec la longueur d'onde incidente. De ce fait, il apparaît difficile d'expliquer la diminution considérable dans la réactivation des donneurs qui est observée lorsque l'on augmente la longueur d'onde (cf. Fig. 1.3) par une dissociation des complexes Si-H liée à la présence de porteurs minoritaires dans ce type de couche. Le phénomène largement prépondérant expliquant les résultats expérimentaux semble être celui que nous avons pris en compte dans notre modélisation, à savoir une excitation photonique suivie d'une dissociation de ces complexes.
- 2) Le pourcentage de porteurs minoritaires situés dans la couche enterrée est du même ordre de grandeur (15 % plus faible) que celui correspondant à une couche située en surface. Compte tenu de la profondeur de pénétration des photons, une dissociation photonique directe du complexe Si-H apparaît quasi impossible. On peut donc en déduire que le phénomène physique le plus probable permettant d'expliquer les réactivations observées dans la couche enterrée (certes beaucoup plus faibles, mais nettement mesurables) résultent sans doute de la présence de porteurs minoritaires.
- 3) En admettant qu'il en est ainsi, il devient possible d'évaluer, pour une irradiation à  $\lambda = 266$  nm, l'importance d'une réactivation liée aux porteurs minoritaires dans une couche active située en surface.

Compte tenu du fait que, dans cette couche, il y a 15 % de porteurs minoritaires de plus que dans la couche enterrée, et, compte tenu du fait que la réactivation totale observée y est 20 à 40 fois plus importante, le pourcentage de dissociations de complexes Si-H lié aux porteurs minoritaires ne devrait pas dépasser 3 à 6 %.

# 2.2 INTERPRETATION DE LA REACTIVATION PAR FAISCEAU ELECTRONIQUE

Afin de mieux cerner les phénomènes physiques permettant d'expliquer nos résultats expérimentaux sur la réactivation de structures hydrogénées à base de GaAs : Si par exposition à des électrons énergétiques, notre objectif est, dans un premier temps, de comparer la densité d'électrons libres récupérés  $\Delta N_s$  à l'énergie dissipée par les électrons incidents dans la couche active de matériau. Et, dans un deuxième temps, compte tenu des résultats obtenus, nous essaierons d'interpréter l'ensemble des résultats expérimentaux décrits précédemment (cf. section 1.2) par l'introduction d'une section efficace de dissociation  $\sigma_e$  dépendant directement de l'énergie dissipée localement par les électrons incidents dans la structure semiconductrice étudiée.

# 2.2.1 Dissipation locale de l'énergie des électrons et dissociation des complexes Si-H ou Si-D dans le matériau

#### 2.2.1.a Généralités

L'irradiation d'un matériau (un semiconducteur ou une résine électronique, par exemple) par un faisceau électronique de haute énergie se traduit d'une part, par des interactions multiples entre les électrons injectés et le matériau, et d'autre part, par un élargissement du faisceau incident se propageant dans la résine ou le semiconducteur. Ces interactions subies par l'électron injecté - ou primaire - et le matériau sont :

- soit des collisions élastiques, induite par les champs électrostatiques des noyaux atomiques rencontrés<sup>1</sup>, et qui provoquent une déviation sans perte d'énergie de la trajectoire de l'électron incident,
- soit des collisions inélastiques, qui se traduisent non seulement par un changement de direction de l'électron incident, mais aussi par des pertes d'énergie liées le plus souvent à la génération d'électrons secondaires et de trous (porteurs minoritaires).

L'importance de ces deux phénomènes dépend de l'énergie  $E_e$  des électrons injectés, c'est à dire de leur tension d'accélération, ainsi que des caractéristiques du matériau, et principalement de sa densité volumique  $\rho$ , de sa masse atomique A et de son numéro atomique Z.

La détermination des profils de perte d'énergie ou de génération de porteurs minoritaires dans un matériau soumis à un bombardement électronique est nécessaire dans le cadre de nombreuses applications, comme par exemple, dans l'interprétation des expériences de cathodoluminescence [9,10], ou encore en lithographie électronique pour calculer localement l'énergie dissipée dans une résine en tenant compte de la dispersion des électrons injectés dans la résine ou réfléchis par le matériau supportant le polymère.

Ces études peuvent s'effectuer en utilisant des expressions analytiques semiempiriques [11], des simulations par la méthode de Monte-Carlo [12,13], ou encore des déterminations expérimentales [14].

\_

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Remarquons qu'à la suite d'une ou plusieurs collisions élastiques, l'électron incident peut être rétrodiffusé, c'est à dire sortir de l'échantillon sans y avoir perdu toute son énergie.

## 2.2.1.b Détermination de l'énergie dissipée localement par des électrons injectés dans une épitaxie de GaAs

La grandeur fondamentale caractérisant la perte d'énergie des électrons dans le matériau est l'énergie  $E_{diss}$  dissipée par électron soit par unité de volume soit dans une tranche de semiconducteur d'épaisseur unité, que l'on exprimera soit en eV / nm³ soit en eV par nm, compte tenu de l'ordre de grandeur des phénomènes étudiés

Une première approche pour déterminer  $E_{diss}$  est de partir des travaux effectués par B. Akamatsu *et al* [11], qui a évalué la génération en un point de coordonnées (x, y, z), de paires électron-trou G(x, y, z) lorsque est injecté, suivant un axe (Oz), un électron d'énergie  $E_e$  dans un matériau de type III-V. Cette expression permet de remonter à celle de l'énergie dissipée  $E_{diss}$  par unité de volume, en considérant que la perte d'énergie moyenne résultant de la création d'une paire électron-trou est assez largement indépendante de l'énergie d'injection des électrons primaires  $E_e$ , et qu'elle est proche [10] de trois fois l'énergie du gap  $\epsilon_g$  du semiconducteur (soit environ 4 eV).

L'expression générale de G peut se calculer à partir de la relation suivante :

$$G(x, y, z) = A.(1,57 + 10 Z). \left[ exp \left( -\frac{X^2 + Y^2 + Z^2}{2} \right) + 3,4 \cdot exp \left( -\frac{9X^2 + 9Y^2 + 4Z^2}{2} \right) + 96 \cdot exp \left( -\frac{81X^2 + 81Y^2 + 16Z^2}{2} \right) \right]$$

$$(2.36)$$

où A est un coefficient reflétant la perte d'énergie due à la rétrodiffusion des électrons dépendant de l'énergie des électrons injectés E<sub>e</sub>,

X, Y et Z sont définis respectivement par :

$$X = \frac{x}{\left(\frac{R_g}{3}\right)}$$
;  $Y = \frac{y}{\left(\frac{R_g}{3}\right)}$ ;  $Z = \frac{z}{\left(\frac{R_g}{3}\right)}$ 

où  $R_g$  est la profondeur de pénétration de l'électron, au-delà de laquelle l'électron n'a plus assez d'énergie pour créer des paires électron-trou, définie par Grün [15] en utilisant l'expression :

$$R_{g} = \frac{4,57.10^{-2} \cdot E_{e}^{1,75}}{\rho}$$
 (2.37)

 $R_g$  étant exprimé en  $\mu m, \, \rho$  en  $g/cm^3,$  et  $E_e$  en keV.

L'intégration de G(x, y, z) suivant les axes x et y permet alors d'obtenir l'expression du profil de génération de paires électron-trou suivant z:

G(z) = A.(1,57+10.z). 
$$\left[2.\pi.\exp\left(-\frac{Z^2}{2}\right) + 0,756.\pi.\exp\left(-\frac{4Z^2}{2}\right) + 0,237.\pi.\exp\left(-\frac{16Z^2}{2}\right)\right]$$
(2.38)

à partir de laquelle on peut obtenir une première estimation de l'évolution de  $E_{diss}$  en fonction de z.

Une autre approche possible est d'utiliser le logiciel *Sceleton*<sup>TM</sup> (Scattering of electrons in matter) [16,17] permettant de calculer la dissipation de l'énergie d'un électron injecté dans un matériau complexe, formé par un empilement de semiconducteurs et/ou de polymères. Ce programme, disponible à l'IEMN, est basé sur une simulation par la méthode de Monte-Carlo de la trajectoire d'un électron primaire, en tenant compte des pertes d'énergie induites par les collisions inélastiques, à partir de la formule de Bethe dans l'approximation d'une dissipation continue de l'énergie.

Les données de départ relatives au matériau sont alors :

- sa densité volumique  $\rho$  ( $\rho_{GaAs} # 5,32 \text{ g/cm}^3$ ),
- la stœchiométrie des éléments qu'il contient (c[Ga] = 1 et c[As] = 1), et
- le numéro atomique de chaque élément du matériau ( $Z_{Ga} = 31$  et  $Z_{As} = 33$ ).

Les simulations effectuées sont exploitées en faisant une moyenne des énergies dissipées en différents points du semiconducteur par un très grand nombre d'électrons (généralement  $10^6$ ) injectés au même point. On peut ainsi en déduire la densité de perte d'énergie  $E_{diss}$  (r,  $\theta$ , z) subie par un électron incident d'énergie  $E_{e}$  injecté suivant l'axe (Oz) en tout point du matériau de coordonnées cylindriques (r,  $\theta$ , z). En outre, cette simulation nous permet également de connaître le pourcentage d'énergie dissipée en dehors de la structure irradiée, suite à la rétrodiffusion des électrons.

Le programme *Sceleton*<sup>TM</sup> est couramment utilisé en lithographie électronique, dans le cadre de la réalisation de motifs de petites dimensions au moyen de résines électroniques. En effet, la connaissance des profils latéraux de dissipation de l'énergie permet d'appliquer une correction de proximité en injectant des doses électroniques différentes à l'intérieur et en bordure des motifs écrits au masqueur.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes servi de ce programme afin de déterminer les profils latéraux et en profondeur de la dissipation d'énergie dans les épitaxies de GaAs, ainsi que dans les hétéroépitaxies de AlGaAs / GaAs / InGaAs, lors de l'injection d'électrons énergétiques. La répartition de l'énergie dissipée d'après la simulation  $Sceleton^{TM}$ , par un électron injecté à différentes énergies, est représentée sur la figure 2.27 en fonction des coordonnées r et z.

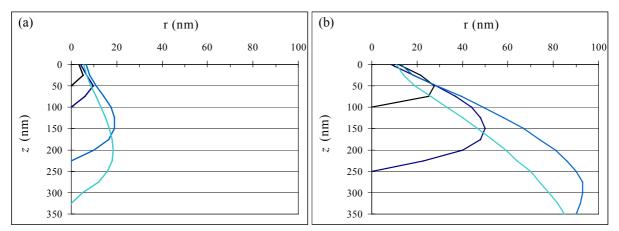


Figure 2.27 : Répartition de l'énergie dissipée lors de l'injection d'électrons d'énergie (—) 10, (—) 20, (—) 30 ou (—) 50 keV dans le GaAs, obtenue à partir de la simulation de Monte-Carlo  $Sceleton^{TM}$ . Les courbes représentent, pour différentes profondeurs z dans l'épitaxie, la distance latérale r pour laquelle (a) 90 %, et (b) 99 % de l'énergie  $E_{diss}(z)$  est dissipée.

Nous avons alors calculé l'énergie dissipée à différentes profondeurs z par chaque électron injecté en intégrant la densité de perte d'énergie  $E_{diss}$   $(r, \theta, z)$  suivant r et  $\theta$ :

$$E_{diss}(z) = \int_0^\infty \left[ \int_0^{2\pi} E_{diss}(r, \theta, z) \cdot r \, d\theta \right] dr = 2\pi \cdot \int_0^\infty E_{diss}(r, z) \cdot r \cdot dr$$
 (2.39)

Une comparaison des résultats obtenus d'après l'expression analytique décrite par l'équation 2.38 et la simulation *Sceleton*<sup>TM</sup> par la méthode de Monte Carlo est montrée sur la figure 2.28. Pour effectuer cette comparaison, le coefficient A utilisé dans l'équation 2.38 a été exprimé en eV et ajusté de façon à obtenir une énergie totale dissipée par l'électron incident à l'intérieur du matériau égale à celle que l'on peut calculer avec le programme *Sceleton*<sup>TM</sup> (en tenant compte des électrons rétrodiffusés à l'extérieur du matériau). On peut noter l'assez bon accord entre les résultats obtenus par la méthode de Monte-Carlo et ceux résultant de l'utilisation de la formule d'Akamatsu (Equ. 2.38), même si les profondeurs de pénétration prévues par la relation 2.37 sont un peu plus grandes que celles prévues par la méthode de Monte-Carlo. Il apparaît alors que, quelque soit la méthode de calcul utilisée, plus l'énergie d'injection est élevée, plus la profondeur de pénétration des électrons est grande, et plus l'énergie est dissipée en profondeur dans le matériau.

Dans la suite de ce travail, nous avons utilisé la simulation *Sceleton*<sup>TM</sup> pour déterminer les profils d'énergie dissipée dans les épitaxies de GaAs et les hétéroépitaxies de AlGaAs / GaAs / InGaAs. En effet, cette simulation nous a parue plus adaptée pour étudier les structures multicouches complexes qui ont été envisagées.

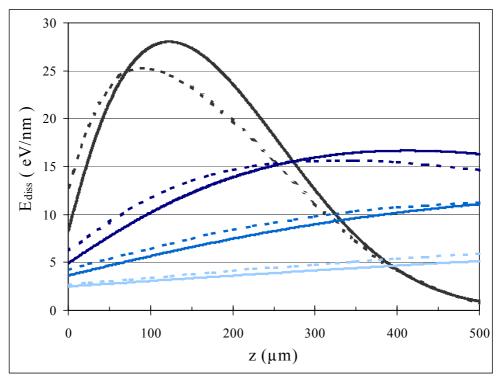


Figure 2.28 : Comparaison des profils d'énergie dissipée lors de l'injection d'électrons d'énergie (——) 10, (——) 20, (——) 30 ou (——) 50 keV dans le GaAs, obtenus à partir de la simulation d'Akamatsu et al (traits pleins) et de Monte-Carlo *Sceleton*<sup>TM</sup> (traits pointillés).

# 2.2.1.c Mise en évidence de l'étroite corrélation entre l'énergie dissipée localement par les électrons et la réactivation des donneurs neutralisés après l'exposition au plasma.

L'une des principales caractéristiques relevées lors de l'examen de nos résultats expérimentaux (section 1.2.4) réside dans le fait que, que dans les couches épitaxiées étudiées, l'ampleur des dissociations observées est d'autant plus élevée que l'énergie d'accélération des électrons injectés est faible (cf. figure 1.28).

Pour interpréter ce résultat, il faut sans doute tenir compte du fait que les électrons injectés ne dissipent pas la totalité de leur énergie dans les couches actives irradiées, mais qu'une partie importante de cette énergie peut être perdue dans la couche tampon non dopée ou le semi-isolant des structures semiconductrices étudiées. Il est donc intéressant de comparer le nombre de réactivations des donneurs observé dans les couches actives à l'énergie dissipée dans celles-ci par les électrons injectés. Nous pouvons, par exemple, déterminer la quantité d'énergie dissipée par un électron incident, dans une couche active dopée située en surface et d'épaisseur e, en intégrant  $E_{\rm diss}(z)$  entre 0 et e<sup>1</sup>:

$$E_{diss} = \int_0^e E_{diss}(z) \cdot dz \tag{2.40}$$

Les résultats obtenus en déterminant de cette façon l'énergie dissipée dans la partie dopée des épitaxies de GaAs utilisées au cours de nos expériences, sont résumés dans le tableau 2.2, pour chaque énergie d'injection utilisée.

	10 keV	20 keV	30 keV	50 keV
0,35 μm	6529 eV	4612 eV	2626 eV	1351 eV
0,33 μm	6371 eV	4299 eV		
0,20 μm	4548 eV	2300 eV		
0,35 μm enterrées sous	3696 eV	5372 eV		
0,15 μm de GaAs n.i.d.				

Tableau 2.2: Energie dissipée en eV pour un électron primaire injecté avec une énergie d'accélération de 10, 20, 30 ou 50 keV, dans une épitaxie de GaAs d'épaisseur variable, éventuellement enterrée sous  $0,15 \mu m$  de GaAs n.i.d..

On note que l'énergie dissipée dans les couches étudiées (à l'exception des couches enterrées) décroît lorsque l'énergie d'injection des électrons augmente, et c'est à partir de ce résultat que nous allons mettre en évidence une des caractéristiques essentielles de nos résultats.

L'évolution de  $\Delta N_s$  en fonction de la densité d'énergie dissipée à l'intérieur des couches actives par les  $N_e$  électrons injectés (égale à  $N_e$  x  $E_{diss}$ ), est présentée sur les figures 2.29.a-c pour l'ensemble des structures et pour les différentes tensions d'accélération utilisées.

-

 $<sup>^1</sup>$  On peut aussi intégrer  $E_{diss}$  (z) entre 0 et  $\infty$  pour obtenir la quantité d'énergie dissipée dans toute la structure semiconductrice qui correspond à l'énergie des électrons incidents réduite, bien sûr, de l'énergie des électrons rétrodiffusés à l'extérieur du semiconducteur.

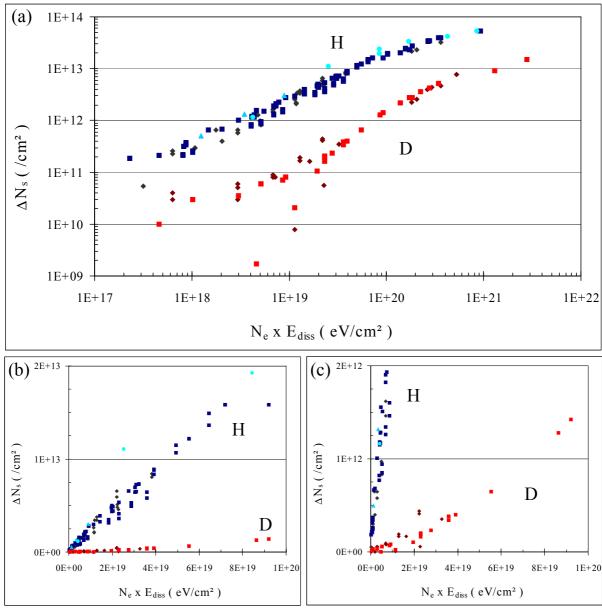


Figure 2.29 : Evolution expérimentale de  $\Delta N_s$  en fonction de la densité d'énergie  $E_{diss}$  dissipée dans les couches actives par l'ensemble des  $N_e$  électrons injectés à ( $\spadesuit$ ) 10, ( $\blacksquare$ ) 20, ( $\triangle$ ) 30 ou ( $\bigcirc$ ) 50 keV dans les épitaxies hydrogénées, ou ( $\spadesuit$ ) 10 et ( $\blacksquare$ ) 20 keV dans les épitaxies deutérées, représentés en échelle logarithmique (a) ou linéaire (b) et (c). Les épitaxies utilisées sont constituées soit de 0,20 à 0,35 µm de GaAs : Si dopé à 4.10<sup>18</sup> Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>, soit de 0,35 µm de GaAs : Si dopé à 4.10<sup>18</sup> Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup> « enterrées » sous 0,15 µm de GaAs non dopé.

Il apparaît que le  $\Delta N_s$  observé ne dépend essentiellement que de l'énergie dissipée par les  $N_e$  électrons incidents, et est largement indépendante de l'énergie d'injection des électrons, et même de l'épaisseur de la structure étudiée. En effet, comme le montrent les figures 2.29.a et 2.29.b,  $\Delta N_s$  croit dans une très large mesure linéairement avec l'énergie dissipée dans la couche dopée, et l'on note que le coefficient de proportionnalité dépend considérablement du type d'atomes utilisés dans l'exposition au plasma : hydrogène ou deutérium. Il est intéressant de rapporter les phénomènes étudiés à un électron incident, en déterminant le rapport  $\Delta N_s$  /  $N_e$  correspondant à la probabilité de dissociation d'un complexe par un électron injecté, calculé à partir de la figure 1.16.b. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 2.30.

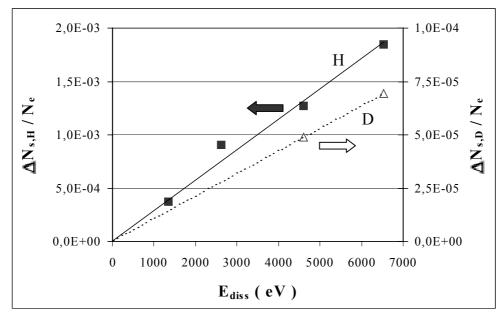


Figure 2.30 : Evolution expérimentale du rapport  $\Delta N_s$  /  $N_e$  pour les épitaxies de 0,35  $\mu m$  de GaAs : Si dopé à  $4.10^{18}$  Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>, (  $\blacksquare$  ) hydrogénées ou ( 1 ) deutérées, en fonction de l'énergie dissipée par les électrons injectés à 10, 20, 30 ou 50 keV.

Comme on pouvait s'y attendre, le rapport  $\Delta N_s$  /  $N_e$  est sensiblement proportionnel à l'énergie dissipée par l'électron dans la couche active, et le coefficient de proportionnalité K défini par :

$$\frac{\Delta N_s}{N_e} = K \cdot E_{diss} \tag{2.41}$$

a été évalué à :

 $K_H = 2,86.10^{-7} \text{ eV}^{-1}$  pour les épitaxies hydrogénées, et  $K_D = 1,06.10^{-8} \text{ eV}^{-1}$  pour les épitaxies deutérées.

L'effet isotopique observé expérimentalement est donc particulièrement élevé puisqu'il est caractérisé par un rapport supérieur à 25.

## 2.2.2 Simulation de la dissociation des complexes Si-H (D) par impact électronique, et en introduisant une section efficace de dissociation

#### 2.2.2.a Généralités

Les résultats que nous venons d'obtenir montrent qu'il est possible d'expliquer l'évolution en fonction de l'énergie d'injection, des phénomènes de réactivation observés expérimentalement sous irradiation électronique, en admettant que l'ampleur de cette réactivation dépendait directement de l'énergie dissipée <u>localement</u> par les électrons incidents. Compte tenu du fait que toute réactivation d'un donneur nécessite forcément la dissociation d'un complexe Si-H ou Si-D, on peut donc en conclure que cette dissociation se produit là où l'énergie des électrons incidents est dissipée à la suite de la génération, par impact sur le réseau, de paires électron-trou, <u>et non là où se situent les électrons et les trous ainsi créés après leur diffusion dans la structure semiconductrice.</u> Or, il faut noter que les longueurs de

diffusion de ces porteurs (typiquement 1  $\mu$ m [18]) sont nettement plus grandes que l'épaisseur des couches actives étudiées et, de ce fait, les profils observés pour la génération des paires électron-trou doivent différer sensiblement des profils de concentration en porteurs minoritaires. Ceci apparaît clairement sur la figure 2.31 où nous avons comparé l'évolution suivant z de la dissipation d'énergie  $E_{diss}$  à celle de la concentration en porteurs minoritaires  $\Delta p$ , calculée classiquement [10] par intégration suivant z de l'équation de continuité en régime stationnaire.

A partir de l'évolution suivant z de la concentration en porteurs minoritaires  $\Delta p$ , on peut calculer la variation de la densité superficielle des trous contenus dans la couche active, en fonction de l'énergie  $E_e$  du faisceau électronique. Les résultats obtenus apparaissent sur la figure 2.32 où nous avons également reporté les résultats précédents, concernant les variations en fonction de  $E_e$  de  $\Delta N_s$  et de l'énergie dissipée  $E_{diss}$  dans la couche active.

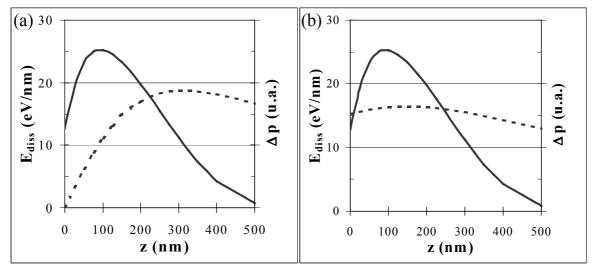


Figure 2.31 : Comparaison du profîl d'énergie dissipée  $E_{diss}$  (—) pour un électron injecté à 10 keV, et du profîl correspondant de concentration en porteurs minoritaires  $\Delta p$  ( - - ), déterminé après leur diffusion dans la structure avec une longueur L de diffusion des porteurs de 1  $\mu$ m, et en prenant une vitesse de recombinaison en surface infinie (a) ou égale à D/L (b), D étant le coefficient de diffusion des porteurs dans le GaAs.

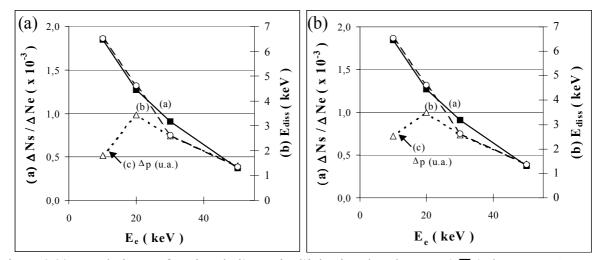


Figure 2.32 : Evolution en fonction de l'énergie d'injection des électrons (——) du rapport  $\Delta N_s$  /  $N_e$  déterminé à partir de mesures expérimentales sur des couches de 0,35  $\mu m$  de GaAs : Si à  $4.10^{18}$  Si $^+$ /cm $^3$ , (-③-) de l'énergie dissipée  $E_{diss}$  par un électron injecté dans une couche de GaAs de 0,35  $\mu m$  d'épaisseur, et (-①-) de la densité de porteurs minoritaires  $\Delta p$  localisée dans la couche active de 0,35  $\mu m$  après diffusion, et en prenant une vitesse de recombinaison des porteurs en surface (a) infinie et (b) égale à D/L, D étant le coefficient de diffusion, et L la longueur de diffusion des porteurs.

Aucune corrélation directe ne semble exister entre le nombre de porteurs minoritaires et l'ampleur de la réactivation observée dans la couche, alors qu'elle apparaît particulièrement importante - sinon totale - avec l'énergie dissipée dans la couche par les électrons, lors de la création par impact de paires électron-trou II semble donc probable que la dissociation des complexes résulte elle aussi d'un impact direct et localisé des électrons énergétiques - non pas sur le réseau mais, cette fois ci - sur les complexes Si-H. C'est donc en admettant cet effet et, en le supposant régi par une section efficace de dissociation  $\sigma_i$ , que nous allons tenter de retrouver par simulation numérique l'ensemble de nos résultats expérimentaux.

#### 2.2.2.b Expression utilisée pour la section efficace de dissociation

Compte tenu de la similitude des phénomènes observés dans la génération de paires électron-trou et dans la dissociation des complexes Si-H ou Si-D, on peut tout d'abord s'intéresser à l'évaluation de la section efficace  $\sigma_i$  caractérisant la création de paires électron-trou. Cette section efficace peut tout d'abord être définie pour un électron primaire se déplaçant de dz dans la structure par la relation suivante :

$$d(\Delta p)(z) = N_{GaAs} \cdot \sigma_i(z) \cdot dz \tag{2.42}$$

où  $N_{\text{GaAs}}$  est la concentration volumique en atomes dans le réseau cristallin du GaAs ( $N_{\text{GaAs}} # 4,42.10^{22} \text{ atomes/cm}^3 [19]$ ),

d (Δp) représente le nombre de paires électron-trou créées sur le parcours dz.

Mais d ( $\Delta p$ ) (z) peut aussi se calculer à partir de l'expression de la densité d'énergie dissipée  $E_{diss}(z)$  par un électron incident en utilisant la relation suivante :

$$d(\Delta p)(z) = \frac{E_{diss}(z) \cdot dz}{E_i}$$
(2.43)

où E<sub>i</sub> est l'énergie nécessaire pour créer une paire électron-trou.

L'expression de  $\sigma_i$  peut alors s'obtenir en identifiant les deux relations soit :

$$\sigma_{i}(z) = \frac{E_{diss}(z)}{N_{GaAs} \cdot F_{i}}$$
(2.44)

La même procédure peut alors être utilisée pour décrire la dissociation par impact électronique des complexes Si-H ou Si-D en définissant la section efficace  $\sigma_e$  caractérisant le phénomène par la relation :

$$dN_{dissoc}(z) = N_{Si-H}(z) \cdot \sigma_{e}(z) \cdot dz$$
(2.45)

où  $dN_{dissoc}(z)$  est le nombre de dissociations de complexes Si-H ou Si-D se produisant entre z et z + dz, et

N<sub>Si-H</sub> est le nombre de complexes contenus dans la tranche d'épaisseur dz.

Mais,  $dN_{dissoc}$  peut aussi être déterminé à partir de la connaissance de la densité d'énergie  $E_{diss}^{Si-H}(z)$  dissipée par les électrons lorsqu'ils dissocient les complexes Si-H ou Si-D :

$$dN_{dissoc}(z) = \frac{E_{diss}^{Si-H}(z) \cdot dz}{E_{d}}$$
(2.46)

où E<sub>d</sub> est l'énergie nécessaire pour dissocier les complexes.

L'expression de  $\sigma_e$  s'obtient ici encore en identifiant les deux relations 2.45 et 2.46, soit :

$$\sigma_{e}(z) = \frac{E_{diss}^{Si-H}(z)}{N_{Si-H}(z) \cdot E_{d}}$$
(2.47)

Cette expression de la section efficace de dissociation ne peut cependant être exploitée que dans la mesure où l'on connaît  $E_{\rm diss}^{\rm Si-H}(z)$ . Compte tenu de la similitude des phénomènes observés dans la génération des paires électron-trou et dans la dissociation des complexes, l'hypothèse simplificatrice la plus naturelle est d'admettre que :

$$E_{diss}^{Si-H}(z) = k(z) \cdot E_{diss}(z)$$
(2.48)

Où k (z) représente la fraction d'énergie dissipée par un électron incident pour dissocier les complexes Si-H. Bien entendu, k (z) est proportionnel à la concentration en complexes  $N_{Si-H}$ , et on admettra qu'il est donné par la relation suivante :

$$k(z) = k_0 \cdot \frac{N_{\text{Si-H}}(z)}{N_{\text{Si-H,pl}}(z)}$$
(2.49)

Dans cette expression,  $k_0$  est un coefficient que nous supposerons constant et dont la valeur devrait être très inférieure à 1, compte tenu du fait que la concentration en atomes du réseau du semiconducteur est très supérieure à la concentration en complexes, et que l'énergie dissipée pour dissocier les complexes doit être très inférieure à celle dissipée pour créer les paires électron-trou. Utilisant les relations 2.47, 2.48 et 2.49, on obtient finalement :

$$\sigma_{e}(z) = k_{0} \cdot \frac{E_{diss}(z)}{N_{Si-H, pl}(z) \cdot E_{d}}$$
(2.50)

Bien entendu les relations 2.48 et 2.50 résultent d'une approximation très simplificatrice dont il nous faut maintenant évaluer le degré de véracité. Dans ce but, nous nous proposons d'étudier dans qu'elle mesure elle permet de décrire par une simulation numérique adéquate l'ensemble des résultats expérimentaux observés.

## 2.2.2.c Equations et hypothèses de base utilisées dans la simulation numérique de nos résultats expérimentaux

L'objectif général de la simulation est :

- de calculer l'évolution, tout d'abord en fonction du temps, puis du nombre d'électrons  $N_e$  reçus durant toute la durée de l'exposition, de la concentration en impuretés ionisées  $N_d(z)$  en tout point z de la couche semiconductrice étudiée,
- d'en déduire, en tenant compte du potentiel de surface, l'évolution de N<sub>s</sub> en fonction de N<sub>e</sub>.

Dans ce but, les équations et les hypothèses de bases utilisées sont quasi identiques à celles employées en section 2.2, dans la simulation de la réactivation des donneurs sous irradiation lumineuse, à ceci près que les photons sont ici remplacés par les électrons primaires incidents. De ce fait, nous ne les rappellerons pas et donnerons simplement l'expression de la concentration en donneurs ionisés après réactivation par une densité  $N_{\rm e}$  d'électrons primaires :

$$N_{d}(z, N_{e}) = N_{d,0}(z) - (N_{d,0}(z) - N_{d,pl}(z)) \cdot \exp(-\sigma_{e}(z) \cdot N_{e})$$
(2.51)

où  $N_d(z, N_e)$  est la concentration en donneurs ionisés à la profondeur z, après hydrogénation et irradiation électronique,

 $N_{d,0}(z)$  est la concentration initiale en donneurs ionisés à la profondeur z,

 $N_{d,pl}(z)$  est la concentration en donneurs ionisés à la profondeur z, après hydrogénation et avant irradiation électronique,

 $\sigma_{\rm e}(z)$  est la section efficace de dissociation des complexes Si-H ou Si-D, et

N<sub>e</sub> est la densité totale d'électrons reçus par la surface de l'échantillon.

Soit encore, en remplacent  $\sigma_e$  par son expression (relation 2.50):

$$N_{d}(z, N_{e}) = N_{d,0}(z) - (N_{d,0}(z) - N_{d, pl}(z)) \cdot exp\left(-\frac{k_{0} \cdot E_{diss}(z) \cdot N_{e}}{E_{d} \cdot N_{Si - H, pl}(z)}\right)$$
(2.52)

où  $k_0$  est un coefficient constant décrit par la relation 2.49,

 $E_{diss}(z)$  est l'énergie dissipée à la profondeur z par un électron injecté d'énergie  $E_{e}$ ,

E<sub>d</sub> est l'énergie nécessaire pour dissocier un complexe,

 $N_{Si-H, pl}$  (z) est le nombre de complexes contenus dans la tranche d'épaisseur dz après la passivation des donneurs par exposition à un plasma d'hydrogène ou de deutérium, et avant le début de l'irradiation électronique.

Pour déduire de cette relation la densité superficielle d'électrons libres, il faut l'intégrer suivant z, en tenant compte de la zone désertée d'épaisseur W créée par les charges superficielles, soit pour une couche active d'épaisseur e située en surface :

$$N_{s}(N_{e}) = \int_{W}^{e} \left[ N_{d,0}(z) - (N_{d,0}(z) - N_{d, pl}(z)) \cdot \exp\left(-\frac{k_{0} \cdot E_{diss}(z) \cdot N_{e}}{E_{d} \cdot N_{Si - H, pl}(z)}\right) \right] \cdot dz$$
(2.53)

Dans le cas des homoépitaxies de GaAs, le calcul de W se fait à partir de la connaissance du potentiel de surface  $V_s$  et de  $N_d$  (z), suivant la procédure adoptée pour simuler l'influence d'un rayonnement lumineux (cf. Fig. 2.9), où l'on admet d'une part la neutralité électrique en dehors de la zone désertée et d'autre part, dans cette zone, la nullité de la concentration électronique n.

Dans le cas des hétéroépitaxies AlGaAs / GaAs / InGaAs, l'influence des charges superficielles  $N_{ss}$ , ou du potentiel de surface  $V_s$ , est prise en compte en supposant que l'épaisseur du « spacer », séparant le plan de dopage du puit quantique, est beaucoup plus petite que l'épaisseur d entre la surface et le plan de dopage. Avec cette hypothèse simplificatrice, mais en pratique relativement bien vérifiée, on obtient :

$$N_{s}(N_{e}) = \int_{d}^{d+\delta} \left[ N_{d,0}(z) - (N_{d,0}(z) - N_{d,pl}(z)) \cdot exp \left( -\frac{k_{0} \cdot E_{diss}(z) \cdot N_{e}}{E_{d} \cdot N_{Si-H,pl}(z)} \right) \right] \cdot dz - \frac{\epsilon \cdot V_{s}}{q \cdot d}$$

$$(2.54)$$

où  $\delta$  représente l'épaisseur du plan de dopage  $\delta$ -Si.

C'est ainsi qu'il est possible de déterminer l'évolution de la densité d'électrons libres dans l'épitaxie en fonction de la densité surfacique d'électrons envoyés sur la surface de la structure semiconductrice. Les données d'entrée du programme de simulation utilisé sont :

- deux paramètres physiques caractérisant la réactivation des donneurs, à savoir :
  - l'énergie E<sub>d</sub> nécessaire pour une dissociation, et
  - le facteur k<sub>0</sub> représentant le pourcentage d'énergie dissipée par les électrons primaires consacrée à la dissociation des complexes Si-H ou Si-D.
- les résultats obtenus par le programme *Sceleton*<sup>TM</sup> concernant l'énergie dissipée par les électrons E<sub>diss</sub> (z) (section 2.2.1.b), en fonction de l'énergie des électrons incidents.
- le profil suivant z de la concentration en donneurs ionisés initiale  $N_{d,0}$  (z), et le profil obtenu  $N_d$  (z) suite à l'exposition au plasma et à la neutralisation d'une partie d'entre eux.
- la valeur du potentiel de surface V<sub>s</sub> permettant de tenir compte de la présence de charges superficielles.

C'est donc en utilisant toutes ces données que l'on peut déterminer sur ordinateur les fonctions  $N_s$  ( $N_e$ ) et les comparer à celles obtenues expérimentalement.

#### 2.2.2.d Détermination des données de départ de la simulation

#### Profil de concentration en donneurs

Le profil de dopage actif initial  $N_{d,0}$  est fourni, après une vérification à l'aide de mesures d'effet Hall, par le laboratoire ayant réalisé l'épitaxie. Par ailleurs, les temps d'exposition au plasma d'hydrogène ou de deutérium sont suffisamment longs pour pouvoir admettre une neutralisation uniforme des donneurs dans l'épitaxie et, de ce fait, des mesures par effet Hall après plasma sont suffisantes pour permettre, à partir de la détermination de  $N_{s,pl}$ , celle de  $N_{d,pl}$  (z).

Notons qu'en ce qui concerne l'hétéroépitaxie, le plan de dopage Si est pris en compte en admettant une concentration volumique uniforme de donneurs  $N_{dp}$  sur une épaisseur très faible (généralement 50 Å). La valeur de  $N_{dp}$  est alors choisie de façon à retrouver les valeurs de  $N_{s,0}$  (comprises entre 2 et  $3.10^{12} \, \mathrm{Si}^+/\mathrm{cm}^2$ ) mesurées par effet Hall sur les épitaxies de départ (c'est à dire avant exposition au plasma et aux électrons).

#### Potentiel de surface

Quelque soit le type d'épitaxie étudiée, le potentiel de surface  $V_s$  sera classiquement pris égal à 0,5 V ; cependant, afin d'évaluer son influence, une simulation numérique supplémentaire sera systématiquement effectuée en prenant  $V_s$ =0.

#### Energie dissipée par les électrons

La détermination de  $E_{diss}$  est effectuée à partir du logiciel  $Sceleton^{TM}$  en utilisant les caractéristiques (bien connues) du matériau GaAs.

#### Energies intervenant dans la dissociation de Si-H et Si-D (paramètres $E_d$ et $k_0$ )

L'énergie  $E_d$  nécessaire à la dissociation d'un complexe Si-H ou Si-D sera prise égale à 3,5 eV. Le choix de cette valeur est justifié d'une part par les résultats obtenus expérimentalement sous irradiation UV, où un seuil a été observé pour une énergie de cet ordre dans la réactivation des donneurs (section 1.1.2.a) et d'autre part, par les calculs

théoriques de NEC [20], et qui ont obtenu une énergie d'excitation électronique du complexe voisine de 4,0 eV.

Le facteur  $k_0$  intervenant dans la relation 2.50 et correspondant au pourcentage d'énergie dissipée lors de la dissociation des complexes reste donc le seul paramètre inconnu. Nous nous proposons donc dans ce qui suit, d'ajuster sa valeur de façon à obtenir le meilleur accord entre la simulation et l'expérience.

### 2.2.2.e Résultats obtenus dans la simulation numérique de l'ensemble des expériences effectuées sur la réactivation sous irradiation électronique

Ces résultats concernent d'une part des homoépitaxies d'épaisseur  $0.35~\mu m$ , puis d'épaisseur  $0.2~\mu m$ , et l'hétéroépitaxie AlGaAs /GaAs ; nous les présenterons et analyserons successivement.

#### Comparaison théorie expérience concernant les épitaxies d'épaisseur 0,35 µm

La figure 2.33 rassemble l'ensemble des résultats obtenus pour ce type d'épitaxie, tant expérimentalement sous forme de points, que numériquement sous forme de traits. La valeur de  $k_0$  utilisée dans les calculs numériques est <u>quelque soit l'énergie des électrons injectés</u> de  $1,0.10^{-6}$  pour les épitaxies hydrogénées (courbes et points en bleu), et de  $3,7.10^{-8}$  pour les épitaxies deutérées (courbes et points en rose). Dans la majeure partie des cas, les simulations numériques sont effectuées en prenant un potentiel de surface de 0,5 V. Cependant nous avons reporté également (courbe en pointillés) les résultats obtenus lorsque Vs = 0 dans le cas où l'énergie d'injection des électrons  $E_e$  est de 10 keV.

Un examen attentif de l'ensemble des résultats apparaissant sur la figure 2.33 permet de faire les constations suivantes :

- 1) Un bon accord théorie expérience est obtenu pour des irradiations pas trop élevées  $(N_e < 1.10^{17})$ , quelque soit l'énergie d'injection des électrons, tant pour les épitaxies hydrogénées que pour les deutérées.
- 2) Pour des doses électroniques plus importantes, on observe tant expérimentalement que par simulation, un début de saturation du phénomène de réactivation des donneurs mais, les valeurs obtenues numériquement sont sensiblement plus importantes que celles observées expérimentalement, et il ne semble donc pas possible de réactiver tous les donneurs neutralisés.

Une explication possible de ce phénomène peut être proposée. Compte tenu de l'épaisseur et du dopage importants de la couche étudiée ici, il faut utiliser des temps d'expositions et des puissances RF particulièrement importants pour neutraliser dans le plasma de façon uniforme la plus grande partie des donneurs Si. Pour la même raison, il faudra utiliser, pour les réactiver, des doses électroniques particulièrement élevées. C'est pourquoi, compte tenu de ces conditions particulièrement sévères subies par la structure semiconductrice tant lors de l'exposition au plasma qu'au faisceau d'électrons, il n'est pas exclu :

- que des défauts se produisent dans le semiconducteur,
- qu'ils se traduisent par le piégeage d'électrons libres,
- et, qu'ils entraînent une diminution, non prise en compte dans la simulation, de la valeur de N<sub>s</sub> observée expérimentalement en fin d'expérience.

3) La non prise en compte du potentiel de surface ne modifie pas considérablement les résultats obtenus. Ce résultat peut se comprendre en tenant compte d'une part, de l'épaisseur relativement importante de la couche active étudiée, et d'autre part, par le fait que, contrairement à ce qui se produit lors des irradiations UV, la réactivation par injection électronique peut s'effectuer à de grandes profondeurs, et par conséquent, dans toute l'épaisseur de l'épitaxie.

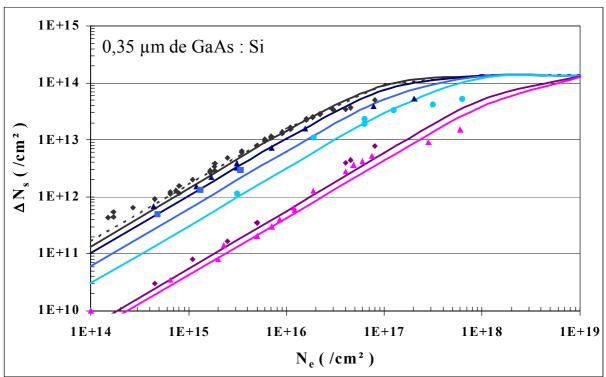


Figure 2.33 : Evolution de  $\Delta N_s$  en fonction de  $N_e$ , déterminée soit lors de note étude expérimentale (**points**), soit par notre logiciel de simulation (**traits pleins** pour  $V_s = 0.5$  V, ou **trait pointillé** pour  $V_s = 0$  V à 10 keV), pour des échantillons de 0,35  $\mu$ m de GaAs : Si à 4.10<sup>18</sup> Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>, hydrogénés ou deutérés, puis irradiés à des électrons d'énergie d'injection égale à : pour les épitaxies hydrogénées : ( $\spadesuit$ ) ( $\longrightarrow$ ) ( $\longleftarrow$ ) 10, ( $\blacktriangle$ ) ( $\longleftarrow$ ) 20, ( $\blacksquare$ ) ( $\longleftarrow$ ) 30, ( $\bigcirc$ ) ( $\longleftarrow$ ) 50 keV, et pour les épitaxies deutérées : ( $\spadesuit$ ) ( $\longleftarrow$ ) 10 ou ( $\blacktriangle$ ) ( $\longleftarrow$ ) 20 keV. Les paramètres de simulation utilisés sont  $E_d = 3.5$  eV,  $k_0 = 1.10^{-6}$  (H) ou 3,7.10<sup>-8</sup> (D),  $V_s = 0$  ou 0,5 V.

#### Comparaison théorie expérience concernant les couches d'épaisseur plus faible (0,2 µm)

L'ensemble des résultats obtenus expérimentalement et numériquement sur des couches de cette épaisseur a été rassemblé sur la figure 2.34. On peut souligner que les simulations ont été effectuées ici en utilisant pour le coefficient  $k_0$  <u>exactement les mêmes valeurs</u> que celles prises pour étudier l'épitaxie de 0,35  $\mu$ m d'épaisseur. Par ailleurs, compte tenu d'une influence accrue possible du potentiel de surface, les calculs numériques ont été effectués successivement en le prenant en compte  $(V_s = 0,5 \ V)$  et en le négligeant  $(V_s = 0)$ .

On constate tant expérimentalement (pour l'échantillon deutéré), que théoriquement lorsque le potentiel de surface est pris en compte, l'apparition d'un phénomène nouveau. Au début de l'irradiation, l'augmentation de la densité d'électrons libres réactivés  $\Delta N_s$  est

extrêmement faible, et il faut appliquer des doses électroniques égales ou supérieures à 1.10<sup>16</sup> /cm<sup>2</sup> pour observer des augmentations de  $\Delta N_s$  vraiment significatives (c'est à dire, par exemple, supérieures à 1.10<sup>11</sup> /cm<sup>2</sup>). Un tel phénomène peut s'expliquer par la présence d'un potentiel de surface V<sub>s</sub>, c'est à dire de charges superficielles. En effet, pour des concentrations en donneurs ionisés et des épaisseurs de couche suffisamment faibles, l'épaisseur de la zone désertée créée par V<sub>s</sub> est supérieure à l'épaisseur e de la couche active dopée, et la concentration en électrons libres tend vers zéro. Pour observer une augmentation de  $\Delta N_s$ , il faut tout d'abord réactiver suffisamment de donneurs pour diminuer l'épaisseur de la zone désertée et la rendre inférieure à e, et ce n'est que lorsqu'il en est ainsi que l'on peut observer une augmentation sous irradiation électronique de la densité superficielle d'électrons libre N<sub>s</sub>. Ouelque soit l'énergie d'injection, un tel effet est très nettement observé expérimentalement dans le cas de la couche deutérée. L'accord entre l'expérience et la simulation est cependant très approximatif et les écarts constatés peuvent sans doute être expliqués d'une part, par la précision expérimentale (très faible lorsqu'il s'agit de déterminer des  $\Delta N_s < 10^{11} / cm^2$ ), et d'autre part, par l'utilisation d'hypothèses simplificatrices trop simples (nullité de la concentration en électrons dans la zone désertée) pour tenir compte du potentiel de surface lors du « pincement » de la couche.

C'est ainsi que pour des doses électroniques plus élevées (pour lesquelles  $\Delta N_s$  est plus important, et l'influence du potentiel de surface plus faible), l'accord théorie expérience devient beaucoup plus satisfaisant, et cette constatation nous paraît d'autant plus probante que le résultat de simulation a été obtenu en ne retouchant pas la valeur de  $k_0$  utilisée pour les couches plus épaisses.

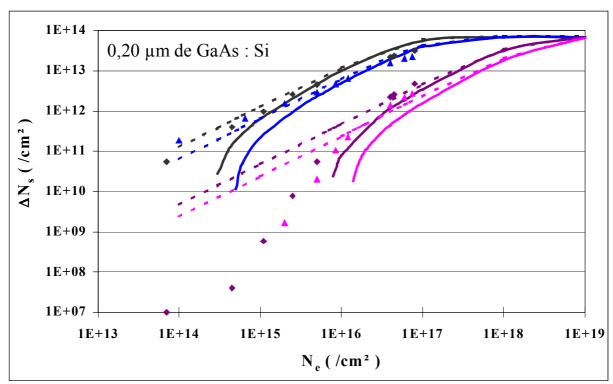


Figure 2.34 : Evolution de  $\Delta N_s$  en fonction de  $N_e$ , déterminée soit lors de note étude expérimentale (**points**), soit par notre logiciel de simulation (**traits pleins** pour  $V_s = 0.5$  V, ou **traits pointillés** pour  $V_s = 0$  V), pour des échantillons de 0,20  $\mu$ m GaAs : Si à  $4.10^{18}$  Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>, hydrogénés ou deutérés, puis irradiés à des électrons d'énergie d'injection égale à :

pour les épitaxies hydrogénées : ( $\spadesuit$ ) ( $\longrightarrow$ ) ( $\longrightarrow$ ) 10, ( $\blacktriangle$ ) ( $\longrightarrow$ ) ( $\longrightarrow$ ) 20 keV, et pour les épitaxies deutérées : ( $\spadesuit$ ) ( $\longrightarrow$ ) ( $\longrightarrow$ ) 10 ou ( $\blacktriangle$ ) ( $\longrightarrow$ ) ( $\longrightarrow$ ) 20 keV. Les paramètres de simulation utilisés sont  $E_d$  = 3,5 eV,  $k_0$  = 1.10<sup>-6</sup> (H) ou 3,7.10<sup>-8</sup> (D),  $V_s$  = 0 ou 0,5 V.

#### Comparaison théorie expérience dans le cas des hétérostructures AlGaAs / GaAs / InGaAs

L'ensemble des résultats obtenus en laboratoire et sur ordinateur est représenté sur les figures 2.35 (structures hydrogénées) et 2.36 (structures deutérées). Soulignons que, dans les simulations numériques, nous avons continué à utiliser les mêmes valeurs du coefficient  $k_0$ . Par ailleurs, afin de tenir compte d'une influence accrue du potentiel de surface les calculs numériques ont été effectués en prenant successivement  $V_s = 0,5$  volts et  $V_s = 0$  volt. Comme dans le cas précédent, on observe théoriquement et expérimentalement un seuil dans le phénomène de réactivation sous irradiation électronique.

Dans le cas de la structure hydrogénée, l'accord entre les résultats de la simulation (en tenant compte du potentiel de surface) et l'expérience est relativement bon, surtout si l'on considère les hypothèses simplificatrices effectuées pour tenir compte du potentiel de surface.

Dans le cas de la couche deutérée, les expériences n'ont été effectuées que pour des doses inférieures à  $1.10^{17} \, / \mathrm{cm^2}$ , et il ne nous a pas été possible d'observer l'augmentation brutale de la densité de porteurs libres prévue théoriquement. Notons cependant que pour les doses électroniques étudiées, comme le prévoient les simulations avec potentiel de surface, on n'observe expérimentalement aucune augmentation significative de  $\Delta N_s$ . On peut remarquer que, pour une dose de  $5.10^{16} \, / \mathrm{cm^2}$ , le rapport isotopique caractérisant le phénomène de dissociation des complexes observée expérimentalement est de l'ordre de 1000. Cependant, il faut souligner que cette valeur élevée résulte des effets liés à l'existence d'un potentiel de surface, le rapport isotopique intrinsèque caractérisant le phénomène de dissociation proprement dit étant certainement beaucoup plus faible !

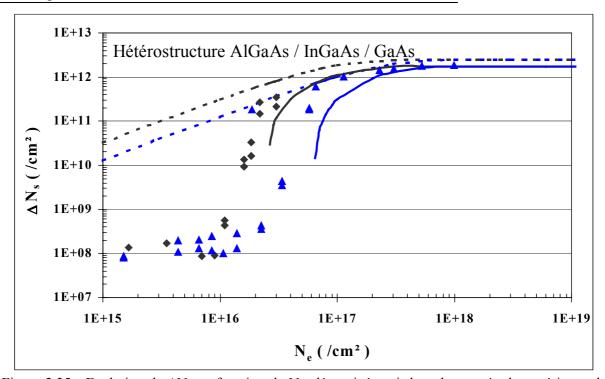


Figure 2.35 : Evolution de  $\Delta N_s$  en fonction de  $N_e$ , déterminée soit lors de note étude expérimentale (**points**), soit par notre logiciel de simulation (**traits pleins** pour  $V_s = 0.5$  V, ou **traits pointillés** pour  $V_s = 0$  V), pour des hétéroépitaxies de AlGaAs / InGaAs / GaAs à plan de dopage  $\delta$ -Si dopé entre 2 et  $3.10^{12}$  Si<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, hydrogénées, puis irradiées à des électrons d'énergie d'injection égale à : ( $\Phi$ ) (--) 10, ( $\Phi$ ) (--) 20 keV.

Les paramètres de simulation utilisés sont  $E_d = 3.5$  eV,  $k_0 = 1.10^{-6}$  (H) ou  $3.7.10^{-8}$  (D),  $V_s = 0$  ou 0.5 V.

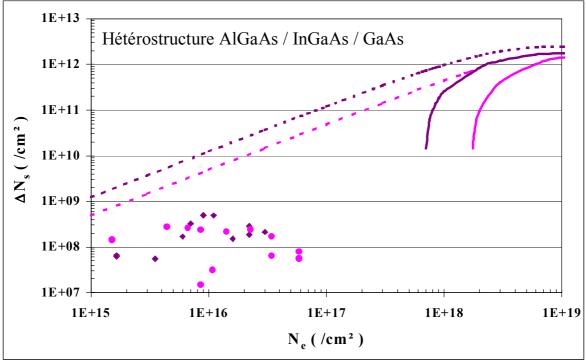


Figure 2.36 : Evolution de  $\Delta N_s$  en fonction de  $N_e$ , déterminée soit lors de note étude expérimentale (**points**), soit par notre logiciel de simulation (**traits pleins** pour  $V_s = 0.5$  V, ou **traits pointillés** pour  $V_s = 0$  V), pour des hétéroépitaxies de AlGaAs / InGaAs / GaAs à plan de dopage  $\delta$ -Si dopé entre 2 et  $3.10^{12}$  Si<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, deutérées, puis irradiées à des électrons d'énergie d'injection égale à : ( $\bullet$ ) ( $\longrightarrow$ ) ( $\longrightarrow$ ) (0 ou ( $\triangle$ ) ( $\longrightarrow$ ) ( $\longrightarrow$ ) 20 keV.

Les paramètres de simulation utilisés sont  $E_d = 3.5$  eV,  $k_0 = 1.10^{-6}$  (H) ou 3,7.10<sup>-8</sup> (D),  $V_s = 0$  ou 0,5 V.

## 2.3 INTERPRETATION DE LA REACTIVATION PAR ELECTRONS CHAUDS

#### 2.3.1 Préambule

Comme nous l'avons souligné précédemment, les phénomènes expérimentaux observés et décrits dans la section 1.3, concernant le vieillissement sous tension de diodes Schottky, présentent un certain nombre d'analogies avec ceux observés dans le cas de la réactivation par un faisceau d'électrons extérieur ou par irradiation lumineuse de donneurs Si préalablement passivés par exposition à un plasma d'hydrogène ou deutérium. C'est pourquoi nous allons étudier ici dans quelle mesure les mêmes phénomènes physiques peuvent être invoqués pour expliquer les principales caractéristiques des résultats expérimentaux que nous avons observés. Dans le cas des diodes Schottky polarisées en inverse sous des tensions élevées, l'hypothèse que l'on pourrait émettre serait que les quelques électrons injectés dans la zone désertée de la diode peuvent acquérir, compte tenu des champs électriques qui v règnent, suffisamment d'énergie pour exciter les complexes Si-H, et permettre leur dissociation. A l'appui de cette hypothèse, on peut citer non seulement le fait que les effets observés (variation de la capacité des diodes) dépendent de façon sensiblement linéaire du courant inverse traversant la diode, mais aussi l'existence d'un effet isotopique anormal, du même ordre de grandeur que celui observé dans le cas d'une réactivation sous excitation lumineuse ou électronique. On peut enfin invoquer le fait que nous avons observé un seuil en tension (environ 4 volts), donc en énergie maximale pour les électrons, comparable à celui observé (environ 3,5 volts) pour les photons lors de la réactivation des donneurs par irradiation lumineuse. Par ailleurs, le fait que la réactivation se produise initialement à l'extrémité de la zone désertée, où l'énergie acquise par les électrons sous l'accélération du champ électrique peut être la plus grande, alors que le champ électrique est forcément un peu plus faible qu'à l'interface métal-semiconducteur, constitue une indication sérieuse que l'effet observé n'est pas un effet lié à la seule existence d'un champ électrique, mais plutôt à la présence d'électrons suffisamment chauds.

Mais bien évidement, cette hypothèse ne peut être vraisemblable que dans la mesure où l'on peut montrer que, compte tenu des champs électriques régnant dans la zone désertée de la diode Schottky, la probabilité pour un électron d'acquérir une énergie suffisante pour dissocier le complexe Si-H (de l'ordre de 3 à 4 eV) est suffisamment importante pour expliquer l'ampleur des réactivations observées. C'est l'objectif de l'évaluation que nous nous proposons de présenter à la lumière des derniers résultats obtenus théoriquement dans l'étude du transport des électrons chauds dans le GaAs, en champ électrique très élevé.

## 2.3.2 Etude de la dynamique électronique dans la zone désertée de la diode Schottky

L'évaluation de l'énergie que l'électron, traversant la zone désertée de la diode Schottky, peut atteindre avec une probabilité raisonnable est un travail difficile. Certes, l'étude de la dynamique électronique en champ électrique dans le GaAs a fait l'objet de nombreuses études, en particulier par la méthode de Monte Carlo [21,22]. Mais, dans le cas qui nous intéresse, il s'agit non pas de déterminer l'énergie moyenne ou la vitesse acquise par les électrons, mais de déterminer aussi précisément que possible sa fonction de distribution, jusqu'à des énergies de l'ordre de 4 eV au-dessus de la bande de conduction. Par ailleurs, compte tenu de l'épaisseur de la zone désertée, on ne peut exclure l'existence d'effets non stationnaires liés au fait que l'électron traversant l'interface métal-semiconducteur arrive

« froid » (c'est à dire avec une énergie relativement faible) à l'entrée de la zone désertée, et ne devient « chaud » (c'est à dire ne prend une énergie importante) que dans la mesure où le champ électrique a pu l'accélérer suffisamment dans un parcours suffisamment grand dans la zone désertée.

Une première réponse peut toutefois être donnée sans faire pratiquement aucun calcul; elle concerne l'énergie maximale que pourrait acquérir un électron traversant la zone désertée de la diode. Bien évidemment, elle est très sensiblement égale au travail du champ électrique sur toute l'épaisseur de la zone désertée, et pour une tension appliquée de 5,5 volts, cette énergie maximale est d'un peu plus de 6 eV (compte tenu de la barrière de potentiel métal-semiconducteur). Cette énergie est largement supérieure à celle qui serait nécessaire pour exciter et dissocier un complexe Si-H, encore faut-il qu'elle soit effectivement atteinte. Pour qu'il en soit ainsi, deux conditions doivent être remplies :

- l'électron doit être suffisamment « chanceux » pour ne pas subir trop de collisions inélastiques, se traduisant par une diminution significative de l'énergie acquise grâce au champ électrique,
- les différentes bandes de conduction du GaAs doivent comporter des zones suffisamment étendues où les énergies atteintes par les électrons puissent être de cet ordre de grandeur.

Pour répondre de façon certaine à ces deux questions, l'utilisation d'une simulation de type Monte Carlo, prenant en compte aussi exactement que possible toutes les caractéristiques de la bande de conduction du GaAs, est quasiment indispensable. Encore faut-il, pour tenir compte des effets non stationnaires, que les calculs soient effectués en tenant compte de l'évolution spatiale du champ électrique. Entreprendre de tels calculs sortait très largement du cadre de notre travail. C'est pourquoi nous avons essayé d'utiliser au mieux les résultats publiés dans la littérature [23]. Ils ne concernent malheureusement que des cas stationnaires, où le champ électrique est uniforme spatialement. Nous nos proposons cependant de montrer qu'ils permettent de procéder à une première évaluation du pourcentage d'électrons ayant l'énergie suffisante pour dissocier le complexe Si-H. A la lumière des informations obtenues, nous essaierons alors de tenir compte, de façon très approchée, des effets non stationnaires.

#### 2.3.2.a Etude en régime stationnaire

Les travaux les plus récents et les plus complets effectués sur le transport électronique en champ fort et aux énergies élevées dans le GaAs ont été effectués par J. Bude et K. Hess [24] à l'Université de l'Illinois, et par l'équipe de R. Fauquembergue à l'IEMN [25]. Les premiers ont utilisé la structure de bande réelle, et les seconds le « modèle bi-bande » des vallées étendues, tel qu'il a été décrit en détail dans la thèse d'O. Mouton [25]. Les résultats obtenus par ces deux procédés, concernant la distribution énergétique normalisée pour des champs électriques variant entre 200 et 500 kV/cm, sont très voisins comme le montrent les figures 2.37.a et 2.37.b.

Dans le cas de nos études de vieillissement des diodes Schottky, effectuées sous une tension de 5,5 volts, on peut considérer qu'en début de réactivation, le champ électrique est pratiquement uniforme dans toute la zone désertée compte tenu des faibles dopages actifs observés (Fig. 1.35.a), et qu'il est de l'ordre de 250 kV/cm pour une tension  $V_{appliquée} = 5,5$  volts (l'épaisseur de zone désertée étant de l'ordre de 0,25 µm). L'examen des fonctions de distribution obtenues à 200 kV/cm et à 300 kV/cm tant par l'IEMN que par l'Université d'Illinois nous montre qualitativement que c'est justement autour de cette valeur de champ électrique que les énergies de l'ordre de 3,5 eV commencent à être accessibles aux électrons.

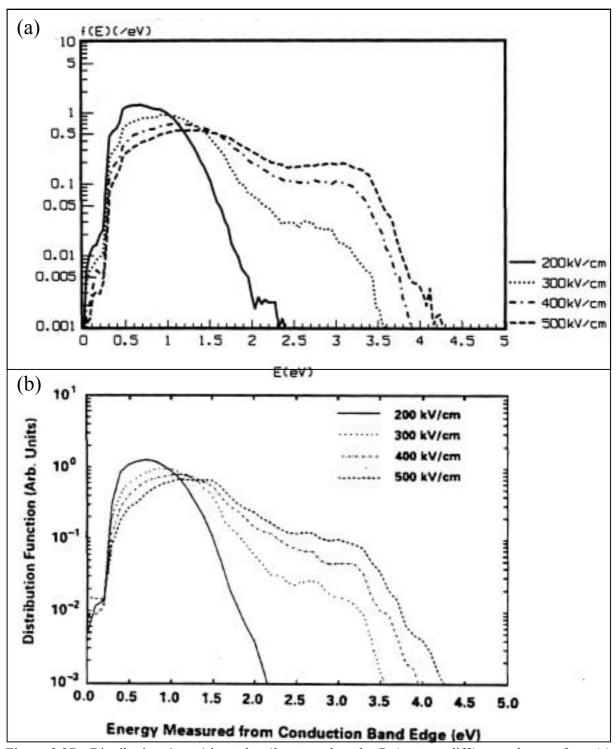


Figure 2.37 : Distribution énergétique des électrons dans le GaAs pour différents champs forts (a) d'après J. Bude et K. Hess, en utilisant une structure de bande réelle, et (b) d'après O. Mouton (IEMN), en utilisant un modèle bi-bande des vallées étendues.

Afin d'évaluer un peu plus quantitativement le pourcentage d'électrons ayant une énergie susceptible de dissocier le complexe (c'est à dire supérieure à 3,5 eV), il était intéressant de connaître - même approximativement - la fonction de distribution à 250 kV/cm. Celle-ci n'ayant été déterminée ni par J. Bude et K. Hess, ni par O. Mouton, nous avons essayé d'obtenir son ordre de grandeur en extrapolant les résultats obtenus à 200 kV/cm et à 300 kV/cm. En pratique, cette extrapolation a été effectuée en admettant que le logarithme de la fonction de distribution à 250 kV/cm était égal à la moyenne des logarithmes des fonctions de distribution obtenues par J. Bude et K. Hess à 200 et 300 kV/cm. Le résultat de cette extrapolation apparaît en pointillé sur la figure 2.38. Notons que pour obtenir les valeurs des fonctions de distribution inférieures à  $10^{-3}$ , il nous a fallu extrapoler (partie de courbe en pointillés) à peu près linéairement les logarithmes des fonctions de distribution obtenues pour les valeurs supérieures.

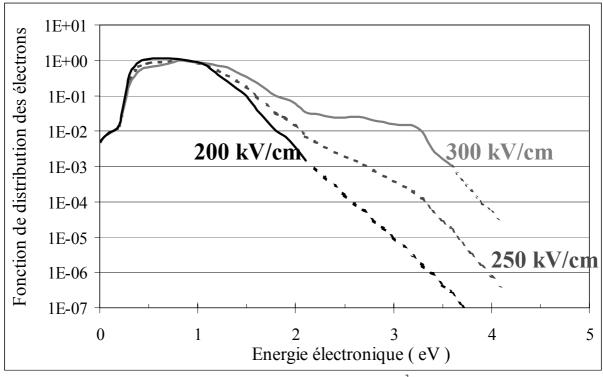


Figure 2.38: Extrapolation, pour les valeurs inférieures à 10<sup>-3</sup>, des fonctions de distribution énergétique des électrons dans le GaAs obtenues par J. Bude et K. Hess pour les champs électriques de 200 et 300 kV/cm,, et fonction de distribution déterminée pour un champ de 250 kV/cm en extrapolant les fonctions de distribution à 200 et 300 kV/cm puis en réalisant leur moyenne logarithmique.

Munis ainsi des fonctions de distribution à 200, 250, 300 400 et 500 kV/cm, nous avons pu calculer l'évolution du pourcentage d'électrons chauds dont l'énergie est supérieure à 3,5 eV en fonction du champ électrique moyen régnant dans la zone désertée et - en supposant une zone passivée d'épaisseur 0,25  $\mu$ m et une barrière de potentiel de 0,8 volts - en fonction de la tension appliquée à la diode. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 2.39. On note que pour la tension de 5,5 volts utilisée pour l'étude du vieillissement des diodes, environ 6.10<sup>-6</sup> électrons ont une énergie supérieure à 3,5 eV et sont donc susceptibles de dissocier les complexes Si-H.

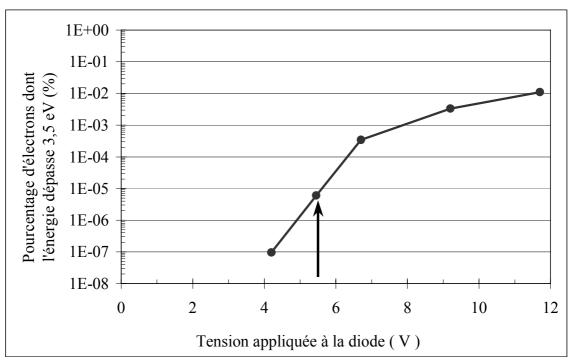


Figure 2.39 : Pourcentage d'électrons dont l'énergie est supérieure à 3,5 eV, en fonction de la tension V appliquée à la diode Schottky, déterminé en régime stationnaire pour chaque tension V, en intégrant les valeurs des fonctions de distribution énergétique correspondant aux énergies supérieures à 3,5 eV.

Il reste à déterminer si, compte tenu de ce très faible pourcentage d'électrons ayant une énergie suffisante pour dissocier le complexe, le nombre de dissociations des complexes Si-H par impact d'électrons chauds est suffisant pour expliquer les résultats expérimentaux observés. Dans ce but, on peut essayer de déterminer, à partir de l'évolution expérimentale du profil de concentration en donneurs actifs réactivés dans la diode, et obtenu sous vieillissement (Fig. 1.35), un ordre de grandeur de leur densité superficielle.

En utilisant les résultats de la figure 1.35, reportés également sur la figure 2.40 par souci de lisibilité pour le lecteur, il suffit par exemple d'intégrer suivant z, correspondant à la profondeur utilisée, les profils obtenus avant vieillissement (a), et ceux obtenus dans les deux premières phases (b) et (c) de vieillissement. En limitant cette intégration à l'épaisseur de la zone désertée, la différence obtenue entre l'intégration correspondant aux profils (b) ou (c) et celle correspondant au profil initial (a), permet ainsi d'estimer l'ordre de grandeur de la densité superficielle des donneurs Si réactivés. Connaissant la densité superficielle d'électrons ayant traversé la diode dans les cas (b) et (c), on peut ainsi évaluer l'ordre de grandeur du rendement de dissociation, c'est à dire la probabilité pour un électron traversant la diode de dissocier un complexe Si-H. C'est ainsi qu'en utilisant le profil (b), on obtient un rendement de dissociation de 1,5.10<sup>-11</sup>, et de 2,5.10<sup>-11</sup> en utilisant le profil (c). Cette probabilité extrêmement faible s'explique par le fait qu'il y a très peu d'électrons (6.10<sup>-6</sup>) possédant une énergie suffisante pour dissocier des complexes, et que la très grande majorité des interactions électron-complexe se font donc sans provoquer la réactivation des donneurs. L'ordre de grandeur de la probabilité de dissociation pour un électron d'énergie supérieure à 3,5 eV peut ainsi s'en déduire de la façon suivante :

$$P_{\text{dissociation}} = \frac{1,5.10^{-11}}{6.10^{-6}} = 2,5.10^{-6} \text{ , pour le profil (b) ;}$$

$$P_{\text{dissociation}} = \frac{2,5.10^{-11}}{6.10^{-6}} = 4,2.10^{-6} \text{ , pour le profil (c).}$$

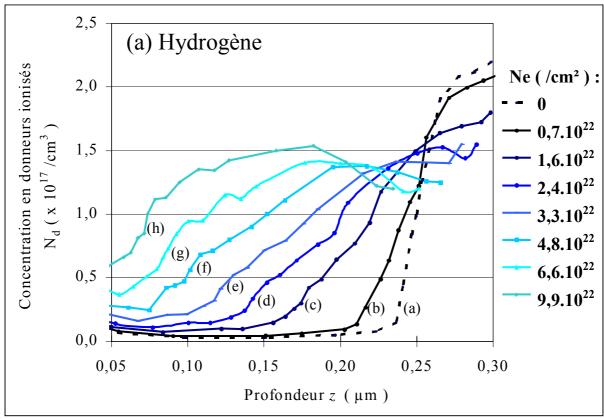


Figure 2.40 : Profils de concentration en donneurs actifs obtenus à partir des mesures de C(V) effectuées sous différentes polarisations, pour une diode passivée par un plasma d'hydrogène, puis polarisée sous une tension inverse de 5,5 V, pour des densités superficielles d'électrons traversant la diode  $N_{\rm e}$  croissantes.

Un examen attentif de la figure 2.40 permet d'estimer tant pour le profil (b) et le profil (c), l'épaisseur e dissociation des zones ou les dissociations se produisent, soit environ 0,04  $\mu$ m pour le profil (b), et 0,08  $\mu$ m pour le profil (c). Connaissant la concentration volumique  $N_{Si\text{-H}}$  en complexes Si-H (proche de 2.10<sup>17</sup> /cm³), la section efficace de dissociation  $\sigma_{\text{éc}}$  pour un électron d'énergie supérieure à 3,5 eV peut ainsi s'obtenir d'après l'équation 2.55 :

$$\sigma_{\text{\'ec}} = \frac{P_{\text{dissociation}}}{N_{\text{Si-H}} \cdot e_{\text{dissociation}}}$$
(2.55)

soit:

$$\begin{split} &\sigma_{\acute{e}c}=3,1.10^{-18}~cm^2,~pour~le~profil~(b)~;\\ &\sigma_{\acute{e}c}=2,6.10^{-18}~cm^2,~pour~le~profil~(c). \end{split}$$

Bien entendu, ces valeurs de  $\sigma_i$  ne doivent être considérées que comme des ordres de grandeur. On peut cependant noter qu'elles sont tout à fait comparables à celles que l'on observe dans la dissociation des complexes Si-H par un faisceau d'électron extérieur ou par un rayonnement lumineux. Si cette constatation ne constitue pas une preuve formelle de la validité de l'interprétation que nous proposons, on peut simplement noter que tous les ordres de grandeurs que l'on peut estimer montrent que rien ne s'oppose à sa validité.

## 2.3.2.b Essai de prise en compte du caractère non stationnaire de la dynamique électronique dans la zone désertée de la diode Schottky

Les raisonnements effectués n'ont pas pris en compte jusqu'à maintenant le fait que les électrons injectés dans la zone désertée possèdent une énergie généralement assez faible, et n'acquièrent que progressivement, sous l'effet du travail fourni par le champ électrique, les valeurs élevées de l'énergie nécessaire pour dissocier le complexe. De ce fait, suivant la profondeur où l'on se trouve dans la zone désertée, les caractéristiques de la dynamique électronique sont en réalité différentes, et les fonctions de distribution que nous avons utilisées, et calculées en « régime stationnaire », ne peuvent en toute rigueur être utilisées.

Une façon très simple de tenir compte, à la profondeur z, du caractère non stationnaire de la dynamique est de se baser sur le fait que l'énergie maximale que peut acquérir l'électron est égale à q.E.z (en négligeant l'énergie initiale de l'électron injecté), où E est le champ électrique moyen régnant dans la zone désertée, et de re-normaliser les fonctions de distribution électronique après les avoir mises égales à zéro pour des énergies supérieures à q.E.z.

Cette troncature brutale apparaît cependant difficilement acceptable au niveau de la physique, et il nous a paru plus raisonnable d'opérer plus progressivement, en déterminant, pour l'énergie  $\varepsilon$ , la fonction de distribution f  $(\varepsilon, z)$  caractérisant la dynamique à la profondeur z.

- en multipliant la fonction de distribution stationnaire par la probabilité que l'électron situé à l'abscisse z perde une énergie inférieure à  $(q.E.z \varepsilon)$  suite à des collisions inélastiques et,
- en prenant cette fonction égale à zéro pour des énergies supérieures à q.E.z.

En pratique, le calcul de cette probabilité est effectué en admettant arbitrairement (mais en s'inspirant de résultats de simulation de Monte-Carlo) un libre parcours moyen de 100 Å et une perte d'énergie à chaque collision de 30 meV.

Le calcul de ces fonctions de distribution  $f(\varepsilon, z)$  est effectué pour un champ électrique moyen de 250 kV/cm et, après re-normalisation, on peut facilement en déduire le pourcentage d'électrons ayant une énergie supérieure à 3,5 eV en fonction de la profondeur z pour dissocier un complexe. Les résultats obtenus apparaissent sur la figure 2.41.

On note que seuls les électrons situés au-delà d'une profondeur de 0,14 µm peuvent dissocier les complexes, et que la probabilité qu'ils le fassent est d'autant plus élevée que l'on s'approche de l'extrémité de la zone désertée. Bien entendu, les hypothèses utilisées pour obtenir de tels résultats (Fig. 2.41) sont très approximatives. On peut cependant noter que ces résultats expliquent particulièrement bien les phénomènes expérimentaux observés tant sur la figure 1.35.a représentant le vieillissement de diodes hydrogénées, que sur la figure 1.35.b, représentant celui de diodes deutérées, à savoir le fait que la réactivation des donneurs ne s'effectue qu'à l'extrémité de la zone désertée sur des épaisseurs de l'ordre de 0,1 µm. Expérimentalement, on constate cependant, au fur et à mesure du vieillissement de la diode, un élargissement de la zone où la réactivation des donneurs se produit, mais ce fait peut s'expliquer qualitativement : compte tenu de l'augmentation du dopage à l'extrémité de la zone désertée, l'épaisseur de celle-ci, à tension appliquée constante, diminue. En conséquence, le champ électrique augmente et un nombre croissant d'électrons situés à des profondeurs pus faibles peut progressivement acquérir l'énergie nécessaire pour dissocier les complexes Si-H.

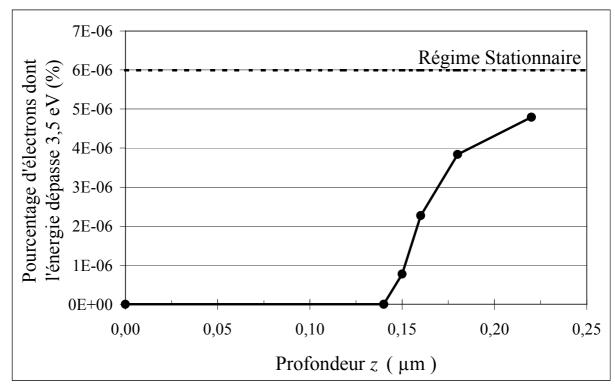


Figure 2.41 : Pourcentage d'électrons dont l'énergie est supérieure à 3,5 eV, en fonction de la tension V appliquée à la diode Schottky, déterminé pour une tension inverse appliquée à la diode de 5,5 volts, en intégrant les valeurs des fonctions de distribution énergétique correspondant au régime non stationnaire pour les énergies supérieures à 3,5 eV. Le pourcentage correspondant au régime stationnaire est également indiqué en pointillés rouges.

## 2.3.2.c Tentative d'évaluation du rôle joué par les recomplexations par l'hydrogène ou le deutérium se déplaçant dans la zone désertée de la diode

L'examen de la figure 2.40, représentant l'évolution du profil de dopage actif dans la diode, montre qu'au fur et à mesure du vieillissement de la diode, on peut observer une repassivation progressive des donneurs à des profondeurs de plus en plus importantes. En effet, la dissociation d'un complexe donne naissance à un atome ionisé Si<sup>+</sup>, mais aussi à un atome d'hydrogène H<sup>-</sup>, chargé négativement ; et cet atome, poussé par le champ électrique vers le substrat, peut créer de nouveaux complexes Si-H avec des donneurs ionisés. Ce phénomène peut alors diminuer l'ampleur des dissociations observées globalement et, pour essayer d'évaluer son importance, nous avons tenté de représenter très approximativement sur la figure 2.42 le profil de dopage actif qui aurait été observé dans la diode si ce phénomène n'avait pas existé. Dans ce but, nous avons utilisé le fait que ces recomplexations ne peuvent se produire qu'à des profondeurs plus importantes que les premières dissociations importantes observées, compte tenu du sens de déplacement des H<sup>-</sup>, et que sans recomplexations, les donneurs restés ionisés à l'extrémité de la zone passivée initiale n'auraient pu être reneutralisés. C'est ainsi que nous avons représenté les profils de dopage hypothétiques qui auraient pu être obtenus pour cinq phases de vieillissement de la diode.

Le calcul de la densité des donneurs réactivés peut être effectué à partir de ces profils, ainsi que les différents rendements de dissociation, c'est à dire le pourcentage de complexes dissociés pour un électron incident, qui peuvent être déterminés à partir les densités d'électrons injectés au cours des différentes phases de vieillissement. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 2.3.

Phase de vieillissement	(b)	(c)	(e)	(g)	(h)
Rendement de dissociation sans recomplexations	3,0 . 10 <sup>-11</sup>	4,6 . 10 <sup>-11</sup>	5,8 . 10 <sup>-11</sup>	4,6. 10 <sup>-11</sup>	4,1 . 10 <sup>-11</sup>

Tableau 2.3 : Rendements de dissociations déterminés pour cinq phases de vieillissement de la diode, en tenant compte ou non du phénomène de recomplexations se produisant à l'extrémité de la zone désertée.

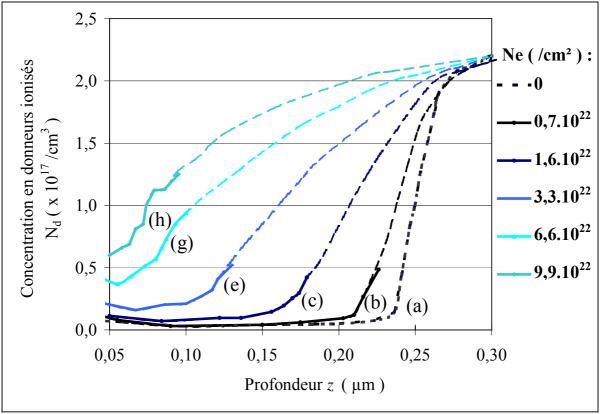


Figure 2.42 : Profils possibles de concentration en donneurs actifs, obtenus à partir de la figure 2.4 en supprimant l'influence des recomplexations qui se produiraient à l'extrémité de la zone désertée, pour cinq phases de vieillissement de la diode. La phase (a) correspond au profil initial, et les parties en trait pointillé des phases de vieillissement (b), (c), (e), (g) et (h) correspondent aux profils hypothétiques en l'absence de recomplexations.

On note, d'une part, que le rendement de dissociation reste du même ordre de grandeur au cours des différentes phases du vieillissement, et que, d'autre part, ces rendements sont environ deux fois plus importants que ceux réalisés dans le cas réel où les recomplexations interviennent. En conséquence, sans pouvoir négliger cet effet, on peut cependant en conclure qu'il ne modifie pas fondamentalement la cinétique et l'ordre de grandeur des sections efficaces de dissociation que nous avons évaluées précédemment, sans tenir compte du phénomène de recomplexation étudié ici.

#### 2.3.2.d Du rôle éventuel joué par le phénomène d'ionisation par choc

Il est bien connu que l'énergie nécessaire pour qu'un électron chaud crée une paire électron-trou par ionisation par choc est de l'ordre de 2 eV (un peu plus élevée que la largeur de la bande interdite, compte tenu de la nécessité de respecter la loi de conservation des vecteurs d'onde). De ce fait, la probabilité de création d'une paire électron-trou lorsqu'un

électron chaud traverse la diode doit être considérablement plus élevée que la probabilité que cet électron chaud provoque la dissociation d'un complexe Si-H. Pour la valeur du champ électrique existant sous 5,5 volts dans la zone désertée de la diode, qui est d'environ 250 kV/cm, le taux d'ionisation par choc est relativement bien connu (environ  $10^3$  cm<sup>-1</sup>) [6], et la probabilité d'ionisation par choc sur une distance égale à l'épaisseur de la zone désertée (0,25 µm) est donc de 0,025.

Si l'on compare cette valeur de probabilité à la probabilité de dissociation des complexes Si-H (2.10<sup>-11</sup>) par un électron chaud, on peut se demander pourquoi il est possible d'observer très nettement la réactivation des donneurs alors qu'on n'observe apparemment, dans les expériences que nous avons effectuées, aucune manifestation de l'ionisation du réseau, et du phénomène d'avalanche qui peut en résulter. Cette constatation peut cependant se comprendre assez facilement. En effet, dans nos expériences, nous nous sommes limités aux relevés des évolutions de la capacité de la diode et du courant inverse qui peut en résulter. Dans ces conditions, la seule façon de détecter l'ionisation par choc est de se baser sur l'augmentation du courant observé en inverse, et lié à l'accroissement de son taux de multiplication M lorsque l'avalanche commence à se produire. Celui-ci est directement lié à la probabilité p d'ionisation par choc pour un électron traversant la zone désertée de la diode. Cependant, en utilisant l'expression la plus simple de M à savoir : M = 1 / (1 - p). Il apparaît que, compte tenu de la valeur de p (soit 0,025) correspondant à notre cas expérimental, l'augmentation du courant inverse résultant de l'ionisation par choc ne devrait être que de quelques pour cent. Il est bien évident qu'une aussi faible augmentation du courant inverse est difficile à distinguer lorsque l'on sait que le courant inverse augmente toujours un peu lorsque l'on accroît la tension appliquée à la diode.

La situation est, par contre, tout à fait différente lorsque l'on veut détecter et déterminer la réactivation des donneurs. Le phénomène observé (à savoir la réactivation, en fin de vieillissement, des donneurs dans la zone désertée de la diode) ne dépend pas, comme c'était le cas précédemment, de la probabilité qu'UN électron provoque une ionisation par choc mais de la probabilité que les N électrons ayant traversé la diode provoquent la dissociation des complexes Si-H. Connaissant les valeurs particulièrement élevées de N (à savoir de l'ordre de  $10^{20}$  électrons), on conçoit facilement que l'ampleur des phénomènes observés dans la réactivation des donneurs soit beaucoup plus grande que celle qui résulte du phénomène d'ionisation par choc, malgré la différence de probabilité entre les deux événements.

# 2.3.3 De l'utilisation de la dissociation par impact électronique des complexes Si-H pour étudier les phénomènes de transport électronique non stationnaire à énergie élevée dans le GaAs

Les considérations précédentes montrent que, grâce au caractère cumulatif de la réactivation des donneurs, il est possible d'observer et d'étudier quantitativement des phénomènes dont la probabilité de réalisation est extrêmement faible (par exemple, une chance sur  $1.10^{11}$ !). D'où l'idée d'utiliser cette sensibilité élevée pour étudier les « queues » de distribution électronique dans les semiconducteurs, qui, compte tenu des erreurs statistiques, ne sont que très peu accessibles aux évaluations théoriques par la méthode de Monte-Carlo, et qui, compte tenu de leur faible contribution dans les expériences usuelles, ne peuvent être déterminées empiriquement. Au delà de l'aspect académique d'une telle étude, qui peut apporter des informations sur la structure encore mal connue à énergie élevée des bandes de conduction, il faut souligner son intérêt pratique. Ce sont en effet les électrons les plus énergétiques qui, par les modifications qu'ils peuvent engendrer dans un composant,

déterminent très souvent sa fiabilité et/ou sa durée de vie, et ce sont également ces électrons qui, se déplaçant dans le semiconducteur à vitesse élevée, peuvent être utilisés avec le plus de profit pour concevoir et réaliser les composants les plus performants, c'est à dire souvent les plus rapides.

Un des premiers objectifs que l'on pourrait se fixer dans une telle étude serait de déterminer la fonction de distribution électronique  $f(\varepsilon, z, E)$  caractérisant le transport à la profondeur z (repérée par rapport à une profondeur où l'énergie des porteurs est proche de zéro) dans une zone de semiconducteur soumis, par exemple dans une zone désertée, à un champ électrique uniforme E. On peut envisager différentes structures, de plus en plus élaborées, pour effectuer ces déterminations :

#### Structure A

Une première structure, très proche de celle que nous avons utilisé dans notre étude (à savoir une diode Schottky en inverse) peut être envisagée, en déposant toutefois le contact Schottky sur une épitaxie comportant un plan de dopage Si (ou une couche dopée de très faible épaisseur) située à une profondeur z, au lieu d'un dopage uniforme.

On pourrait ainsi étudier finement les caractéristiques énergétiques des électrons situés à la profondeur z, en déterminant par mesure C(V) le nombre de donneurs réactivés dans le plan de dopage (c'est à dire à la profondeur z) quand  $N_e$  électrons sont injectés dans la diode. Cependant, un certain nombre de problèmes se posera alors pour déterminer sans ambiguïté f  $(\varepsilon, z, E)$ :

- 1) pour modifier le champ électrique E, il faut varier la tension appliquée à la diode ; cependant, une variation de tension entraı̂ne généralement une modification du courant de saturation et donc de la densité d'électrons  $N_e$  injectés dans la diode. De ce fait, l'impossibilité de modifier indépendamment E et  $N_e$  compliquerait beaucoup l'interprétation des résultats expérimentaux.
- 2) Comme les électrons injectés résultent du courant inverse traversant la diode, on ne connaît exactement ni leur énergie initiale ni, dans certains cas, la profondeur z à laquelle ils ont été injectés.
- 3) Chaque fois que l'on voudra varier z, il faudra réaliser de nouvelles structures de diodes.

#### Structure B

Pour résoudre, au moins en partie, ces deux premiers problèmes, on peut réaliser une photodiode (au lieu d'une simple diode Schottky), en diminuant suffisamment l'épaisseur de la métallisation du contact Schottky afin de la rendre semi-transparente à un rayonnement lumineux. Un procédé de ce type a déjà été utilisé par Johnson *et al* [27] dans le cadre du silicium hydrogéné. En se plaçant dans des conditions telles que le courant de saturation est négligeable devant le photocourant créé lors de l'irradiation de la diode par un laser de longueur d'onde appropriée, on peut alors faire varier indépendamment le nombre d'électrons N<sub>e</sub> injectés (par la puissance lumineuse utilisée), et le champ électrique E (par la tension appliquée à la diode). En outre, en variant l'énergie des photons incidents, il devrait être possible de modifier l'énergie initiale des électrons injectés dans la diode, et ainsi, de multiplier les informations obtenues expérimentalement.

Cependant, l'utilisation de cette structure ne permet pas de connaître précisément la localisation des porteurs créés par l'onde lumineuse dans la zone désertée, qui est déterminée par la profondeur de pénétration des photons.

- Si on veut donc que les porteurs soient injectés au voisinage du contact Schottky, il faut utiliser des photons fortement énergétiques pour lesquels les profondeurs de pénétration ne dépassent pas 70 Å, cependant, dans ce cas, l'énergie initiale des électrons créés sera très importante.
- Si, au contraire, on veut créer des électrons froids, il faut utiliser un éclairement de grande longueur d'onde, mais dont la profondeur de pénétration dépasse plusieurs dixième de

micron. Par conséquent, les électrons sont injectés en tout point z de la zone désertée, ce qui complique considérablement les interprétations que nous pourrions effectuer.

#### Structure C

Maintenant, un autre procédé permet de créer des porteurs froids au voisinage immédiat d'un contact Schottky en modifiant le contact ohmique situé sur la face arrière, de façon à pouvoir envoyer à travers la structure semiconductrice et son substrat, un rayonnement infrarouge d'énergie inférieure à celle de la bande interdite (environ 1,4 eV), mais néanmoins supérieure à la barrière de potentiel du contact Schottky (environ 0,8 eV). En effet, dans ces conditions, des électrons peuvent être extraits du contact Schottky [28], puis être injectés à travers l'épitaxie et la substrat.

C'est ainsi qu'en éclairant face avant et/ou face arrière la diode Schottky, on peut multiplier les possibilités d'étude et, dans une certaine mesure, faire varier assez largement l'énergie et la profondeur d'injection des électrons dont on veut déterminer la fonction de distribution.

## 2.3.4 Premier essai de réalisation de structures permettant d'étudier les possibilités du nouveau procédé d'étude du transport électronique dans le GaAs

Compte tenu de l'intérêt présenté par la structure C pour déterminer d'une part, l'influence de l'impact d'électrons chauds sur la dissociation des complexes Si-H et d'autre part, les fonctions de distribution électroniques non stationnaires en champ électrique et à énergies élevées, nous avons commencé à étudier les problèmes posés par la réalisation d'une telle structure. Un schéma possible de réalisation de la structure C est représentée sur la figure 2.43.

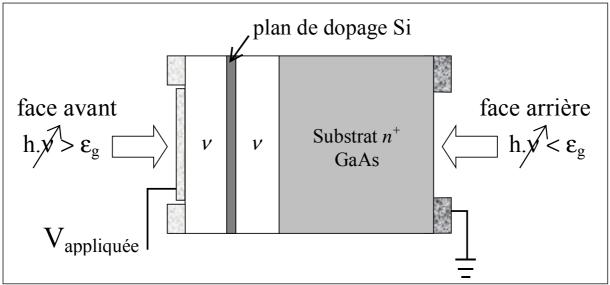


Figure 2.43 : Schéma d'une diode correspondant à la structure notée C, permettant de connaître l'évolution de la réactivation des donneurs hydrogénés, situés dans un plan de dopage  $\delta$ -Si, lorsqu'une irradiation U.V. est appliquée en face avant, ou qu'une irradiation I.R. est appliquée en face arrière. L'application d'une tension V permet en outre de modifier l'énergie acquise par les électrons photocréés au voisinage du contact Schottky.

Les différentes caractéristiques suivantes peuvent être notées :

- 1) La diode Schottky est réalisée sur une épitaxie comportant un plan de dopage Si au sein d'une zone très faiblement dopée n.
- 2) L'épaisseur de la couche de métallisation utilisée pour réaliser le contact Schottky est extrêmement faible ; il faut en effet qu'elle soit suffisamment transparente aux rayonnements lumineux envoyés sur la photodiode. Une étude préalable effectuée en collaboration avec le LASIR nous a montré que dans le domaine spectral envisagé (entre 200 et 800 nm), une couche de métallisation de 150 Å de Ti laissait passer 15 à 25 % des photons, et c'est donc une épaisseur de cet ordre de grandeur -ou si possible inférieure à cette valeur- qu'il nous faudra déposer.
- 3) Afin de limiter, en l'absence d'éclairement, le courant inverse dans la diode, des anneaux de garde situés aussi près que possible des contacts Schottky sont utilisés. La figure 2.44 représente des photos prises au microscope électrique d'une diode circulaire entourée de son anneau de garde.

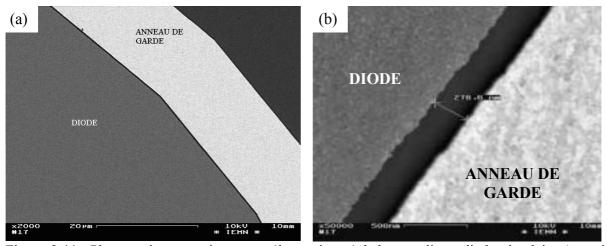


Figure 2.44 : Photos prises au microscope électronique à balayage d'une diode circulaire (en gris foncé) munie de son anneau de garde (en gris clair), situé à environ 280 nm du bord de la diode.

- 4) Compte tenu de la présence de ces anneaux de garde, les contacts entre les plots d'épaississement, le contact Schottky et, si on veut le polariser, l'anneau de garde sont réalisés en utilisant des ponts métalliques déposées sur une couche d'oxyde de SiO<sub>2</sub>.
- 5) Afin de réaliser l'irradiation I.R. de la face arrière du substrat, les contacts ohmiques, déposés sur cette face, sont modifiés en utilisant un masque approprié comportant des ouvertures circulaires de même diamètre que les contacts ohmiques situés en face avant, et sont alignés sur ceux-ci. Dans ce but, l'utilisation d'un aligneur optique permettant d'aligner avec une précision suffisante les masques prévus pour les faces avant et arrière s'avère nécessaire.

En dépit du fait que ce travail sortait assez nettement du cadre, forcément limité, de cette thèse, nous avons procédé à un tout premier essai de réalisation de la structure dont nous venons de présenter les principales caractéristiques.

Les principales étapes technologiques utilisées sont décrites dans le tableau 2.4, et c'est en utilisant ces procédés technologiques que des diodes de 300 et 500 µm de diamètre ont été fabriquées. Nous avons représenté sur la figure 2.45 quelques photos des différents types de diodes ainsi réalisés.

1) Managara 12 1.	- 1:4h 1: - 1 - 1 - 1			
1) Marques d'alignement	<ul> <li>lithographie électronique (bi-couche)</li> </ul>			
	• métallisation :			
	Ti / Au (200 / 2000 Å)			
2) Contacts ohmiques	lithographie optique, alignement en face arrière			
	<ul> <li>métallisation :         Ni / Ge / Au / Ti / Au (150 / 195 / 390 / 500 / 2000 Å)</li> <li>recuit R.T.A. :</li> </ul>			
	400°C, 40 sec.			
3) Plasma d'hydrogène	• plasma :			
	190°C; 15 min.; 0,15 W/cm <sup>2</sup> ; 1 mbar en H <sub>2</sub> ou D <sub>2</sub>			
4) Diodes Schottky	lithographie électronique			
	• métallisation :			
	Ti (150 Å)			
5) Anneaux de garde	lithographie électronique (bi-couche)			
	• métallisation :			
	Ti / Pt / Au (100 / 50 / 450 Å)			
	recuit:			
	290°C, 10 sec.			
6) Dépôt de SiO <sub>2</sub>	dépôt par plasma :			
	5000 Å de SiO <sub>2</sub> à 200°C			
7) Gravure du SiO <sub>2</sub>	lithographie optique			
	gravure par plasma :			
	(CHF <sub>3</sub> / 40; CF <sub>4</sub> / 40); 145 W; 0,05 Torr; 15 min.			
8) Plots d'épaississement	lithographie optique			
	• métallisation :			
	Ti / Au (1000 / 4000 Å)			
T 11 0 1 D 1 1 1 (	talandaring da la gérliagian de disde Calandar singulaina			

Tableau 2.4 : Principales étapes technologiques de la réalisation des diodes Schottky circulaires comportant un anneau de garde métallique ainsi qu'une ouverture dans les contacts ohmiques permettant un éclairement en face arrière.

Une toute première caractérisation a été effectuée; la figure 2.46 représente les caractéristiques obtenues pour une diode comportant un anneau de garde et pour une autre qui en est dépourvue. On peut noter que la présence de cet anneau diminue sensiblement le courant inverse lorsque la tension inverse appliquée est supérieure à 4 volts.

Quelques essais d'utilisation en photodiode ont été effectués en utilisant un laser à 633 nm. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 2.47. On note que pour des tensions inverses inférieures à 4 volts, le photocourant est largement supérieur au courant inverse. Il devrait être ainsi possible de faire varier largement les nombre d'électrons injectés dans la zone désertée sans modifier simultanément la tension de polarisation.

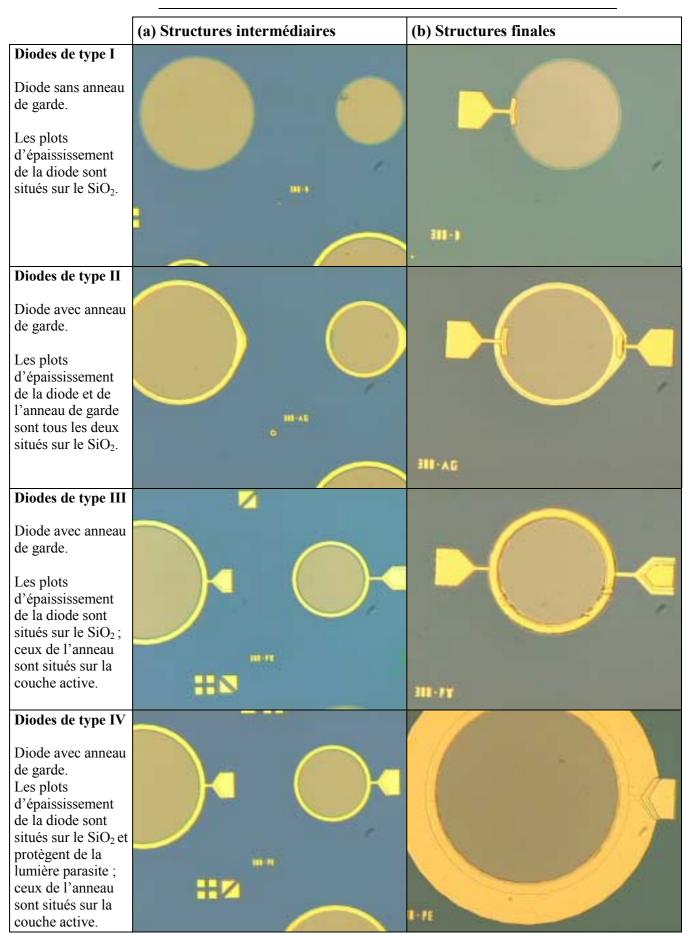


Figure 2.45 : Photos prises au microscope optiques de diodes de quatre type différents, décrits en vis à vis des photos, (a) après l'étape 7 du tableau 2.4, correspondant à la gravure du SiO<sub>2</sub>, et (b) après l'étape 8, correspondant au dépôt des plots d'épaississement (étape finale).

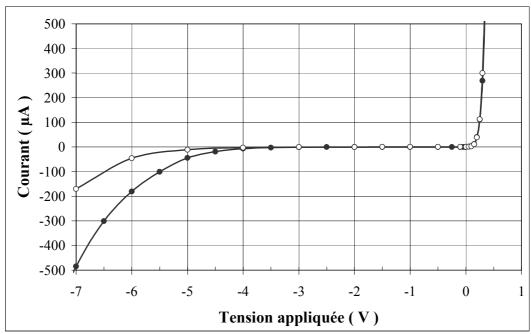


Figure 2.46 : Caractéristiques courant-tension (———) pour une diode hydrogénée de type I, dépourvue d'anneau de garde, et (——③—) pour une diode hydrogénée de type II, munie d'un anneau de garde. Les caractéristiques des différents types de diode sont définies dans la figure 2.45.

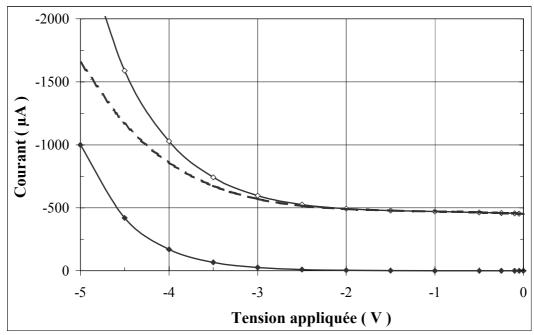


Figure 2.47 : Caractéristiques courant-tension en inverse d'une diode non hydrogénée et dépourvue d'anneau de garde (—◆—) dans l'obscurité, puis (—®—) irradiée par un laser de longueur d'onde 633 nm et de puissance 3,3 mW. Evolution du photocourant (——) avec la tension appliquée à la diode.

Bien entendu, il ne s'agit que d'une toute première réalisation et les performances obtenues devraient pouvoir être largement améliorées. Cependant, compte tenu des résultats obtenus sur les possibilités de réalisation de nanostructures en utilisant le procédé décrit dans la section 3.2, nous n'avons pu, faute de temps, continuer dans cette voie.

Nous pensons néanmoins que la piste que nous avons commencé à étudier est particulièrement intéressante et constitue une façon tout à fait nouvelle et sans doute efficace pour étudier les phénomènes de transport non stationnaires en champ électrique et à énergie élevée dans le GaAs et les semiconducteurs voisins.

## 2.4 ESSAI DE SYNTHESE DE L'ENSEMBLE DES INTERPRETATIONS EFFECTUEES

Au terme de ce chapitre où nous avons tenté de comprendre et de simuler quantitativement les phénomènes expérimentaux observés lorsque l'on introduit, dans du GaAs: Si de type n passivé par hydrogénation (ou deutération), des électrons et/ou des photons suffisamment énergétiques, il nous est apparu nécessaire de tenter de dresser un bilan des analyses effectuées et des mécanismes invoqués pour comprendre les résultats observés.

Quel que soit le type d'excitation utilisée (faisceau d'électrons, rayonnement lumineux, ou électrons chauds), nous avons montré que la dissociation des complexes Si-H - et donc la réactivation des donneurs - observée dans les trois cas étudiés, pouvait s'expliquer en grande partie par une excitation photonique ou électronique de la liaison Si-H formant le complexe. C'est en utilisant cette hypothèse de base que nous avons pu interpréter quantitativement beaucoup de nos résultats même si dans certains cas, d'autres mécanismes physiques (liés par exemple à la présence de porteurs minoritaires) pourraient intervenir, mais de façon moins prépondérante.

Partant de cette hypothèse de base, il nous a généralement été possible de retrouver par simulation les principales caractéristiques de nos résultats, et de déterminer ainsi l'ordre de grandeur des sections efficaces caractérisant l'excitation par impact électronique ou photonique du complexe Si-H; nous avons alors montré que l'énergie de seuil nécessaire était de l'ordre de 3,5 à 4 eV.

Il reste maintenant à se prononcer sur la cohérence globale des résultats quantitatifs ainsi obtenus, en étudiant dans quelle mesure les valeurs obtenues pour l'énergie de seuil, les rapports isotopiques et les sections efficaces sont plausibles, c'est à dire peuvent s'expliquer par une excitation par impact électronique ou photonique du complexe Si-H (D). C'est ce que nous allons tenter de faire, à titre de conclusion, dans la dernière partie de ce chapitre.

## 2.4.1 Justification théorique de l'énergie de seuil trouvée expérimentalement

Pour que l'interprétation que nous avons effectuée tout au long de ce chapitre ait un sens, il faudrait que l'énergie nécessaire pour passer de l'état fondamental à l'état excité (« antibonding ») du complexe Si-H dans une matrice de GaAs corresponde à la valeur que nous avons trouvée expérimentalement, ou au moins, à son ordre de grandeur. Dans ce contexte, des travaux théoriques récents ont été effectués pour tenter d'évaluer cette grandeur et expliquer ainsi les résultats expérimentaux obtenus par le LASIR et l'IEMN [20] sur la réactivation des donneurs Si sous rayonnement UV.

Partant d'une cellule composée de 64 atomes de GaAs, dans laquelle un atome de Gallium a été remplacé par un atome de Silicium lié à un atome d'Hydrogène, Y. Miyamoto et ses collaborateurs de NEC *Laboratory* ont calculé, en utilisant la procédure décrite en Réf. 9 de [20] et dans [20], l'énergie nécessaire pour réaliser une excitation du complexe, et le point important à noter est que la valeur obtenue (4 eV) est très voisine de celle que nous avons évaluée expérimentalement, tant dans les expériences d'irradiation lumineuse que dans le vieillissement sous tension de diodes Schottky hydrogénées. On peut d'ailleurs noter que ce résultat, plaidant fortement en faveur de l'interprétation que nous avons proposée dans ce travail, a été confirmée récemment par NMRC [29]. Un nouveau calcul théorique utilisant une méthode un peu différente et annoncée comme étant plus exacte a, en effet, permis à ses auteurs d'obtenir de nouveau une valeur très voisine de celle obtenue par NEC (de l'ordre de 3,5 eV).

## 2.4.2 Essai de justification des rapports isotopiques observés et des sections efficaces obtenues

Fort de ce résultat, il est maintenant possible d'étudier un peu plus quantitativement, mais en faisant néanmoins des approximations très simples, voire simplistes, les mécanismes permettant la dissociation du complexe après son excitation.

Dans ce but, on ne dispose malheureusement pas, comme c'est le cas lorsque l'hydrogène est situé à la surface du silicium, du diagramme énergétique détaillé donnant l'évolution de l'énergie potentielle de la liaison Si-H dans le GaAs en fonction de la distance Si-H. Les données calculées théoriquement en [20] sont l'énergie d'excitation (4 eV) et l'énergie de la barrière s'opposant, dans l'état fondamental, à la dissociation du complexe (1,73 eV). Néanmoins, en s'inspirant du diagramme énergétique obtenu par Avouris et al [4] dans le cas d'un « cluster » Si-H, on peut se faire une toute première idée de ce que pourrait être le diagramme énergétique du complexe Si-H dans le GaAs en corrigeant convenablement le diagramme correspondant au Silicium de façon à obtenir en première approximation les deux valeurs calculées théoriquement par Miyamoto et al dans le cas du GaAs. Le diagramme énergétique possible est représenté sur la figure 2.48, où nous avons admis arbitrairement que, comme dans le cas du Si, la branche correspondant à l'état excité rejoignait celle de l'état fondamental pour une distance entre Si et H proche de 6 Å. Bien entendu, cette façon de faire est tout à fait arbitraire, et l'on ne peut en aucun cas considérer les résultats représentés sur la figure 2.48 comme correspondant exactement au diagramme énergétique du complexe Si-H dans le GaAs.

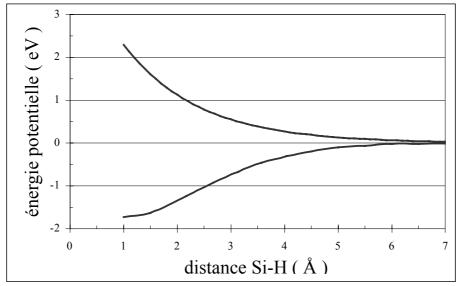


Figure 2.48 : Diagramme énergétique du complexe Si-H dans le GaAs.

Néanmoins, afin de bien illustrer et de bien comprendre le mécanisme de dissociation que nous proposons pour expliquer l'essentiel de nos résultats expérimentaux, nous avons utilisé le diagramme de la figure 2.48 pour évaluer, en fonction de la durée de vie de l'état excité, le rendement de dissociation du complexe Si-H et Si-D que l'on pourrait obtenir, et pour déduire des résultats ainsi obtenus le rapport isotopique correspondant. La méthode de calcul que nous employons est basée sur l'utilisation de la mécanique classique, mais on peut vérifier que dans le cas du silicium, cette façon de faire donne des résultats peu différents de ceux obtenus par une résolution dépendant du temps de l'équation de Schrödinger [4].

C'est ainsi que nous avons étudié en fonction du temps (en supposant l'atome Si immobile) le mouvement des atomes H et D, lorsqu'ils sont soumis à l'instant zéro, suite à une excitation électronique ou optique en q = 1 (q est la distance entre Si et H), au potentiel

correspondant à la branche excitée représentée sur la figure 2.48. La vitesse initiale est supposée nulle, et nous avons représenté sur la figure 2.49, aussi bien pour H que pour D, l'évolution de q et de l'énergie cinétique acquise en fonction du temps.

En tenant compte du fait que si la durée de vie moyenne de l'état excité est  $\tau$ , la probabilité pour que la durée de vie effective soit supérieure à t est classiquement égale à  $\exp(-t/\tau)$ , on peut alors calculer, en fonction de  $\tau$ :

- d'une part (**Processus A**), le pourcentage d'atomes qui, à la fin de la durée de vie effective de l'état excité, seront situés à une distance supérieure à 6 Å, en supposant qu'on peut considérer que le complexe est dissocié au delà de cette distance, comme dans le cas du Silicium [4],
- d'autre part (**Processus B**), le pourcentage d'atomes qui, durant la durée de vie effective de l'état excité, auront acquis une énergie cinétique suffisante (soit 1,73 eV) pour, revenus dans l'état fondamental, franchir la barrière de potentiel et se libérer ainsi de l'atome de Si.

Ces différents pourcentages peuvent être considérés comme les rendements de dissociation, et nous avons représenté leur évolution en fonction de  $\tau$  sur les figures 2.50.a et 2.50.b. Dans les deux cas étudiés, l'évolution du rapport isotopique peut en être déduit. On constate qu'il varie considérablement en fonction de la durée de vie de l'état excité.

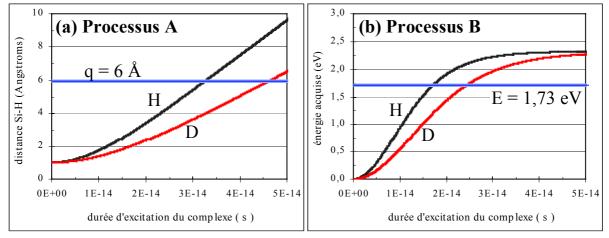


Figure 2.49 : Evolution (a) de la distance Si-H (D) et (b) de l'énergie cinétique acquise dans la branche excitée en fonction du temps d'excitation, calculées en utilisant le diagramme énergétique représenté sur la figure 2.48 pour l'hydrogène (—) et le deutérium (—).

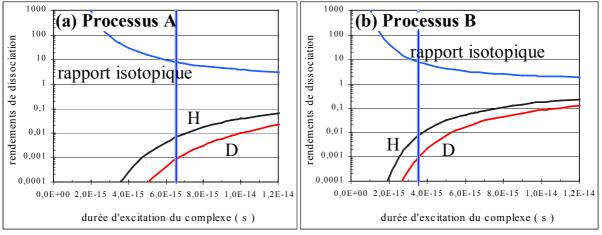


Figure 2.50: Evolution des rendements de dissociation des complexes Si-H (—) et Si-D (—), ainsi que du rapport isotopique (—) correspondant au rapport de ces deux rendements de dissociation, en fonction de la durée d'excitation du complexe (a) dans le cadre du processus A, et (b) dans le cadre du processus B, calculées en utilisant le diagramme énergétique représenté sur la figure 2.48. La durée d'excitation correspondant à un rapport isotopique de 8 est également indiquée.

Compte tenu des expériences effectuées dans le cadre de ce travail en remplaçant H par D, on peut considérer que la valeur expérimentale moyenne du rapport isotopique doit être de l'ordre de 8. Utilisant cette valeur et les résultats reportés sur les figures 2.50.a et 2.50.b, on peut en déduire les valeurs, reportées dans le tableau 2.5, des rendements de dissociation et de la durée de vie de l'état excité dans le cas des deux processus simulés (A) (dissociation se produisant en restant dans l'état excité), et (B) (dissociation se produisant dans l'état fondamental, mais après l'acquisition d'une énergie cinétique suffisamment importante dans l'état excité).

On peut remarquer que les valeurs obtenues pour la durée de vie de l'état excité sont du même ordre de grandeur que celles déterminées dans le cas du Silicium [4], et que les rendements de dissociation, sans être très élevés, sont suffisamment importants pour permettre la réalisation effective de la dissociation du complexe Si-H (D) par excitation optique et/ou électronique.

	Rendement H	Rendement D	durée de vie (fs)
Processus A	$6,53.10^{-3}$	8,17.10 <sup>-4</sup>	6,54
Processus B	7,04.10 <sup>-3</sup>	8,80.10 <sup>-4</sup>	3,51

Tableau 2.5 : Rendements de dissociation et durée de vie de l'état excité calculés à partir du diagramme énergétique de la figure 2.48 en prenant un rapport isotopique de 8.

## 2.4.3 Essai de justification des ordres de grandeur obtenus pour les sections efficaces d'interaction entre les complexes Si-H et l'électron ou le photon

Dans ce chapitre, nous avons déterminé par la comparaison théorie-expérience les ordres de grandeur des sections efficaces caractérisant la dissociation de complexes Si-H par impact électronique ou photonique. Il reste maintenant à étudier dans quelle mesure les valeurs trouvées sont cohérentes et plausibles.

Pour ce faire, il faut noter que compte tenu de l'hypothèse de base utilisée pour interpréter nos résultats, la dissociation ne peut se produire que dans la mesure où :

- 1) il se produit une interaction entre le complexe et l'électron ou le photon,
- 2) l'énergie apportée par l'électron ou le photon lors de cette interaction est suffisante pour permettre l'excitation de la liaison Si-H,
- 3) le complexe étant dans son état excité, la dissociation puisse se produire effectivement.

La probabilité  $P_3$  correspondant à ce dernier évènement (3) est égale au rendement de dissociation que nous venons de calculer (soit environ 0,7 % pour un rapport isotopique de 8). La probabilité  $P_2$  de l'événement 2 peut se déterminer par la connaissance de l'énergie d'excitation soit environ 3,5 eV dans le cas étudié ici. Enfin, la probabilité d'interaction  $P_1$  (avec ou sans dissociation) peut se caractériser par une section efficace d'interaction  $\sigma_i$  bien entendu différente (et généralement beaucoup plus élevée) que la section efficace de dissociation  $\sigma_d$ . On a en effet la relation suffisante :

$$\sigma_{d} = \sigma_{i} \cdot P_{2} \cdot P_{3} \tag{2.56}$$

qui nous permet, connaissant les valeurs de  $\sigma_d$ , de  $P_2$  et de  $P_3$ , de déterminer l'ordre de grandeur des sections efficaces d'interaction  $\sigma_i$ .

Utilisant cette façon de procéder, nous avons tenté dans le tableau 2.6 de déterminer l'ordre de grandeur des sections efficaces d'interaction du complexe Si-H soit avec un photon soit avec un électron injecté de l'extérieur, soit avec un électron chaud produit à l'intérieur du semiconducteur. Les valeurs de  $\sigma_d$ , de  $P_2$  et de  $P_3$  utilisées sont indiquées dans le tableau. On peut noter que les valeurs de  $\sigma_i$  obtenues pour les trois types d'excitation et de dissociation étudiées sont voisines, et que la valeur moyenne obtenue (environ  $7.10^{-16}$ ) correspond, dans une approximation très simpliste de type sphères dures, à un diamètre d'interaction de l'ordre de 3 Å (ou un peu supérieur). Bien entendu, ces constatations peuvent être un peu fortuites ou chanceuses, et ne constituent pas une justification définitive des interprétations effectuées tout au long de ce chapitre, mais elles montrent que toutes les grandeurs physiques que notre hypothèse de base (excitation et dissociation par impact électronique ou photonique du complexe Si-H) permet de déterminer ont un ordre de grandeur plausible!

	Dissociation du complexe sous faisceau lumineux	Dissociation du complexe sous faisceau électronique	Dissociation du complexe par électrons chauds
Concentration initiale en complexes Si-H N <sub>d, 0</sub> (/cm <sup>3</sup> )	$4.10^{18}$	4.10 <sup>18</sup>	$2.10^{17}$
Probabilité P <sub>2</sub> que l'électron ou le photon ait une énergie suffisante pour exciter le complexe Si-H	1	1	6,0.10 <sup>-6</sup>
Rendement de dissociation P <sub>3</sub> après excitation	0,007	0,007	0,007
Energie nécessaire pour exciter le complexe ( eV )	3,5	3,5	3,5
Epaisseur e de la couche active considérée ( μm )	0,35	0,35	0,05
Section efficace $\sigma_d$ de dissociation du complexe	5,50.10 <sup>-18</sup>	9,29.10 <sup>-18</sup>	$2,10.10^{-23}$
Section efficace $\sigma_i$ d'interaction entre l'électron ou le photon et le complexe Si-H	<b>7,86.10</b> <sup>-16</sup>	1,33.10 <sup>-15</sup>	5,00.10 <sup>-16</sup>
Conditions expérimentales	exposition à $\lambda = 250$ ou 266 nm	Energie injection $E_e = 10 \text{ keV}$	Champ moyen 250 kV/cm
méthode détermination de	$V_s = 0.5 \text{ volts}$	Utilisation de la	voir figure 2.39
$\sigma_{\rm d}$	moyenne 4 résultats sur ce type de couche	relation 2.50	et page 123

Tableau 2.6: détermination de l'ordre de grandeur des sections efficaces d'interaction  $\sigma_i$  du complexe Si-H, soit avec un photon, soit avec un électron injecté de l'extérieur, soit avec un électron chaud produit à l'intérieur du semiconducteur.

Fort de ce résultat, il apparaît possible de réactiver très localement dans le GaAs (et sans doute ses dérivés) les donneurs Si neutralisés lors de l'exposition à un plasma d'hydrogène (ou de deutérium), en exposant le semiconducteur soit à un faisceau optique ou électronique, soit en produisant en son sein des électrons suffisamment énergétiques.

Nous nous proposons de montrer dans le chapitre suivant, d'une part, que ce phénomène peut jouer un rôle dans la détermination de la fiabilité ou de la durée de vie d'un composant, et d'autre part, qu'il pourrait peut-être être utilisé pour fabriquer d'une façon nouvelle et particulièrement simple des nanostructures semiconductrices.

#### Bibliographie du chapitre 2

- [1] J. Chevallier, M. Barbé, M. Constant, D. Loridant-Bernard, E. Constant, and S. Silvestre, Superlatt. Microstruct. 27, 447 (2000).

  "Strong isotope effects in the ultraviolet light-induced reactivation of dopants in hydrogenated or deuterated n-GaAs:Si"
- [2] I. Szafranek, S.S. Bose, and G.E. Stillman, Appl. Phys. Lett. **55**, 1205 (1989). "Reversible light-induced reactivation of acceptors in p-type hydrogenated GaAs"
- [3] A.W.R. Leitch, Th. Prescha, and J. Weber, Phys. Rev. B 44, 5912 (1991). "Light-enhanced reactivation of donors in hydrogenated n-type GaAs"
- [4] Ph. Avouris, R.E. Walkup, A.R. Rossi, T.-C. Shen, G.C. Abeln, J.R. Tucker, and J.W. Lyding, Chemical Physics Letters **257**, 148 (1996).

  "STM-induced H atom desorption from Si(100): isotope effects and site selectivity"
- [5] A. Pusel, U. Wetterauer, and P. Hess, Phys. Rev. Lett. **81**, 645 (1998). "Photochemical hydrogen desorption from H-terminated silicon(111) by VUV photons"
- [6] T. Vondrak and X.-Y. Zhu, Phys. Rev. Lett. **82**, 1967 (1999). "Dissociation of a surface bond by direct optical excitation: H-Si(100)"
- [7] D. Loridant-Bernard, Thèse de doctorat, Université de Lille I (1997). Etude et optimisation de microcapteurs réalisés en GaAs pour la mesure du rayonnement U.V.
- [8] H. Mathieu, Ed. Masson (Paris, 1987), p. 432. "Physique des semiconducteurs et des composants électroniques"
- [9] S. Dassonneville, Thèse de doctorat, Université de Lille I (2000). *Evolution de la luminescence de GaN sous injection électronique*.
- [10] J.-M. Bonard, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (1996). Etude par microscopie électronique des propriétés structurales et optiques de lasers à semiconducteur.
- [11] B. Akamatsu, P. Henoc, and R.B. Martins, J. Microsc. Spectr. Electron. 14, 12a (1989).
- [12] K. Heinrich, D. Newbury, and H. Yakowitz, NBS Special Publication 460 (1976).

  "Use of Monte Carlo calculations in electron probe microanalysis and scanning electron microscopy"
- [13] S. Johnson and N.C. MacDonald, J. Vac. Sci. Technol. B 7, 1513 (1989).

  "A program for Monte Carlo simulation of electron energy loss in nanostructures"
- [14] J.-M. Bonard, J.-D. Ganière, B. Akamatsu, D. Araujo, and F.-K. Reinhart, J. Appl. Phys. **79**, 8693 (1996).

  "Cathodoluminescence study of the spatial distribution of electron-hole pairs generated by an electron-beam in Al<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>As"
- [15] A.E. Grün, Z. Naturf. **12a**, 89 (1957).
- [16] <a href="http://www.pdf.de/sceleton/sceleton-index.html">http://www.pdf.de/sceleton/sceleton-index.html</a>

- [17] H. Eisenmann, T. Waas, and H. Hartmann, J. Vac. Sci. Technol. B **11**, 2741 (1993). "PROXECCO-Proximity effect correction by convolution"
- [18] D.R. Wright, in *Properties of Gallium Arsenide* (EMIS Datareviews Series Nr 2, Second Edition, INSPEC publication London and New York, 1990), p. 105.
- [19] S.M. Sze, Ed. Wiley-Interscience (New York, 1981), p. 850. "*Physics of semiconductor devices*"
- [20] Y. Miyamoto, O. Sugino, and Y. Mochizuki, Appl. Phys. Lett. **75,** 2915 (1999). "Real-time electron-ion dynamics for photoinduced reactivation of hydrogen-passivated donors in GaAs"
- [21] H. Shichijo and K. Hess, Phys. Rev. B 23, 4197 (1981). "Band-structure-dependent transport and impact ionization in GaAs"
- [22] X. Wang, V. Chandramouli, C.M. Maziar, and A.F. Tasch Jr, J. Appl. Phys. **73**, 3339 (1993). "Simulation program suitable for hot carrier studies: an efficient multiband Monte Carlo model using both full and analytic band structure description for silicon"
- [23] M.V. Fischetti and S.E. Laux, Phys. Rev. B **38**, 9721 (1988). "Monte Carlo analysis of electron transport in small semiconductor devices including band-structure and space-charge effects"
- [24] J. Bude and K. Hess, J. Appl. Phys. **72**, 3554 (1992). "Thresholds of impact ionization in semiconductors"
- [25] O. Mouton, Thèse de doctorat, Université de Lille I (1996).

  Modèle de structure de bande et transport électronique en champ fort dans les semiconducteurs III-V. Application aux matériaux GaAs et InP.
- [26] G.E. Bulman, V.M. Robbins, K.F. Brennan, K. Hess, and G.E. Stillman, IEEE Electron. Dev. Letters 4, 181 (1983)."Experimental determination of impact ionization coefficients in (100) GaAs"
- [27] N.M. Johnson and C. Herring, Phys. Rev. B **45**, 11 379 (1992).

  "Kinetics of minority-carrier-enhanced dissociation of hydrogen-dopant complexes in semiconductors"
- [28] C.R. Crowell, W.G. Spitzer, L.E. Howarth, and E.E. Labate, Phys. Rev. 127, 2006 (1962). "Attenuation length measurements of hot electrons in metal films"
- [29] L. Tong, J.A. Larsson, M. Nolan, M. Murtagh, J.C. Greer, M. Barbe, F. Bailly, J. Chevallier, S. Silvestre, D. Loridant-Bernard, E. Constant, and M. Constant, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 186, 234 (2002).
  - "Photodissociation of hydrogen passivated dopants in gallium-arsenide"

## **Chapitre 3**APPLICATIONS

Dans ce dernier chapitre, nous nous proposons d'étudier les applications pratiques des phénomènes mis en évidence et interprétés dans les chapitres 1 et 2. Compte tenu de l'abondance naturelle de l'hydrogène et du silicium dans les procédés techniques et les dispositifs de la microélectronique et de l'optoélectronique, les retombées de notre travail sont multiples et peuvent concerner de nombreux types de composants semiconducteurs. Cependant, afin de ne pas trop nous disperser, nous nous limiterons à trois grands types d'applications choisies volontairement dans des secteurs suffisamment différents pour montrer l'étendue des applications possibles de nos résultats.

La première concerne les retombées de notre travail dans le domaine de la fiabilité et de la durée de vie des composants à base de GaAs comportant des parties dopées silicium.

La seconde concerne une étude effectuée à la demande de la société Picogiga sur les problèmes posés et sur le rôle joué par l'hydrogène lorsqu'il est utilisé intensivement dans des procédés technologiques tels que le procédé "Smart-Cut".

La troisième, et sans doute la plus originale, concerne un nouveau procédé de fabrication de nanostructures conductrices directement inspiré des résultats que nous avons obtenus sur la réactivation sous irradiation électronique des donneurs Si dans le GaAs préalablement hydrogéné.

## 3.1 SUR LE ROLE POSSIBLE JOUE PAR L'HYDROGENE SUR LA FIABILITE ET LA DUREE DE VIE DE COMPOSANTS A BASE DE GAAS

## 3.1.1 Rôle joué par l'hydrogène dans le fonctionnement du composant

Le rôle joué par l'hydrogène sur la fiabilité de composants à base de silicium tels que les CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*) est aujourd'hui bien connu, et il est généralement bénéfique puisque cet atome est utilisé pour passiver l'interface Si-SiO<sub>2</sub> de transistors MOS [1,2]. Cependant, comme nous l'avons déjà signalé dans l'introduction de ce travail, l'injection d'électrons chauds à travers l'interface passivée par l'hydrogène ou le deutérium entraîne une dissociation des liaisons Si-H ou Si-D, et par conséquent, une diminution de la durée de vie des transistors. Cependant, à la lumière de résultats obtenus en STM concernant la stabilité accrue de la liaison Si-D (par rapport à celle de la liaison Si-H) sous bombardement électronique, K. Hess a proposé d'utiliser le deutérium au lieu de l'hydrogène pour améliorer la durée de vie des transistors [3], et c'est ainsi que des augmentations d'un facteur 1000 ont pu récemment être obtenues sur des CMOS deutérés [4].

Dans le cas des composants à base de GaAs, ce n'est cependant que depuis quelques années que l'influence de l'hydrogène sur leur fiabilité a commencé à être étudiée. La plupart des études réalisées se sont attachées aux bases dopées au carbone des transistors HBT (Heterostructure Bipolar Transistor), et dans ce domaine des résultats intéressants ont été obtenus [5]. En ce qui concerne le GaAs dopé Si, qui est notre principal domaine d'étude, en dehors des premiers résultats obtenus dans le cadre de la thèse de S. Mézière [6], peu de travaux ont été effectués dans ce domaine. Pourtant, nous avons vu tout au long de ce travail que l'hydrogène introduit dans le semiconducteur interagit avec le silicium, qui est ici l'atome donneur, pour former un complexe Si-H. La formation de cette liaison Si-H se traduit alors par la capture d'un électron libre et, par conséquent, par une diminution de la concentration en électrons libres, réduisant par conséquent l'activité électrique du semiconducteur.

Or, il faut souligner qu'il n'est pas nécessaire d'exposer la couche active des composants à un plasma d'hydrogène pour que le semiconducteur absorbe une quantité non négligeable d'hydrogène. Parmi les nombreuses opérations technologiques de fabrication des structures semiconductrices ou des composants conduisant à l'introduction, généralement non intentionnelle, de l'hydrogène dans le semiconducteur et à la possibilité de formation de complexes Si-H, on peut trouver :

- la plupart des procédés de croissance en phase vapeur à partir d'organométalliques MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), souvent réalisés sous atmosphère hydrogénée,
- les implantations d'hydrogène, soit pour réaliser l'isolation de composants, soit pour réaliser les structures de type "Smart-Cut" dont il sera question par la suite,
- les gravures sèches ou humides,
- les recuits thermiques sous flux d'azote hydrogéné.

De ce fait, on ne peut exclure, lorsque l'on fabrique un composant, la présence de concentrations significatives d'hydrogène au sein du semiconducteur, et de complexes Si-H neutralisant les donneurs Si. Il faut cependant noter que ces phénomènes sont réversibles, et il peut se produire des dissociations des complexes formés au cours d'autres étapes technologiques. C'est certainement le cas lorsque l'on effectue des recuits thermiques, ou même des opérations de lithographie optique ou électronique, et de telles étapes technologiques peuvent entraîner la restitution d'une partie du dopage actif du semiconducteur.

Néanmoins, une fraction de l'hydrogène précédemment introduit peut subsister dans les structures semiconductrices en fin de fabrication. S'il en est ainsi, lors de l'utilisation du composant, l'injection ou la génération de porteurs chauds ou de photons, l'application de fortes tensions ou encore tout simplement, l'élévation de température du composant peuvent entraîner des dissociations supplémentaires de complexes Si-H, suivies éventuellement en d'autres endroits du composant, de recomplexations entre des dopants actifs et des atomes d'hydrogène libre.

C'est ainsi que la présence résiduelle d'hydrogène dans le composant réalisé peut entraîner lors de son fonctionnement des variations de la concentration en dopants actifs. De ce fait, l'évolution des propriétés électriques et optiques qui en découle peut conduire évidemment à un vieillissement prématuré du composant.

#### 3.1.2 Comment limiter et évaluer le rôle joué par l'hydrogène

Compte tenu des considérations précédentes, il apparaît important d'essayer de répondre aussi quantitativement que possible aux deux questions suivantes :

- Que faut-il faire pour se débarrasser de l'hydrogène restant en fin de fabrication du composant ?
- Que va-t-il se passer, et quelle durée de vie va-t-on obtenir, s'il reste malgré tout une proportion résiduelle non négligeable d'hydrogène lors du fonctionnement du composant ?

Bien entendu, une réponse exacte et complète à ces deux questions semble très difficile à fournir. Mais des éléments de réponse peuvent être trouvés en s'appuvant sur les résultats représentés sur la figure 3.1. Nous avons reporté sur cette figure l'évolution en fonction de la température du composant, du temps nécessaire (noté T<sub>dissoc</sub>) pour dissocier 10% des complexes Si-H restant dans le composant. A la lumière des différents résultats obtenus dans ce travail ou dans la thèse de S. Mézière [6], il nous a été possible de déterminer l'ordre de grandeur de T<sub>dissoc</sub> en fonction des caractéristiques locales de la région que l'on considère dans le composant (zone plus ou moins dopée et proche de l'équilibre, zone dépeuplée de porteurs, zone soumise à des champs électriques et/ou à des tensions et/ou à des densités de courant plus ou moins importants). L'ensemble des résultats obtenus a été reporté sur la figure 3.1, où l'on peut noter une stabilité maximale des complexes dans les zones quasi à l'équilibre où le dopage est particulièrement élevé. En effet, compte tenu dans ce cas de la position du niveau de Fermi, presque tous les atomes d'hydrogène résultant de dissociations sont chargés négativement et peuvent donc, suivant la relation 1.2, se recomplexer presque immédiatement. A contrario, on peut noter que dans les régions soumises à des champs électriques, à des courants importants et/ou à des tensions supérieures à quelques volts, la stabilité des complexes devient extrêmement faible. Et ceci peut résulter du rôle (mis en évidence dans ce travail) joué par les électrons chauds dans la dissociation des complexes ou, dans une plus faible mesure et lorsque le champ électrique est suffisamment élevé, de la création dans le matériau, par ionisation par chocs, de porteurs minoritaires facilitant la dissociation des complexes.

A la lumière des résultats rassemblés sur la figure 3.1, on peut maintenant tenter d'étudier les conditions à remplir pour se débarrasser de l'hydrogène résiduel dans un composant. La méthode la plus simple est de procéder à un recuit thermique mais, compte tenu du fait que l'hydrogène tend naturellement à se piéger dans les zones fortement dopées (et envisagées dans la partie droite de la figure), on remarque que dans ces régions, la valeur de  $T_{\rm dissoc}$  est particulièrement importante. Or, si l'on veut chasser **largement** l'hydrogène, des temps de recuit supérieurs à  $T_{\rm dissoc}$  d'un ordre de grandeur doivent être utilisés. En utilisant la figure 3.1, on peut ainsi noter que, pour une zone dont le dopage Si est de  $5.10^{18}$  /cm³, il faudrait effectuer un recuit à  $450^{\circ}$ C pendant plusieurs jours! Bien entendu, à la lumière des résultats obtenus dans cette thèse, d'autre procédés sont possibles: utiliser un faisceau électronique ou optique pour dissocier les complexes Si-H et, dans la mesure où l'on opère à une température suffisamment élevée (environ  $200^{\circ}$ C), faire diffuser les atomes d'hydrogène libérés à l'extérieur du composant.

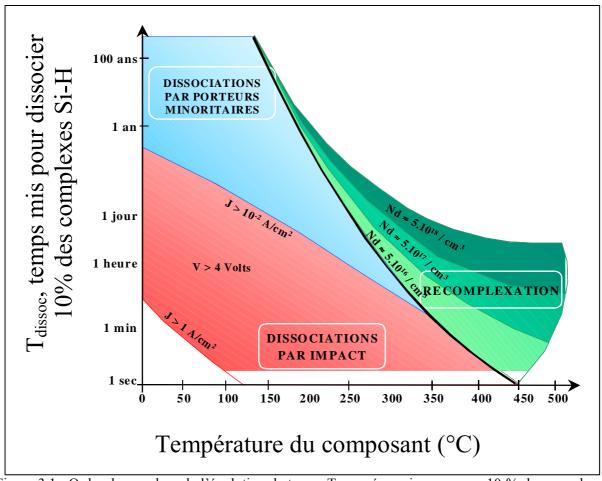


Figure 3.1 : Ordre de grandeur de l'évolution de temps T<sub>dissoc</sub> nécessaire pour que 10 % des complexes Si-H formés dans un composant hydrogéné à base de GaAs : Si, en fonction de la température atteinte par le composant, à l'équilibre et pour différentes conditions de fonctionnement (polarisation, courant, champ électrique).

Quel que soit le procédé utilisé, il peut malgré tout subsister, après recuit ou irradiation, un pourcentage non négligeable d'hydrogène et donc de complexes Si-H. Que va-t-il alors se passer quand on va faire fonctionner le composant et le soumettre à des tensions, des champs électriques et des courants importants ? Une partie des complexes va se dissocier, et une partie des donneurs Si vont se réactiver en des temps voisins de  $T_{dissoc}$  et, bien entendu, les

performances du composant vont s'en trouver modifiées. C'est ainsi que, de façon très approchée, on peut alors considérer  $T_{dissoc}$  comme la durée de vie du composant. En se référant, cette fois-ci à la partie gauche de la figure 3.1, on remarque qu'en environnement sévère (tension de quelques volts, courant de quelques  $A/cm^2$ ),  $T_{dissoc}$  et donc la durée de vie du composant ne dépasse pas -même à l'ambiante- quelques minutes. Bien entendu, il s'agit d'un cas extrême et, en utilisant la figure 3.1, on peut évaluer l'ordre de grandeur de la durée de vie dans les cas intermédiaires correspondant à des environnement moins sévères.

Tous ces résultats montrent à quel point la présence de l'hydrogène peut jouer un rôle considérable dans la fiabilité de composants à base de GaAs: Si. Bien entendu, ils ne s'appliquent pas directement au cas où l'on utilise d'autres impuretés que le silicium pour doper les différentes régions du composant. Néanmoins, nous pensons que les considérations que nous venons de développer peuvent constituer un guide utile pour rechercher les solutions les mieux adaptées pour augmenter la fiabilité d'autres types de composants « contaminés » par l'hydrogène.

# 3.2 PREMIERE EVALUATION DES POSSIBILITES DE FABRICATION DE COMPOSANTS GaAs SUR DES HETEROSTRUCTURES REALISEES PAR LE PROCEDE "SMART-CUT"®

Nous nous proposons de résumer ici les principaux résultats obtenus dans le cadre d'une étude menée en collaboration avec la société Picogiga [7], afin d'évaluer la maturité du procédé "Smart-Cut"<sup>®</sup>, dont le principe est exposé dans le prochain paragraphe, lorsque celui-ci est appliqué au report de couches minces de GaAs sur un substrat de Si.

Nous présenterons tout d'abord les effets liés à la présence de fortes doses d'hydrogène introduites par implantation ionique dans du GaAs : Si [8]. Ensuite, nous décrirons quelques résultats obtenus lors d'une étude comparative de couches épitaxiées sur une structure de type "Smart-Cut" et élaborées au Léti, et d'une couche de même type épitaxiée sur un substrat semi-isolant classique.

### 3.2.1 Principe du procédé "Smart-Cut"®

Le Léti a récemment mis au point un nouveau procédé [9] permettant le report d'une couche mince de semiconducteur sur un autre substrat [10], qui est généralement de nature différente et de faible coût, tel que le silicium, dans le but de réaliser par exemple, de nouvelles structures du type semiconducteur / isolant / Si. Ce procédé permet de transférer une couche semiconductrice de faible épaisseur, issue d'une structure notée « A », sur un substrat noté « B », en utilisant une couche intermédiaire isolante. Cette technique nous intéresse particulièrement car elle repose sur l'implantation ionique de très fortes doses d'hydrogène dans la couche à transférer, afin d'obtenir, sous certaines conditions, un phénomène de fracture dans un plan parallèle à la surface de la structure implantée.

Nous allons décrire successivement les différentes étapes technologiques, schématisées sur la figure 3.2, qui permettent en utilisant le procédé "Smart-Cut"<sup>®</sup>, d'obtenir une structure du type semiconducteur / isolant / Si à partir des deux plaquettes semiconductrices A et B.

Tout d'abord, la structure A, qui peut éventuellement comporter sur sa face avant une épitaxie ou une hétéroépitaxie de caractéristiques variées est préalablement recouverte d'un oxyde<sup>1</sup> (typiquement du SiO<sub>2</sub> et/ou du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), puis elle est implantée (Fig. 3.2.a) par de fortes doses d'hydrogène H<sup>+</sup> (de l'ordre de 3,5.10<sup>16</sup> H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> pour le report d'une couche de Si).

Les surfaces des deux plaquettes sont alors préparées chimiquement de façon à ce que leur mise en contact (Fig. 3.2.b) permette qu'une adhésion moléculaire hydrophile débute à température ambiante.

Un premier recuit de la structure obtenue, effectué à une température variant entre 400 et 600°C, permet d'abord de consolider le collage entre les deux plaquettes, puis lorsque l'énergie de collage est suffisante, entraı̂ne la rupture de la plaquette A en deux parties (Fig. 3.2.c), à une profondeur voisine de la profondeur d'implantation  $R_p$  (dépendant de l'énergie d'implantation de l'hydrogène). Un second recuit effectué à une température proche de 1100°C permet alors de renforcer les liaisons à l'interface de collage.

.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> La plaquette B peut également être recouverte d'une couche d'oxyde, notamment pour obtenir une couche isolante plus épaisse.

Enfin, comme la fracture conduit à une importante micro-rugosité, un polissage mécano-chimique permet d'obtenir des substrats dont la rugosité peut devenir comparable à celle des substrats massifs issus d'industries manufacturières (Fig. 3.2.d).

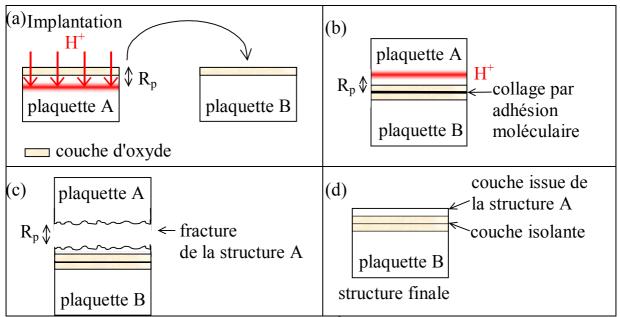


Figure 3.2 : Etapes principales du procédé "Smart-Cut" : (a) dépôt d'oxyde sur les plaquettes A et B, et implantation d'hydrogène dans la structure A, (b) collage des deux plaquettes par adhésion moléculaire à température ambiante, (c) rupture de la structure A à la suite de recuits thermiques, (d) polissage final.

Deux solutions sont ainsi possibles pour réaliser la structure semiconductrice finale permettant de fabriquer le composant :

- **Procédé A :** prévoir au départ, dans la structure A à transférer, l'épitaxie ou l'hétéroépitaxie constituant la couche active du composant ;
- **Procédé B**: réaliser l'épitaxie une fois que la structure "Smart-Cut" est réalisée; la partie supérieure de la couche A de départ est alors constituée soit d'une couche épitaxiée n.i.d. si l'on veut réaliser un composant de type *planar* sur isolant tel qu'un transistor à effet de champ, soit d'une couche fortement dopée si l'on veut réaliser un composant de type *mésa* tel qu'un laser sur substrat  $n^+$ .

Dans le cas du procédé A, la future couche active du composant est traversée lors de l'implantation par les atomes d'hydrogène, et il faut bien entendu que les "dégats" produits soient suffisament faibles pour pouvoir retrouver (éventuellement après recuit) les propriétés électriques intiales de la couche.

Dans le cas du procédé B, la couche active du composant ne "subit" pas l'impantation ionique et, en principe, son intégrité est conservée. Néanmoins, des quantités importantes d'hydrogène ont traversé, lors de l'implantation, la couche A située à proximité immédiate de l'épitaxie. De ce fait, non seulement les propriétés de l'épitaxie peuvent être un peu modifiées mais aussi, et surtout, les propriétés électriques de la couche A peuvent être profondément affectées. Or ceci est particulièrement génant lorque l'on réalise un composant *mésa* sur substrat n<sup>+</sup>, où le courant alimentant le composant traverse obligatoirement la couche A qui comporte par conséquent une concentration suffisante en donneurs actifs.

Dans l'étude que nous avons effectuée, nous nous sommes focalisés sur les structures réalisées par le procédé B, où la couche active du composant n'est pas directement perturbée par l'implantation ionique, et nous avons étudié successivement deux cas :

- la réalisation d'un composant "vertical" de type *mésa* où le courant traversant le composant doit obligatoirement passer par la couche comportant initialement un dopage actif important.
- la réalisation d'une hétéroépitaxie correspondant à un composant de type *planar* où la couche A est initialement non dopée, mais où la présence, dans cette couche, d'atomes d'hydrogène ne doit pas perturber les propriétés de la couche active située à proximité,

# 3.2.2 Effets liés à l'implantation ionique de fortes doses d'hydrogène dans une couche de GaAs fortement dopée et destinée à la réalisation de composants verticaux sur substrat $n^+$

Il s'agit donc ici d'étudier l'influence d'une implantation ionique de grandes quantités d'hydrogène sur les propriétés électriques et structurales de couches fortement dopées Si. Dans ce but, nous avons utilisé des épitaxies de GaAs de type  $n^+$  réalisées par EJM à l'IEMN, et constituées de 0,3 à 0,4 µm de GaAs : Si dopé de 2,5 à  $5.10^{18}$  Si $^+$ /cm $^3$  sur un substrat de GaAs S.I. Nous avons alors réalisé une implantation ionique de  $5.10^{15}$  H $^+$ /cm $^2$  permettant de faire pénétrer l'hydrogène à une profondeur  $R_p$  située soit dans la couche de GaAs : Si, soit au-delà de cette couche active, grâce à une énergie d'accélération des ions de 27 keV ( $R_p = 0.22$  µm) ou de 92 keV ( $R_p = 0.74$  µm). Notons qu'une partie des échantillons a été recouverte d'une couche de 200 Å de nitrure de silicium (Si $_3$ N $_4$ ) avant l'implantation d'hydrogène et pendant les recuits thermiques ultérieurs, afin de les protéger de l'apparition de gros défauts de surface lors du bombardement ionique d'hydrogène, et de l'évaporation des atomes d'arsenic qui peut se produire au cours des recuits thermiques.

Des mesures électriques réalisées à l'aide d'un appareil de mesure sans contacts du  $R_{\text{carr\'e}}$  ont alors montré que, avec ou sans couche de protection de  $Si_3N_4$ , plus de 99,8 % des atomes de silicium étaient rendus inactifs à la suite de l'implantation ionique d'hydrogène.

Nous avons donc tenté de récupérer une partie du dopage actif initial des épitaxies implantées à une énergie de 27 keV à l'aide de recuits thermiques isochrones d'une durée de 30 min réalisés à des températures pouvant aller de 300°C à 800°C. Il est alors apparu que l'implantation de fortes doses d'hydrogène dans la couche active ne permettait pas de réactiver plus de 30 % des donneurs silicium [8].

Nous avons alors tenté d'utiliser des recuits de type RTA (*Rapid Thermal Annealing*) pratiqués à 850°C pendant 10 sec, sur des échantillons recouverts d'une couche de 200 Å de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et pour lesquels l'implantation d'hydrogène avait été réalisée soit avec une énergie de 27 keV, soit avec une énergie de 92 keV. Les mesures de R<sub>carré</sub> effectuées après les recuits thermiques montrent que, quelle que soit la profondeur d'implantation des ions H<sup>+</sup> (dans ou en dehors de la couche active), 33 à 34 % des atomes de silicium redeviennent électriquement actifs.

Au cours de cette étude, nous avons par ailleurs effectué des mesures de rugosité par AFM (*Atomic Force Microscopy*), avant et après implantation, et il faut noter qu'aucune augmentation de la rugosité n'a pu être observée à la suite du bombardement ionique. Par ailleurs, notons que des analyses SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*), permettant de connaître les profils de concentration en atomes d'hydrogène, ont montré qu'il ne restait plus d'hydrogène dans les épitaxies à la suite des recuits.

L'ensemble de ces résultats montre clairement que, suite à une implantation ionique de quantités importantes d'hydrogène, les propriétés électriques et structurales d'une épitaxie dopée Si sont fortement modifiées. Ainsi, il devient très difficile de réactiver une partie importante des donneurs initiaux. Cependant, il apparaît que cet effet n'est pas lié à la formation de complexes Si-H (puisque, au cours des recuits effectués, ces complexes ont été dissociés et tous les hydrogènes ont disparu), mais plutôt à la présence de défauts de type accepteurs d'électrons créés au cours de l'implantation ionique.

**Remarque**: Une autre façon de procéder est de réaliser une couche non intentionnellement dopée sur la structure A et, après implantation d'hydrogène et réalisation de la structure "Smart-Cut"<sup>®</sup>, d'implanter des atomes de silicium permettant de la doper. Malheureusement, les premiers essais que nous avons effectué montrent qu'après l'implantation d'hydrogène à travers la couche n.i.d., il n'est plus possible de réactiver (c'est à dire de les rendre donneurs) les atomes de Si qui y ont été implantés !

#### 3.2.3 De la possibilité d'utiliser un substrat de type "Smart-Cut"<sup>®</sup> pour réaliser les hétéroépitaxies constituant la couche active de composants *planars*

Il s'agit ici d'étudier les effets induits par l'implantation d'hydrogène dans la réalisation, suivant le procédé B, de structures de type "Smart-Cut" pour des composants planars tels que les transistors à effet de champ. Dans ce but, nous avons utilisé une hétéroépitaxie élaborée par EJM par Picogiga sur une structure "Smart-Cut" fabriquée au Léti. Par ailleurs, nous avons également pu disposer d'un « véhicule témoin » réalisé par Picogiga, sur un substrat de GaAs S.I.; les deux structures sont schématisées sur la figure 3.3.

Des profils SIMS ont été réalisés par Christian Dolin au LPSC de Bellevue, en collaboration avec Jean-Claude Pesant, afin de déterminer les profils des différents atomes dans l'hétéroépitaxie réalisée sur une structure de type "Smart-Cut". Les profils obtenus sont représentés sur la figure 3.4 et montrent qu'une quantité importante d'hydrogène résiduel est « piégée » dans l'interface de SiO<sub>2</sub>, entre la couche tampon de GaAs n.i.d. et le substrat de Si.

En outre, une détermination de la rugosité de surface des hétéroépitaxies réalisées sur une structure de GaAs / SiO<sub>2</sub> / Si de type "Smart-Cut" , élaborée par le Léti, a été réalisée par microscopie AFM. Les mesures effectuées montrent que la rugosité RMS (*Root Mean Square*) passe respectivement pour l'hétérostructure témoin et pour l'hétérostructure étudiée, de 0,19 nm à 1,44 nm pour les surfaces balayées de 1 x 1 $\mu$ m², et de 0,29 nm à 23,31 nm pour les surfaces balayées de 5 x 5 $\mu$ m². Une forte rugosité de surface apparaît ainsi sur la structure étudiée, élaborée à partir de la technique "Smart-Cut" , et son origine pourrait être liée à la présence de gros défauts de dimensions micronique, représentés sur la figure 3.5.

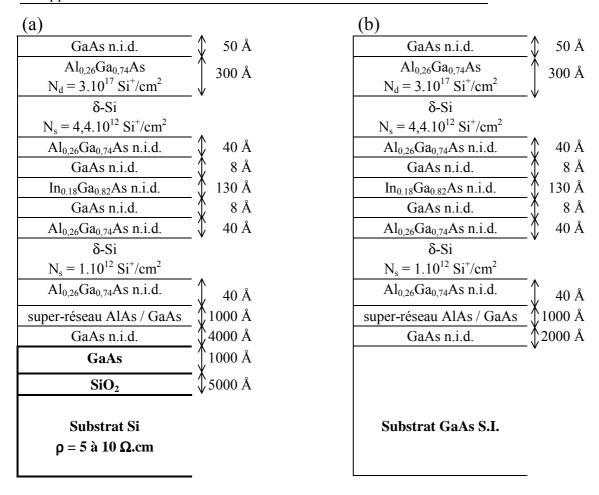


Figure 3.3 : Schéma de : (a) la structure de GaAs / isolant / Si réalisée par Picogiga sur une structure "Smart-Cut" sur Si, élaborée au Léti, et (b) la structure témoin réalisée par Picogiga sur un substrat de GaAs.

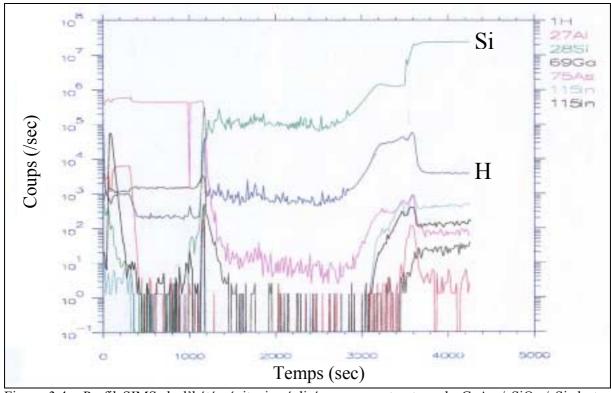


Figure 3.4 : Profil SIMS de l'hétéroépitaxie réalisée sur une structure de GaAs / SiO<sub>2</sub> / Si de type "Smart-Cut"<sup>®</sup>, élaborée par le Léti.

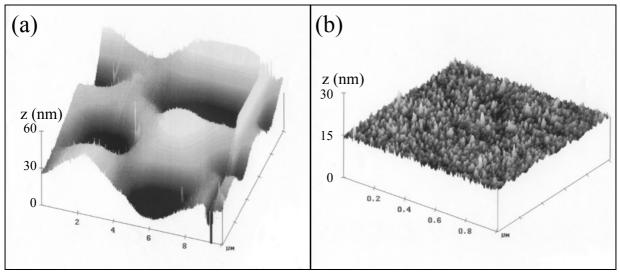


Figure 3.5 : Images de la surface de la structure de GaAs / isolant / Si réalisée par Picogiga sur une structure "Smart-Cut" sur Si élaborée au Léti, obtenues à l'aide d'un microscope à force atomique en mode « tapping », sur une surface de (a)  $10 \times 10 \ \mu\text{m}^2$ , et (b)  $1,0 \times 1,0 \ \mu\text{m}^2$ .

De ce fait, compte tenu des défauts importants apparaissant sur l'hétéroépitaxie réalisée par le procédé "Smart-Cut"<sup>®</sup>, il ne nous a pas été possible de réaliser sur ce type de couche un transistor à effet de champ fonctionnant de façon satisfaisante ; les performances obtenues étant très largement inférieures à celles des transistors réalisés sur la couche témoin.

# 3.2.4 De l'utilisation du procédé "Smart-Cut"® pour réaliser des composants GaAs micro- ou opto-électroniques sur substrat Si (ou un autre type de matériau)

Les premiers résultats que nous avons obtenus montrent que l'application du procédé "Smart-Cut" au GaAs présente un nombre certain de difficultés. Même en procédant en fin de parcours (après la réalisation du « substrat Smart-Cut ») à la croissance de l'hétéroépitaxie qui constituera la couche active du composant, il apparaît que les propriétés structurales de la couche épitaxiée peuvent être sensiblement dégradées. Par ailleurs, lorsque l'on veut réaliser un « composant vertical », les propriétés électriques de la couche semiconductrice située dans la structure A devront être utilisées. Or les expériences que nous avons effectuées ont montré que celles-ci étaient profondément dégradées par l'implantation ionique de fortes doses d'hydrogène, et qu'elle était, de ce fait, pratiquement inutilisable.

Bien entendu, on ne peut exclure que des progrès significatifs soient réalisés en optimisant beaucoup mieux les différentes étapes technologiques permettant la réalisation de la structure "Smart-Cut". Mais, même s'il en était ainsi, un certain nombre de problèmes supplémentaires, que nous avons commencé à étudier, resteraient posés par l'utilisation de la structure "Smart-Cut" dans un composant GaAs.

Ainsi, la présence d'une couche isolante située entre la couche active et le substrat de silicium, semble dégrader fortement la dissipation de la chaleur dans la couche active du composant. A partir d'une simulation à deux dimensions utilisant le logiciel *Thermiq*, nous avons en effet montré que la température maximale atteinte dans un transistor réalisé sur une

structure de 1 µm de GaAs / 1 µm de SiO<sub>2</sub> / Si pouvait être deux fois plus importante en présence d'une couche isolante que sans couche isolante [8].

Par ailleurs, lorsque l'on veut réaliser un composant vertical alimenté par un courant traversant le substrat  $n^+$ , la couche isolante utilisée dans le procédé "Smart-Cut" peut s'opposer à son passage, et un certain nombre de modifications ou de procédés supplémentaires (utilisation d'oxyde à peu près conducteur ou d'une implantation ionique bien choisie ...) doivent donc être utilisés pour résoudre ce problème.

Enfin, lorsque l'on veut réaliser un composant *planar* de type transistor à effet de champ, il est souvent difficile d'obtenir un substrat de Si réellement isolant (c'est à dire de résistivité supérieure à quelques centaines de Ω.cm). De ce fait, si la présence d'une couche isolante limite le courant de fuite en continu, il n'en est pas de même en hyperfréquences où, compte tenu de la capacité électrique formée par la couche isolante, une résistance de fuite (de plus en plus en faible au fur et à mesure que la fréquence augmente) peut considérablement détériorer les performances de composant.

En conclusion, l'application du procédé "Smart-Cut" pour la réalisation de composants GaAs performants n'est pas évidente, et le chemin à parcourir sera long avant de pouvoir mettre en œuvre industriellement ce procédé, qui a néanmoins largement fait ses preuves dans le domaine de la microélectronique Si.

# 3.3 ETUDE DES POSSIBILITES DE REALISATION DE NANOCOMPOSANTS PAR IRRADIATION ELECTRONIQUE DE STRUCTURES HYDROGENEES

#### Préambule

Les prévisions toujours vérifiées de la loi de Moore, montrant que le nombre de composants par puce double tous les 18 mois, poussent les scientifiques à explorer de nouvelles voies permettant de réaliser des composants toujours plus petits. Mais l'utilisation des méthodes traditionnelles se trouve de plus en plus confrontée à des limitations d'ordre technologique et/ou financier. Ainsi, les nouveaux procédés permettant de réaliser le plus commodément possible des structures de dimensions aussi faibles que possible et largement nanométriques sont de plus en plus proposés et étudiés. L'objectif est non seulement de diminuer encore plus les dimensions des CMOS actuels, mais aussi de donner naissance à d'autres types de composants utilisant d'autres effets physiques tels que des dispositifs quantiques, balistiques ou à blocage de Coulomb. Pour réaliser de tels dispositifs, il faut généralement fabriquer sur l'hétéroépitaxie semiconductrice des zones soit conductrices [11,12] soit isolantes [13-15], de formes très variées et de dimensions aussi petites que possible.

Dans ce contexte, nous nous proposons ici d'étudier dans quelle mesure il ne serait pas possible d'utiliser la réactivation sous irradiation électronique des donneurs Si mise en évidence dans ce travail pour réaliser, dans une couche de GaAs dopée Si rendue isolante par exposition à un plasma, des motifs conducteurs. Un tel procédé apparaît séduisant dans la mesure où il n'utiliserait aucune résine, ni couche métallique ou isolante intermédiaire, et permettrait - en utilisant un masqueur électronique - d'écrire directement sur une couche isolante des réseaux conducteurs de forme quelconque.

Le premier problème que nous avons rencontré pour évaluer cette possibilité résidait dans le fait que les motifs conducteurs ainsi réalisés sont très difficilement observables, tant au microscope optique qu'au microscope électronique classique. C'est pourquoi nous avons tout d'abord recherché une méthode permettant de lire les motifs réalisés. A la lumière des résultats obtenus en photoluminescence et représentés sur la figure 1.27, où l'on remarque clairement que l'intensité de photoluminescence émise dépend considérablement du dopage actif de la couche, nous avons pensé que la cathodoluminescence pouvait constituer une solution intéressante pour obtenir directement des images des motifs conducteurs réalisés. C'est pourquoi nous commencerons par présenter le mode opératoire suivi pour mettre en œuvre cette technique ainsi que les premières images que nous avons obtenues.

Encouragés par les résultats obtenus, nous avons alors recherché des structures plus adaptées que la simple homoépitaxie caractérisée en cathodoluminescence, pour utiliser pleinement tous les avantages de notre procédé, et notre choix s'est porté sur une hétéroépitaxie comportant un gaz d'électrons à deux dimensions. C'est à partir de cette structure que nous avons essayé d'évaluer la résolution spatiale maximale que nous pouvions obtenir. Cependant, compte tenu des limitations de la cathodoluminescence dans ce domaine, il nous a fallu trouver un autre procédé, et c'est en mesurant l'évolution de la résistance électrique présentée par des lignes écrites de différentes largeurs que nous avons essayé d'évaluer la résolution de notre procédé d'écriture.

Afin de vérifier les résultats intéressants obtenus sur ce point, nous avons alors tenté d'utiliser les possibilités offertes par la microscopie STM, et par l'existence au sein de l'IEMN d'une forte compétence dans ce domaine. Un travail assez important a ainsi été effectué en utilisant ce type de microscopie, et bien qu'il ne nous ait pas encore été permis d'étudier les limitations spatiales de notre procédé, nous présenterons les premiers résultats obtenus.

Finalement, nous exposerons sommairement les perspectives d'avenir de notre procédé en insistant sur les précautions à prendre pour l'exploiter pleinement.

# 3.3.1 Premiers essais d'écriture de motifs conducteurs au masqueur électronique et de leur lecture par cathodoluminescence

Cette étude a été menée à bien en collaboration étroite avec Brigitte Sieber et C. Vanmansart du LSPES¹ [16]. Elle a été effectuée en utilisant un échantillon de 0,35 µm de GaAs : Si dopé à 4.10¹8 Si¹/cm³ épitaxié sur un substrat de GaAs S.I. puis exposé, afin de le rendre très peu conducteur, à un plasma d'hydrogène dans les conditions suivantes : température d'échantillon de 190°C, durée d'exposition de 7 h, puissance RF de 0,15 W/cm², et pression en hydrogène de 1 mbar. Cet échantillon a alors été exposé au faisceau d'électrons du masqueur électronique en utilisant une énergie d'accélération des électrons de 20 keV. Une surface de 2 x 2 mm², comportant des champs d'écriture répétés tous les 100 µm a ainsi été irradiée avec des doses électroniques uniformes sur chaque « ligne » d'écriture, variant d'une ligne à l'autre avec trois valeurs possibles : 0,1 ; 0,5 et 1,0 Cb /cm². Les motifs écrits par le masqueur électronique sont représentés sur la figure 3.6 ; ils représentent les logos des deux laboratoires ayant participé à cette opération.

La plus petite dimension des lettres a été choisie de l'ordre de grandeur de la résolution spatiale obtenue en cathodoluminescence, c'est à dire environ 1 µm. Celle-ci est en effet limitée par la diffusion des paires électron-trou créées lors du balayage de la plaquette semiconductrices par le faisceau d'électrons, avant que celles-ci se recombinent en émettant un photon. Mais bien entendu, l'écriture électronique aurait pu être effectuée à une échelle beaucoup plus nanométrique.

La lecture en cathodoluminescence des motifs a été effectuée sur un échantillon refroidi à l'azote liquide afin d'augmenter l'intensité du signal de cathodoluminescence émis. Celui-ci est collecté par un miroir ellipsoïdal d'un système *Oxford* monté sur le microscope à balayage décrit plus en détail en annexe A.2.6. Le courant du faisceau électronique a été limité à 18 nA afin d'éviter les modifications sous irradiation des propriétés électroniques de l'échantillon, et il a été vérifié en faisant plusieurs lectures successives qu'il en était bien ainsi.

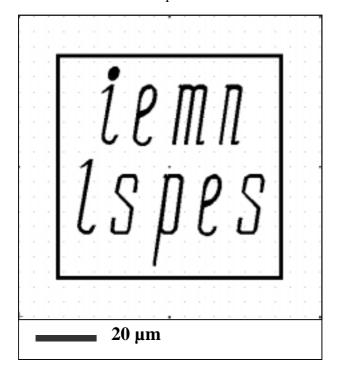
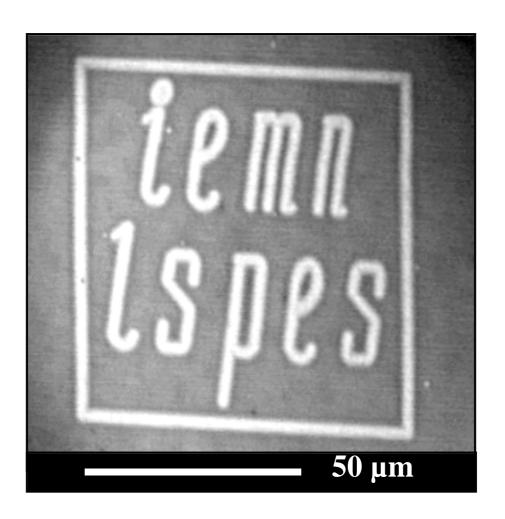


Figure 3.6: Dessin des écritures électroniques effectuées au masqueur, pour être ensuite lues par cathodoluminescence. Ces dessins représentent les logos des laboratoires impliqués dans cette étude. La largeur des lignes est généralement de 1  $\mu$ m, et la figure représente un motif élémentaire de 100 x 100  $\mu$ m<sup>2</sup>.

-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide, UPRESA 8008, Villeneuve d'Ascq.

Des exemples d'images obtenues sont représentées sur les figures 3.7 pour des motifs écrits avec différentes doses électroniques et visualisés à différents grossissements.



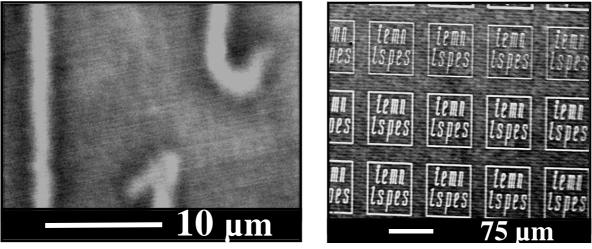


Figure 3.7 : Images obtenues par cathodoluminescence des motifs écrits sur du GaAs : Si préalablement hydrogéné grâce au faisceau d'électrons issu d'un masqueur (a) logo des deux laboratoires écrits avec une dose de 0,5 Cb/cm², (b) détail de motifs écrits avec une dose de 0,1 Cb/cm², (c) vue d'ensemble de motifs écrits respectivement de haut en bas avec une dose de 0,1 Cb/cm², 0,5 Cb/cm² et 1,0 Cb/cm².

Un examen attentif de ces photos permet de faire les constatations suivantes :

- Les dimensions des lettres observées dans les images de cathodoluminescence sont très légèrement supérieures à celles correspondant à la lithographie électronique, mais la différence observée est inférieure à la résolution spatiale attendue par cathodoluminescence.
- Le contraste obtenu dans les images de cathodoluminescence augmente avec la dose électronique, mais tend très vite vers un maximum. Et cet effet peut s'expliquer à partir des résultats décrits dans le chapitre 1 (section 1.2.1.b), où nous avons remarqué qu'au-delà d'une certaine dose électronique, la densité d'électrons réactivés n'augmentait plus.

Tous ces résultats montrent que l'on peut écrire très facilement - et avec une bonne précision - des motifs conducteurs de dimensions microniques sur une épitaxie dopée Si neutralisée par l'hydrogène. Il nous faut maintenant vérifier que, compte tenu de la résolution spatiale de l'écriture électronique et de l'aspect très localisé de la réactivation des donneurs par impact électronique, il est possible d'aller bien au-delà et de fabriquer des objets de dimensions beaucoup plus faibles voir nanométriques.

Mais au préalable, il nous a paru indispensable de rechercher une structure semiconductrice plus adaptée que l'homoépitaxie de forte épaisseur que nous avons utilisée dans cette première expérience.

## 3.3.2 Détermination de la largeur des zones écrites à l'aide de mesures électriques

## 3.3.2.a Recherche préliminaire d'une structure semiconductrice mieux adaptée à l'écriture électronique de motifs conducteurs

L'homoépitaxie que nous avons utilisée pour faire les premiers essais que nous venons de décrire présente pour ce type d'application beaucoup d'inconvénients :

- compte tenu de son épaisseur et de son dopage élevés, les puissances RF et les temps d'exposition au plasma d'hydrogène utilisés pour neutraliser la plus grande partie des donneurs Si situés dans la couche active, et la rendre ainsi quasi-isolante sont particulièrement élevés et, de ce fait, les défauts créés dans le semiconducteur au cours de cette exposition à un environnement particulièrement sévère peuvent être importants ;
- même en utilisant de telles conditions d'exposition au plasma, tous les donneurs Si ne sont pas neutralisés et la résistance carrée  $R_{\rm off}$  obtenue après l'exposition au plasma n'est pas très élevée (typiquement 1000 à 2000  $\Omega$ ). Par conséquent, le rapport entre la valeur  $R_{\rm off}$  de la résistance carrée des zones dites isolantes, et la valeur  $R_{\rm on}$  des zones conductrices ne dépasse pas quelques dizaines ;
- compte tenu de la valeur élevée du dopage actif dans les zones conductrices non neutralisées ou très peu neutralisées par l'hydrogène, la mobilité électronique des électrons reste particulièrement faible (typiquement de l'ordre de 1800 cm²/V.s);

■ les résultats obtenus avec le logiciel *Sceleton*<sup>TM</sup> (cf. section 2.2.1.b) montrent que le faisceau d'électrons émis par le masqueur électronique se disperse lors de sa pénétration dans le semiconducteur, et que son extension latérale augmente en fonction de la profondeur atteinte dans l'épitaxie (tout au moins pour des profondeurs inférieures au micron). Il en résulte que l'utilisation d'une épitaxie très épaisse où les donneurs Si à réactiver sont répartis uniformément sur toute cette épaisseur ne permet pas de profiter pleinement de la résolution spatiale potentielle de la lithographie électronique.

Compte tenu de tous ces inconvénients (faible valeur du rapport  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ , mobilité et résolution latérale limitées), on peut difficilement espérer, en utilisant notre procédé sur de telles couches épitaxiées, fabriquer des composants non seulement de dimensions nanométriques, mais aussi présentant des performances élevées.

C'est pourquoi, après cette expérience préliminaire, nous avons choisi d'opérer avec des hétéroépitaxies à plan de dopage Si comportant un gaz d'électrons à deux dimensions. En effet, avec une telle structure, tous les problèmes précédemment évoqués peuvent simultanément être résolus en grande partie.

C'est ainsi que la localisation différente du dopage actif et des électrons permet d'obtenir dans de telles structures, quelque soit la valeur de la densité d'électrons libres, des mobilités déjà appréciables à l'ambiante et particulièrement importantes à très basse température.

C'est ainsi que, compte tenu de la localisation du plan de dopage près de la surface du semiconducteur, il est possible (cf. annexe B.1) de neutraliser les donneurs Si situés dans le plan de dopage avec des temps d'exposition et des puissances RF très faibles, limitant d'autant les éventuels dommages résultant de cette opération.

C'est ainsi que, compte tenu des faibles épaisseurs utilisées et du « pincement » de la couche électronique, résultant de l'influence accrue du potentiel de surface qui est obtenu dès que le dopage actif atteint une valeur limite, il est possible de réaliser des rapport  $R_{on}/R_{off}$  de l'ordre de 1000 (cf. annexe B.1).

C'est ainsi et enfin que, compte tenu de la localisation précise et à proximité de la surface du plan de dopage Si à réactiver, il est possible, en choisissant convenablement la tension d'accélération utilisée d'éviter au maximum l'extension latérale dans le semiconducteur du faisceau électronique, et d'exploiter ainsi toutes les possibilités de la lithographie électronique.

## 3.3.2.b Evaluation sur ce type de structure de la résolution spatiale du nouveau procédé proposé

Ce travail a été effectué en collaboration étroite avec Ludovic Kurowski, qui prépare actuellement une thèse sur l'utilisation pratique du procédé que nous avons proposé.

L'hétérostructure utilisée, schématisée sur la figure 3.8, nous a été fournie par la société Picogiga, et comporte un plan de dopage  $\delta$ -Si situé à 50 nm sous la surface, ainsi qu'un puit quantique contenant un gaz d'électrons 2D de densité superficielle  $N_s$  variant entre 1 et  $4.10^{12}$ /cm², suivant le type d'échantillon réalisé.

C'est sur ce type de structure que nous avons tenté de déterminer indirectement la résolution latérale obtenue lors de l'écriture électronique de motifs conducteurs sur une structure hydrogénée. Dans ce but, nous avons écrit au masqueur électronique, sur l'hétéroépitaxie préalablement hydrogénée, des lignes de différentes largeurs entre différents contacts ohmiques. Nous avons alors comparé les valeurs des largeurs de lignes prévues lors de cette écriture électronique à celles effectivement réalisées en les déterminant par des mesures appropriées de résistance électrique.

GaAs : Si, type n	↑ 20 nm
$Al_{0,24}Ga_{0,76}As$ , type $n^{-}$	
δ-Si	•
$N_s = 5.10^{12} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$	
« spacer »	
In <sub>0.20</sub> Ga <sub>0.80</sub> As n.i.d.	↑ 13 nm
« spacer »	·
$Al_{0.24}Ga_{0.76}As$	
$N_s = 4.5.10^{11} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$	
AlGaAs / GaAs	<b>1</b> 260 nm
GaAs n.i.d.	•
Substrat	
GaAs S.I.	

Figure 3.8 : Schéma de l'hétérostructure pseudomorphique utilisée pour déterminer la résolution latérale obtenue lors d'irradiations électroniques.

Dans ce but, les mesures de résistance ont été effectuées entre les contacts ohmiques d'une échelle classique de résistances à l'aide d'un banc de mesures sous quatre pointes, schématisé sur la figure 3.9, afin de déterminer la résistance présentée par des lignes écrites de différentes largeurs.

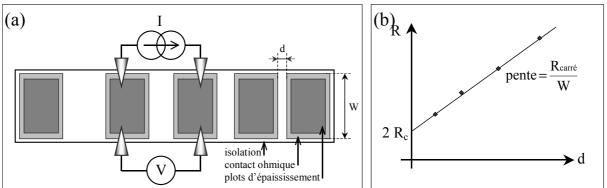


Figure 3.9 : Schéma de principe (a) de la mesure des points I(V) et (b) de la résistance carrée, en utilisant la méthode de mesure « 4 pointes ».

Dans ces conditions, la résistance électrique entre deux contacts ohmiques séparés par une distance d est donnée par la relation suivante :

$$R = R_{carr\acute{e}} \cdot \frac{d}{W} + 2 \cdot R_c \tag{3.1}$$

où R<sub>carré</sub> est la résistance de la couche conductrice placée entre les deux contacts ohmiques, R<sub>c</sub> est la résistance de contact,

et W est la largueur des contacts ohmiques ou de la ligne conductrice implantée entre les deux contacts.

Comme le montre la figure 3.9.b, l'évolution de R en fonction de d permet de connaître la résistance carrée de la couche semiconductrice, quelque soit la resistance de contact.

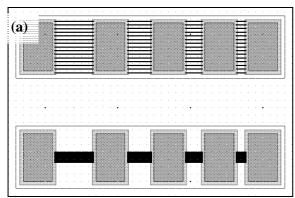
Pour mener à bien cette expérience, nous avons déposé les contacts ohmiques formant l'échelle de résistance sur l'hétéroépitaxie. La structure semiconductrice a alors été exposée à un plasma d'hydrogène dans les conditions suivantes : une température d'échantillon de 190°C, une pression en hydrogène de 1 mbar, une puissance RF de plasma de 0,15 W/cm², et une durée de plasma de 15 min. Après cette exposition, nous avons constaté que la résistance carrée de la couche passivée était devenue supérieure à  $50~\mathrm{M}\Omega$ .

Nous nous sommes alors proposé d'écrire avec le masqueur électronique trois types de motifs conducteurs (notés A, B, et C), représentés sur la figure 3.1, et correspondant à :

- Type A: une ligne conductrice de 15 μm de large qui nous servira de référence pour déterminer la résistance carrée de la couche semiconductrice à la suite de l'irradiation électronique.
- Type B: un ensemble de 15 lignes conductrices de 1 μm de large chacune, espacées de 4 μm,
- Type C : un ensemble de 30 lignes conductrices de 0,5 μm de large chacune et espacées de 2 μm.

Notons que dans les trois cas étudiés, la largeur totale des lignes conductrices réalisées est de 15 µm. De ce fait, les résistance présentées entre les différents contacts ohmiques de la barrette devraient en principe être les mêmes. Toutes les différences éventuellement constatées entre les valeurs des résistances présentées par les trois types de motifs ne devraient alors résulter que du fait que la largeur des motifs écrits pourraient être légèrement différentes de celles prévues par la lithographie électronique. Bien entendu, cet effet, lié à l'élargissement latéral des lignes conductrices, devrait être d'autant plus important que le nombre de lignes écrites est élevé et c'est pourquoi nous avons multiplié le nombre de lignes écrites dans les dessins introduits dans le masqueur électronique.

Nous avons alors procédé à l'écriture des différents motifs conducteurs ainsi définis en utilisant une énergie d'accélération des électrons issus du masqueur électronique de 50 keV, une dose de 0,032 Cb/cm² et un diamètre de faisceau de l'ordre de 20 nm. Des essais préliminaires ont également été effectués en écrivant complètement, et de façon uniforme, les zones semiconductrices situées entre les différents contacts ohmiques de la barrette. Nous avons alors constaté que la résistance carrée qui était initialement (après hydrogénation) de 50  $\rm M\Omega$  était devenue (après écriture électronique) un peu inférieure à 2000  $\rm \Omega$ . Mais, bien entendu, en utilisant des doses électroniques plus élevées, des résistances carrées de valeurs plus faibles auraient pu être réalisées.



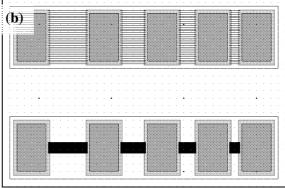


Figure 3.10 : Détails des écritures électroniques réalisées pour déterminer la résolution spatiale obtenue lors de l'écriture de motifs conducteurs. Celles-ci sont représentées par les zones noires formées par (a) 15 traits parallèles de 1 μm de large (haut) et 1 trait de 15 μm de large (bas), et (b) 30 traits parallèles de 0,5 μm de large (haut) et 1 trait de 15 μm de large (bas).

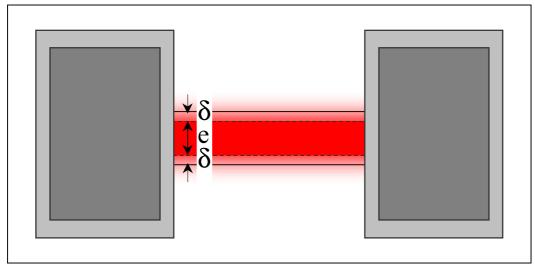


Figure 3.11 : Représentation schématique des zones conductrices (rouge) et isolantes (blanches) constituées lorsqu'un trait de largeur e est écrit entre les deux contacts ohmiques (en gris).

Nous avons alors procédé à la détermination, en utilisant la relation 3.1 et la procédure décrite sur la figure 3.9, des résistances carrées apparentes présentées par les structures de type A, B, et C, en prenant une largeur nominale W de  $15~\mu m$  pour les trois types de structure. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3.1, où l'on peut constater (comme nous l'avons prévu) que les résistances obtenues pour les structures multi-lignes sont différentes et un peu inférieures à celles obtenues pour la structure A. Il s'agit maintenant d'exploiter cette différence afin d'obtenir la valeur de l'extension latérale de la largeur des lignes conductrices réalisées. Dans ce but, nous avons utilisé le schéma représenté sur la figure 3.11 en admettant que la largeur effective d'une ligne (dont la largeur prescrite lors de la lithographie électronique est e) avait, une fois réalisée, une largeur effective égale à (e  $+ 2.\delta$ ).  $\delta$  peut être considéré comme la résolution spatiale minimale de notre procédé, et nous avons essayé de la déterminer à partir des résultats présentés dans le tableau 3.1.

	$R_{\square}\left(\Omega\right)$ présenté par la zone hydrogénée et partiellement écrite	élargissement latéral supplémentaire δ
Référence : 1 trait de 15 μm de large	1816	8 nm
15 traits de 1 μm de large	1790	
Référence : 1 trait de 15 μm de large	1777	20 nm
30 traits de 0,5 μm de large	1643	

Tableau 3.1 : Résistances carrées apparentes présentées par les structures A, B et C, et déterminées, en utilisant la relation 3.1, avec une largeur nominale W de 15 µm et en mesurant l'évolution de la résistance entre les différents contacts ohmiques de l'échelle de résistances représentée sur la figure 3.10 en fonction de d. L'élargissement latéral des zones conductrices a été déterminé en utilisant les relations 3.2 et 3.3.

Dans ce but, un calcul simple permet d'obtenir la résistance carrée apparente présentée par une ligne conductrice de largeur nominale e en fonction de  $R_{on}$ , de e et de  $\delta$ . Dans le cas réalisé en pratique où  $R_{off}$  (la région non exposée aux électrons) peut être considéré comme infini, on a pour une seule ligne conductrice :

$$R_{\text{carr\'e}} = \frac{R_{\text{on}}}{1 + \frac{2.\delta}{e}} \tag{3.2}$$

qui devient, lorsque l'on remplace une simple ligne de largeur e par n<sub>L</sub> lignes de largeur e/ n<sub>L</sub>:

$$R_{\text{carr\'e}} = \frac{R_{\text{on}}}{1 + \frac{2.\text{nL.8}}{e}}$$
(3.3)

Utilisant ces deux relations et les valeurs du tableau 3.1, la détermination de  $\delta$  est immédiate. Les valeurs obtenues pour  $n_L = 15$  et  $n_L = 30$  sont respectivement proches de 8 et de 21 nm.

Remarquons toutefois que la détermination de  $\delta$  dépend fortement de la valeur de la résistance carrée mesurée sur la ligne de référence de largeur 15 µm. Or, comme le montrent les résultats obtenus, celle-ci varie très légèrement suivant l'endroit où l'on se trouve sur la plaquette semiconductrice. Cette légère dispersion, même si elle est un peu compensée par une mesure locale de la résistance de la ligne de 15 µm, peut entraîner un erreur relativement importante dans la détermination de  $\delta$ , qui paraît ainsi anormalement faible dans le cas de la structure B (surtout en tenant compte du diamètre de l'ordre de 20 nm du faisceau électronique), et peut être anormalement élevée dans le cas de la structure C .. La vérité est sans doute intermédiaire soit environ 15 nm, ce qui compte tenu d'un rayon de faisceau de 10 nm constitue un résultat encourageant.

### 3.3.3 Lecture des zones écrites par microscopie à effet tunnel

L'un des gros problèmes rencontrés dans l'optimisation de notre procédé et dans la caractérisation des nanostructures fabriquées réside dans le fait qu'il n'existe pas de procédé simple pour visualiser les motifs ou dispositifs réalisés. Dans ce contexte, l'utilisation de la microscopie par effet tunnel (STM, *Scanning Tunneling Microscopy*) constitue certainement une voie prometteuse. C'est pourquoi, profitant de l'expérience importante acquise par le Département de Physique de l'IEMN (D. Stiévenard, B. Grandidier, T. Mélin, J.Ph. Nys), des études préliminaires ont été effectuées pour étudier dans quelle mesure ce procédé pouvait être utilisé pour visualiser la réactivation des donneurs résultant de l'exposition au faisceau électronique et, de ce fait, les motifs « dessinés » sur le semiconducteur par le masqueur électronique.

Compte tenu de la présence à la surface du GaAs d'une couche « d'oxyde » plus ou moins importante, l'utilisation de la microscopie STM dans l'atmosphère paraît difficile. C'est pourquoi il nous est apparu plus significatif d'utiliser la microscopie à effet tunnel en ultra vide (P < 5.10<sup>-11</sup> Torr) sur la face (110) clivée in situ. Les techniques expérimentales utilisées sont décrites en annexe A.2.3, et les mesures ont été effectuées par J.Ph. Nys, B. Grandidier et T. Mélin sur des structures semiconductrices dont j'ai assuré la conception et l'hydrogénation, et

qui ont été épitaxiées (par EJM) par l'équipe de F. Mollot. Les premiers résultats obtenus ont fait l'objet d'une publication dans la revue A.P.L. [17] et de plusieurs communications [18,19].

Dans une première étape, nous avons étudié dans quelle mesure il était possible, en utilisant ce type de technique, de caractériser l'évolution de la neutralisation des donneurs induite par l'exposition à un plasma d'hydrogène sur la face clivée de l'échantillon, et de déterminer ainsi la variation de la concentration en donneurs actifs en fonction de la profondeur z (suivant un axe perpendiculaire à la surface de l'épitaxie). Les expériences ont été réalisées sur deux structures différentes,  $\mathbf{A}$  et  $\mathbf{B}$ , épitaxiées sur des substrats  $n^+$  et représentées sur la figure 3.12. On peut noter que si sur la plus grand partie de leur épaisseur, les deux épitaxies sont fortement et uniformément dopées de type n-Si  $(4.10^{18} \, \text{Si}^+/\text{cm}^3)$ , une ( $\mathbf{A}$ ) ou trois couches ( $\mathbf{B}$ ), utilisées en tant que « marqueurs » de dopage plus faible et variable, ont été intercalées pour constituer un étalonnage des phénomènes observés en fonction de la concentration en donneurs ionisés.

#### (a) Structure A (b) Structure **B** $N_d = 4.10^{18} \text{ Si}^+/\text{cm}^3$ GaAs: Si $\overline{N_d} = 5.10^{17} \text{ Si}^+/\text{cm}^3$ GaAs: Si $N_d = 4.10^{18} \text{ Si}^+/\text{cm}^3$ \_\_\_\_0,1 μm GaAs: Si $N_d = 7.10^{16} \text{ Si}^+/\text{cm}^3$ GaAs: Si $N_d = 4.10^{18} \text{ Si}^+/\text{cm}^3$ $N_d = 5.10^{18} \text{ Si}^+/\text{cm}^3$ GaAs: Si GaAs: Si $N_d = 5.10^{16} \text{ Si}^+/\text{cm}^3$ $N_d = 1.10^{16} \text{ Si}^+/\text{cm}^3$ 0,1 μm GaAs: Si GaAs: Si $N_d = 5.10^{18} \text{ Si}^+/\text{cm}^3$ $N_d = 4.10^{18} \text{ Si}^+/\text{cm}^3$ GaAs: Si 0,2 µm GaAs: Si `0,3 µm Substrat Substrat GaAs $n^+$ GaAs $n^+$

Figure 3.12 : Structure des échantillons utilisés : (a) structure **A**, et (b) structure **B**.

Afin de caractériser les effets liés à l'exposition au plasma d'hydrogène (ou de deutérium), les profils de concentration en silicium et en hydrogène (ou en deutérium) ont été déterminés par le LPSC de Bellevue à l'aide d'une analyse SIMS (*CAMECA IMS 4f*) sur la structure **A**. Les images topographiques et de conductance ont été réalisées sur les structures **A** et **B** par STM.

La structure **A** a essentiellement été utilisée pour étudier la neutralisation des impuretés induite par l'exposition au plasma d'hydrogène, tandis que la structure **B** a permis de réaliser un tout premier étalonnage permettant de relier la conductance mesurée par STM à la concentration en donneurs actifs, ainsi que les phénomènes de réactivation des donneurs sous faisceau électronique.

Nous nous proposons de décrire successivement les résultats obtenus pour ces deux types de structure.

## 3.3.3.a Etude de la neutralisation des donneurs Si résultant de l'exposition à un plasma d'hydrogène à partir de la structure A

Pour entreprendre cette étude, la structure **A** a été exposée à un plasma d'hydrogène ou de deutérium dans les conditions suivantes : température de l'échantillon de 180°C, pression en hydrogène ou en deutérium de 1 mbar, puissance RF de 6 W, durée de l'exposition de 1 h (plasma d'hydrogène) et 1 h 20 (plasma de deutérium).

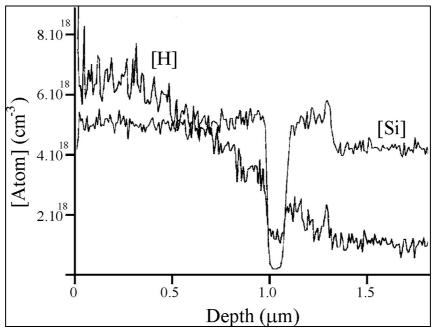


Figure 3.13 : Profils SIMS obtenus sur la structure A après un plasma d'hydrogène.

La figure 3.13 montre les résultats obtenus sur l'évolution, en fonction de la profondeur, de la concentration en hydrogène et en silicium. On remarque que la concentration en Si est celle attendue (proche de 5.10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>), et on peut observer (comme on pouvait s'y attendre compte tenu des caractéristiques de l'épitaxie), qu'à environ 1 µm de la surface, la couche de très faible épaisseur utilisée comme « marqueur », est caractérisée par une concentration en silicium beaucoup moins élevée. Bien que la limite de détection de l'hydrogène par l'équipement SIMS soit de l'ordre de 1.10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>, le profil de diffusion en H a pu être déterminé avec une précision acceptable (on peut noter que des profils relativement similaires ont été obtenus en utilisant le deutérium). Les résultats reportés sur la figure 3.13 montrent également que la concentration en hydrogène est caractérisée par un « plateau » de 300 nm puis, au delà, par une décroissance assez rapide en fonction de la profondeur. Cette accumulation d'hydrogène peut être attribuée à la formation de complexes Si-H résultant de la diffusion -sur une profondeur limitée- de l'hydrogène dans l'échantillon. Néanmoins, un examen attentif des résultats de la figure 3.13 montre que la concentration en hydrogène excède largement la concentration en silicium non seulement près la surface de l'échantillon, mais aussi dans la couche de faible dopage utilisée comme marqueur. Ces résultats montrent clairement qu'une partie significative de l'hydrogène détectée par SIMS à été incorporée dans le matériau sans former de complexes avec le silicium. De ce fait, il est difficile, uniquement à partir des profils H et Si relevés par SIMS, de déterminer de façon significative l'évolution de la concentration en donneurs neutralisés en fonction de la profondeur.

Pour obtenir des informations supplémentaires, on peut tenter de recourir aux analyses par STM. La figure 3.14 rassemble les images STM obtenues au niveau topographique et en conductance, et les variations de la conductivité normalisée ont été relevées à différentes profondeurs dans l'épitaxie, en des points repérés sur les images de la topographie et de la conductance.

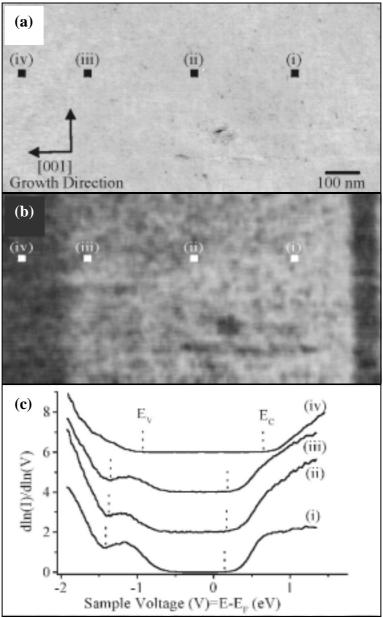


Figure 3.14: Images STM (a) topographique, (b) de conductance et (c) conductance différentielle correspondant aux points notés (i), (ii), (iii) et (iv), obtenues sur la structure  $\bf A$  préalablement hydrogénée autour du point de polarisation  $V_{STM} = +1,5$  V, et  $I_{setpoint} = 100$  pA. La surface polie (non clivée) de l'échantillon se situe à gauche des images (a) et (b) et la profondeur sondée est de 1,2  $\mu$ m.

On peut noter, alors que l'image topographique est relativement uniforme, que deux régions plus sombres apparaissent sur l'image de la conductance. Celle de droite correspond à la couche utilisée en tant que marqueur, et sa taille et sa position correspondent à celles déterminées par SIMS. La zone sombre située à gauche de l'image au voisinage de la surface polie (non clivée) de l'épitaxie correspond à la région où nous avons trouvé la concentration en hydrogène la plus élevée. Elle s'étend sur une profondeur de 170 nm ± 20 nm. En cet endroit de

la zone sombre, les mesures spectroscopiques [point (iv)] montrent que le niveau de Fermi est situé en profondeur dans la bande interdite et par conséquent que la concentration en donneurs actifs y est très peu élevée. Il n'en est pas de même aux points (iii), (ii) et (i) situés dans la zone brillante, pour lesquels on peut noter sur la figure 3.14.c, que le niveau de Fermi se rapproche de la bande de conduction et qu'en conséquence, les concentrations en électrons et donc en donneurs actifs doivent être plus élevées.

On peut donc déduire de ces observations que la conductance observée ici par STM semble d'autant pus élevée que la concentration en donneurs actifs est importante. Nous aurons d'ailleurs l'occasion de confirmer cette constatation en utilisant, par la suite, la structure **B** pour étalonner la conductance mesurée par STM avec la concentration en donneurs actifs, et en montrant dans les résultats qui seront présentés sur la figure 3.15 que, pour des tensions pointe-substrat pas trop élevées, la conductance STM augmente avec le dopage actif.

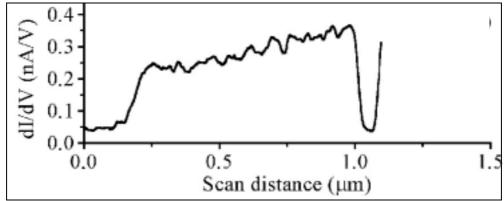


Figure 3.15 : Profil de conductance STM obtenu à partir de l'image de conductance représentée sur la figure 3.14.b, et correspondant à la structure  $\bf A$  préalablement hydrogénée, autour du point de polarisation  $V_{STM}$  = +1,5  $\bf V$ , et  $\bf I_{setpoint}$  = 100 pA.

Utilisant cette propriété, on peut utiliser les profils de conductance déterminés en STM suivant la direction (001) pour étudier au moins qualitativement l'évolution de la concentration en donneurs neutralisés en fonction de la profondeur dans l'épitaxie. Le profil obtenu pour une tension de 1,5 volts est représenté sur la figure 3.15. On y note successivement une zone de faible conductance correspondant à la région où, suite à la diffusion de l'hydrogène, la plus grande partie des donneurs Si complexés avec l'hydrogène sont neutralisés, puis une zone de croissance progressive de la conductance STM, où les donneurs de moins en moins complexés avec l'hydrogène sont peu à peu réactivés et enfin, une zone de faible conductance correspondant à la couche utilisée en tant que marqueur, et dans laquelle la concentration en donneurs actifs était initialement très faible (5.10<sup>16</sup>/cm³). Compte tenu du fait que le signal de conductance STM dans cette région est tout à fait comparable à celui obtenu près de la surface polie de l'épitaxie, on peut en déduire que dans cette zone superficielle largement neutralisée par l'hydrogène, le dopage actif doit être du même ordre de grandeur que dans la zone correspondant au marqueur.

Il reste à comparer les résultats qualitatifs ou semi-quantitatifs ainsi obtenus à ceux que l'on peut déduire des résultats SIMS. Cette comparaison n'est pas évidente dans la mesure où la concentration en H mesurée par SIMS correspond non seulement aux atomes d'hydrogène qui se sont complexés avec le silicium mais aussi, comme nous l'avons déjà constaté, à ceux qui n'ont pas interagi directement avec le dopant. Néanmoins, il faut noter que la largeur du plateau observé par SIMS (300 nm) est nettement plus importante que celle observée par STM (100 nm), et cette différence, observée dans ce qui -en toute première approximation- correspond à la zone où les donneurs sont fortement neutralisés et complexés avec l'hydrogène, reste à interpréter. Deux explications (même si elles ne sont pas totalement concluantes!) de cette divergence peuvent être proposées :

- 1) Tout au long de ce travail, nous avons constaté la présence d'une zone désertée liée aux charges superficielles sur la face polie (111) des épitaxies. Même en l'absence de charges superficielles sur la surface clivée, celles situées sur la face polie (111) peuvent créer lors des mesures STM une région largement désertée de porteurs, et le plateau de largeur 170 nm observé en STM correspondrait alors, non pas à la largeur de la zone fortement passivée, mais plutôt à l'épaisseur de cette zone désertée. S'il en était ainsi, pour un potentiel de surface de 0,5 volts, le dopage actif résiduel devrait être d'environ 2,5.10<sup>16</sup>/cm<sup>3</sup>. Or, nous l'avons vu dans ce travail, c'est l'ordre de grandeur de ce que l'on obtient lorsque l'on passive par exposition à un plasma d'hydrogène, une épitaxie de dopage 5.10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>. Mais cette concordance peut bien entendu être fortuite et une autre explication peut être envisagée.
- 2) Utilisant la structure **B**, nous avons pu réaliser les toutes premières courbes d'étalonnage permettant de remonter au dopage actif à partir de la conductance mesurée par STM. Les résultats obtenus, et qui seront décrits par la suite sont représentés sur la figure 3.16. Ils montrent que la relation conductance dopage actif est très loin d'être linéaire, et que suivant la tension pointe semiconducteur appliquée, les effets observés peuvent même s'inverser. De ce fait, il n'est pas exclu que les différences importantes observées dans les profils SIMS et STM résultent de ces caractéristiques.

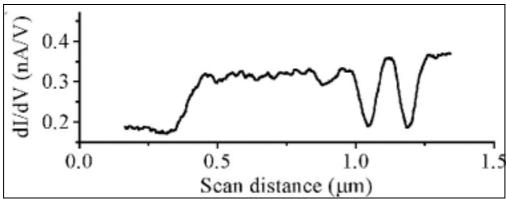


Figure 3.16: Profîl de conductance STM correspondant à la structure  $\bf B$  préalablement hydrogénée, autour du point de polarisation  $V_{STM} = +2,1$  V, et  $I_{setpoint} = 100$  pA.

## 3.3.3.b Etude de la réactivation des donneurs liée à l'exposition à un faisceau d'électrons à partir de la structure B

Afin de faire cette étude, la structure **B** a été exposée à un plasma d'hydrogène dans des conditions proches de celles utilisées pour la structure **A**, à ceci près que la durée d'exposition au plasma a été de 4 heures au lieu d'une heure. Le profil de conductance obtenu en STM est représentée sur la figure 3.16, et on peut remarquer le plateau à l'origine, correspondant au faible dopage actif lié à la diffusion de l'hydrogène. Et comme on pouvait s'y attendre compte tenu de la durée plus longue de l'exposition au plasma, la largeur du plateau est plus importante que dans le cas de la structure **A** (270 nm au lieu de 170 nm ). On peut également noter trois « pics » de conductance correspondant aux trois couches de différentes concentration en impuretés utilisées comme marqueurs pour la structure **B**. La présence de ces trois pics permet d'obtenir une estimation assez grossière (1 à 2.10<sup>16</sup>/cm³) de la concentration en donneurs actifs près de la face avant, qui semble ainsi un peu plus faible que dans le cas de la structure **A**. Ici encore cette différence pourrait facilement être expliquée en tenant compte du temps de diffusion plus important utilisé pour neutraliser la structure **B**.

Nous avons essayé ensuite d'étudier dans quelle mesure il était possible de visualiser par STM la réactivation des donneurs résultant de l'exposition de la couche à un faisceau d'électrons. C'est ainsi qu'avant de cliver l'épitaxie sous ultra vide, et de procéder à son étude par STM, comme le montre schématiquement la figure 3.17, une partie de la couche préalablement hydrogénée a été exposée à un faisceau d'électrons afin de réactiver -au moins partiellement- les donneurs Si.

Les images de conductance obtenues d'une part sur la partie exposée aux électrons, et d'autre part, sur une partie non exposée, sont comparées sur la figure 3.18. On peut noter qu'après l'exposition aux électrons, la zone foncée correspondant à la zone de conductance STM faible, et donc de concentration en complexes Si-H élevée a presque complètement disparu. C'est ainsi qu'il apparaît possible d'observer qualitativement par STM la réactivation des donneurs Si sous irradiation électronique.

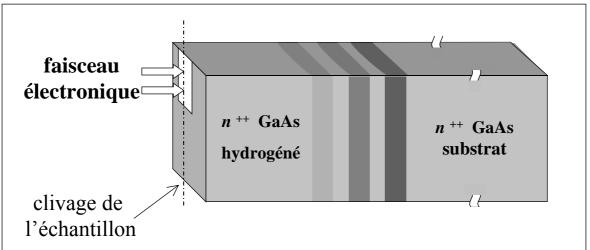


Figure 3.17: Schéma de l'irradiation électronique de la structure **B** préalablement hydrogénée, permettant d'obtenir une zone hydrogénée puis irradiée par le faisceau électronique (0,1 Cb/cm², 20 keV), avec une surface irradiée proche de 1 mm², et une zone hydrogénée et non exposée aux électrons. Notons que l'irradiation électronique est réalisée autour d'une entaille permettant d'une part de cliver l'échantillon sous vide, et servant d'autre part de marque de repère pour que la zone analysée par STM comporte une partie exposée aux électrons.

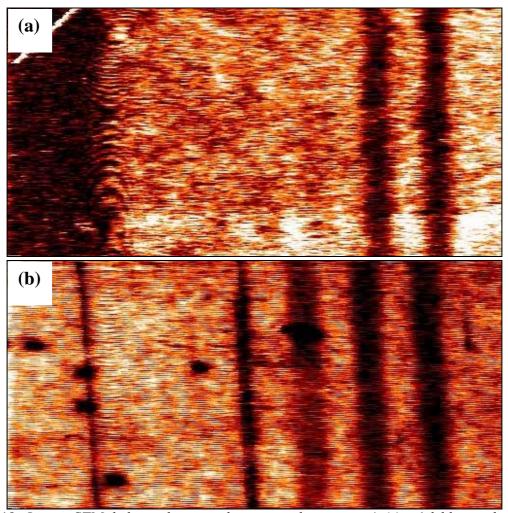


Figure 3.18 : Images STM de la conductance obtenues sur la structure  $\bf A$  (a) préalablement hydrogénée et (b) préalablement hydrogénée puis irradiée par un faisceau électronique dans les conditions suivantes : densité d'électrons reçus  $\approx 0,1$  Cb/cm², tension d'accélération des électrons = 20 keV. Les images ont été réalisées autour du point de polarisation  $V_{STM}$  = +2,3 V, et  $I_{setpoint}$  = 100 pA.

# 3.3.3.c Première tentative d'obtention de courbes d'étalonnage permettant de déterminer par STM la concentration en donneurs actifs à partir de la conductance mesurée sur la structure B

Pour étudier de façon plus quantitative, par STM, non seulement la neutralisation des donneurs résultant de l'exposition à un plasma d'hydrogène mais aussi, la réactivation de ces donneurs résultant de l'exposition aux électrons, il apparaît nécessaire de disposer de courbes empiriques ou théoriques d'étalonnage permettant d'obtenir la concentration en donneurs actifs à partir de la conductance STM, et si possible, de comprendre l'essentiel des phénomènes physiques qui déterminent leurs principales caractéristiques.

Dans ce contexte, T. Mélin et J.Ph. Nys ont effectué une étude très complète, en fonction de la tension pointe-semiconducteur, des profils de conductance présentés par la structure  ${\bf B}$  avant toute exposition au plasma. Utilisant les résultats obtenus dans la zone fortement dopés à  $5.10^{18}~{\rm Si}^+/{\rm cm}^3$ , mais aussi dans les couches « marqueurs » présentant trois dopages différents  $N_d=5.10^{17},\,7.10^{16}$  et  $1.10^{16}/{\rm cm}^3$ ; ils ont ainsi pu étudier les variations de la conductance STM non seulement en fonction du dopage actif, mais aussi de la tension appliquée. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.19. On remarque que, comme nous l'avions initialement constaté, la conductance STM augmente quand décroît le dopage

actif, mais le point important réside dans le fait qu'un tel résultat n'est obtenu que pour des tensions  $V_{STM}$  pas trop importantes (dans le cas étudié,  $V_{STM} < 2 \text{ V}$ ). Au delà, la conductance STM devient assez largement indépendante du dopage actif, et tend au contraire à diminuer lorsque le dopage décroît.

Une première tentative d'interprétation de ces phénomènes assez complexes a été proposée par T. Mélin en tenant compte de la courbure de bande induite dans le semiconducteur par le champ électrique créé par la pointe STM à la surface du semiconducteur qui dépend largement de la concentration en donneurs actifs. Le courant tunnel observé ne peut alors se produire que sur une hauteur  $\Delta V$  dépendant de la variation du bas de la bande de conduction due à la courbure de bande. Utilisant un calcul à une dimension, T. Mélin a pu retrouver qualitativement les résultats expérimentaux observés, et en particulier, l'inversion du sens de variation de la conductance en fonction du dopage [19]. E. Constant a ensuite repris ses calculs en tenant compte en toute première approximation de l'influence du rayon de courbure de la pointe utilisée sur le champ électrique créé à la surface du semiconducteur, et les résultats obtenus ont montré que sa valeur pouvait influencer considérablement les résultats obtenus. Compte tenu de la difficulté de mesurer précisément le rayon de courbure utilisé, et du fait que celui-ci peut varier largement d'une expérience à l'autre, il apparaît difficile d'utiliser des courbes d'étalonnage théoriques pour analyser les résultats expérimentaux, et l'utilisation dans toutes les caractérisations par STM -comme nous avons commencé à le faire- de couches marqueurs de dopages différents apparaît indispensable.

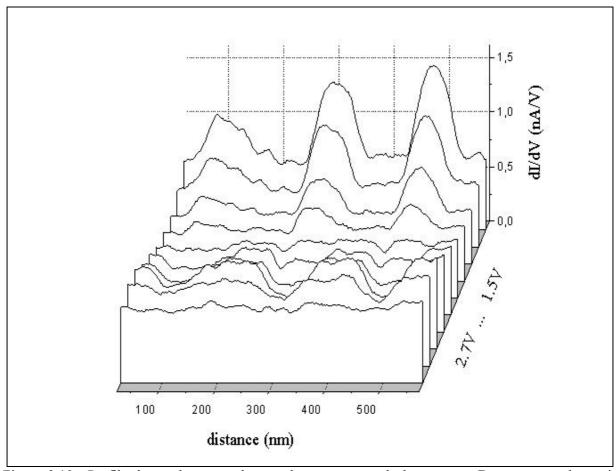


Figure 3.19 : Profils de conductance obtenus dans une zone de la structure **B** comportant les trois marqueurs de dopages différents, pour des tensions de polarisation comprises entre 2,7 et 1,5 V.

### 3.2.3.d Des possibilités d'utilisation de la microscopie STM dans notre domaine

Les tous premiers résultats que nous avons obtenu en essayant de caractériser localement les effets liés à l'exposition à un plasma d'hydrogène et à un faisceau d'électrons sont encourageants : la résolution spatiale obtenue, la possibilité d'étudier finement les phénomènes en fonction de la profondeur constituent les avantages certains de cette méthode. Cependant, il faut noter la lourdeur et la difficulté des procédés techniques utilisés, ainsi que la difficulté de faire un étalonnage précis et reproductible permettant la détermination du dopage actif, et d'obtenir des informations totalement quantitatives.

Par ailleurs, il faut noter que, s'il est possible de « lire » les structures réalisées grâce à la microscopie STM, il devrait sans doute être aussi possible de les écrire en utilisant la pointe STM pour envoyer des électrons suffisamment énergétiques dans le semiconducteur (et non sur sa surface, comme dans le cas de structures Si-H sur silicium [20]). Les travaux que nous avons effectués ont montré que l'énergie minimale nécessaire était de l'ordre de 4 eV, par conséquent, il faudrait pouvoir opérer en STM avec des tensions pointe-semiconducteur dépassant assez largement la valeur de 4 volts.

## 3.3.4 Perspectives d'avenir du procédé. Précautions à prendre pour bien exploiter ses possibilités.

Malgré les résultats incomplets obtenus aujourd'hui en utilisant la microscopie STM, on peut tenter de dresser une première conclusion concernant l'étude que nous venons de faire sur le nouveau procédé de nanofabrication proposé. Les résultats les plus significatifs que nous avons obtenus en utilisant d'autres techniques montrent qu'en utilisant une hétéroépitaxie à plan de dopage Si et à gaz d'électrons 2D, **il est possible** d'écrire, avec une résolution d'une ou de quelques dizaines de nanomètres, des motifs conducteurs de forme quelconque présentant une mobilité et des densités superficielles électroniques de valeurs élevées. Par ailleurs, on peut souligner que pour obtenir ces résultats d'une part, les conditions d'expositions au plasma d'hydrogène sont suffisamment peu sévères pour limiter au maximum les dégâts liés à ce type d'exposition, et que d'autre part, le rapport entre la résistance présentée par les motifs isolants et les motifs conducteurs peut dépasser trois ordres de grandeur.

A la lumière de ces constatations, peut-on affirmer que la route est largement ouverte à l'imagination pour concevoir et réaliser, suivant notre procédé, de nouveaux types de composants ou améliorer les structures existantes ?

Certes, en utilisant les contrastes importants réalisables en conductivité, en densité d'électrons animés de forte mobilité mais aussi, et il faut le souligner, en indice de réfraction, le champ d'investigation possible est immense dans le domaine de la microélectronique et de l'optoélectronique, avec en outre, des possibilités nouvelles de mettre en œuvre peut être plus facilement qu'avec d'autres techniques, des effets quantiques, balistiques ou à blocage de Coulomb, ou même de constituer des outils nouveaux de réalisation de nanosystèmes.

Néanmoins la route qu'a commencé à parcourir D. Loridant dans le cadre de l'Action Blanche qui lui a été accordée et L. Kurowski dans le cadre de la préparation de son doctorat est encore bien longue avant que l'on puisse déboucher sur des composants performants et utilisables pratiquement. Beaucoup d'obstacles restent à surmonter, et le plus important réside dans la difficulté d'observer avec une résolution suffisante les objets et les structures fabriqués. Mais d'autres difficultés, mises en évidence dans les études préliminaires que nous avons commencées à effectuer, sont apparues, telles que le rôle essentiel joué dans la caractérisation

des structures de dimensions aussi nanométriques, par les éléments parasites (résistifs ou capacitifs) présentés par les liaisons qui permettent de les relier au « monde extérieur », et aussi par la nécessité d'opérer dans l'obscurité, compte tenu des valeurs élevées des résistances  $R_{\rm off}$ . Une photographie du dispositif utilisé actuellement par L. Kurowski pour résoudre au moins partiellement ces difficultés est montrée sur la figure 3.20, et nous espérons qu'en utilisant ce type de montage, ou d'autres versions encore plus élaborées, il lui sera possible non seulement de concevoir, mais aussi de fabriquer et de caractériser des nouveaux types de composants performants.

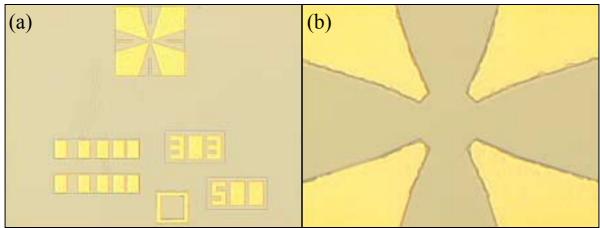


Figure 3.20 : Dispositif mis en place par L. Kurowski dans le cadre de la conception et de la réalisation de nouveaux types de composants réalisés suivant notre procédé sur une hétéroépitaxie hydrogénée (a) vue d'ensemble, (b) zone entourée de quatre contacts métalliques où peut être écrit un composant.

### Bibliographie du chapitre 3

- [1] J.W. Lyding, K. Hess, and I.C. Kizilyalli, Appl. Phys. Lett. **68**, 2526 (1996). "Reduction of hot electron degradation in metal oxide semiconductor transistors by deuterium processing"
- [2] R.A.B. Devine, J.-L. Autran, W.L. Warren, K.L. Vanheusdan, and J.C. Rostaing, Appl. Phys. Lett. **70**, 2999 (1997).

  "Interfacial hardness enhancement in deuterium annealed 0.25 μm channel metal oxide semiconductor transistors"
- [3] K. Hess, I.C. Kizilyalli, and J.W. Lyding, IEEE Trans. Electron. Devices **45**, 406 (1998). "Giant isotope effect in hot electron degradation of Metal Oxide Silicon Devices"
- [4] M.C. Hersam, J. Lee, N.P. Guisinger, and J.W. Lyding, Superlatt. Microstruct. 27, 583 (2000). "Implications of atomic-level manipulation on the Si(100) surface: From enhanced CMOS reliability to molecular nanoelectronics"
- [5] S. Cassette, S.L. Delage, E. Chartier, D. Floriot, M.A. Poisson, J.C. Garcia, C. Grattepain, J.M. Arroyo, R. Plana and S.W. Bland, Mat. Sc. Eng. B 80, 279 (2001).
  "Hydrogen-related effects in GaInP/GaAs HBTs, incorporation, removal and influence on device reliability"
- [6] S. Mezière, Thèse de doctorat, Université de Lille I (1997).

  Hydrogénation et neutralisation des donneurs dans les semiconducteurs de la filière GaAs.

  Evolution en fonction de la température, du champ électrique et du courant.
- [7] Projet « Epibond<sup>TM</sup> GaAs / Si », réalisé en collaboration avec la société Picogiga sur les premières structures de GaAs / SiO<sub>2</sub> / Si réalisées suivant le procédé "Smart-Cut"<sup>®</sup>, non optimisé pour le report de couches minces de GaAs.
- [8] S. Silvestre, D.E.A. d'électronique, Université de Lille I (1998).

  Etude des propriétés électroniques et structurales de couches fortement implantées d'hydrogène. Application au procédé "Smart-Cut".
- [9] M. Bruel, Electron. Lett. **31**, 1201 (1995). "Silicon On Insulator material technology"
- [10] L. Di Coccio, Y. Le Tiec, F. Letertre, C. Jaussaud, M. Bruel, Electron. Lett. **32**, 1144 (1996). "Silicon Carbide on Insulator formation using the Smart-Cut process"
- [11] F. Machalett, K. Edinger, L. Ye, J. Melngailis, T. Venkatesan, M. Diegel, and K. Steenbeck, Appl. Phys. Lett. **76**, 3445 (2000). "Focused-ion-beam writing of electrical connections into platinum oxide films"
- [12] E.S. Snow, P.M. Campbell, and B.V. Shanabrook, Appl. Phys. Lett. **63**, 3488 (1993). "Fabrication of GaAs nanostructures with a scanning tunneling microscope"
- [13] H.W. Schumacher, U.F. Keyser, U. Zeitler, R.J. Haug, and K. Eberl, Appl. Phys. Lett. **75**, 1107 (1999).

  "Nanomachining of mesoscopic electronic devices using an atomic force microscope"

- [14] J.A. Dagata, W. Tseng, J. Bennett, J. Scheir, and H.H. Harary, J. Appl. Phys. **70**, 3661 (1991). "Nanolithography on III-V semiconductor surfaces using a scanning tunneling microscope operating in air"
- [15] R. Held, S. Luscher, T. Heinzel, K. Ensslin, and W. Wegscheider, Appl. Phys. Lett. **75**, 1134 (1999).

  "Fabricating tunable semiconductor devices with an atomic force microscope"
- [16] S. Silvestre, E. Constant, D. Bernard-Loridant, and B. Sieber, Appl. Phys. Lett. 76, 2731 (2000).
  "Fabricating conductive microstructures by direct electron-beam writing on hydrogenated n-type Si-doped GaAs"
- [17] B. Grandidier, S. Silvestre, J.P. Nys, T. Mélin, D. Bernard, D. Stiévenard, E. Constant, and J. Chevallier, Appl. Phys. Lett. **79**, 3278 (2001). "H-Si doping profile in GaAs by scanning tunneling microscopy"
- [18] S. Silvestre, L. Kurowski, D. Bernard, E. Constant, B. Grandidier, T. Mélin, J.P. Nys, D. Stievenard, et J. Chevallier, 8<sup>èmes</sup> Journées Nationales de Microélectronique et d'Optoélectronique, Aussois, 15-17 Jan. 2001.
  "Réactivation par injection électronique des donneurs Si dans le GaAs hydrogéné ou deutéré"
- [19] T. Mélin, S. Silvestre, J.P. Nys, B. Grandidier, D. Bernard, D. Stiévenard, E. Constant and J. Chevallier, 11<sup>th</sup> International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques, Vancouver Canada, 15-20 Juill. 2001. "Hydrogen passivation and local electron-beam reactivation of Silicon dopants in GaAs characterized by differential conductance and STM spectroscopy measurements"
- [20] Ph. Avouris, R.E. Walkup, A.R. Rossi, T.-C. Shen, G.C. Abeln, J.R. Tucker, and J.W. Lyding, Chemical Physics Letters **257**, 148 (1996).

  "STM-induced H atom desorption from Si(100): isotope effects and site selectivity"

#### **CONCLUSION GENERALE**

Au départ de ce travail, un certain nombre de résultats importants venait d'être obtenu par les trois laboratoires collaborant sur le sujet de recherche qui m'avait été confié :

- au LASIR, la mise en évidence par Monique Constant et Dorothée Loridant d'un seuil d'énergie photonique anormalement élevé pour la réactivation sous irradiation lumineuse des donneurs Si neutralisés par l'exposition à un plasma d'hydrogène [1],
- au LPSC de Bellevue, l'observation par Jacques Chevallier et Michel Barbé, dans ce même type de réactivation, d'un effet isotopique anormalement élevé lorsque l'hydrogène est remplacé par le deutérium [2],
- enfin, à l'IEMN, la mise en évidence par Eugène Constant et Sébastien Mézière du vieillissement prématuré de diodes Schottky hydrogénées dès qu'elles sont soumises à une tension inverse dépassant quelques volts [3].

C'est donc à la lumière de ces résultats que j'ai tenté de faire une étude aussi exhaustive que possible de tous les effets *athermiques* pouvant conduire à la réactivation des donneurs Si, et donc à la dissociation des complexes neutres formés entre le silicium et l'hydrogène. En multipliant les expériences dans des domaines très variés, grâce aux moyens importants rassemblés dans les trois laboratoires partenaires, il m'a été possible de mettre en évidence des effets qui n'avaient pas encore été observés expérimentalement. Et parmi ceuxci, on peut citer :

- L'évolution sous irradiation électronique de la concentration en donneurs actifs Si initialement neutralisés par l'hydrogène, la dépendance importante de ce phénomène en fonction de l'énergie d'injection des électrons, et l'existence d'un effet isotopique particulièrement important et, a priori, anormal.
- La possibilité d'utiliser ce phénomène pour réaliser dans une hétéroépitaxie à base de GaAs des motifs conducteurs de forme quelconque, et leur première observation par cathodoluminescence (en collaboration avec Brigitte Sieber).
- La mise en évidence, en m'appuyant sur des premières expériences effectuées par Eugène Constant dans l'étude du vieillissement de diodes Schottky hydrogénées, d'un seuil de tension de l'ordre de 4 volts, et l'observation ici encore d'une valeur particulièrement élevée du rapport isotopique caractérisant les phénomènes.
- Les premières observations par microscopie STM, effectuées sous ultra vide, du phénomène de neutralisation des donneurs Si résultant de l'exposition à un plasma

d'hydrogène, et de leur réactivation après exposition à un faisceau d'électrons (en collaboration avec Bruno Grandidier et Thierry Mélin).

Fort de tous ces résultats et aussi d'un ensemble de données expérimentales très complet, obtenu soit dans le cadre de ce travail, soit par les laboratoires partenaires, nous avons alors tenté d'interpréter l'ensemble des phénomènes conduisant à la réactivation des donneurs Si et à la dissociation des complexes Si-H. A la lumière non seulement des résultats obtenus sur la surface hydrogénée du Silicium et des interprétations proposées par Ph. Avouris et J.W. Lyding [4] pour les expliquer, mais aussi des conseils et des suggestions de J. Chevallier, nous avons tenté d'interpréter l'ensemble des résultats obtenus à partir d'une excitation par impact électronique ou photonique de la liaison Si-H et de la dissociation du complexe qui peut alors en résulter. C'est ainsi que nous avons expliqué les phénomènes expérimentaux observés tant sous irradiation lumineuse qu'électronique, et justifié leurs principales caractéristiques (rapport isotopique, effet de seuil, ...). Introduisant des sections efficaces de dissociation, il nous a alors été possible de simuler et de modéliser les différents types de phénomènes observés, et de décrire de façon semi-quantitative l'essentiel des résultats expérimentaux, même si dans certains cas l'intervention d'autres phénomènes liés par exemple aux porteurs minoritaires ne peut être exclue. Nous avons alors tenté de vérifier la cohérence des grandeurs physiques déterminées en essayant d'obtenir le meilleur accord théorie-expérience. C'est ainsi que nous avons constaté que les valeurs obtenues pour les sections efficaces de dissociation conduisaient à des sections efficaces d'interaction hydrogène-silicium d'un ordre de grandeur correct. Par ailleurs, c'est avec une certaine satisfaction que nous nous sommes aperçus que la valeur du seuil d'énergie permettant la réactivation des donneurs déduite de l'expérience était tout à fait du même ordre de grandeur que celle calculée théoriquement et très récemment par NEC [5], puis par NMRC [6], pour l'énergie d'excitation de la liaison Si-H dans le GaAs.

Fort de ces bons accords théorie-expérience, nous avons alors discuté sommairement des applications possibles de nos travaux d'une part, dans le domaine de la fiabilité des composants GaAs en montrant que la présence d'hydrogène pouvait y jouer un rôle important, et d'autre part, dans l'étude préliminaire d'un nouveau procédé de fabrication de structures nanométriques.

Au terme de ce travail, on peut tenter de dresser un bilan général. A l'actif, comme nous venons de le voir, un certain nombre de résultats originaux interprétés, semble-t-il, de façon satisfaisante ; au passif, un certain regret de ne pas avoir pu mener à bien et poursuivre jusqu'à leur terme un certain nombre de recherches qui nous semblaient particulièrement intéressantes voire passionnantes!

C'est pourquoi, au terme de ce mémoire, il nous a semble essentiel d'énumérer les sujets qu'il faudrait poursuivre soit à l'IEMN, soit dans d'autres laboratoires :

- Au niveau de la compréhension des phénomènes de base, malgré toutes les présomptions accumulées au cours de ce travail, il reste à trouver la preuve directe et tout à fait incontestable du rôle essentiel joué dans la dissociation des complexes Si-H par l'excitation de la liaison Si-H. Dans ce contexte, deux pistes pourraient être poursuivies :
  - Etudier précisément, en utilisant la microscopie STM (qui est sans doute la seule à posséder la résolution spatiale nécessaire), la localisation du phénomène de réactivation des donneurs Si sous impact électronique, et vérifier ainsi que cette réactivation ne s'effectue strictement que dans les régions parcourues par les électrons.

- Terminer et mettre au point la photodiode Schottky décrite en section 3.4.4, l'exposer à un flux connu de photons d'énergie largement variable, et vérifier ainsi que les dissociations de complexes résultent bien de l'impact des électrons photocréés et ne se produit que pour des énergies supérieures à l'énergie d'excitation du complexe Si-H, et bien entendu, rechercher dans quelle mesure ce dispositif peut constituer un procédé d'étude original du transport électronique à énergie élevée dans le GaAs.
- Au niveau des applications, il faudrait et c'est l'objectif de l' « Action Blanche » qui vient d'être accordée à l'IEMN par le Ministère de la Recherche étudier toutes les possibilités du nouveau type de nanofabrication que nous avons proposé en section 4.3, en caractérisant tout d'abord, aussi exhaustivement que possible, les dispositifs élémentaires à 0 ou 1 dimension qu'il permet de fabriquer, mais en recherchant aussi des structures traditionnelles ou innovantes pour lesquelles ce procédé pourrait être utilisé soit en microélectronique soit en optoélectronique.
- Enfin d'un point de vue plus général, utilisant l'expérience acquise dans les techniques expérimentales et les interprétations physiques, il faudrait étendre les études effectuées aux interactions de l'hydrogène avec d'autres types d'impuretés que le silicium, à d'autres matériaux comme l'InP, les Nitrures, le Diamant. Le champ d'investigation est considérable, et nous espérons que les résultats obtenus dans le cadre de ce travail y seront de quelque utilité.

# Bibliographie de la conclusion générale

- [1] D. Loridant-Bernard, S. Mezière, M. Constant, N. Dupuy, B. Sombret, and J. Chevallier, Appl. Phys. Lett. 73, 644 (1998).

  "Infrared study of light-induced reactivation of neutralized dopants in hydrogenated n-type GaAs doped with silicon"
- [2] J. Chevallier, M. Barbé, E. Constant, D. Loridant-Bernard, and M. Constant, Appl. Phys. Lett. 75, 112 (1999).
  "Strong isotope effect in the dissociation kinetics of Si-H and Si-D complexes in GaAs under ultraviolet illumination"
- [3] S. Mézière, Thèse de doctorat, Université de Lille I (1997).

  Hydrogénation et neutralisation des donneurs dans les semiconducteurs de la filière GaAs.

  Evolution en fonction de la température, du champ électrique et du courant.
- [4] Ph. Avouris, R.E. Walkup, A.R. Rossi, T.-C. Shen, G.C. Abeln, J.R. Tucker, and J.W. Lyding, Chemical Physics Letters 257, 148 (1996).

  "STM-induced H atom desorption from Si(100): isotope effects and site selectivity"
- [5] Y. Miyamoto, O. Sugino, and Y. Mochizuki, Appl. Phys. Lett. **75**, 2915 (1999). "Real-time electron-ion dynamics for photoinduced reactivation of hydrogen-passivated donors in GaAs"
- [6] L. Tong, J.A. Larsson, M. Nolan, M. Murtagh, J.C. Greer, M. Barbe, F. Bailly, J. Chevallier, S. Silvestre, D. Loridant-Bernard, E. Constant, and M. Constant, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 186, 234 (2002).
  - "Photodissociation of hydrogen passivated dopants in gallium-arsenide"

# ANNEXE A:

# Les techniques expérimentales

# A.1 Les outils de passivation et de réactivation du matériau

Nous nous proposons dans cette annexe de décrire succinctement les différents outils que nous avons utilisé au cours de nos études expérimentales, et qui nous permettent soit de passiver les donneurs silicium, en incorporant des atomes d'hydrogène ou de deutérium dans le GaAs, soit de réactiver les donneurs Si par l'application d'une perturbation optique ou électronique.

# A.1.1 Le bâti de plasma d'hydrogène radiofréquence

Afin d'incorporer de façon bien contrôlée l'hydrogène dans un matériau semiconducteur, une technique couramment utilisée est d'exposer l'échantillon à un plasma radiofréquence (rf) d'hydrogène. Cette méthode permet à l'hydrogène de s'introduire dans le cristal, et de diffuser jusqu'à des profondeurs pouvant atteindre quelques microns.

# Description du bâti d'hydrogénation

Le bâti de plasma RF est représenté sur la figure A.1. Il est localisé en salle blanche de l'IEMN et a été conçu et mis au point par Jean-Claude Pesant au laboratoire de Physique des Solides de Meudon. Il est constitué d'un réacteur en acier inoxydable relié à un système de pompage comprenant une pompe à palettes et une pompe turbomoléculaire, qui permettent d'atteindre un vide de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-7}$  mbar en quelques minutes.

Un système capacitif, constitué de deux électrodes circulaires de 5 cm de diamètre, permet de fournir la puissance délivrée par un générateur RF (13,56 MHz) au gaz présent dans l'enceinte. La puissance délivrée est comprise entre 1 et 25 watts, ce qui correspond à des densités de puissance de 0,04 à 0,9 W/cm².

L'électrode inférieure est reliée à la masse, et sert de porte-substrat chauffant. Elle permet d'élever la température de l'échantillon jusqu'à environ 350°C, alors qu'un dispositif de refroidissement rapide permet, après l'application du plasma, de revenir en quelques minutes à une température inférieure à 50°C. Une deuxième électrode inférieure, également reliée à la masse, permet de ne pas déclencher le plasma au-dessus de l'échantillon, et ainsi, de limiter les dégradations liées à la création du plasma. L'électrode supérieure, mobile, peut pivoter pour être placée soit au-dessus de l'échantillon, soit au-dessus de la seconde électrode reliée à la masse.

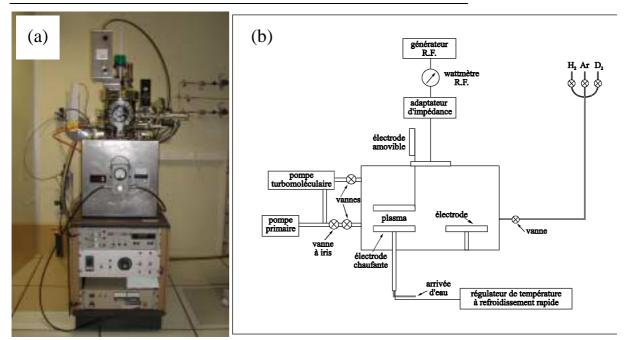


Figure A.1 : (a) Photographie et (b) schéma synoptique du bâti de plasma RF d'hydrogène utilisé pour passiver nos échantillons.

Les gaz disponibles sont l'hydrogène, le deutérium ou l'argon. L'hydrogène est utilisé dans la plupart des manipulations présentées dans cette étude. Le deutérium permet de réaliser les études d'effet isotopique et, éventuellement, d'obtenir les « profils SIMS » (cf. section A.2.4) des échantillons deutérés avec un meilleur rapport signal sur bruit que ceux des échantillons hydrogénés. L'argon permet éventuellement de décaper la surface des échantillons.

Les principaux paramètres caractéristiques d'une hydrogénation sont :

- la durée d'exposition au plasma,
- la température de l'échantillon,
- la densité de puissance délivrée au plasma,
- la pression du gaz.

Afin d'obtenir les résultats les plus reproductibles possibles, ces paramètres sont contrôlés avec le maximum de précision. Par ailleurs, lorsque l'on procède aux études isotopiques en remplaçant l'hydrogène par le deutérium, on impose généralement les mêmes conditions d'exposition en température, densité de puissance et pression de gaz, et le seul paramètre que l'on modifie est la durée d'exposition afin d'obtenir des profondeurs de pénétration dans le semiconducteur quasi-identique aussi bien pour H que pour D.

#### Description d'une hydrogénation

Après avoir placé l'échantillon à hydrogéner sur le porte-substrat chauffant, on réalise un vide de l'ordre de  $10^{-7}$  mbar à l'aide de la pompe turbomoléculaire. Le gaz est alors introduit dans l'enceinte, et la pression est ajustée à des valeurs de l'ordre de 1 mbar à l'aide d'un réglage fin de la vanne d'arrivée du gaz.

Un système de régulation de la température permet alors de stabiliser l'échantillon à la température souhaitée en une demi-heure. Puis, le plasma est déclenché sur la deuxième électrode reliée à la masse par l'application d'une puissance d'au moins 20 W. Après un ajustement de la puissance RF à la valeur souhaitée, l'électrode supérieure est ramenée audessus de l'échantillon à hydrogéner, et l'hydrogénation débute.

Lorsque l'hydrogénation est terminée, le générateur RF est éteint et on procède au refroidissement de l'échantillon sous atmosphère hydrogénée.

# A.1.2 Recuits thermiques

Les expériences de recuit thermique sont effectuées à l'aide de fours tubulaires, dont une photographie est présentée sur la figure A.2, permettant de chauffer les échantillons sous un flux d'azote jusqu'à des températures de 600°C. Soulignons que, lorsque les échantillons sont hydrogénés ou deutérés, l'application d'un recuit « flash » (utilisé par exemple pour la formation des contacts ohmiques) peut entraîner une réactivation des dopants à la fois par effet thermique et par excitation lumineuse¹ et c'est pourquoi, dans la très grande majorité des cas, nous n'avons pas utilisé cette technique au cours de notre travail.

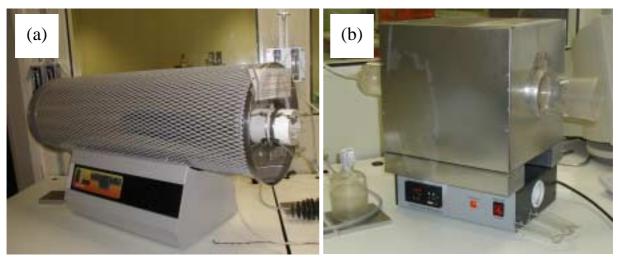


Figure A.2 : Photographie des fours tubulaires utilisés au cours de notre étude : (a) four programmable *Carbolite* et (b) four *Vasse RI205L*.

# A.1.3 Excitations lumineuses

Les irradiations lumineuses des échantillons étudiés, réalisées dans un domaine spectral compris entre 250 et 1064 nm, a nécessité l'utilisation de différentes sources lumineuses en fonction du domaine spectral disponible, du type d'éclairement produit (continu ou impulsionnel), et de la puissance lumineuse délivrée par les bancs d'éclairement.

# Lampe à arc Xénon associée à un monochromateur

L'éclairement continu des couches épitaxiées est effectué à l'EUDIL (Ecole Universitaire Des Ingénieurs de Lille) à l'aide d'une lampe à arc Xénon d'une puissance de 1000 Watts associée à un système dispersif permettant de sélectionner une bande spectrale étroite centrée sur la longueur d'onde désirée. La configuration de cet ensemble est représentée figure A.3.

La source lumineuse émet un spectre continu dans le domaine spectral 200 nm-1,6 µm. La lumière émise est focalisée par une lentille convergente (condenseur) sur la fente d'entrée du monochromateur, puis envoyée à l'aide d'un miroir plan sur un réseau holographique concave dont les caractéristiques sont indiquées sur la figure A.3. La lumière dispersée par le réseau est envoyée sur un second miroir plan puis vers la fente de sortie qui isole une bande étroite de longueur d'onde. Le domaine spectral exploitable par ce monochromateur est compris entre 200 et 650 nm, et la longueur d'onde est connue avec une précision de 0,1 nm.

-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> les lampes tungstène-halogène utilisées émettent un spectre lumineux continu allant généralement de 350 nm à 1000 nm, avec un maximum d'intensité voisin de 850 nm.

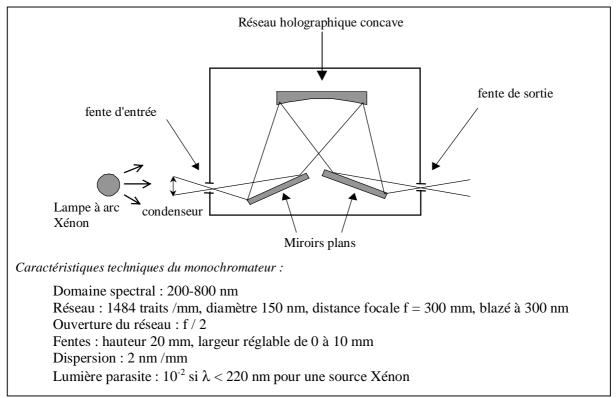


Figure A.3: Représentation schématique du banc d'éclairement continu.

Par ailleurs, afin de connaître avec précision la puissance lumineuse délivrée par cette installation, nous avons effectué avant et après chaque exposition une mesure du flux lumineux en sortie du monochromateur. Nous avons utilisé pour cela un calorimètre dont la sensibilité est indépendante de la longueur d'onde. En outre, un étalonnage de l'éclairement incident issu du monochromateur, présenté en figure A.4, permet également d'obtenir une indication sur la dépendance de la puissance lumineuse reçue en fonction de la longueur d'onde et de l'ouverture de fentes utilisées.

Notons que dans la plupart des cas, nous avons utilisé une largeur de fente de 10 mm d'une part, pour obtenir une puissance lumineuse importante et ainsi, réduire les durées d'exposition lumineuse, et d'autre part, pour éclairer l'échantillon de la façon la plus uniforme possible.

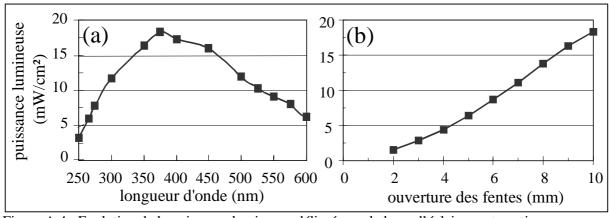


Figure A.4 : Evolution de la puissance lumineuse délivrée par le banc d'éclairement continu : (a) en fonction de la longueur d'onde, pour une ouverture de fentes du monochromateur de 10 mm, (b) en fonction de l'ouverture des fentes du monochromateur, pour une longueur d'onde de 375 nm.

Il faut cependant souligner que le positionnement de l'échantillon est assez délicat à effectuer, mais les erreurs liées à un éventuel mauvais alignement sont en pratiques limitées compte tenu du fait que :

- 1) la mesure de la puissance lumineuse est réalisée à l'aide du calorimètre (de 10 mm de diamètre) qui est placé contre la fente de sortie du monochromateur (dont l'ouverture est fixée à 10 mm), et dont la position est réglée de façon à recueillir le maximum d'intensité lumineuse, et de limiter ainsi les erreurs liées à un éventuel défaut d'alignement ;
- 2) la surface à irradier de l'échantillon (de forme généralement carrée, et inférieure à 3 mm de côté) est très inférieure à la largeur de la fente (10 mm);
- 3) le positionnement de l'échantillon peut être réglé avec précision à l'aide d'une table micrométrique, et à l'aide de repères pris autour de la fente de sortie.

Aussi, il est vraisemblable de considérer que d'une part, les surfaces des échantillons semiconducteurs sont irradiées de façon uniforme, et d'autre part, que les densités de puissance reçues, déterminées en fonction de la puissance lumineuse mesurée par le calorimètre, sont relativement exactes.

# Laser femto-picoseconde pour les irradiations dans l'ultraviolet

L'éclairement des échantillons sous des énergies élevées et à une longueur d'onde de 266 nm est effectué à l'aide d'un laser picoseconde mis en œuvre au LASIR (Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge et Raman) par Guy Buntinx. Les caractéristiques de cet éclairement sont une durée d'impulsion inférieure à 5 ps, une énergie des impulsions variable et une fréquence de répétition de 1 kHz. Le schéma de principe de ce laser est représenté sur la figure A.5.

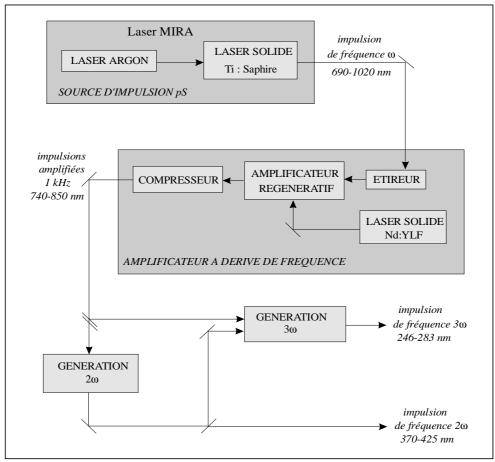


Figure A.5 : Représentation schématique du banc d'éclairement impulsionnel.

La source de lumière est un laser MIRA (*COHERENT*), constitué d'un laser à Argon continu excitant un laser solide Titane – Saphir. L'ensemble permet d'obtenir des impulsions femtosecondes ou picosecondes d'énergie de l'ordre de 10 nJ dans le domaine spectral 690-1020 nm.

Ce laser de base est ensuite suivi d'un amplificateur à dérive de fréquence et de cristaux doubleurs ou tripleurs de fréquence. Ces différents éléments ont pour but d'augmenter l'énergie des impulsions et l'accordabilité en longueur d'onde de l'ensemble de l'installation. Aussi, dans le domaine spectral de l'ultraviolet, l'énergie de chaque impulsion est de l'ordre de  $120\,\mu J$ .

Afin d'irradier le plus uniformément possible la surface de l'échantillon étudié, nous avons placé un expanseur de faisceau entre le laser et l'échantillon, et la mesure de la puissance délivrée par le laser a été effectuée à l'aide d'un calorimètre placé devant l'échantillon à irradier.

# Laser continu et femto-picoseconde pour les irradiations dans l'infrarouge

L'éclairement des échantillons sous des énergies élevées et à des longueurs d'onde de 750 à 800 nm est effectué à l'aide d'un laser continu ou femtosecondes mis en œuvre à l'ISEN (Institut Supérieur d'Electronique du Nord) par Jean-François Lampin et Arnaud Devos. Nous avons également inséré un expanseur de faisceau afin d'éclairer l'échantillon de façon plus uniforme.

En outre, le rayonnement infrarouge étant invisible à l'œil nu, nous avons utilisé différents moyens pour visualiser la position du faisceau :

- soit une lunette infrarouge de grossissement égal à 1, permettant de visualiser la zone éclairée lors de l'irradiation de grandes surfaces (environ 5 mm de diamètre),
- soit une caméra CCD lors de l'irradiation de plus petites surfaces (environ 500 µm de diamètre), utilisant le laser à puissance très élevée (1,5 W), et qui nous a également permis de mesurer très précisément la taille du faisceau pour connaître la puissance lumineuse surfacique reçue par l'échantillon.

# Laser Nd: YAG pour les irradiations à 1,064 µm

L'éclairement des échantillons à une longueur d'onde de 1064 nm est effectué à l'aide d'un laser continu Nd:YAG situé en salle blanche à l'IEMN. Celui-ci délivre une puissance lumineuse pouvant aller jusqu'à 300 mW. Comme pour les autres irradiations à l'aide d'un laser, nous avons utilisé un expanseur de faisceau afin d'irradier l'échantillon de façon uniforme, ainsi que la lunette infrarouge de l'ISEN.

# A.1.4 Injections d'électrons issus d'un faisceau extérieur

Les irradiations électroniques des échantillons sont réalisées grâce aux faisceaux d'électrons disponibles à l'IEMN, et produits soit par le masqueur électronique, soit par un des deux microscopes électroniques à balayage, avec des tensions d'accélération des électrons injectés comprises entre 20 et 50 keV.

En ce qui concerne les irradiations effectuées avec le masqueur électronique et le microscope électronique (nouveau MEB), nous connaissons parfaitement le courant reçu par l'échantillon grâce à des mesures à l'aide de cages de Faraday.

#### Masqueur électronique

Le masqueur électronique *Leica Cambridge EBPG 5 HR 100* mis en œuvre par Marc François et Michel Müller à l'IEMN nous a permis de balayer directement la surface des échantillons étudiés avec un faisceau d'électrons énergétiques.

La colonne du masqueur électronique, placée sous ultra vide  $(10^{-9}\ Torr)$ , est présentée sur la figure A.6. Un canon à électrons produit un faisceau d'électrons focalisé dont le diamètre est ajusté au moyen de quatre lentilles électromagnétiques (notées  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  et lentille finale). On note que :

- les électrons sont émis par un filament chauffé, composé généralement de Tungstène,
- un Wehnelt agit en tant que lentille électrostatique pour former un faisceau d'électrons,
- le courant d'émission est contrôlé par la régulation de la polarisation du Wehnelt et du courant de filament,
- le faisceau est accéléré sous des tensions de 20, 50 ou 100 kV,
- la résolution nominale est de 15 nm,
- les cellules TILT et SHIFT, constituées chacune de quatre déflecteurs électromagnétiques, contrôlent l'alignement du faisceau issu du canon.

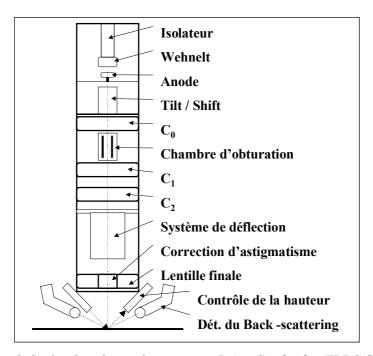


Figure A.6 : Schéma de la tête de colonne du masqueur Leica Cambridge EBPG 5 HR 100.

Les différents paramètres ajustables d'une exposition sont :

- la tension d'accélération des électrons (20, 50 ou 100 keV),
- la dose, ou densité d'électrons, que reçoit la résine,
- la taille du faisceau : pour avoir une petite taille de faisceau, il faut un courant de faisceau faible (on limite ainsi les répulsions électron électron dans le faisceau). Par exemple à 50 keV, il faut utiliser un courant de l'ordre de 0,15 nA pour obtenir un diamètre de faisceau de 21 nm.
- le pas de déplacement du faisceau pour l'écriture d'un motif.

# Microscopes électroniques à balayage

Ces instruments nous ont permis d'irradier de façon relativement uniforme la surface des échantillons étudiés. Par ailleurs, leur utilisation nous a permis d'utiliser un éventail de tensions d'accélération plus étendu pour l'irradiation des échantillons hydrogénés ou deutérés.

Deux microscopes sont disponibles:

- le plus performant, de marque *Léo Gémini 982*, mis en œuvre par Christophe Boyaval et Didier Vandermoëre, nous permet, d'une part, d'accéder à des énergies pouvant aller jusqu'à 30 keV, et d'autre part, de mesurer à l'aide d'une cage de Faraday, le courant de faisceau reçu par l'échantillon,
- le second microscope, de marque *Cambridge Stereoscan S200*, est en libre accès et nous permet notamment d'accéder à des énergies de 10 et 20 keV, mais sans pouvoir mesurer commodément le courant de faisceau reçu. Aussi, nous avons utilisé des dosimètres à électrons, selon le principe décrit en section 1.2.1.b afin de déterminer la densité d'électrons reçus.

Le schéma de principe de la tête de colonne de ces microscopes est similaire à celui du masqueur électronique (cf. Fig. A.6), et on trouvera une photographie de ceux-ci en figure A.7. Par ailleurs, nous irradions la surface des échantillons en « mode TV », en balayant une surface (de largeur comprise entre quelques microns et 1 mm) par 1000 lignes interlacées, et à une fréquence pouvant aller jusqu'à 5 MHz. Les images sont visualisées sur un écran de 9 pouces, et coïncident avec la surface irradiée de l'échantillon.

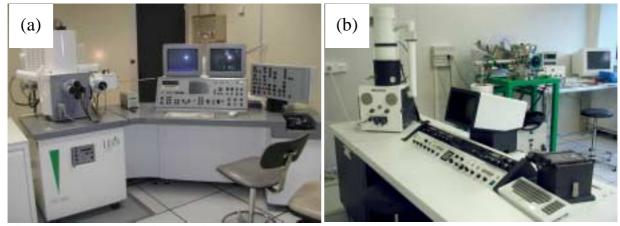


Figure A.7 : Photographie des microscopes électroniques à balayage utilisés au cours de notre étude : (a) *Léo Gémini 982* et (b) *Cambridge Stereoscan S200*.

# A.2 Les outils de caractérisation

#### A.2.1 Mesures d'effet Hall

La détermination des différentes grandeurs électriques caractérisant nos échantillons (de type n) est généralement effectuée au moyen d'un banc de mesure d'effet Hall de la marque *Biorad* représenté sur la figure A.8. Cet appareil, disponible en salle blanche à l'IEMN, permet d'effectuer des mesures sous pointes soit à température ambiante, soit à la température de l'azote liquide (77 K), et de déterminer par des mesures de courant-tension :

- la résistance carré  $R_{carré}$  (en  $\Omega$ ) présentée par l'échantillon, et d'en déduire par des mesures d'effet Hall :
  - la densité d'électrons libres N<sub>s</sub> (en cm<sup>-2</sup>) présente dans l'échantillon,
  - ainsi que la mobilité  $\mu_n$  de ces porteurs libres (en cm<sup>2</sup>/V.s).

Notons que l'appareil de mesure comporte une source de courant continu (1 nA < I < quelques mA), un électromètre ou un voltmètre à très haute impédance d'entrée, et un électroaimant délivrant une champ magnétique dont l'intensité est proche de  $10^3$  Gauss.

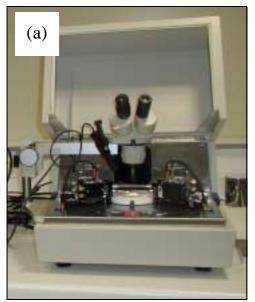




Figure A.8 : Photographie du banc de mesure d'effet Hall disponible à l'IEMN : (a) vue d'ensemble, et (b) vue du porte-échantillon et de l'électro-aimant.

Le principe de l'effet Hall est bien connu et il est basé sur l'apparition d'un champ électrique  $\stackrel{\rightarrow}{E_H}$  (ou « champ de Hall ») lorsque est appliquée une différence de potentiel à un échantillon conducteur placé dans un champ magnétique de direction perpendiculaire au courant.

Afin de limiter les erreurs de mesures liées à une mauvaise disposition des quatre contacts ohmiques, nous avons utilisé, pour analyser nos échantillons, la méthode classique de Van der Pauw [L.J. Van der Pauw, Philips Res. Repts. 13, 1 (1958). "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape"].

Préparation des échantillons suivant la méthode de « Van der Pauw »

La technique expérimentale proposée par Van der Pauw permet de limiter l'influence des contacts électriques en procédant à une moyenne des mesures de Hall effectuées entre les différents contacts situés à la périphérie de l'échantillon.

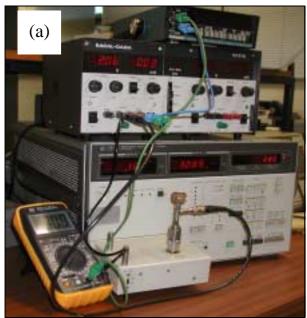
Les structures utilisées, en forme de trèfles, peuvent être fabriquées suivant deux techniques différentes :

- La première, utilisant les techniques de lithographie optique, permet de réaliser des structures de petites dimensions (typiquement 300 x 300 µm² et 500 x 500 µm²). Tout d'abord, la géométrie de la structure est définie à l'aide d'une gravure chimique ; et nous avons utilisé pour cela une solution de  $H_2SO_4$  /  $H_2O_2$  /  $H_2O$  (dans les proportions 1 / 1 / 18), dont la vitesse d'attaque est proche de 3500 Å/min. Ensuite, une métallisation en « sandwich » de Ni / Ge / Au / Ti / Au (150 / 195 / 390 / 500 / 2000 Å) permet de déposer les métaux qui produiront les contacts ohmiques. Les contacts ohmiques sont alors réalisés grâce à la diffusion du germanium, qui s'opère en plaçant l'échantillon métallisé dans un four de recuit rapide pendant 40 secondes à une température de 400°C. L'étape finale de dépôt des plots d'épaississement composés de Ti / Au (1000 / 4000 Å) permet d'une part, d'étendre la zone où les pointes de mesures sont placées, et d'autre part, de renforcer la métallisation afin de pouvoir effectuer plusieurs mesures sur les mêmes structures.
- La seconde, plus rapide à mettre en œuvre, permet d'obtenir des structures de grande surface (environ 3 x 3 mm²). Les échantillons sont d'abord surmontés d'un masque métallique correspondant à la forme du « trèfle », puis une pulvérisation de sable abrasif sur l'échantillon recouvert du masque, permet de définir la géométrie de la surface active de l'échantillon. L'obtention des contacts ohmiques est ensuite réalisée grâce à la diffusion de billes d'indium chauffées à 250°C sous une atmosphère d'azote hydrogéné.

Notons que l'étape d'hydrogénation par plasma est effectuée après l'ensemble de ces opérations technologiques qui, compte tenu des températures atteintes au cours de ces processus, pourraient modifier les effets de neutralisation liés à l'exposition au plasma d'hydrogène ou de deutérium.

# A.2.2 Profils de dopage par mesures de capacité tension

Une étude des profils de concentration en impuretés ionisées a été effectuée à l'IEMN à l'aide de mesures de capacité – tension (C (V)) réalisées sur des échantillons munis de contacts Schottky. L'analyseur d'impédance utilisé, de marque *HP 4191A* fournit les valeurs de capacité et de conductance parallèle présentée par une diode montée en boîtier BMH, dans une plage de fréquences qui peut aller de 1 à 1000 MHz. Le banc de mesure utilisé ainsi qu'un exemple de boîtier BMH sont présentés en figure A.9. Notons que lors de nos mesures, le boîtier BMH est surmonté d'un cache noir afin de limiter les erreurs de mesures liées à une éventuelle excitation lumineuse.



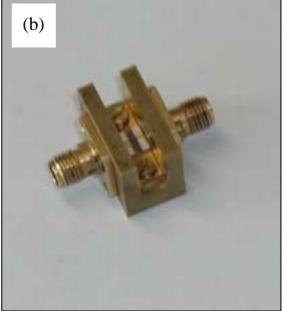


Figure A.9 : Photographie (a) de l'analyseur d'impédance *HP 4191A* et (b) d'un boîtier BMH dans lequel est montée une des diodes Schottky étudiées.

Afin de connaître les profils de concentration  $N_d(z)$  à partir des mesures de la capacité C, de la conductance G, de la tension appliquée  $V_0$  et du courant I traversant la diode, un programme informatique a été mis en place par Eugène Constant, qui détermine :

• l'épaisseur W de la zone désertée sous la surface de l'échantillon, qui est provoquée par la présence de la métallisation du contact Schottky, suivant la relation :

$$W = \frac{\varepsilon \cdot S}{C} \tag{A.1}$$

où e est la permittivité du GaAs, S est la surface de la diode.

• la valeur de  $N_d$ , reliée à la capacité C mesurée et à la tension  $V_0$  aux bornes de la diode par la relation bien connue:

$$Nd = -\frac{2}{q \cdot \epsilon \cdot S} \cdot \left[ \frac{d\left(\frac{1}{C^2}\right)}{dV_0} \right]^{-1}$$
(A.2)

Soulignons qu'il faut tenir compte de la présence d'éléments parasites en série (une inductance L et une résistance r), afin de déterminer la valeur de la tension  $V_0$  aux bornes de la diode, et de la capacité C correspondant à la diode. En outre, nous avons effectué nos mesures à une fréquence de  $20 \ \text{MHz}$ :

- suffisamment faible pour limiter l'influence de l'inductance parasite L,
- et suffisamment élevée pour que la conductance G, en parallèle avec la capacité mesurée, ne court-circuite pas les mesures de capacité.

#### **A.2.3 STM**

Une étude par microscopie à effet tunnel (STM, Scanning Tunneling Microscopy) sous ultra-vide (P < 5.10<sup>-11</sup> Torr) a été mise en place à l'IEMN sur la face clivée [1,1,0] des échantillons analysés, par Bruno Grandidier, Jean-Philippe Nys et Thierry Mélin. Cette technique d'analyse permet de connaître la topographie et la conductance des surfaces sondées, avec une précision spatiale qui peut être proche de l'échelle atomique.



Figure A.10 : Photographie du bâti de STM sous ultra-vide situé à l'IEMN.

Cette technique d'analyse utilise une pointe conductrice présentant un rayon de courbure très faible et située à proximité de la surface clivée de l'échantillon conducteur. Une polarisation généralement comprise entre 1 et 4 volts est alors appliquée entre la pointe et le semiconducteur afin de permettre le passage d'un courant par effet tunnel lorsque la distance z pointe-semiconducteur est de l'ordre de 10 Å. Le courant tunnel réalisé dépend alors de la distance pointe-semiconducteur, et sa variation permet de produire le signal STM exploité.

Soulignons que comme le courant tunnel décroît exponentiellement avec la distance pointe-semiconducteur notée z, une variation de la distance z de l'ordre de 1 Å conduit à une variation du signal d'un ordre de grandeur! Aussi, les analyses par STM permettent d'atteindre une résolution atomique.

En pratique, deux possibilités permettent généralement d'obtenir le signal STM utilisé pour construire des images de la surface du semiconducteur :

- maintenir le courant tunnel constant à l'aide d'une boucle de rétroaction permettant de modifier (par exemple par un élément piézo-électrique) en chaque point de mesure, la distance pointe-semiconducteur;
- maintenir la distance pointe-semiconducteur constante et, à partir des variations du courant tunnel, déterminer soit la topographie de l'échantillon, soit en chaque point de sa surface sa conductance, en considérant bien entendu que la surface étudiée est parfaitement plane (sans « marche » entre deux plans atomiques).

Notons que la première possibilité (courant maintenu constant) permet d'obtenir des informations plus précises au prix d'une durée d'acquisition des images beaucoup plus importante.

# A.2.4 Analyses SIMS

L'analyse par microsonde ionique (SIMS, *Secondary Ion Mass Spectroscopy*) permet d'accéder aux profils de concentration correspondant aux différentes espèces présentes dans l'échantillon étudié. Les analyses SIMS sont effectuées à l'aide d'un bâti *Cameca IMS 4f* au laboratoire de physique des solides et de cristallogenèse (LPSC) de Bellevue par Christian Dolin et François Jomard, en collaboration avec Jean-Claude Pesant, ingénieur à l'IEMN, qui nous a aidé à interpréter les profils obtenus.

L'obtention des profils SIMS est obtenu à l'aide d'un bombardement ionique généralement effectué lors de nos expériences à l'aide d'un faisceau d'ions primaires Césium  $C_s^+$ , qui corrode progressivement la surface apparente du matériau. Les ions secondaires qui sont alors émis sont analysés par un spectromètre de masse, qui indique en fonction du temps, l'évolution de la quantité des différents éléments analysés. Une mesure de la profondeur du cratère formé par le bombardement ionique est ensuite réalisée afin d'en déduire l'évolution de la quantité de ces éléments en fonction de la profondeur dans le matériau $^1$ .

Soulignons en outre que la détermination des profils SIMS effectuée dans les mêmes conditions sur des échantillons étalon permet alors d'en déduire les profils de concentrations exacts (au lieu d'un nombre de *coups par seconde*). Les échantillons généralement utilisés pour l'étalonnage des échantillons hydrogénés ou deutérés sont constitués de GaAs implantés d'hydrogène ou de deutérium, pour lesquels la dose et l'énergie d'implantation - et par conséquent le profil en H ou en D - sont connus.

Par ailleurs, notons qu'il est préférable de déterminer les profils SIMS en deutérium plutôt qu'en hydrogène compte tenu du fait que d'une part, les concentrations en hydrogène résiduel dans le bâti SIMS ne sont pas négligeables et produisent un bruit de fond d'environ  $1.10^{18}$  atome d'hydrogène /cm³, et que d'autre part, l'hydrogène et le deutérium ont le même comportement chimique.

#### A.2.5 Photoluminescence

Nous avons également étudié nos échantillons par photoluminescence, avec l'aide de Jean-Luc Lorriaux. Le banc de photoluminescence, représenté sur la figure A.11, est situé en salle blanche à l'IEMN et permet de pratiquer des analyses à des températures variant entre 5 et 300 K.

La photoluminescence correspond à l'émission de lumière par un échantillon soumis à une excitation optique, généralement produite par le faisceau d'un laser. Dans un matériau semiconducteur ou isolant, la lumière émise provient soit des recombinaisons radiatives des porteurs libres créés par le faisceau d'électrons, soit du retour à l'équilibre d'un centre luminescent excité par le faisceau. En effet, l'absorption de photons dont l'énergie h.v est supérieure à celle de la bande interdite du GaAs (1,42 eV à température ambiante) conduit alors à la création de paires électron-trou dans la structure. La recombinaison radiative de ces

\_

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Notons que pour l'analyse SIMS des hétérostructures, il faut tenir compte du fait que la vitesse d'attaque du matériau dépend de sa nature, et que pour un même courant de faisceau des ions  $C_s^+$ , le GaAs semble être attaqué environ 2 à 3 fois plus rapidement que le Si.

paires électron-trou se traduit par l'émission de lumière. Nous avons employé un laser Argon *Spectra Philips* afin d'irradier l'échantillon à une longueur d'onde de 514,5 nm (et avec un diamètre de faisceau de 1,4 mm), et d'obtenir en conséquence la réponse optique du matériau à cette excitation lumineuse. L'analyse spectrale de la lumière émise est alors effectuée à l'aide d'un monochromateur relié à un photomultiplicateur. Le signal de photoluminescence amplifié est alors traité numériquement de façon à obtenir un spectre dépendant de la longueur d'onde. En outre, la chambre contenant le porte-échantillon (en bleu sur la figure A.11) est reliée à un cryostat permettant d'atteindre des températures de quelques Kelvins.

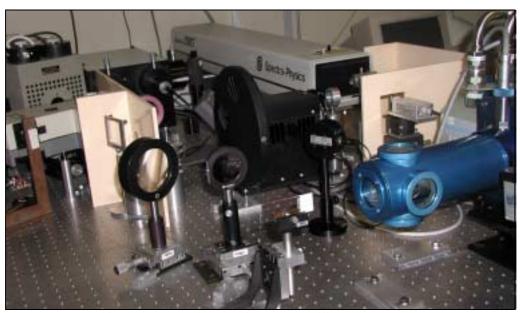


Figure A.11 : Photographie du banc de photoluminescence utilisé.

Notons également que la largeur et l'intensité de la raie de photoluminescence obtenue fournissent une indication sur la qualité du matériau. Par ailleurs, l'élargissement des spectres relatifs aux phénomènes vibratoires est considérablement réduit à basse température, et en opérant dans ces conditions, cette méthode est particulièrement bien adaptée à l'étude des impuretés actives fournissant l'activité électrique des semiconducteurs.

#### A.2.6 Cathodoluminescence

Le faisceau électronique produit par un microscope électronique *Cambridge Stereoscan 250 MK3* à filament de tungstène, mis en œuvre par Brigitte Sieber et Claude Vanmansart au LSPES<sup>1</sup>, nous a permis de réaliser des images par cathodoluminescence des échantillons étudiés. Une photographie du dispositif utilisé est présentée en figure A.12.

La cathodoluminescence correspond à l'émission de lumière par un échantillon soumis à une excitation électronique, et elle est généralement mise en œuvre en utilisant un microscope électronique à balayage. Les photons émis sont collectés par un miroir ellipsoïdal de marque Oxford, puis dirigés vers un monochromateur. La luminescence est ensuite détectée par un photomultiplicateur. Ainsi, l'analyse de la lumière émise permet de faire des

<sup>1</sup> Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide, URA CNRS 234, Bât. C6, Villeneuve d'Ascq.

-

images polychromatiques ou monochromatiques, dont la résolution spatiale est déterminée par le volume d'émission de la lumière collectée, et qui est en première approximation de l'ordre du micron.

Soulignons que les échantillons étudiés sont placés dans la chambre du microscope électronique, où règne un vide de  $10^{-6}$  à  $10^{-7}$  Torr, sur une platine basse température permettant de travailler à la température de l'azote liquide (77 K).



Figure A.12: Photographie du microscope électronique à balayage *Cambridge Stereoscan 250 MK3* utilisé pour réaliser des images par cathodoluminescence au cours de notre étude.

# ANNEXE B:

# Sur quelques effets observés dans la passivation par l'hydrogène des donneurs Si dans le GaAs et dans leur réactivation thermique

La passivation dans le GaAs des donneurs Si et leur réactivation thermique ont été extensivement étudiées dans de nombreux laboratoires (Ref. 1, 3, 23 à 25 du chapitre 1) ainsi qu'au sein même de l'IEMN. Par conséquent, nous ne décrirons ici que les résultats un peu nouveaux qui, obtenus dans le cadre de ce travail, permettront de mieux comprendre et interpréter l'ensemble des résultats expérimentaux présentés par ailleurs.

# B.1 Etude en fonction des caractéristiques des épitaxies étudiées du taux de passivation maximal des donneurs Si exposés à un plasma d'hydrogène

Rappelons brièvement (cf. Introduction générale) que lorsqu'un échantillon de GaAs de type n est exposé à un plasma d'hydrogène ou de deutérium, l'hydrogène provoque une réduction de l'activité électrique des atomes donneurs, ce qui se traduit par une diminution plus ou moins importante de la concentration des électrons libres contenus dans la couche. Ce phénomène peut être caractérisé par un taux de passivation  $\tau_{passiv}$  défini par le rapport entre la résistance carrée généralement très élevée obtenue après exposition au plasma et celle beaucoup plus faible mesurée au départ.

Bien entendu,  $\tau_{passiv}$  dépend fortement des conditions d'exposition au plasma, mais nous nous sommes aperçus au cours de ce travail que sa valeur maximale dépendait considérablement de l'épaisseur et du type d'épitaxie utilisée.

Pour illustrer cette constatation, nous nous proposons de donner les résultats obtenus avant et après exposition au plasma avec trois types de couches dont les caractéristiques sont représentées sur les figures B.1 et B.2.

#### **B.1.1** Résultats obtenus pour des couches actives de faibles épaisseurs

Nous présentons tout d'abord les résultats obtenus sur des épitaxies de GaAs : Si dopées à  $4.10^{18}~{\rm Si}^+/{\rm cm}^3$ , schématisées sur la figure B.1, hydrogénées ou deutérées à l'aide d'un plasma RF.

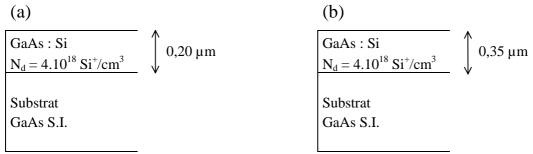


Figure B.1 : Structure des épitaxies de GaAs passivées par un plasma d'hydrogène ou de deutérium.

Les mesures d'effet Hall présentées dans le tableau B.1 montrent que la passivation par l'hydrogène ou le deutérium des donneurs Si contenus dans des couches de faible épaisseur (e = 0,2  $\mu$ m) permet d'obtenir aisément des résistances carrées énormes (largement supérieures à plusieurs dizaines de k $\Omega$ ), soit des taux de passivation de l'ordre de 1000, alors que les plus forts taux de passivation des couches de 0,35  $\mu$ m, indiqués dans le tableau B.2, ne dépassent pas la cinquantaine.

$e = 0.2 \mu m$	$R_{carré}\left(\Omega\right)$	$\mu_n$ (cm <sup>2</sup> /V.s)	$N_s$ (/cm <sup>2</sup> )
Avant plasma	50,54	1660	$7,44.10^{13}$
Après plasma	83,2.10 <sup>3</sup>	5000	1,50.10 <sup>10</sup>
Taux de passivation $\tau_{passiv}$		1650	

Tableau B.1 : Mesures d'effet Hall effectuées à température ambiante avant et après l'hydrogénation de couches de 0,2  $\mu$ m, sous les conditions de plasma suivantes : une température d'échantillon de 190°C, une durée d'exposition au plasma de 2 h 20, une puissance RF de 0,15 W/cm², et une pression en hydrogène de 1 mbar. Le taux de passivation  $\tau_{passiv}$  est défini par le rapport entre la résistance carré obtenue après exposition au plasma et celle mesurée au départ.

$e = 0.35 \mu m$	$R_{carré}\left(\Omega ight)$	$\mu_n$ (cm <sup>2</sup> /V.s)	N <sub>s</sub> (/cm²)
Avant plasma	23,71	1880	$1,40.10^{14}$
Après plasma	997,4	4090	$1,53.10^{12}$
Taux de passivation $\tau_{passiv}$		42	

Tableau B.2 : Mesures d'effet Hall effectuées à température ambiante avant et après l'hydrogénation de couches de  $0.35~\mu m$ , sous les conditions de plasma suivantes : une température d'échantillon de  $190^{\circ}$ C, une durée d'exposition au plasma de 7 h, une puissance RF de  $0.15~W/cm^2$ , et une pression en hydrogène de 1 mbar.

# B.1.2 Résultats obtenus pour des hétéroépitaxies à base de GaAs

Nous avons également été amenés à réaliser des plasmas d'hydrogène et de deutérium sur des hétéroépitaxies pseudomorphiques AlGaAs / GaAs / InGaAs comportant un plan de dopage  $\delta$ -Si et un puits quantique, et réalisées par la société Picogiga. La structure de ces hétéroépitaxies est schématisée sur la figure B.2, et les paramètres des plasmas d'hydrogène ou de deutérium utilisés sont les suivants : une température d'échantillon de 210°C, une durée d'exposition au plasma de 5 à 10 min pour les plasmas d'hydrogène et de 20 min pour les plasmas de deutérium, une puissance RF de 0,15 W/cm², et une pression en gaz  $H_2$  ou  $D_2$  de 1 mbar.

Il est apparu à la suite de ces passivations que les résistances carrées mesurées étaient au moins supérieures à 1 M $\Omega$ , et qu'elles étaient généralement de l'ordre de 50 M $\Omega$ ! Un exemple typique de résultat de mesures d'effet Hall est présenté dans le tableau B.3.

Couche de surface	GaAs : Si, type $n^{++}$	50 nm
Couche écran	GaAs : Si, type n	40  nm
Couche de barrière	$Al_{0,24}Ga_{0,76}As$ , type $n^{-}$	30 nm
Plan de dopage	$\delta$ -Si $N_s = 5.10^{12} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$	
« spacer »		_
Canal	$In_{0.20}Ga_{0.80}As \text{ n.i.d.}$	13 nm
« spacer »		_
	$Al_{0.24}Ga_{0.76}As$	
	$N_s = 4,5.10^{11} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$	
Super-réseau	AlGaAs / GaAs	
	GaAs n.i.d.	_
	Substrat	
	GaAs S.I.	

Figure B.2 : Structure C constituée par une hétéroépitaxie à gaz d'électrons 2D.

Hétéroépitaxie	$R_{carré}\left(\Omega ight)$	$\mu_n$ (cm <sup>2</sup> /V.s)	N <sub>s</sub> (/cm²)
Avant plasma	478,9	6 510	2,01 · 10 <sup>12</sup>
Après plasma	50 000 000	500	2,47 . 10 <sup>8</sup>
Taux de passivation $\tau_{passiv}$		104 400	

Tableau B.3 : Mesures d'effet Hall effectuées à température ambiante avant et après l'hydrogénation d'une hétérostructure AlGaAs / GaAs / InGaAs comportant un gaz d'électrons 2D.

Remarquons que les valeurs de la mobilité électronique et de la densité superficielle de porteurs libres sont alors difficilement mesurables (par exemple,  $R_{carré} = 50~M\Omega$ ,  $\mu_n = 500~cm^2/V.s$  et  $N_s = 2,47.10^8~/cm^2$ ) et reflètent probablement plus des « fuites » liées au banc de mesure d'effet Hall que des grandeurs correspondant réellement à l'activité électrique du matériau.

# B.1.3 Une explication possible de l'évolution des taux maximum de passivation observés en fonction des caractéristiques des épitaxies utilisées

A la lumière des résultats que nous venons de présenter, il apparaît que le taux de passivation que l'on peut observer en pratique dépend considérablement des caractéristiques, et surtout de l'épaisseur « active »(c'est à dire dopée Si), des couches étudiées. En négligeant au premier ordre l'évolution de la mobilité électronique, le taux de passivation peut s'interpréter comme étant égal au rapport entre la concentration en donneurs actifs existant avant l'exposition au plasma et celle réalisée après l'exposition. Si on utilise, pour calculer ce rapport, les résultats (c'est à dire les taux de passivation) obtenus pour des couches épaisses, on obtient des facteurs de l'ordre de 40. Si par contre, on part des données obtenues pour des couches moins épaisses ou des hétéroépitaxies où le plan de dopage est situé près de la

surface, on constate que ce rapport entre la concentration active avant et après exposition peut dépasser 1.10<sup>5</sup>.

Cette constatation suggère qu'il est nécessaire de faire intervenir un effet supplémentaire pour justifier les valeurs très élevées des résistances carrés réalisées après exposition au plasma. Une explication possible peut être trouvée en tenant compte de la présence de charges superficielles, et donc d'un potentiel de surface, se traduisant par l'apparition d'une zone désertée sous la surface du semiconducteur, dont l'épaisseur est d'autant plus grande que la concentration en dopage actif est faible. C'est pourquoi, en dessous d'une certaine valeur de ce dopage actif, cette épaisseur devient comparable puis égale à l'épaisseur de la couche active de l'épitaxie, et il en résulte que la résistance carré de la couche peut tendre progressivement vers l'infini même si le dopage actif résiduel reste fini.

# **B.2** Réactivation thermique

L'effet d'un recuit thermique sur la réactivation des donneurs Si passivés par l'hydrogène et contenus dans les couches de GaAs de type n est relativement bien connu aussi nous insisterons plus particulièrement sur les résultats qui n'ont peut-être pas été assez soulignés, et qui concernent d'une part l'influence du dopage initial des couches actives étudiées sur les fréquences de dissociation des complexes, et d'autre part, l'effet isotopique mis en évidence lors de la réactivation thermique des épitaxies de GaAs : Si soit hydrogénées, soit deutérées.

Rappelons que le phénomène de complexation se produisant entre un atome donneur de silicium et un atome d'hydrogène est réversible, et que les impuretés neutralisées peuvent facilement être réactivées à la suite d'un recuit thermique réalisé à une température supérieure à 200°C. En outre, la cinétique de cette réactivation dépend de la température du recuit, mais aussi de la concentration initiale en donneurs actifs. En effet, la dissociation de complexes Si-H (qui conduit à la restitution d'atomes donneurs ionisés Si<sup>+</sup>, d'atomes H<sup>0</sup> et d'électrons libres) peut être suivie de nombreuses re-formations de complexes, et ce phénomène se produit évidemment d'autant plus fréquemment que le semiconducteur contient initialement de plus grandes concentrations initiales en donneurs Si.

#### **B.2.1 Fréquence de dissociation des complexes**

L'essentiel des résultats concernant le rôle des recomplexations a été étudié par Sébastien Mezière dans le cadre de sa thèse effectuée à l'IEMN, et la fréquence de dissociation apparente v caractérisant la réactivation thermique des donneurs Si suivant la relation :

$$\frac{d\left[Si-H\right]}{dt} = v\left(T\right) \cdot \left[Si-H\right] \tag{B.1}$$

où [Si-H], représentant la concentration en complexes Si-H, est représentée sur la figure B.3 en fonction de la température pour différentes concentrations initiales en donneurs actifs.

Deux situations ont été étudiées :

- dans le premier cas, les couches actives hydrogénées contiennent de fortes concentrations en donneurs Si, et par conséquent, la position de leur niveau de Fermi permet l'ionisation de fortes concentrations d'atomes d'hydrogène<sup>1</sup>, puis la re-formation de complexes Si-H après leur dissociation thermique,
- dans le second cas, la structure étudiée correspond à la zone désertée d'une diode Schottky préalablement hydrogénée, et faiblement polarisée (de façon à limiter d'éventuelles dissociations par effet de champ). Contrairement au premier cas, la position du niveau de Fermi ne permet pas la présence d'ions H susceptibles de reconstituer des complexes Si-H après (ou pendant) la réactivation thermique des donneurs Si.

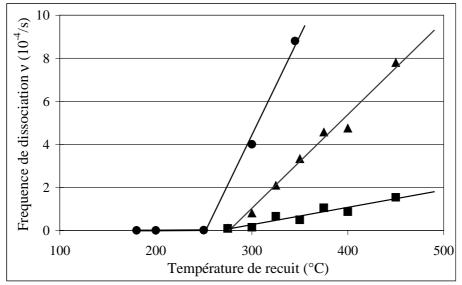


Figure B.3 : Evolution de la fréquence de dissociation apparente des complexes en fonction de la température, déterminées à partir de la relation B.1 dans les structures suivantes :

- (■) épitaxie de 3,0 μm de GaAs : Si dopée avant plasma avec 5.10<sup>18</sup> Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>,
- (Δ) épitaxie hydrogénée de 1,2 μm de GaAs : Si dopée avant plasma avec 4.10<sup>17</sup> Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>,
- (•) zone désertée d'une diode Schottky réalisée sur une épitaxie de 1 μm de GaAs : Si dopée initialement avec 2.10<sup>17</sup> Si<sup>+</sup>/cm<sup>3</sup> (la fréquence de dissociation est déduite de mesures de capacitétension, et en utilisant une polarisation de la diode comprise entre 0 et -3 volts).

On peut observer sur la figure B.3 que la fréquence de dissociation apparente obtenue dépend sensiblement du dopage actif initial de la couche et que les valeurs les plus élevées sont obtenues dans une zone désertée où, compte tenu de la position du niveau de Fermi, il n'y a pratiquement pas d'hydrogène chargé négativement, et où la formation de nouveaux complexes Si-H est de ce fait quasi-impossible.

Ce n'est donc que sous cette condition que l'on peut réellement déterminer la fréquence « naturelle » de dissociation thermique des complexes en l'absence de recomplexations. Encore faut-il que les tensions, les champs électriques et les courants utilisés soient suffisamment faibles pour éviter les autres types de dissociations athermiques que nous avons étudiées tout au long de ce chapitre.

\_

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> le niveau accepteur de l'hydrogène dans le GaAs est situé à environ 0,12 eV en dessous de la bande de conduction.

# B.2.2 Evaluation de l'effet isotopique dans le cas d'une dissociation thermique

Pour évaluer dans ce cas le « rapport isotopique », des expériences de recuits thermiques ont été effectuées sur des épitaxies constituées de 0,35  $\mu$ m de GaAs : Si dopé initialement à  $4.10^{18}~\rm Si^+/cm^3$ , préalablement hydrogénées ou deutérées Les conditions de plasma utilisées sont les suivantes : T=190°C,  $\Delta t=7$  h pour le plasma d'hydrogène et 8 h pour le plasma de deutérium,  $P_{rf}=0.15~\rm W/cm^2$ ,  $P_{H2,~D2}=1~\rm mbar$ . Les mesures de densités d'électrons libres effectuées après la passivation des épitaxies indiquent :

pour le plasma d'hydrogène :  $N_{s,\,pl}$  = 1,22.10 $^{12}$  / cm², pour le plasma de deutérium :  $N_{s,\,pl}$  = 2,05.10 $^{12}$  /cm².

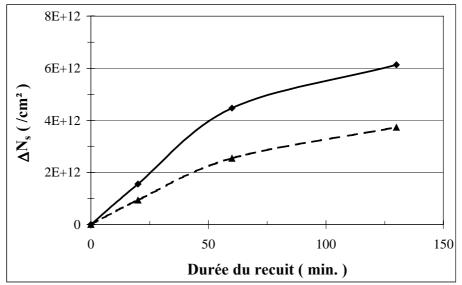


Figure B.4 : Evolution de la densité d'électrons libres réactivés à la suite de recuits isothermes effectuées à  $250^{\circ}$ C en fonction de la durée des recuits successifs effectués, déterminée à partir de mesures d'effet hall sur une épitaxie de  $0,35~\mu m$  de GaAs : Si dopées à  $4.10^{18}~\text{Si}^+/\text{cm}^3$  et préalablement ( $-\Phi$ -) hydrogénée, ( $-\Phi$ -) deutérée.

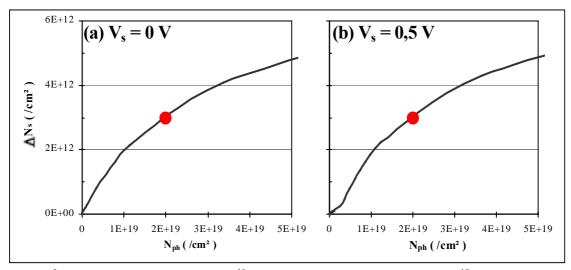
L'évolution de la densité d'électrons libres réactivés  $\Delta N_s = N_s$  -  $N_{s, pl}$ , présentée sur la figure B.4, et déduite de mesures d'effet Hall à température ambiante, a ainsi permis de mettre en évidence l'existence d'un effet isotopique caractérisé par le rapport  $\Delta N_{s, H} / \Delta N_{s, D}$  proche de 1,7.

# ANNEXE C:

# Comparaisons théorie – expérience pour les réactivations par faisceau optique

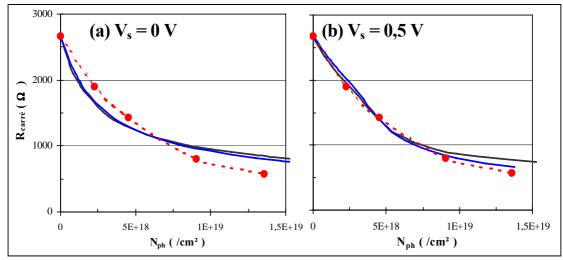
Comparaison des évolutions de  $\Delta N_s$  en fonction de  $N_{ph}$  déterminées expérimentalement (  $\bullet$  ), et à partir de la simulation décrite en section 2.2.7, en considérant un potentiel de surface Vs=0 volts (a) et Vs=0,5 volts (b), et une profondeur de pénétration des photons dans le GaAs nominale (—) ou « ajustée » (—).

# 1) J. Greer 222 nm



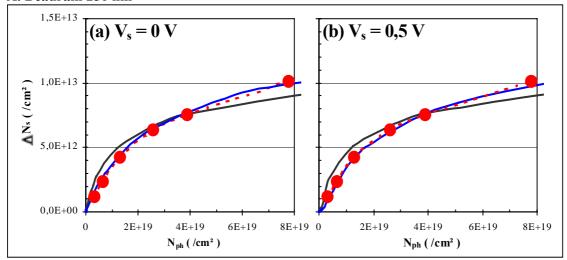
(–)  $\delta = 65$  Å, pour Vs = 0 V :  $\sigma_{ph} = 3,4.10^{-19}$  cm²; pour Vs = 0,5 V :  $\sigma_{ph} = 3,2.10^{-18}$  cm²

## 2) D. Bernard 250 nm



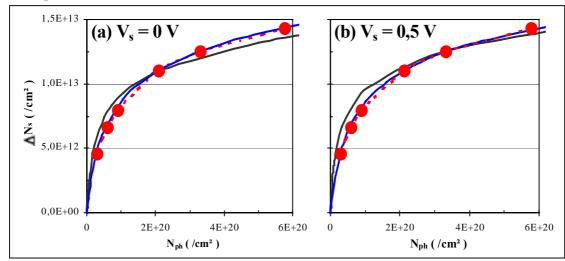
 $\begin{array}{l} \textbf{(-)} \ \delta = 55 \ \mathring{A}, \ pour \ Vs = 0 \ V: \ \sigma_{ph} = 3,8.10^{-19} \ cm^2; \ pour \ Vs = 0,5 \ V: \ \sigma_{ph} = 5,6.10^{-18} \ cm^2 \\ \textbf{(-)} \ \delta = 80 \ \mathring{A}, \ pour \ Vs = 0 \ V: \ \sigma_{ph} = 2,3.10^{-19} \ cm^2; \ pour \ Vs = 0,5 \ V: \ \sigma_{ph} = 1,9.10^{-18} \ cm^2 \\ \end{array}$ 

# 3) A. Beaurain 250 nm



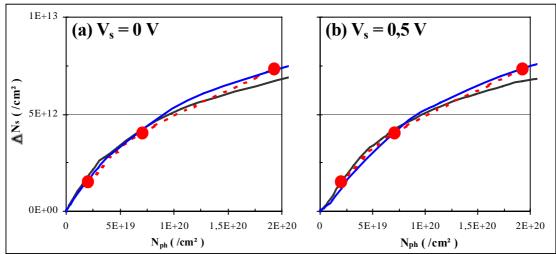
- $\begin{array}{l} (\textbf{--)} \ \delta = 55 \ \mathring{A}, \ pour \ Vs = 0 \ V: \sigma_{ph} = 1,4.10^{-18} \ cm^2; \ pour \ Vs = 0,5 \ V: \sigma_{ph} = 1,3.10^{-17} \ cm^2 \\ \textbf{(--)} \ \delta = 80 \ \mathring{A}, \ pour \ Vs = 0 \ V: \sigma_{ph} = 5,0.10^{-19} \ cm^2; \ pour \ Vs = 0,5 \ V: \sigma_{ph} = 2,1.10^{-18} \ cm^2 \end{array}$

# 4) V. Depoers 266 nm



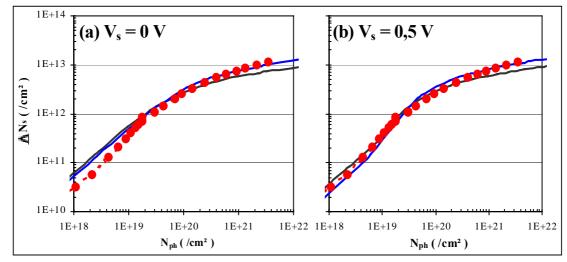
- $\begin{array}{l} \textbf{(-)} \ \delta = 65 \ \mathring{A}, \ pour \ Vs = 0 \ V: \\ \sigma_{ph} = 5,0.10^{-19} \ cm^2; \ pour \ Vs = 0,5 \ V: \\ \sigma_{ph} = 3,2.10^{-18} \ cm^2; \\ \textbf{(-)} \ \delta = 85 \ \mathring{A}, \ pour \ Vs = 0 \ V: \\ \sigma_{ph} = 1,8.10^{-19} \ cm^2; \ pour \ Vs = 0,5 \ V: \\ \sigma_{ph} = 6,6.10^{-19} \ cm^2; \\ \sigma_{ph} = 6,$

# 5) S. Silvestre 266 nm



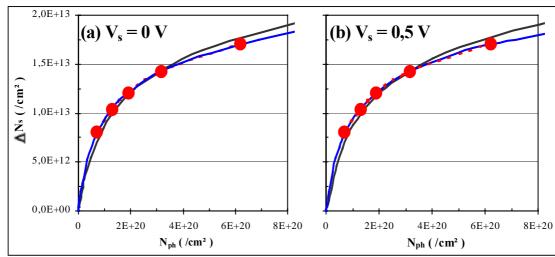
- $\begin{array}{l} \textbf{(-)} \; \delta = 65 \; \mathring{A}, \; pour \; Vs = 0 \; V : \sigma_{ph} = 9,8.10^{-20} \; cm^2; \; pour \; Vs = 0,5 \; V : \sigma_{ph} = 5,5.10^{-19} \; cm^2 \\ \textbf{(-)} \; \delta = 85 \; \mathring{A}, \; pour \; Vs = 0 \; V : \sigma_{ph} = 6,4.10^{-20} \; cm^2; \; pour \; Vs = 0,5 \; V : \sigma_{ph} = 2,3.10^{-19} \; cm^2 \\ \end{array}$

## 6) M. Barbé 266 nm



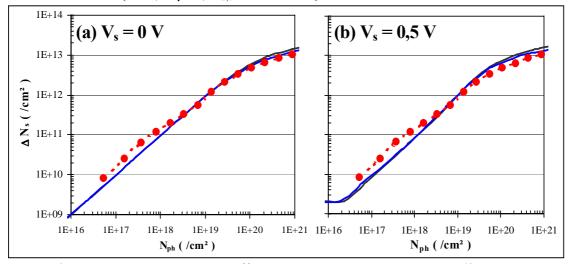
 $\begin{array}{l} \textbf{(-)} \; \delta = 65 \; \mathring{A}, \; pour \; Vs = 0 \; V : \sigma_{ph} = 6,4.10^{-20} \; cm^2; \; pour \; Vs = 0,5 \; V : \sigma_{ph} = 1,5.10^{-18} \; cm^2 \\ \textbf{(-)} \; \delta = 100 \; \mathring{A}, \; pour \; Vs = 0 \; V : \sigma_{ph} = 6,1.10^{-20} \; cm^2; \; pour \; Vs = 0,5 \; V : \sigma_{ph} = 3,6.10^{-19} \; cm^2 \\ \end{array}$ 

# 7) V. Depoers 320 nm



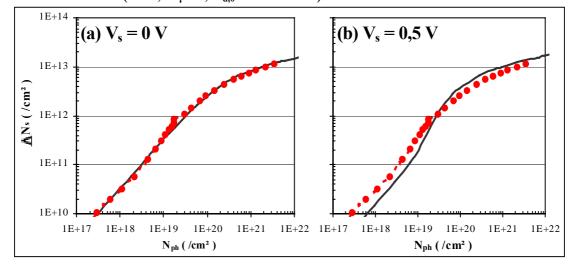
 $\begin{array}{l} \textbf{(-)} \; \delta = 130 \; \mathring{A}, \; pour \; Vs = 0 \; V : \sigma_{ph} = 5,4.10^{-20} \; cm^2; \; pour \; Vs = 0,5 \; V : \sigma_{ph} = 1,3.10^{-19} \; cm^2 \\ \textbf{(-)} \; \delta = 110 \; \mathring{A}, \; pour \; Vs = 0 \; V : \sigma_{ph} = 9,0.10^{-20} \; cm^2; \; pour \; Vs = 0,5 \; V : \sigma_{ph} = 2,4.10^{-19} \; cm^2 \\ \end{array}$ 

# 8) M. Barbé 350 nm (e = 0,15 $\mu$ m; N<sub>d,0</sub> = 3.10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>)



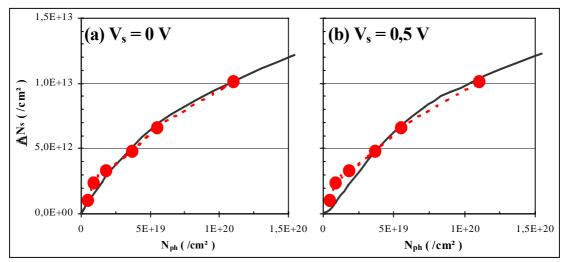
 $\begin{array}{l} (\textbf{--}) \ \delta = 140 \ \mathring{A}, \ pour \ Vs = 0 \ V: \sigma_{ph} = 4,3.10^{-20} \ cm^2; \ pour \ Vs = 0,5 \ V: \sigma_{ph} = 1,6.10^{-19} \ cm^2 \\ \textbf{(--)} \ \delta = 110 \ \mathring{A}, \ pour \ Vs = 0 \ V: \sigma_{ph} = 5,5.10^{-20} \ cm^2; \ pour \ Vs = 0,5 \ V: \sigma_{ph} = 2,6.10^{-19} \ cm^2 \end{array}$ 

# 9) M. Barbé 350 nm (e = 0,20 $\mu$ m; $N_{d,0} = 2.10^{18} / cm^3$ )



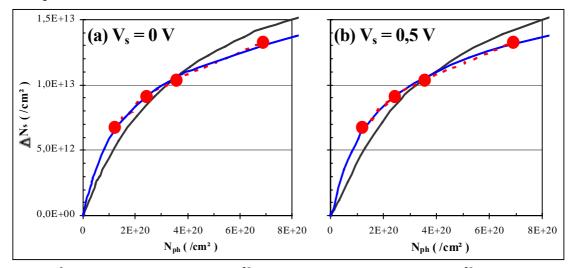
(—)  $\delta = 140$  Å, pour Vs = 0 V :  $\sigma_{ph} = 2,1.10^{-20}$  cm²; pour Vs = 0,5 V :  $\sigma_{ph} = 1,3.10^{-19}$  cm²

# 10) A. Beaurain 350 nm



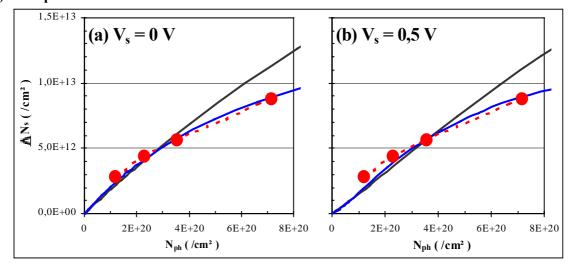
 $\textbf{(--)}~\delta = 140~\text{Å, pour Vs} = 0~V: \sigma_{ph} = 5.7.10^{-20}~\text{cm}^2;~\text{pour Vs} = 0.5~V: \sigma_{ph} = 1.4.10^{-19}~\text{cm}^2$ 

# 11) V. Depoers 400 nm



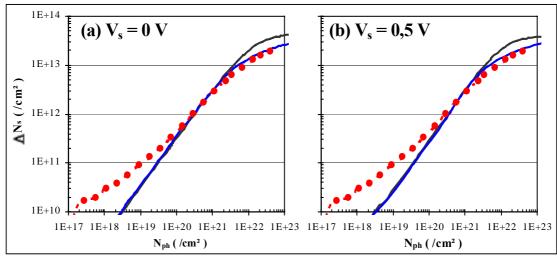
$$\begin{array}{l} (\text{---}) \ \delta = 150 \ \mathring{A}, \ pour \ Vs = 0 \ V: \sigma_{ph} = 1,8.10^{-20} \ cm^2; \ pour \ Vs = 0,5 \ V: \sigma_{ph} = 4,0.10^{-20} \ cm^2 \\ (\text{---}) \ \delta = 100 \ \mathring{A}, \ pour \ Vs = 0 \ V: \sigma_{ph} = 4,7.10^{-20} \ cm^2; \ pour \ Vs = 0,5 \ V: \sigma_{ph} = 1,4.10^{-19} \ cm^2 \end{array}$$

# 12) V. Depoers 450 nm



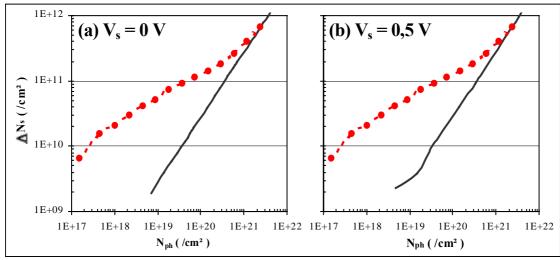
- $\begin{array}{l} \textbf{(-)} \; \delta = 490 \; \mathring{A}, \; pour \; Vs = 0 \; V : \sigma_{ph} = 1,8.10^{-21} \; cm^2; \; pour \; Vs = 0,5 \; V : \sigma_{ph} = 2,4.10^{-21} \; cm^2; \\ \textbf{(-)} \; \delta = 130 \; \mathring{A}, \; pour \; Vs = 0 \; V : \sigma_{ph} = 8,4.10^{-21} \; cm^2; \; pour \; Vs = 0,5 \; V : \sigma_{ph} = 2,0.10^{-20} \; cm^2 \end{array}$

### 13) M. Barbé 458 nm



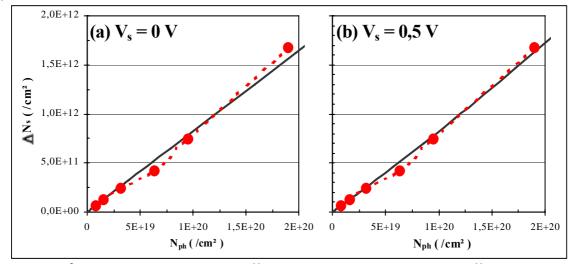
- $\begin{array}{l} \textbf{(-)} \; \delta = 600 \; \mathring{A}, \; pour \; Vs = 0 \; V : \sigma_{ph} = 3.8.10^{\text{-}22} \; cm^2; \; pour \; Vs = 0.5 \; V : \sigma_{ph} = 5.4.10^{\text{-}22} \; cm^2 \\ \textbf{(-)} \; \delta = 200 \; \mathring{A}, \; pour \; Vs = 0 \; V : \sigma_{ph} = 1.1.10^{\text{-}21} \; cm^2; \; pour \; Vs = 0.5 \; V : \sigma_{ph} = 2.3.10^{\text{-}21} \; cm^2 \\ \end{array}$

# 14) M. Barbé 514 nm



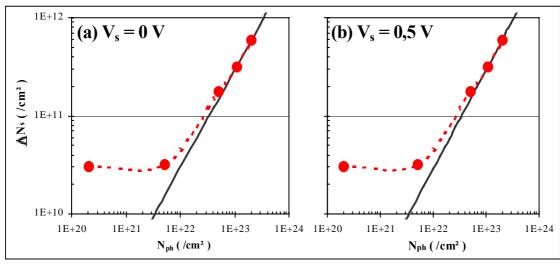
(–)  $\delta = 1300$  Å, pour Vs = 0 V :  $\sigma_{ph} = 1.8.10^{-23}$  cm²; pour Vs = 0.5 V :  $\sigma_{ph} = 2.6.10^{-23}$  cm²

# 15) A. Beaurain 600 nm



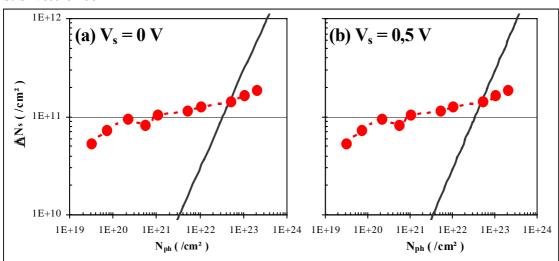
 $(\textbf{--}) \; \delta = 2000 \; \text{Å, pour Vs} = 0 \; \text{V} : \\ \overline{\sigma_{ph}} = 2,0.10^{\text{--}22} \; \text{cm}^{\text{2}}; \; \text{pour Vs} = 0,5 \; \text{V} : \\ \overline{\sigma_{ph}} = 2,6.10^{\text{--}22} \; \text{cm}^{\text{2}}; \; \text{pour Vs} = 0.5 \; \text{V} : \\ \overline{\sigma_{ph}} = 2,6.10^{\text{--}22} \; \text{cm}^{\text{2}}; \; \text{pour Vs} = 0.5 \; \text{V} : \\ \overline{\sigma_{ph}} = 2,6.10^{\text{--}22} \; \text{cm}^{\text{2}}; \; \text{pour Vs} = 0.5 \; \text{V} : \\ \overline{\sigma_{ph}} = 2,6.10^{\text{--}22} \; \text{cm}^{\text{2}}; \; \text{pour Vs} = 0.5 \; \text{V} : \\ \overline{\sigma_{ph}} = 2,6.10^{\text{--}22} \; \text{cm}^{\text{2}}; \; \text{pour Vs} = 0.5 \; \text{V} : \\ \overline{\sigma_{ph}} = 2,6.10^{\text{--}22} \; \text{cm}^{\text{2}}; \; \text{pour Vs} = 0.5 \; \text{V} : \\ \overline{\sigma_{ph}} = 2,6.10^{\text{--}22} \; \text{cm}^{\text{2}}; \; \text{pour Vs} = 0.5 \; \text{V} : \\ \overline{\sigma_{ph}} = 2,6.10^{\text{--}22} \; \text{cm}^{\text{2}}; \; \text{pour Vs} = 0.5 \; \text{V} : \\ \overline{\sigma_{ph}} = 2,6.10^{\text{--}22} \; \text{cm}^{\text{2}}; \; \text{pour Vs} = 0.5 \; \text{V} : \\ \overline{\sigma_{ph}} = 2,6.10^{\text{--}22} \; \text{cm}^{\text{2}}; \; \text{pour Vs} = 0.5 \; \text{V} : \\ \overline{\sigma_{ph}} = 2,6.10^{\text{--}22} \; \text{cm}^{\text{2}}; \; \text{pour Vs} = 0.5 \; \text{V} : \\ \overline{\sigma_{ph}} = 2,6.10^{\text{--}22} \; \text{cm}^{\text{2}}; \; \text{pour Vs} = 0.5 \; \text{V} : \\ \overline{\sigma_{ph}} = 2,6.10^{\text{--}22} \; \text{cm}^{\text{2}}; \; \text{pour Vs} = 0.5 \; \text{V} : \\ \overline{\sigma_{ph}} = 2,6.10^{\text{--}22} \; \text{cm}^{\text{2}}; \; \text{pour Vs} = 0.5 \; \text{V} : \\ \overline{\sigma_{ph}} = 2,6.10^{\text{--}22} \; \text{cm}^{\text{2}}; \; \text{pour Vs} = 0.5 \; \text{V} : \\ \overline{\sigma_{ph}} = 2,6.10^{\text{--}22} \; \text{cm}^{\text{2}}; \; \text{pour Vs} = 0.5 \; \text{V} : \\ \overline{\sigma_{ph}} = 2,6.10^{\text{--}22} \; \text{cm}^{\text{2}}; \; \text{pour Vs} = 0.5 \; \text{V} : \\ \overline{\sigma_{ph}} = 2,6.10^{\text{--}22} \; \text{cm}^{\text{2}}; \; \text{pour Vs} = 0.5 \; \text{V} : \\ \overline{\sigma_{ph}} = 2,6.10^{\text{--}22} \; \text{cm}^{\text{2}}; \; \text{pour Vs} = 0.5 \; \text{V} : \\ \overline{\sigma_{ph}} = 2,6.10^{\text{--}22} \; \text{cm}^{\text{2}}; \; \text{pour Vs} = 0.5 \; \text{V} : \\ \overline{\sigma_{ph}} = 2,6.10^{\text{--}22} \; \text{cm}^{\text{2}}; \; \text{pour Vs} = 0.5 \; \text{V} : \\ \overline{\sigma_{ph}} = 2,6.10^{\text{--}22} \; \text{cm}^{\text{2}}; \; \text{pour Vs} = 0.5 \; \text{V} : \\ \overline{\sigma_{ph}} = 2,6.10^{\text{--}22} \; \text{cm}^{\text{2}}; \; \text{pour Vs} = 0.5 \; \text{V} : \\ \overline{\sigma_{ph}} = 2,6.10^{\text{--}22} \; \text{cm}^{\text{2}}; \; \text{pour Vs} = 0.5 \; \text{V} : \\ \overline{\sigma_{ph}} = 2,6.10^{\text{--}22} \; \text{cm}^{\text{2}}; \; \text{pour Vs} = 0.5 \; \text{V} : \\ \overline{\sigma_{ph}} = 2,6.10^{\text{--}22} \; \text{cm}^{\text{2}};$ 

# 16) S. Silvestre 800 nm



 $(-) \ \overline{\delta = 9500 \ \text{Å, pour Vs} = 0 \ \text{V} : \sigma_{ph} = 3.9.10^{\text{-26}} \ \text{cm}^2\text{; pour Vs} = 0.5 \ \text{V} : \sigma_{ph} = 4.8.10^{\text{-26}} \ \text{cm}^2\text{; pour Vs} = 0.5 \ \text{V} : \sigma_{ph} = 4.8.10^{\text{-26}} \ \text{cm}^2\text{; pour Vs} = 0.5 \ \text{V} : \sigma_{ph} = 4.8.10^{\text{-26}} \ \text{cm}^2\text{; pour Vs} = 0.5 \ \text{V} : \sigma_{ph} = 4.8.10^{\text{-26}} \ \text{cm}^2\text{; pour Vs} = 0.5 \ \text{V} : \sigma_{ph} = 4.8.10^{\text{-26}} \ \text{cm}^2\text{; pour Vs} = 0.5 \ \text{V} : \sigma_{ph} = 4.8.10^{\text{-26}} \ \text{cm}^2\text{; pour Vs} = 0.5 \ \text{V} : \sigma_{ph} = 4.8.10^{\text{-26}} \ \text{cm}^2\text{; pour Vs} = 0.5 \ \text{V} : \sigma_{ph} = 4.8.10^{\text{-26}} \ \text{cm}^2\text{; pour Vs} = 0.5 \ \text{V} : \sigma_{ph} = 4.8.10^{\text{-26}} \ \text{cm}^2\text{; pour Vs} = 0.5 \ \text{V} : \sigma_{ph} = 4.8.10^{\text{-26}} \ \text{cm}^2\text{; pour Vs} = 0.5 \ \text{V} : \sigma_{ph} = 4.8.10^{\text{-26}} \ \text{cm}^2\text{; pour Vs} = 0.5 \ \text{V} : \sigma_{ph} = 4.8.10^{\text{-26}} \ \text{cm}^2\text{; pour Vs} = 0.5 \ \text{V} : \sigma_{ph} = 4.8.10^{\text{-26}} \ \text{cm}^2\text{; pour Vs} = 0.5 \ \text{C} : \sigma_{ph} =$ 

# 17) S. Silvestre 1064 nm



# ANNEXE D:

# Publications effectuées au cours de ce travail

**S. Silvestre**, E. Constant, D. Bernard-Loridant, and B. Sieber, Appl. Phys. Lett. **76**, 2731 (2000).

"Fabricating conductive microstructures by direct electron-beam writing on hydrogenated ntype Si-doped GaAs"

**S. Silvestre**, D. Bernard-Loridant, E. Constant, M. Constant, and J. Chevallier, Appl. Phys. Lett. **77**, 3206 (2000).

"Electron-beam-induced reactivation of Si dopants in hydrogenated GaAs: A minority carrier generation effect or an energetic electron excitation effect?"

**S. Silvestre**, E. Constant, D. Bernard-Loridant, M. Constant, and J. Chevallier, Superlatt. Microstruct. **27**, 431 (2000).

"Electron-induced dissociation of SiH complexes in hydrogenated Si-doped GaAs. Application to the fabrication of microstructures"

J. Chevallier, M. Barbé, M. Constant, D. Loridant-Bernard, E. Constant, and S. Silvestre, Superlatt. Microstruct. 27, 447 (2000).

"Strong isotope effects in the ultraviolet light-induced reactivation of dopants in hydrogenated or deuterated n-GaAs:Si"

S. Silvestre, D. Bernard, S. Mezière, and E. Constant, Mat. Sc. Eng. B 80, 270 (2001).

"Electron induced dissociation of hydrogen or deuterium-silicon complexes in GaAs; application to the reliability of GaAs based electronic or optoelectronic devices"

B. Grandidier, S. Silvestre, J.P. Nys, T. Mélin, D. Bernard, D. Stiévenard, E. Constant, and J. Chevallier, Appl. Phys. Lett. 79, 3278 (2001).

"H-Si doping profile in GaAs by scanning tunneling microscopy"

L. Tong, J.A. Larsson, M. Nolan, M. Murtagh, J.C. Greer, M. Barbe, F. Bailly, J. Chevallier, **S. Silvestre**, D. Loridant-Bernard, E. Constant, and M. Constant, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **186**, 234 (2002).

"Photodissociation of hydrogen passivated dopants in gallium-arsenide"