N° d'ordre : 3408

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité : MICRO-ONDES ET MICRO-TECHNOLOGIES

par

Ludovic LESAGE-KUROWSKI

HYDROGENATION ET IRRADIATION ELECTRONIQUE D'HETEROSTRUCTURES III-V : UTILISATIONS POSSIBLES EN MICROELECTRONIQUE ET OPTOELECTRONIQUE

Soutenue le 19 décembre 2003 devant la commission d'examen

Membres du jury :

Président :	M. E. CONSTANT, Professeur émérite à l'Université de Lille 1	
Rapporteurs :	M. J. CHEVALLIER, Directeur de Recherche au L.P.S.C., Meudon M. A. JOULLIE, Professeur à l'Université de Montpellier II	
Directeur de thèse :	M. D. DECOSTER, Professeur à l'Université de Lille 1	
Co-directeur de thèse :	Mme D. BERNARD, Maître de Conférences à l'Université de Lille 1	
Examinateurs :	M. P. BOVE, Directeur de Recherche, Picogiga International M. C. GAQUIERE, Professeur à l'Université de Lille 1	

A mon épouse,

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein du Département Hyperfréquences et Semiconducteurs de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies, dirigé par Monsieur le Professeur Georges Salmer, puis par Monsieur le Professeur Alain Cappy.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Georges Salmer de m'avoir accueilli dans ce laboratoire, ainsi que Monsieur le Professeur Alain Cappy qui m'ont permis d'effectuer ces recherches dans de bonnes conditions.

Monsieur le Professeur Eugène Constant a été à l'origine de ce sujet de recherche. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder, pour sa bienveillance et ses nombreux conseils. Il me fait l'honneur de présider ce jury d'examen.

Monsieur le Professeur Didier Decoster a poursuivi la direction de ce travail en lui apportant l'environnement optoélectronique. Je le remercie de m'avoir fait partager en partie son expérience et ses connaissances, ses rêves optoélectroniciens. Je tiens de plus à souligner ici ses qualités humaines.

Mes remerciements les plus vifs vont également à Dorothée Bernard, pour sa disponibilité, les nombreuses discussions et conseils qu'elle m'a apportés, ainsi que pour son soutien journalier.

Je tiens à remercier Monsieur Jacques Chevallier, Directeur de recherche au CNRS au Laboratoire de Physique des Solides et de Cristallogenèse (LPSC) de Bellevue, pour les discussions d'un grand intérêt scientifique qu'il a bien voulu m'accorder et pour l'honneur qu'il me fait de juger ce travail.

Monsieur André Joullié, Professeur à l'Université de Montpellier II, me fait l'immense honneur également en acceptant d'être le rapporteur de ce travail.

Je voudrais remercier aussi Monsieur Philippe Bove, directeur de recherche de la société Picogiga International, de l'intérêt qu'il concède à ce travail en participant au jury d'examen.

Mes remerciements vont aussi à Christophe Gaquière du temps qu'il n'a jamais hésité à me consacrer lorsqu'il m'a fait partager ses connaissances dans le domaine de la caractérisation, il a de plus accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier particulièrement Sarah Silvestre de m'avoir dispensé une formation en centrale de technologie avec diligence et pour sa gentillesse.

La partie optoélectronique de ce travail n'aurait pas pus aboutir sans les nombreux conseils et discussions qu'ont partagé les membres de l'équipe opto de l'IEMN, pour cela, je voudrais remercier plus particulièrement Sophie Maricot, Jean-Pierre Vilcot, Joseph Harari, Hong Wu Li, Vincent Magnin, Stephan Mc Murtry, Samuel Dupont, Christophe Lethien et Arnaud Beaurain.

J'exprime mes remerciements à Jean-Claude Pesant, ingénieur à l'IEMN, qui a conçu le bâti de plasma d'hydrogène, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je voudrais remercier aussi Jean-Luc Lorriaux et l'équipe Epitaxie par Jets Moléculaires de l'IEMN pour la réalisation de nombreuses couches épitaxiales.

Je remercie également Dominique Vignaud pour sa disponibilité lors de la réalisation des analyses par photoluminescence.

J'adresse mes plus profonds remerciements à Messieurs Marc François et Michel Müller pour leur patience et pour avoir effectué les innombrables irradiations au masqueur électronique.

Je souhaiterais aussi souligner la grande disponibilité et la compétence de Madame Elisabeth Delos qui a permis la caractérisation de nombreux dispositifs.

J'exprime également mes remerciements en direction de Madame Christiane Legrand, pour ces nombreux conseils, ainsi que d'avoir su dissiper les nombreux doutes que j'ai pu avoir concernant la salle de chimie.

Merci également à Madame Annie Fattorini et Messieurs Christophe Boyaval, André Leroy, Bertrand Grimbert, Didier Vandermoëre et Pascal Tilmant que la prédiction de leurs conseils ne cesse de nous tirer des difficultés inhérentes à la technologie des composants.

Merci aussi à Mesdames Anne Callewaert et Marie Desreumaux du service de DAO, pour toute l'aide apportée à la reprographie de ce mémoire.

Enfin, j'aimerais adresser mes remerciements à Pierre Armant ainsi que Jean-François Demeyer pour leurs services rendus quotidiennement à l'ensemble du personnel de l'IEMN.

En dernier lieu, plus que mes remerciements, je témoigne aux familles Kurowski, Van-Friel, Lavalle, Essaïdi et Lesage ma plus profonde affection.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE	 4
Bibliographie de l'introduction générale _	 7

Chapitre 1 : Sur les principaux phénomènes observés

1.1. Introduction	8
1.2. Neutralisation des dopants	8
1.3. Présentation du bâti d'hydrogénation	9
1.4. Réactivation des dopants neutralisés par recuit thermique	10
1.5. Réactivation par excitation optique, principaux résultats expérimentaux	12
1.5.1. Modélisation des phénomènes observés	15
1.5.1.a. Présentation du modèle	15
1.5.1.b. Calcul de la largeur w de la zone désertée	16
1.5.1.c. Exemple de calcul : influence de la profondeur de pénétration du rayonnement lumin	eux,
de l'épaisseur de la couche active, et du potentiel de surface	17
1.5.1.d. Confrontation simulation expérience	20
1.6. Réactivation par électrons chauds produits dans un composant	_ 22
1.7. Réactivation par électrons chauds issus d'un faisceau électronique, les phénomènes observés	_ 24
1.7.1. Etude du mécanisme physique mis en jeu	_ 26
1.7.1.a. Calcul de l'énergie dissipée	_ 26
1.7.1.b. Interprétation des résultats obtenus sur l'évolution de la densité de porteurs d'une épitax	ie
de GaAs hydrogénée soumise à une irradiation électronique	_ 28
1.7.1.c. Calcul du nombre de paires électron-trou créées	_ 29
1.7.2. Modélisation de la réactivation de complexes neutres par impact électronique	31
1.7.3. Validation du modèle de réactivation des dopants neutralisés par faisceau électronique,	
confrontation théorie-expérience	32
1.8. Interprétation de l'effet isotopique	_ 35
1.9. Premiers essais d'écriture de motifs conducteurs sur épitaxie de GaAs dopé Si hydrogénée	_ 36
1.10. Conclusion du premier chapitre	_ 39
Bibliographie du premier chapitre	40

Chapitre 2 : Sur l'hydrogénation et la réactivation dans une hétérostructure

2.1.	Introduction	43
2.2.	Hydrogénation et réactivation par faisceau électronique d'une hétéroépitaxie pseudomorphique	44
2.2.	1. Préparation des échantillons en vue de l'exposition électronique	44
2.2.2	2. Exposition des échantillons au faisceau électronique	45
2.3.	Evaluation de la stabilité des phénomènes et des conditions à remplir pour la rendre maximale	49
2.4.	Optimisation des conditions d'exposition au faisceau électronique	51
2.4.	1. Détermination de l'énergie d'accélération de l'écriture	51
2.4.2	2. Détermination de la dose d'écriture, première estimation de la précision d'écriture	55
2.5.	Evaluation expérimentale de la résolution spatiale de l'écriture électronique	57
2.6.	Conclusion du second chapitre	62
Bibliogra	aphie du chapitre 2	63

Chapitre 3 : Vers la réalisation d'un composant microélectronique nanométrique

3.1.	Introduction	65
3.2.	Les technologies et les procédés utilisés pour fabriquer les structures et les caractériser	-
électriq	uement	68
3.3.	Etude des caractéristiques électriques de zones passivées isolantes	73
3.4.	Premières réalisations et caractérisations de structures tripôles ou quadripôles	_ 78
3.5.	L'approche technologique : comment limiter les courants de fuite entre électrodes ?	81
3.6.	Trouver les topologies les plus favorables à partir d'une simulation physique aussi réaliste que	3
possible	2	_ 82
3.6.1	Préambule	_ 82
3.6.2	2. Description du procédé que nous avons tenté d'utiliser.	_ 85
3.6.3	B. Exemples d'applications	_ 86
3.7.	Conclusion du troisième chapitre	100
Bibliogra	phie du chapitre 3	101

Chapitre 4 : Vers la réalisation d'une source optique nanométrique

4.1.	Introduction	103
4.2.	Structure de l'épitaxie	104
4.3.	Hydrogénation de la structure PIN	105
4.4.	Etude de photoluminescence de notre structure épitaxiale	106
4.5.	Paramétrage de l'écriture de réactivation	110
4.6.	Structure des dispositifs	110
4.7.	Description des étapes technologiques permettant la réalisation de nos diodes	113
4.7.	1. Etapes technologiques nécessaires à la réalisation de diodes à émission localisée	113
4.7.	2. Etapes technologiques nécessaires à la réalisation de diodes à contact ohmique	115
4.8.	Présentation du masque utilisé pour la réalisation technologique	116
4.9.	Caractérisation électrique des diodes	118
4.9.	1. Etudes des échelles de résistances	118

4.9.2.	Etudes courant-tension des diodes au travers de la jonction PIN	120
4.10. Car	ractérisation électro-optique	122
4.10.1.	Caractéristiques des diodes à contacts ohmiques	122
4.10.2.	Etudes de diodes comportant des contacts métalliques en face avant dépos	sés sur matériau
hydrogén	é	124
4.10.3.	Caractéristique de la diode sous forte tension	126
4.11. Con	nclusion du chapitre 4	128
Bibliographic	e du chapitre 4	130

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	_ 132
BIBLIOGRAPHIE de la CONCLUSION GENERALE	_ 136

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Depuis le début de la microélectronique, la taille des composants n'a cessé de diminuer, et le nombre de composants sur le même substrat n'a cessé d'augmenter suivant ainsi la loi de Moore. On sait cependant que les processus de fabrication actuels limitent à terme la taille des composants, et la validité de cette loi. Les nouveaux procédés de fabrication qui permettront de réduire les composants de demain utiliseront des outils performants pouvant réaliser des structures de quelques dizaines de nanomètres. Ces procédés novateurs réduiront aussi très certainement le nombre d'étapes de fabrication, afin de limiter l'accumulation de leurs imprécisions et afin d'augmenter les rendements de fabrication. Plusieurs techniques sont à l'heure actuelle déjà en gestation et se prénomment « split-gate », « deep-mesa-etching » ou encore « shallow-mesa-etching » [1]; elles utilisent bien souvent des outils tel que le microscope à force atomique [2] ou le microscope à effet tunnel [3] qui permettent jusqu'à la manipulation d'atomes. Mais, ces différentes techniques sont encore exploratoires et les outils précités ne permettent pas encore une production de masse, telle que l'on peut l'espérer dans l'industrie électronique. Sensibles à ces demandes et ces besoins tels qu'on peut l'être dans un laboratoire comme l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies, nous avons souhaité mettre à profit des travaux originaux sur l'hydrogénation pour y répondre.

En effet, depuis une vingtaine d'années, notre laboratoire a largement participé à l'étude des interactions de l'hydrogène avec le silicium dans les semiconducteurs III-V. Plus particulièrement, l'hydrogène, introduit par plasma dans le GaAs dopé Silicium, forme avec le dopant un complexe neutre SiH neutralisant ainsi les donneurs et pouvant diminuer considérablement la concentration en électrons libres au sein du semiconducteur. Ce phénomène, découvert par Jacques Chevallier chez ATT Bell au début des années 80 [4], a fait l'objet de nombreuses études et notre laboratoire s'est plus particulièrement intéressé à la réversibilité de cette réaction, en collaboration avec le Laboratoire de Physique des Solides et de Cristallogénèse de Meudon et le Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge et Raman de Villeneuve d'Ascq. Différentes méthodes permettent de réactiver le GaAs dopé Si et on peut citer le recuit thermique, l'exposition à une excitation lumineuse [5,6]ou encore l'exposition à des électrons, soit produits dans le matériau [7], soit injectés par un faisceau électronique [8]. C'est cette dernière technique que nous allons développer particulièrement et qui nous a inspiré pour répondre à la réalisation des nanocomposants.

L'efficacité de l'excitation électronique à partir du faisceau électronique issu soit d'un microscope électronique à balayage, soit d'un masqueur électronique a dans un premier temps été prouvée. Ces études menées essentiellement dans le matériau massif GaAs ont montré :

- La possibilité de réactiver le GaAs dopé Si et passivé par plasma d'hydrogène ou de deutérium
- L'existence d'un fort effet isotopique, jusqu'à un rapport 20 dans l'efficacité de la réactivation

- Le mécanisme physique mis en jeu lors de la réactivation : un impact direct de l'électron sur le complexe le conduisant dans un état excité et permettant ainsi la rupture de celui-ci semble être le mécanisme dominant et peut aussi expliquer l'effet isotopique
- La faisabilité des premières structures semiconductrices utilisant une réactivation locale des porteurs observée par cathodoluminescence [9].

Fort de l'ensemble de ces résultats, il nous a semblé intéressant d'étudier dans quelle mesure il était possible d'utiliser la dissociation par électrons chauds des complexes Si-H pour réaliser des composants nanométriques. L'intérêt de cette nouvelle méthode, si elle s'avère être efficace est, d'une part, le nombre d'étapes technologiques réduites par rapport à la technologie « dite » classique, et, d'autre part, l'utilisation d'outils de développement présents dans l'industrie électronique et permettant facilement une production de masse, contrairement aux méthodes présentées quelques lignes plus tôt (AFM, STM...). Cependant, la résolution ultime sera limitée non seulement par la dimension du faisceau électronique utilisé (actuellement 6 nanomètres à l'IEMN), mais aussi par la diffusion latérale des électrons dans la profondeur du semiconducteur. C'est pourquoi afin de limiter l'influence de ce phénomène, mais aussi d'obtenir des mobilités électroniques beaucoup plus élevées, nous avons pensé utiliser des hétérostructures comportant un puits quantique susceptible d'accueillir un gaz d'électrons 2D. Ainsi, par écriture électronique directe, il devrait être possible de réaliser dans le puits quantique, par modulation « tout ou rien » de la densité électronique, des motifs ou des associations de forme quelconque 2D, 1D, 0D. L'utilisation d'hétérostructures à gaz d'électrons 2D nous ouvre alors les portes vers les applications microélectroniques et les caractéristiques de ces nouvelles structures étant « forte mobilité et faible dimension », on ne peut évidemment pas ne pas penser à la conception et la réalisation de composants balistiques.

Enfin, le contexte de cette thèse, débutée dans un environnement microélectronique sous la supervision du Professeur Constant, puis poursuivie, après la diminution de ses activités, dans un environnement optoélectronique sous la direction du Professeur Decoster, nous a conduit à réfléchir à l'utilisation du potentiel énorme de cette nouvelle technique pour viser des applications optoélectroniques. De nombreuses idées se sont bousculées, et on peut citer par exemple la probable modification d'indice optique que doit provoquer le changement de dopage du matériau une fois hydrogéné. Cette propriété pourrait nous conduire à la réalisation de guides d'onde dans le GaAs ou encore des réseaux intégrés ou non dans un laser, ou enfin, et c'est cette voie qui a été suivie, la réalisation de microsources lumineuses qui pourrait conduire à la réalisation de réseaux organisés et cohérents de sources « monophoton ».

L'intérêt de ce travail étant maintenant démontré, je présente le plan de ce rapport réparti en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à la synthèse, la plus exhaustive possible, des travaux issus de la collaboration des trois laboratoires (IEMN, LASIR et LPSC) consacrés au matériau massif GaAs dopé silicium.

Dans l'ambition de réaliser des composants microélectroniques, l'intérêt d'utiliser une hétérostructure vient d'être justifier. L'étape primordiale est donc, d'une part, de voir si la passivation des donneurs contenus dans un plan de dopage est également possible, et, d'autre part, de qualifier les structures obtenues en terme de stabilité et de résolution spatiale. Le second chapitre de ce rapport sera donc consacré à cet aspect.

Le troisième chapitre présentera les quelques résultats obtenus en terme de composants microélectroniques réalisés, avant d'aborder une première ébauche de simulation des phénomènes électroniques microscopiques basée essentiellement sur la loi de Coulomb.

Enfin, l'ultime et dernier chapitre sera consacré aux applications optoélectroniques de ce nouveau procédé et, plus particulièrement, l'accent sera mis sur la localisation de l'émission lumineuse dans une diode électroluminescente.

Bibliographie de l'introduction générale

- [1]. J. Blanchet, Thèse de doctorat, Université de Paris XI Orsay (1994) "Transport balistique et interférences quantiques dans les nanostructures"
- [2]. P.M. Campbell, E.S Snow,, P.J. McMarr, Appl. Phys. Lett. 66, 1388 (1995) "Fabrication of nanometer-scale side-gated silicon field effet transistors with an atomic force microscope"
- [3]. K. Matsumoto, M. Ishii, K. Segawa, Y. Oka, B.J. Vartanian, J.S. Harris, Appl. Phys. Lett. 68, 34 (1996), "Room temperature operation of single electron transistor made by the scanning tunneling microscope nanooxidation process for the TiOx/Ti system »"
- [4]. J. Chevallier, W.C. Dautremont-Smith, C.W. Tu, S.J. Pearton, Appl. Phys. Lett., 47, 108, (1985), "Donor neutralization in GaAs (Si) by atomic hydrogen"
- [5]. Loridant-Bernard D., Mezière S., Constant M., Dupuy N., Sombret B., Chevallier J., App. Phys. Lett., 73, 5, pp. 644-646, (1998). "Infrared study of light-induced reactivation of neutralized dopants in hydrogenated n-type GaAs doped with silicon"
- [6]. J. Chevallier, M. Barbé, M. Constant, D. Bernard-Loridant, S. Silvestre, E. Constant, Superlattices and Microstructures, 27, 5/6, pp. 447-452, (2000) "Strong isotope effects in the UV light-induced reactivation of dopants in hydrogenated or deuterated n-GaAs :Si"
- [7]. E. Constant, D. Bernard-Loridant, S. Mezière, M. Constant, J. Chevallier, J.A.P., 85, 9, pp. 6526-6529, (1999) « Isotope effects in the reactivation of neutralized Si dopants in hydrogenated or deuterated GaAs : the role of hot electrons."
- [8]. S. Silvestre, E. Constant, D. Bernard-Loridant, M. Constant, J. Chevallier, Superlattices and Microstructures, 27, 5/6, pp. 431-435, (2000) « *Electron induced dissociation of SiH complexes in hydrogenated Si doped GaAs. Application to the fabrication of microstructures*"
- [9]. S. Silvestre, E. Constant, D. Bernard-Loridant, B. Sieber, Appl. Phys. Lett., 76, 19, pp. 2731-2733, (2000) « *Fabricating conductive microstructures by direct electron-beam writing on hydrogenated n-type Si-doped GaAs*"

Chapitre 1 : Sur les principaux phénomènes observés

1.1.Introduction

L'objet de ce chapitre est de faire un état des lieux de nos connaissances sur les principaux phénomènes liés à la présence d'hydrogène ou de deutérium dans le matériau massif GaAs de type n. Il rassemble ici les principaux résultats issus de toutes les études antérieurs à nos travaux. Ces études ont été menées à la fois au LASIR, au LPSC ainsi qu'à l'IEMN. Nous suggérons au lecteur avide de plus d'informations sur ce sujet de se reporter à la thèse de S.Silvestre [1] qui est beaucoup plus détaillée.

Même si l'hydrogène est souvent un élément « parasite » puisqu'on le trouve partout, soit lié à la croissance du matériau, soit durant la réalisation technologique des composants, nous nous intéresserons uniquement à l'hydrogène volontairement introduit par exposition à un plasma radiofréquence. Si l'essentiel de ce travail de thèse est basé sur l'exploitation et la mise en application des différents mécanismes mis en jeu lors des opérations d'hydrogénation, il ne reste pas moins indispensable de bien comprendre l'ensemble des paramètres du processus pour les mettre correctement à profit.

Ainsi, ce chapitre sera consacré à la présentation de la neutralisation des dopants mise en évidence lors de l'exposition à un plasma d'hydrogène ou de deutérium, puis une large partie mettra en exergue les différentes méthodes de réactivation des dopants en tentant de comprendre les mécanismes mis en jeu par la mise en place d'une modélisation adaptée à chaque type d'excitation, optique ou électronique.

1.2. Neutralisation des dopants

Du fait de la présence importante de l'atome d'hydrogène à différents stades technologiques de la microélectronique, ces atomes peuvent être introduits dans les matériaux semi-conducteurs de manière intentionnelle ou non intentionnelle. C'est ainsi que des effets physiques spécifiques ont été observés et que S.J. Pearton [2] montra que l'hydrogène pouvait conduire à neutraliser les impuretés présentes dans le silicium. Les premières retombées de ces travaux furent l'amélioration des transistors MOS par la neutralisation des liaisons pendantes présentes à la surface du silicium. C'est à peu près à la même époque que fut étudié le rôle que pouvait jouer l'hydrogène dans les semi-conducteurs III-V. Les tout premiers résultats furent obtenus au laboratoire Bell Labs par Jacques Chevallier [3], qui mit en évidence la neutralisation des donneurs Silicium dans le GaAs comme étant la conséquence de l'introduction d'hydrogène. Lorsqu'une épitaxie de GaAs de type n dopé Si est soumise à un plasma d'hydrogène induit un niveau accepteur qui permet la capture des électrons libres par ceux-ci, ce qui conduit à la formation d'un complexe neutre où l'électron capturé est ici utilisé dans la liaison Si-H. On peut alors écrire les équations suivantes :

(equ 1.1)	$H^0 + e^- \rightarrow H^-$
(equ 1.2)	$\mathrm{Si^{+}} + \mathrm{H^{-}} \xrightarrow{\rightarrow} \mathrm{Si} - \mathrm{H}$

Expérimentalement, on observe alors les différents modes de vibration de l'hydrogène liés au silicium dans le GaAs [4] et une chute de la densité de porteurs libres. De plus, la formation de complexes neutres conduit à la diminution de la densité de donneurs ionisés qui provoque à son tour une diminution des interactions électrons-impuretés et donc une augmentation de la mobilité des porteurs libres. Cependant, ces effets sont réversibles, il est en effet possible de briser les liaisons Si-H et ce par différentes méthodes. Après une présentation succincte du bâti d'hydrogénation, nous présenterons dans ce premier chapitre les différentes techniques et mécanismes qui permettent la réactivation des dopants neutralisés par hydrogénation.

1.3. Présentation du bâti d'hydrogénation

Mis au point par Jean-Claude Pesant au Laboratoire de Physique des Solides et de Cristallogenèse (LPSC), le bâti d'hydrogène est constitué d'un réacteur en acier inoxydable dans lequel une pompe primaire et une pompe turbomoléculaire permettent de créer un vide de l'ordre de 10⁻⁹ bar en quelques minutes. Deux électrodes circulaires constituent un système capacitif qui transmet la puissance radio-fréquence, elle-même fournie par un générateur RF, au gaz présent dans le réacteur. L'électrode supérieure est réglable en hauteur, nous pouvons ainsi ajuster l'écartement entre cette dernière et l'électrode inférieure, ce qui fut très utile lors des phases d'optimisation du bâti visant à transmettre le maximum de puissance RF. Cette électrode supérieure a aussi la particularité d'être amovible, permettant « l'allumage » du plasma à l'aide d'une électrode auxiliaire, évitant à l'échantillon de subir un éventuel pic de puissance. Une fois le plasma « enclenché », l'électrode supérieure est ramenée au dessus de l'électrode inférieure reliée à la masse et qui fait office de porte-échantillon. Pour augmenter la diffusion des atomes dans le matériau sous l'action de la température, l'électrode porteéchantillon est munie d'une résistante chauffante et d'un système de refroidissement rapide qui alterne l'injection d'eau et d'air dans le bloc du porte-échantillon. Cette technique améliore la régulation en température de l'échantillon et permet de passer d'une température de 300°C à 50°C en quelques minutes, par une méthode appelée refroidissement de type « trempe ». Enfin, les gaz disponibles sont l'hydrogène, le deutérium et l'argon, ce dernier est utilisé lors d'un éventuel décapage de l'échantillon ou de l'enceinte du bâti. Quant au deutérium, il est utilisé pour obtenir des profils SIMS et pour étudier le comportement de complexes donneur-deutérium (Si-D). Tout ces gaz passent au travers d'une vanne à iris pour pénétrer dans le réacteur. La pompe primaire étant utilisée pendant l'exposition au plasma, la pression du gaz dans l'enceinte est fixée par l'ouverture de la vanne à iris.

Exemple de paramètres typiques d'un plasma :

- pression du gaz dans le réacteur :1 mbar,
- température de l'échantillon de l'ordre de 300°C,

• puissance RF : 3 Watts, soit 0,12 W/cm².

1.4. Réactivation des dopants neutralisés par recuit thermique

La méthode la plus simple et la plus naturelle pour réactiver les dopants neutralisés consiste à effectuer un recuit de l'échantillon à une température supérieure à 200°C. Examinons un exemple d'étude réalisée par S.Méziere [5] sur une épitaxie d'épaisseur de couche active $0,2\mu m$ de GaAs :Si(n) initialement dopée à 2.10^{18} /cm³ puis hydrogénée, sur laquelle ont été effectués des recuits de 20 minutes pour différentes températures ; les résultats sont présentés sur la figure 1.1. On peut raisonnablement estimer qu'une température de 250°C suffit à briser les complexes neutres.



Figure 1. 1 : Evolution de la fraction de complexes SiH restant dans les échantillons de GaAs hydrogénés et recuits 20 minutes à différentes températures.

Un autre moyen utilisé par R. Rizk [6] au Laboratoire de Physique des Solides et de Cristallogénèse de Meudon (LPSC) pour étudier la stabilité à la température des complexes formés dans un semi-conducteur hydrogéné consiste à augmenter linéairement en fonction du temps la température d'un échantillon de GaAs deutéré. La quantité d'atomes de deutérium

sortant du matériau est mesurée grâce à un spectromètre de masse. Notons que c'est pour faciliter la détection que l'on utilise le deutérium, deux fois plus lourd que l'hydrogène. La figure 1.2 représente un spectre d'exodiffusion obtenu pour une température augmentant de 20°C par minute sur un échantillon constitué d'une couche épitaxiée de GaAs dopé Si de type n de 3 μ m d'épaisseur et initialement dopée à 5.10¹⁸ cm⁻³, deutérée pendant 8 heures à 185°C.



Figure 1. 2 : Courbe d'exodiffusion du deutérium sur un échantillon de GaAs dopé Si deutéré ayant subi une rampe de température de 20°C/min.

Au fur et à mesure que la température augmente, les atomes de deutérium liés aux atomes de Silicium sont progressivement libérés, diffusent dans l'échantillon et sortent du matériau. Sur la courbe d'exodiffusion, on constate l'existence de deux maxima. Le premier maximum, se situant aux alentours de 200°C, correspond à la diffusion et à la libération du deutérium sous forme neutre (D^0) Le deuxième maximum, voisin de 400°C, correspond à la libération des atomes de deutérium qui étaient liés aux atomes d'impuretés et qui se trouvent sous forme négative (D^-) dans le matériau. Certes les expériences ont été menées avec le deutérium, pour la raison précitée, mais il est très probable que l'analogie puisse être faite avec son isotope l'hydrogène.

1.5. Réactivation par excitation optique, principaux résultats expérimentaux

Cet effet a été mis en évidence pour la première fois par le Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR) et l'IEMN [7]. Plusieurs études ont été menées également en collaboration étroite avec le LPSC sur différents échantillons de GaAs dopé Si, pour des épaisseurs d'épitaxies variant de $0,15\mu$ m à $0,35\mu$ m, des dopages compris entre 2 et 4.10^{18} /cm³ et pour des longueurs d'onde évoluant entre 250 nm et 1064 nm. Ces résultats sont remarquablement bien résumés dans la thèse de Sarah Silvestre [1] et ont permis d'en déduire la courbe de la figure 1.3, qui représente l'efficacité de réactivation en fonction de la longueur d'onde et qui montre que la dissociation des complexes ne s'effectue de façon importante que pour des longueurs d'onde inférieures à 400 nm, ce qui correspond à une énergie de réactivation des donneurs passivés de 3,5 eV. Et c'est sur ce principe que repose le fonctionnement des dosimètres UV, mis au point et optimisés au LASIR et à l'IEMN par D.Bernard [8].



Figure 1.3 : Variation de la densité d'électrons en fonction de la longueur d'onde ; temps d'exposition $\Delta t = 3$ heures pour une densité de puissance optique P = 10 mW/cm²

Sur la figure 1.4 nous avons tracé l'évolution de la densité de porteurs d'une épitaxie de GaAs de type n dopé Si hydrogénée soumis à des expositions lumineuses successives pour des longueurs d'onde de 266, 320, 400 et 450 nm. Le dopage initial était pour les quatre échantillons de 4.10^{18} /cm³ soit une densité superficielle de porteurs de $1,4.10^{14}$ /cm²; après hydrogénation le dopage mesuré par effet Hall n'était plus que d'environ 6.10^{12} /cm². Le dopage initial, avant l'exposition au plasma, et le dopage mesuré après plasma étant du même ordre de grandeur pour tous les échantillons étudiés, la comparaison des évolutions de leurs densités de porteurs peut être rigoureusement faite. La première constatation que nous puissions évoquer est que la densité de porteurs augmente avec la densité de photons reçus. Par ailleurs, les quatre courbes convergent vers une valeur de saturation qui leur est propre et qui est bien inférieure à la valeur de la densité superficielle de charges initiale ($1,4.10^{14}$ /cm²). Enfin, l'efficacité de réactivation parait plus grande à mesure que l'énergie des photons augmente comme ce fut mis en évidence sur la figure 1.3.



Figure 1. 4 : Evolution de la densité de porteurs d'une épitaxie hydrogénée de GaAs dopé Si à 4.10¹⁸/cm³ de 0,35 μm exposée à un rayonnement lumineux pour différentes longueurs d'ondes [9].

De plus, toute dissociation de complexes entraîne l'augmentation de la densité d'impuretés ionisées, ce qui entraîne une augmentation des interactions des électrons avec ces impuretés et donc une chute de la mobilité. Lors de l'illumination UV, le nombre d'électrons libérés est égal au nombre d'impuretés ionisées réactivées, ce qui explique l'étroite corrélation entre l'évolution de la densité de porteurs ΔN_s et la mobilité μ_n et qui est mise en évidence par la figure 1.5 pour des échantillons d'épaisseur 0,35µm, de dopage initial 4.10¹⁸/cm³, et pour une exposition lumineuse de longueur d'onde 250 nm, donnée à titre d'exemples.



Figure 1.5 : Evolution de la densité d'électrons libres réactivés ΔN_s (\Box) et de la mobilité μ_n (O) d'une épitaxie de GaAs de type n dopé Si hydrogéné en fonction du nombre de photons reçus, pour des longueurs d'ondes de 250 nm [10]



Figure 1. 6 : Evolution de la densité de porteurs d'une épitaxie de GaAs dopé Si à 4.10¹⁸/cm² hydrogénée et deutérée soumis à une illumination UV pour une longueur d'onde de 250 nm.

La figure 1.6 nous montre l'évolution de la densité de porteurs d'une épitaxie de GaAs dopé Si à 4.10^{18} /cm² hydrogénée ou deutérée soumis à une illumination UV pour une longueur d'onde de 250 nm en fonction de la densité de photons reçus. On constate de nouveau que la densité de porteurs croit avec la densité de photons reçus. Cette évolution s'explique par le fait que les photons viennent briser les complexes neutres ce qui a pour conséquence de libérer les électrons libres dans le matériau. Il apparaît aussi sur ces courbes que lorsque l'hydrogène est remplacé par son isotope le deutérium, la décompléxation est environ 10 fois plus lente. Cet effet a été mis en évidence pour la première fois par M.Barbé au LPSC [11]. 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. Une étude approfondie de l'évolution de ce rapport en fonction de la longueur d'onde a permis de montrer que celui-ci pouvait être compris entre 5 et 20 alors que le deutérium n'est que 2 fois plus lourd que l'hydrogène. Ceci constitue donc un important effet isotopique que nous développerons plus en détail par la suite.

1.5.1. Modélisation des phénomènes observés

1.5.1.a. Présentation du modèle

C'est pour permettre une meilleure compréhension des phénomènes de dissociation par irradiation que Sarah Silvestre [7] avait entrepris en concertation avec Michel Barbé la construction d'un modèle simulant la réactivation du GaAs :Si hydrogéné lorsqu'il est soumis à une irradiation. Ce modèle repose sur l'hypothèse d'une photodissociation localisée caractérisée dans la simulation par une section efficace σ_{ph} , dépendante de la longueur d'onde du rayonnement utilisé pour irradier l'échantillon. Ce modèle prend en compte la réflexion de l'onde lumineuse à la surface de l'échantillon, ainsi que son atténuation dans le matériau mais aussi l'existence d'états superficiels à la surface du semi-conducteur qui induit un « potentiel de surface ». Ce modèle est régi par l'équation (1.3) qui exprime le nombre de donneurs ionisés à la profondeur z en fonction de l'éclairement et des caractéristiques initiales du matériau et qui s'écrit:

(equ 1.3)

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

Où Nd(z,Nph) 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, R(v) est le coefficient de réflexion à la surface du GaAs, n_{ph} est la densité totale de photons reçus par la surface de l'échantillon, $\delta(v)$ est la profondeur de pénétration des photons dans le matériau et v est la fréquence des photons injectés.

Dans cette expression, nous notons que la concentration de donneurs ionisés évolue avec l'exponentiel d'un terme qui définit l'excitation lumineuse à la profondeur z. Cette excitation est proportionnelle au nombre de photons (n_{ph}) émis par la source du rayonnement en prenant en compte l'atténuation dans le matériau de l'onde lumineuse (définie classiquement par le terme en exp^{-(z/\delta(v))}, ainsi que la réflexion R(v) [12] à la surface du matériau ((1- R(v)) définit la quantité de puissance optique transmise dans le matériau). Pour déduire de l'équation (1.3) la densité de porteurs dans le matériau, il suffit d'intégrer cette expression sur la totalité de l'épaisseur de la couche active du matériau dans le cas où n'est pas prise en compte l'existence d'un potentiel de surface. Au contraire, si l'on désire prendre en compte un potentiel de surface, il faudra alors intégrer cette expression entre la largeur de la zone désertée w et l'épaisseur de la couche active.

1.5.1.b. Calcul de la largeur w de la zone désertée

A la surface du semiconducteur, la présence d'états électroniques supplémentaires peut être due à la rupture de la périodicité du réseau cristallin, à la présence d'oxydes, d'impuretés ou encore de défauts. Cette présence d'états électroniques supplémentaires induit un ancrage du niveau de Fermi au milieu de la bande interdite (figure 1.7). Il en résulte une courbure de la bande de conduction, ainsi qu'une zone désertée qui se traduit par la présence d'une différence de potentiel entre le volume et la surface du semiconducteur que l'on appelle communément potentiel de surface.



Figure 1.7 : Effet du potentiel de surface sur le diagramme de bande et sur la carte du champ électrique au voisinage de la surface, dans le cas d'un dopage spatialement uniforme.

Pour calculer l'expression de la largeur de la zone désertée w nous pouvons utiliser l'équation de Poisson :

(equ 1.4)
$$\frac{d^2 V s}{d^2 z} = \frac{dE(z)}{dz} = \frac{q.Nd(z)}{\varepsilon}$$

Où
$$q$$
 est la charge élémentaire d'un électron ($q = 1,602.10^{19}$ C)
 Nd est la concentration en donneurs ionisés (/cm³)
 ε est la constante diélectrique du GaAs (F/cm)

Le potentiel de surface Vs est égal à la circulation du champ électrique E(z) sur l'épaisseur w de la zone désertée et nous admettons une absence totale d'électrons libres dans la zone désertée :

(equ 1.5)
$$Vs = \int_0^W E(z).dz$$

On obtient alors, assez facilement, en prenant E(z = w) = 0 comme hypothèse, l'expression de l'épaisseur w de la zone désertée :

(equ 1.6)
$$w = \sqrt{\frac{2.\varepsilon.Vs}{q.Nd}}$$

Dans notre cas, nous savons que l'irradiation de l'épitaxie induit une réactivation qui n'est pas uniforme dans le matériau, elle sera d'autant plus intense que l'on se rapproche de la surface. En conséquence, la concentration en donneurs ionisés ne sera pas non plus constante dans le matériau. Le calcul se fait donc numériquement, par une discrétisation des relations précédentes et en prenant une valeur du champ électrique à la surface du matériau égale à E(0), donnée par l'équation (1.7) :

(equ 1.7)
$$E(0) = \frac{q.Nss}{\varepsilon}$$

Où Nss est la densité superficielle de charge

Des itérations successives permettent de trouver les valeurs de E(0) et de Nss qui donnent une valeur du potentiel de surface Vs cohérente (proche de 0,5 Volt).

1.5.1.c. Exemple de calcul : influence de la profondeur de pénétration du rayonnement lumineux, de l'épaisseur de la couche active, et du potentiel de surface

Dans cette partie, nous nous fixons comme principal but de mettre en évidence les mécanismes de dissociation sous un rayonnement lumineux, ainsi que l'influence exercée sur la dissociation par les trois paramètres suivants, à savoir :

- La valeur du potentiel de surface *Vs*
- La profondeur de pénétration de l'onde optique δ
 - L'épaisseur de la couche active *e*

Les cas que nous avons choisis de prendre sont trois épitaxies d'épaisseurs respectives de 0,35µm, 0,2µm, 0,1µm de GaAs de type n dopé Si à 4.10¹⁸/cm³. Nous suposons qu'elles ont toutes un dopage résiduel après hydrogénation uniforme et égal à 4.10¹⁶/cm³. La longueur d'onde du rayonnement lumineux utilisée dans le calcul est de 350 nm. Les résultats présentés ont été obtenus pour des profondeurs de pénétration δ = 50 et 200 Å, pour un potentiel de surface nul et pour un potentiel égal à 0,5 V.

ler cas Vs = 0V: On distingue deux groupes de courbe (figure 1.8). Le premier, lorsque la profondeur de pénétration δ est égale à 50 Å. Les trois courbes sont confondues en une seule, ce qui amène à penser que dans le cas où la profondeur de pénétration est trop faible, l'épaisseur de la couche active ne peut influencer l'évolution de la densité de porteurs. Le second, lorsque la profondeur de pénétration δ est égale à 200 Å, nous constatons alors que la saturation arrive d'autant plus vite que l'épaisseur de la couche active est faible. Pour justifier cette observation, rappelons que la réactivation sous irradiation optique suit le profil de pénétration de l'onde lumineuse dans le matériau. Ce dernier, nous l'avons déjà vu, est de forme exponentielle et est caractérisé par le paramètre δ qui désigne la profondeur de pénétration. Cela signifie que la réactivation s'effectue plus facilement et donc plus rapidement à l'endroit où l'énergie totale des photons est la plus importante, c'est-à-dire proche de la surface. Nous pouvons aussi ajouter, que plus l'on s'éloigne de la surface, plus l'énergie totale des photons dissipée dans le matériau est faible et que, par conséquent, plus la réactivation sera difficile et donc lente. La vitesse de réactivation locale dans le matériau est donc directement liée au profil de pénétration de l'onde lumineuse dans le matériau suivant la profondeur z. Il en résulte que lorsque la profondeur de pénétration δ est du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche active, la variation de la vitesse de réactivation locale en fonction de la profondeur z dans le matériau est faible et donc la variation de la densité de



Figure 1. 8 : Influence de l'épaisseur e de la couche active sur l'évolution de la densité de porteurs ΔN_s en fonction de la densité de photons reçus ΔN_{ph} pour différentes profondeurs de pénétration d des photons et pour un potentiel de surface Vs=0V.



porteurs est constante jusqu'à ce que cette densité de porteurs atteigne sa valeur de saturation. Au contraire, quand δ est faible devant l'épaisseur de la couche active, la variation de la vitesse de réactivation locale est plus grande, ce qui contribue à la formation d'une zone entièrement vide de complexes neutres (où tous les donneurs neutralisés sont réactivés) qui commence à la surface de l'épitaxie, et qui s'étend doucement au cours du temps au travers de la couche active. Ceci induit un ralentissement de la vitesse moyenne de réactivation au cours du temps, la densité de porteurs réactivés converge alors plus lentement vers sa valeur de saturation.

<u>2nd cas Vs = 0,5V :</u> (figure 1.9) Pour les hautes densités de photons, il apparaît que le potentiel de surface n'a pas d'influence sur la saturation et donc sur l'évolution de la densité de porteurs. Par contre, pour les faibles densités de photons, et pour les faibles épaisseurs de couche $(0,1\mu m)$ nous constatons l'apparition d'une dose photonique en dessous de laquelle la densité de porteurs libres n'évolue pas. Nous remarquons également que ce seuil n'est pas visible pour les épaisseurs de couches plus importantes. L'existence de ce seuil se justifie de la façon suivante. La présence d'un potentiel de surface crée une zone désertée dans le matériau. Lorsque l'épaisseur de la couche active est plus faible que la largeur de cette zone désertée, la valeur de la densité de porteurs mesurée est nulle. Au cours de l'irradiation optique, les premiers électrons libérés lors de la réactivation sont piégés par les états de surface ce qui entraîne la diminution de la largeur de la zone désertée jusqu'au moment où elle devient inférieure à l'épaisseur de la couche active. L'échantillon a alors reçu une



Figure 1. 9 : Influence de l'épaisseur e de la couche active sur l'évolution de la densité de porteurs ΔN_s en fonction de la densité de photons reçus ΔN_{ph} pour différentes profondeurs de pénétration δ des photons et pour un potentiel de surface Vs=0,5V.

(\blacksquare) $\delta = 200$ Å, $e = 0.35 \ \mu\text{m}$, (\blacktriangle) $\delta = 200$ Å, $e = 0.2 \ \mu\text{m}$, (\times) $\delta = 200$ Å, $e = 0.1 \ \mu\text{m}$, (+) $\delta = 50$ Å, $e = 0.35 \ \mu\text{m}$, (\blacklozenge) $\delta = 50$ Å, $e = 0.2 \ \mu\text{m}$, (\bigcirc) $\delta = 50$ Å, $e = 0.1 \ \mu\text{m}$.

quantité de photons suffisante pour que l'évolution de la densité de porteurs soit observable, le seuil de densité de photons a été atteint.

1.5.1.d. Confrontation simulation expérience

Nous venons de mettre en évidence grâce à des simulations l'influence du potentiel de surface sur l'évolution de la densité de porteurs des épitaxies de GaAs dopé Si hydrogénée soumis à un rayonnement lumineux. Si un effet de seuil sur la dose de photons était jusqu'à présent pressenti par le calcul numérique, il n'avait toutefois pas été établi expérimentalement. Afin de valider les résultats obtenus par la simulation, nous avons entrepris une étude sur des épitaxies de GaAs dopé Si à 4.10¹⁸/cm³ pour des épaisseurs de 0,1µm et 0,2µm hydrogénées et deutérées. Après leur avoir fait subir un plasma d'hydrogène ou de deutérium, la conductivité des épitaxies était trop grande pour pouvoir mesurer leurs densités de porteurs résiduelles. Une fois cette étape réalisée, nous avons procédé à des irradiations optiques successives à l'aide d'un banc constitué d'une lampe de forte puissance associée à un monochromateur qui nous a permis de sélectionner une longueur d'onde de 266 nm. Chaque irradiation était suivie, bien entendu, de mesures expérimentales permettant de déterminer la densité de porteurs libres, effectuées quant à elles grâce au banc de mesure par effet Hall de l'IEMN. Dans un souci de précision, les mesures ont été effectuées sur plusieurs dispositifs appelés trèfles de Van der Pauw, puis les résultats de ces mesures furent moyennés avant d'être reportés sur la figure1.12 (traits pleins). Nous avons intégré à cette figure l'évolution de la densité de porteurs calculée par notre simulation (traits pointillés). Afin de faire correspondre au mieux les résultats expérimentaux aux calculs théoriques, nous avons choisi de fixer la profondeur de pénétration δ à 65 Å, étant donné que cette valeur est communément admise dans le cas du GaAs pour une longueur d'onde de 266 nm. Par contre, nous nous sommes attachés à trouver l'association entre la densité de porteurs après plasma et avant irradiation $N_{d,pl}$ et la section efficace de dissociation σ_{ph} qui procure le meilleur accord entre la théorie et l'expérience. Les résultats expérimentaux et théoriques sont reportés sur la figure 1.10. Les valeurs retenues pour $N_{d,pl}$ et σ_{ph} sont les suivantes :

Pour l'épitaxie de 0,2µm hydrogénée,

$$N_{\rm d, pl} = 4.10^{16} / {\rm cm}^3$$
 $\sigma_{\rm ph} = 1.5.10^{-18} {\rm cm}^2$

Pour l'épitaxie de 0,1µm hydrogénée,

$$N_{\rm d,pl} = 5,5.10^{16}/{\rm cm}^3$$
 $\sigma_{\rm ph} = 5,2.10^{-19} {\rm cm}^3$

Pour l'épitaxie de 0,2µm deutérée,

$$N_{\rm d,pl} = 1,6.10^{16}/{\rm cm}^3$$
 $\sigma_{\rm ph} = 1.10^{-19} {\rm cm}^2$

Pour l'épitaxie de 0,1µm deutérée,

$$N_{\rm d,pl} = 1,3.10^{16}/{\rm cm}^3$$
 $\sigma_{\rm ph} = 6.10^{-20} {\rm cm}^2$

A mesure que l'épaisseur de la couche diminue, il devient de plus en plus difficile de trouver le couple de valeur entre $N_{d,pl}$ et σ_{ph} qui donne un bon accord simulation-expérience du fait que pour les faibles densités de photons la variation de la densité de porteurs devient de plus en plus brutale, et que de faibles variations de ces paramètres induisent des changements importants des résultats. Cependant, on peut estimer que les résultats obtenus concordent de manière satisfaisante. Il est assez difficile de conclure sur les valeurs retenues



Figure 1. 10 : Evolution de la densité de porteurs de couches épitaxiées deutérées et hydrogénées de différentes épaisseurs obtenues expérimentalement et par simulation.

pour la densité de porteurs après plasma $N_{d,pl}$ puisqu' il est quasi impossible de vérifier ces valeurs expérimentalement lorsque l'épaisseur des couches actives est faible du fait de leur forte résistivité après plasma ; néanmoins les valeurs retenues pour la simulation paraissent cohérentes avec la réalité. En ce qui concerne les valeurs choisies pour la section efficace de réactivation σ_{ph} , nous constatons dans un premier temps, que sa valeur est plus faible pour les couches deutérées que pour les couches hydrogénées. Ceci paraît logique puisque nous avons déjà mis en évidence un effet isotopique important lorsque l'on remplaçait l'hydrogène par le deutérium ; celui-ci se traduit donc naturellement par une diminution de la section efficace de réactivation dans le cas d'une épitaxie deutérée. Si nous étudions à présent le rapport des sections efficaces de réactivation entre une couche hydrogénée et une couche deutérée, nous

trouvons pour la couche de $0,2\mu$ m d'épaisseur un rapport égal à 15 et pour la couche de $0,1\mu$ m d'épaisseur un rapport égal à 8,6. Nous constatons alors que ces rapports sont très proches des rapports isotopiques déjà mesurés de manière expérimentale. Les valeurs des sections efficaces de réactivation retenue pour le calcul numérique semble vouloir toujours diminuer avec l'épaisseur de la couche, ce qui peut traduire le fait que la probabilité qu'a un photon de rencontrer un complexe neutre diminue avec l'épaisseur de la couche active.

1.6. Réactivation par électrons chauds produits dans un composant

C'est en 2001 que pour la première fois, des résultats obtenus à l'IEMN montrant la possibilité de réactiver des donneurs passivés par hydrogénation à l'aide d'électrons chauds ont été publiés [13]. Le mode opératoire de cette étude consistait à déterminer, par une analyse capacité-tension, la variation du profil de la concentration de porteurs libres de diodes Schottky en GaAs de type n dopé Si hydrogénées sur lesquelles était appliquée une polarisation inverse de 5,5V. Cette diode a été réalisée sur un substrat de GaAs de type n dopé Silicium à 3.10¹⁸/cm³ sur lequel on a fait croître une couche d'épaisseur 1,5µm de GaAs dopé Silicium à 3.10¹⁸/cm³ puis une couche de 1µm de GaAs dopé Silicium à 2,2.10¹⁷/cm³. La réalisation de ces diodes consiste dans un premier temps à déposer le contact ohmique en face arrière suivi d'un recuit à une température de 400°C pendant 40 secondes. Puis on soumet l'échantillon à un plasma d'hydrogène ou de deutérium. Les durées de passivation utilisées pour le plasma d'hydrogène et de deutérium sont choisies de manière à obtenir le même taux de neutralisation des dopants. Ensuite, on procède au dépôt des contacts Schottky en face avant. Et enfin, on effectue une attaque MESA qui permet d'isoler électriquement les diodes entre elles. Sur les figures 1.11 et 1.12, les temps de polarisation inverse ont été choisis de manière à obtenir une densité N_e d'électrons (cm⁻²) injectés identiques dans les deux diodes.

On peut remarquer sur la figure 1.11, que la réactivation des impuretés passivées commence prioritairement au bout de la région dépeuplée. Ces résultats peuvent s'expliquer de la manière suivante, les électrons qui sont injectés au travers de la barrière métalsemiconducteur rencontrent un très grand champ électrique dans la région dépeuplée. Les électrons "chanceux" qui n'ont pas subi trop de collisions inélastiques peuvent alors présenter une énergie suffisante pour briser les liaisons Si-H. Ces électrons énergétiques se trouvant principalement à l'extrémité de la région dépeuplée, la dissociation des complexes neutres commence donc dans cette zone. Ceci met en évidence le rôle important joué par les électrons énergétiques dans la réactivation des donneurs passivés.



Figure 1. 11 : Variation du profil de la concentration de porteurs de diodes Schottky hydrogénées soumises à différentes doses électroniques



Figure 1. 12 : Variation du profil de la concentration de porteurs de diodes Schottky deutérées soumises à différentes doses électroniques

pour (a) Ne = 0, (b) Ne = 0,7.10²², (c) Ne = 1,6.10²², (d) Ne = 2,4.10²², (e) Ne = 3,3.10²², (f) Ne = 4,8.10²², (g) Ne = 6,6.10²², (h) Ne = 9,9.10²².

De plus, lorsque l'on remplace l'hydrogène par du deutérium, on constate figure 1.12 que pour la même quantité d'électrons injectés les profils de densité de porteurs évoluent beaucoup moins que dans le cas des diodes hydrogénées. Le fait que la réactivation par électrons chauds soit bien plus difficile lorsque l'hydrogène est remplacé par le deutérium constitue une fois encore un fort effet isotopique.

Nous venons de voir qu'il était possible de réactiver les dopants neutralisés à l'aide d'électrons chauds produits dans un composant. Au vu de ces résultats, il est apparu intéressant d'étudier la réactivation par des électrons énergétiques arrivant directement sur la surface d'un échantillon hydrogéné ou deutéré. L'idée naturelle est donc d'utiliser les électrons chauds issus du faisceau d'un microscope électronique à balayage ou d'un masqueur électronique.

1.7.<u>Réactivation par électrons chauds issus d'un faisceau électronique, les phénomènes</u> <u>observés</u>

Afin d'en apprendre plus sur le rôle des électrons énergétiques dans la dissociation des complexes SiH (ou SiD), nous allons étudier le cas où ces électrons énergétiques extérieurs sont injectés à l'intérieur du matériau. Ceci peut être effectué à l'aide de la pointe polarisée d'un microscope à effet tunnel (STM), d'un masqueur électronique, ou d'un microscope électronique à balayage (MEB).

Des expérimentations ont été conduites à l'IEMN [14] sur des trèfles réalisés sur une couche épitaxiée de 0,35 μ m de GaAs de type n dopé Si. A l'aide d'une caractérisation par effet Hall une densité d'électrons de 1,4.10¹⁴/cm² ainsi qu'une mobilité de 1690 cm²/V.s ont été mesurées. Ces trèfles ont ensuite subi une exposition à un plasma RF d'une puissance de 0,16 W/cm², sous une pression d'hydrogène de 1 mbar, à une température de 190°C, et ce pendant 8 heures. Ces derniers ont ensuite été soumis à des expositions successives à un faisceau d'électrons pour différentes énergies d'accélérations, à l'aide d'un masqueur électronique ou d'un microscope électronique à balayage. Enfin, l'utilisation d'une cage de faraday pour mesurer le courant de faisceau, permettant ainsi de déterminer le nombre d'électrons reçus par l'échantillon, et la caractérisation de ces derniers par des mesures par effet hall entre chaque exposition ont permis de déterminer l'évolution de la densité de porteurs en fonction de la densité d'électrons reçus. On peut voir sur les figures 1.13 et 1.14 une présentation des résultats obtenus.

Sur la figure 1.13, nous pouvons observer l'évolution de la densité de porteurs d'une épitaxie de 0,35µm de GaAs de type n dopé Si hydrogénée et deutérée soumis à une irradiation électronique. Nous constatons dans un premier temps, que pour les doses électroniques faibles, l'évolution de la densité de porteurs se fait de manière quasi linéaire avec la quantité d'électrons reçus. Puis, pour des doses d'électrons reçus plus importantes, les valeurs des densités de porteurs convergent vers une valeur de saturation proche de la densité de porteurs initiale qui est, rappelons-le, de 1,4.10¹⁴/cm². Cette augmentation de la densité de porteurs est la conséquence de l'introduction dans le matériau, à partir d'un faisceau électronique, d'électrons énergétiques qui brisent les complexes neutres libérant ainsi les porteurs libres. La seconde constatation que nous pouvons faire sur la figure 1.13 est la présence une fois de plus d'un fort effet isotopique. En effet, pour obtenir la même

réactivation sur matériau hydrogéné et matériau deutéré, il faut appliquer en moyenne une dose électronique 20 fois plus grande.



Figure 1. 13 : Evolution de la densité de porteurs libres d'une épitaxie de 0,35µm de GaAs de type n dopé Si hydrogénée (a) et deutérée (b) en fonction de la densité d'électrons reçus et issus d'un faisceau électronique pour une énergie d'accélération de 20keV.

De même que les études de réactivation par irradiation lumineuse ont été réalisées pour différentes longueurs d'ondes, il semblait intéressant d'étudier qu'elle est l'influence de l'énergie d'accélération des électrons issus du faisceau électronique sur ce type réactivation. La figure 1.14 nous montre l'évolution de la densité de porteurs d'une épitaxie de 0,35µm de GaAs dopé Si hydrogénée soumis à une irradiation électronique en fonction de la quantité d'électrons reçus par l'échantillon et pour différentes énergies d'accélération des électrons issus du faisceau électronique. Nous pouvons constater sur cette figure que l'efficacité de réactivation est d'autant plus importante que l'énergie d'accélération est faible.

Pour tenter d'expliquer ces phénomènes, plusieurs hypothèses sur le mécanisme physique mis en jeu s'offrent à nous. La première serait que l'injection d'électrons chauds, ayant une énergie bien supérieure au gap, devrait créer des paires électron-trou. Après un certain temps de diffusion, les trous rencontrant des complexes neutres devraient placer ces derniers dans un état anti-liant favorisant la décomplexation. La seconde serait directement liée à des impacts se produisant entre les électrons énergétiques injectés et les complexes, impacts qui fourniraient l'énergie nécessaire à la décomplexation. Enfin la dernière pourrait être une combinaison des deux premières qui contribueraient de manière quasi équivalente à ce phénomène. Afin de vérifier la véracité de ces hypothèses, il était donc nécessaire de connaître la quantité de paires électron-trou créées ainsi que la quantité d'énergie dissipée dans notre couche.



Figure 1. 14 : Evolution de la densité de porteurs libres d'une épitaxie de 0,35µm de GaAs de type n dopé Si hydrogénée en fonction de la densité d'électrons reçus et issus d'un faisceau électronique pour des énergies d'accélérations de 10keV, 20keV, 30keV et 50keV.

1.7.1. Etude du mécanisme physique mis en jeu

1.7.1.a. Calcul de l'énergie dissipée

Pour déterminer la quantité de paires électron-trou créées dans notre couche, nous pouvons exploiter les travaux de Akamatsu et al [15].Ces auteurs ont évalué la génération de paires électron-trou G(x, y, z) en tout point de coordonnées (x, y, z) produite par un électron injecté dans le matériau suivant l'axe Oz, et ont exprimé G(x, y, z) de la manière suivante :

(equ 1.8)

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

Le coefficient A représente la perte d'énergie due à la rétrodiffusion des électrons et qui est dépendant de l'énergie d'accélération Ee des électrons injectés. Les expressions de X, Y et Z qui s'écrivent :

(equ 1.9)

$$X = \frac{x}{Rg/3} \qquad \qquad Y = \frac{y}{Rg/3} \qquad \qquad Z = \frac{z}{Rg/3}$$

où Rg est la profondeur de pénétration de l'électron, c'est-à-dire la profondeur au-delà de laquelle l'électron n'a plus assez d'énergie pour créer des paires électron-trous. Grün [16] l'exprime sous la forme :

(equ 1.10)
$$Rg = \frac{4,57.10^{-2} \times E_e^{1,75}}{\rho}$$

Rg est ici en µm, ρ la densité volumique en g/cm³ et E_e en keV

Le profil de génération de paires électron-trou suivant z, s'obtient en intégrant l'expression de G(x, y, z) suivant les axes x et y, ce qui donne :

(equ 1.11)

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

Une seconde méthodologie consiste à utiliser le logiciel de simulation Sceleton. Ce logiciel est mis à contribution généralement en lithographie électronique pour déterminer le profil de dissipation d'énergie dans les résines des électrons issus du faisceau du masqueur électronique.

A cette fin, le logiciel Sceleton est basé sur une simulation de la trajectoire d'un électron primaire utilisant la méthode de Monte-Carlo, en prenant en compte les pertes d'énergie induites par les collisions inélastiques, dans l'approximation d'une dissipation continue de l'énergie. Les données nécessaires au calcul concernent le matériau et sont sa densité volumique, la stoechiométrie des éléments qu'il contient, ainsi que le numéro atomique de chacun de ses éléments. 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 Ediss(r, θ , z) subie par un électron incident d'énergie Ee injecté suivant l'axe (Oz) en tout point du matériau de coordonnées cylindriques (r, θ , 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. A partir des résultats fournis par Sceleton, nous avons calculé à l'IEMN la quantité moyenne d'énergie dissipée par un électron injecté à différentes profondeurs z en intégrant la densité de perte d'énergie Ediss(r, θ , z) suivant r et θ :

(equ 1.12)
$$\boldsymbol{E}_{diss} = \int_{0}^{\infty} \left[\int_{0}^{2\pi} \boldsymbol{E}_{diss}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{z}) \cdot \boldsymbol{r} \cdot d\boldsymbol{\theta} \right] d\boldsymbol{r} = 2\pi \cdot \int_{0}^{\infty} \boldsymbol{E}_{diss}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{z}) \cdot \boldsymbol{r} \cdot d\boldsymbol{\theta}$$

Sur la figure 1.15 sont représentés les profils d'énergie dissipée par des électrons pour des énergies d'accélération différentes dans une épitaxie de GaAs, obtenus à l'aide du logiciel Sceleton ainsi que par l'équation d'Akamatsu et al. Le coefficient A est choisi de façon à obtenir une énergie totale dissipée déterminée par la formule d'Akamatsu égale à l'énergie totale dissipée déterminée par la formule d'Akamatsu égale à l'énergie totale dissipée déterminée par la formule d'Akamatsu égale à l'énergie totale dissipée déterminée par la formule d'Akamatsu égale à l'énergie totale dissipée déterminée par la formule d'Akamatsu égale à l'énergie totale dissipée déterminée par Sceleton.



Figure 1. 15 : Comparaison des profils d'énergie dissipée lors de l'injection d'électrons d'énergie 10 (a), 20 (b), 30 (c) ou 50 keV (d) dans le GaAs, obtenus à partir de la simulation d'Akamatsu et al (traits pleins) et de Sceleton (traits pointillés).

On peut observer que la formule d'Akamatsu et al donne une profondeur de pénétration légèrement supérieure à celle obtenue à l'aide de Sceleton. Néanmoins, les calculs conduisent à des résultats pratiquement équivalents. En conclusion de ces derniers, nous pouvons donc dire que plus l'énergie d'injection des électrons est élevée, plus la profondeur de pénétration est grande et plus l'énergie dissipée s'étale à l'intérieur du matériau.

1.7.1.b. Interprétation des résultats obtenus sur l'évolution de la densité de porteurs d'une épitaxie de GaAs hydrogénée soumise à une irradiation électronique.

Nous avons vu précédemment que lorsque l'on soumettait une épitaxie de GaAs de 0,35µm dopé Si hydrogénée à un faisceau d'électrons, l'efficacité de réactivation était

d'autant plus grande que l'énergie d'accélération de ces électrons était faible. Nous avons vu également que l'étalement de l'énergie dissipée par ceux-ci augmentait avec l'énergie d'injection. On peut alors penser qu'une grande partie de l'énergie apportée par l'injection des électrons est dissipée en dehors de la couche active de l'épitaxie. Pour vérifier cette hypothèse, il est nécessaire de connaître la quantité d'énergie dissipée uniquement dans notre couche active d'épaisseur $e = 0,35\mu m$. Ceci s'obtient en intégrant l'énergie dissipée E_{diss} sur l'épaisseur de la couche active e comme suit :

(equ 1.13)
$$\boldsymbol{E}_{diss} = \int_{0}^{e} \boldsymbol{E}_{diss}(z) dz$$

La résolution de cette intégrale nous donne les valeurs résumées dans le tableau 1.1. Nous observons à l'aide de ce dernier que l'énergie dissipée dans la couche diminue quand l'énergie d'accélération des électrons issus du faisceau électronique augmente.

Energies d'injections	10 keV	20 keV	30 keV	50 keV
Energies dissipées dans la couche active	6529 eV	4612 eV	2626 eV	1351 eV

Tableau 1. 1 : Valeurs de l'énergie dissipée dans la couche active en fonction de l'énergie d'injection.

1.7.1.c.Calcul du nombre de paires électron-trou créées

Nous venons de calculer la quantité d'énergie dissipée par des électrons issus d'un faisceau d'électrons pour différentes énergies d'accélérations dans une épitaxie de $0,35\mu m$ de GaAs. Etudions maintenant, pour connaître le mécanisme dominant de la réactivation, quelle est la quantité de paires électron-trous créées dans cette même couche soumise à un faisceau électronique dans des conditions similaires à celles citées plus haut. Ceci peut être déterminé en intégrant suivant z l'équation de continuité en régime stationnaire [17]. On peut, à partir de la concentration suivant z en paires électron-trou, en déduire la concentration suivant z des trous après leur diffusion en fonction de l'énergie d'accélération Ee du faisceau électronique.

La figure 1.16 permet la comparaison entre les profils de l'énergie dissipée par un électron issu du faisceau électronique et les paires électron-trou. Nous savons qu'une fraction de l'énergie dissipée dans le matériau est utilisée dans la création de paires électron-trou. Ces électrons et ces trous diffusent dans le matériau et dissipent leur énergie à une certaine distance de l'endroit où ils ont été créés. Il en résulte que les profils de dissipation de l'énergie dissipée par les paires électron-trou et par les électrons issus du faisceau électronique sont différents. Un examen plus approfondi de cette figure nous permet de pressentir que les quantités d'énergies dissipées, dans les premiers 0,35 microns de matériau situés sous la surface, par les électrons issus du faisceau électron-trou ne sont pas identiques, ce qui est confirmé sur la figure 1.17.



Figure 1. 16 : Comparaison du profil d'énergie dissipée E_{diss} (ligne continue) pour un électron injecté à 10 keV, et du profil correspondant de concentration en porteurs minoritaires (ligne pointillée) après leur diffusion, pour une longueur de diffusion L de 1μm et pour une vitesse de recombinaison infinie (a) et égal à D/L (b) avec D le coefficient de diffusion dans le GaAs



Figure 1. 17 : Evolution en fonction de l'énergie d'injection des électrons du rapport ΔNs/ΔNe (rapport de l'évolution de la densité de porteurs libres sur la densité d'électrons reçus) déterminé à partir de mesures expérimentales sur des couches de 0,35µm de GaAs dopé Si à 4.10¹⁸/cm³, de l'énergie dissipée par un électron injecté dans la même couche, et enfin de la densité de porteurs minoritaires Δp localisé dans la couche active de 0,35µm après leur diffusion et ce pour une vitesse de recombinaison infinie (a) ou égale à D/L (b), D étant le coefficient de diffusion des porteurs minoritaires dans le GaAs et L étant la longueur de
Afin de faire le point sur le mécanisme physique mis en jeu lors de la réactivation des complexes SiH et de connaître le mécanisme dominant dans cette réaction, nous avons reportés sur la figure 1.17, d'une part, l'efficacité de réactivation $\Delta N_s / \Delta N_e$ (rapport de l'évolution de la densité de porteurs libres sur la densité d'électrons reçus), d'autre part, l'énergie dissipée dans la couche et enfin la quantité de paires électron-trou créées en fonction de l'énergie d'accélération des électrons issus du faisceau électronique,. On constate une forte corrélation entre l'énergie dissipée dans la couche et l'efficacité de réactivation. Par contre, aucun lien ne semble unir la réactivation à la quantité de paires électron-trou. En conséquence de quoi, nous pouvons admettre que le phénomène de réactivation des dopants neutralisés par électrons chauds est dû majoritairement aux impacts directs de ceux-ci avec les complexes neutres, et que la contribution des paires électron-trou à ce phénomène est très faible, voire quasi nulle.

1.7.2. Modélisation de la réactivation de complexes neutres par impact électronique

Pour déterminer la relation qui décrit l'évolution de la densité de porteurs d'une épitaxie de GaAs dopé silicium irradiée par un faisceau électronique, nous pouvons utiliser la même relation que dans le cas d'une irradiation lumineuse (equ 1.3), à ceci près, qu'il faut remplacer le terme décrivant l'excitation lumineuse par un terme décrivant l'excitation électronique. Cette relation est donnée par l'équation (1.14).

(equ 1.14)

$$N_{d}(z, N_{e}) = N_{d,0}(z) - (N_{d,0}(z) - N_{d,pl}) . \exp[-\sigma_{e}(z) . N_{e}]$$

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

 $N_{d,\theta}$ est la concentration initiale en donneurs ionisés à la profondeur z,

 $N_{d,pl}$ est la concentration en donneurs ionisés, après hydrogénation et avant irradiation,

 N_e est la densité totale d'électrons reçus par la surface de l'échantillon, et

 $\sigma_e(z)$ est la section efficace de dissociation des complexes Si-H ou Si-D

Avec $\sigma_e(z)$ s'écrivant de la manière suivante :

$$\sigma_e(z) = k_0 \cdot \frac{E_{diss}(z)}{N_{Si-H,pl}(z) \cdot E_d}$$

Où E_d est l'énergie nécessaire à la dissociation d'un complexe.

(equ 1.15)

 $N_{Si-H,pl}$ est la concentration en complexes, après hydrogénation et avant irradiation,

 $E_{diss}(z)$ est la quantité d'énergie dissipée dans la couche à une profondeur z.

 k_0 est un coefficient qui représente la fraction de l'énergie dissipée dans la couche qui est utilisée dans la dissociation d'un complexe.

Cette simulation nous conduit à faire les remarques suivantes :

- Comme en pratique les temps d'hydrogénation sont suffisamment longs, nous pouvons supposer que Nd,pl, la concentration en donneurs ionisés après hydrogénation et avant irradiation électronique, est constante sur toute la couche
- Compte tenu du fait que la concentration en atomes du réseau cristallin est bien supérieure à la concentration en complexes neutres, l'énergie dissipée pour briser les complexes est nettement inférieure à l'énergie dissipée pour créer des paires électrontrou. En conséquence, k₀ est un coefficient qui sera choisi bien inférieur à 1. Ce facteur k₀, correspondant à la fraction d'énergie dissipée utilisée dans la décomplexation, est totalement inconnu. Il devra donc être ajusté, afin d'obtenir le meilleur accord possible entre la théorie et l'expérience.
- L'énergie Ed nécessaire à la dissociation d'un complexe est prise égale à 3,5 eV. Cette valeur a été, d'une part, observée expérimentalement par les études de la réactivation sous irradiation lumineuse, et a été, d'autre part, confirmée par des calculs théoriques entrepris par Y. Miyamoto et al [18] et L. Tong et al [19].
- L'énergie dissipée dans la couche est donnée par le calcul effectué avec le logiciel Sceleton.
- Pour déduire la densité de porteurs libres sur toute la couche, il suffit alors d'intégrer l'expression (1.14) suivant z en tenant compte de la zone désertée d'épaisseur w induite par le potentiel de surface. Le calcul de l'épaisseur de la zone désertée w est effectué en utilisant le même algorithme que dans le cas de la réactivation par excitation lumineuse et ceci à partir de la valeur du potentiel de surface. Vs qui sera pris égal à 0,5 Volts.

1.7.3. Validation du modèle de réactivation des dopants neutralisés par faisceau électronique, confrontation théorie-expérience.

Pour valider notre modèle, nous avons choisi de comparer les résultats expérimentaux avec les résultats théoriques obtenus sur des épitaxies de GaAs de type n dopé Si de $0,35\mu m$ et $0,2\mu m$ d'épaisseur, hydrogénées ou deutérées. Les énergies d'accélération des électrons issus du faisceau électronique sont de 10, 20, et 50 keV. Dans tous les résultats théoriques exposés ici, nous avons admis que le potentiel de surface prenait la valeur typique de 0,5 V. Enfin, après ajustement, la valeur de k_0 qui a été retenue pour le calcul est de 1.10^{-6} pour les épitaxies hydrogénées et de $3,7.10^{-8}$ pour les épitaxies deutérées.

Sur la figure 1.18, sont représentés les résultats obtenus pour une épitaxie de $0,35\mu m$ d'épaisseur. En examinant ces résultats, nous pouvons remarquer dans un premier temps, que notre modèle décrit avec un bon accord les données expérimentales lorsque les doses électroniques sont faibles (Ne < 1.10^{17} cm⁻²). On constate, également, un phénomène de saturation pour les doses électroniques plus élevées avec cependant une valeur de saturation

de la densité de porteurs libres plus faible expérimentalement que théoriquement. Les temps d'exposition des couches au plasma ont été choisis suffisamment longs afin de passiver les donneurs ionisés sur toute l'épaisseur de la couche, pour garantir une densité de complexes neutres constantes, ce qui est indispensable à la validité de notre modèle. Lorsque les temps d'hydrogénation ou de deutération sont aussi longs, la quantité de défauts qu'elles peuvent engendrer n'est plus négligeable et, par voie de conséquence, la quantité d'électrons libérés lors de la réactivation mais piégés par ces défauts non plus. La divergence existant entre notre calcul et nos expériences peut donc trouver sa justification dans le fait que l'apparition de défauts pendant l'étape de passivation n'est pas prise en compte dans notre modèle.



Figure 1. 18: Résultats expérimentaux et théoriques de l'évolution de la densité de porteurs libres d'une épitaxie de 0,35µm de GaAs Si hydrogénée ou deutérée soumis à une irradiation électronique pour différentes énergies d'accélération des électrons issus du faisceau électronique.

Les résultats expérimentaux et théoriques obtenus sur la couche épitaxiée d'épaisseur 0,2µm sont présentés sur la figure 1.19 pour une énergie d'accélération de 10 keV. Les résultats théoriques font apparaître le rôle joué par le potentiel de surface Vs, déjà évoqué lors de la réactivation par excitation lumineuse. Pour la réactivation du matériau hydrogéné, l'évolution de la densité de porteurs n'est que peu différente quand on tient compte des effets de surface. Par contre, il n'en est pas de même si l'on s'intéresse à la réactivation du matériau deutéré, où seule l'existence de ce potentiel permet de justifier l'évolution relativement brutale de la réactivation. Les paramètres de la simulation sont inchangés, à savoir $k_0(H) = 1.10^{-6}$ et $k_0(D) = 3,7.10^{-8}$, $N_{d,pl} = 1.10^{16}$ cm⁻³.

En conclusion, le modèle que nous venons de présenter semble bien couvrir l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus, et particulièrement, il permet de faire la lumière sur l'influence du potentiel de surface lié aux états électroniques superficiels supplémentaires. En effet, seul ce dernier permet de justifier le résultat expérimental obtenu dans une couche deutérée d'épaisseur 0,2µm. Au vu de ces résultats, on peut déjà imaginer que cette variation brutale est encore plus « retardée » quand on diminue l'épaisseur de la couche active.



Figure 1. 19 : Résultats expérimentaux et théoriques de l'évolution de la densité de porteurs libres d'une épitaxie de 0,20µm de GaAs Si hydrogénée ou deutérée soumis à une irradiation électronique de 10 keV ; les résultats théoriques sont donnés pour un potentiel de surface de 0 ou de 0,5 Volts.

1.8. Interprétation de l'effet isotopique

Nous avons vu précédemment qu'il existait un effet isotopique caractérisé par une grande différence d'efficacité de réactivation selon la présence dans le matériau de complexes Si-H ou Si-D. Cet effet isotopique est obtenu lors de la réactivation des complexes par :

- Excitation lumineuse
- Electrons chauds produits dans un composant
- Mais aussi, électrons énergétiques issus d'un faisceau électronique.



Figure 1. 20 : Diagramme de configuration d'un complexe neutre.

En première analyse, comme nous l'avons déjà souligné, cet effet isotopique est anormalement élevé compte tenu de la seule différence de masse (facteur 2) existant entre ces deux atomes. Pourtant, il peut trouver son explication à l'aide du diagramme de configuration calculé par Avouris [20] (figure 1.20).

Sur ce diagramme est représentée l'énergie d'excitation de l'électron de liaison en fonction de la distance séparant l'atome de silicium de l'atome d'hydrogène ou de deutérium suivant qu'il se trouve dans son état fondamental ou dans son état excité. Dans un premier temps, considérons que l'électron de liaison soit positionné dans son état fondamental. Lorsqu'il reçoit une énergie de 3,5 eV, par exemple par le biais d'un photon, cet électron de liaison monte alors dans un état excité permettant à l'atome d'hydrogène ou de deutérium de

s'éloigner de l'atome de silicium. Comme l'atome de deutérium est 2 fois plus lourd que l'atome d'hydrogène, celui-ci se déplace moins vite et donc moins loin pour une même durée de l'état excité. Il en résulte qu'à la fin de la durée de vie de l'état excité, lorsque l'électron de liaison retombe dans son état fondamental, la barrière de potentiel que doit franchir l'électron de liaison pour permettre la libération de l'atome d'hydrogène, est plus faible que dans le cas du deutérium.

Compte tenu de ce diagramme, il est donc possible de comprendre, d'un point de vue qualitatif, les deux principales caractéristiques des résultats expérimentaux obtenus à l'IEMN, au LASIR ou au LPSC, à savoir l'existence :

- D'une énergie de seuil pour provoquer la rupture de la liaison SI-H : c'est celle qui est nécessaire pour exciter un complexe.
- D'un effet isotopique important compte tenu de leur différence de masse.

1.9. <u>Premiers essais d'écriture de motifs conducteurs sur épitaxie de GaAs dopé Si</u> <u>hydrogénée</u>

Ce travail a été effectué à l'IEMN en étroite collaboration avec Brigitte Sieber et C. Vanmansart du Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide [21]. Il a consisté dans un premier temps à soumettre une épitaxie de GaAs de $0,35\mu$ m de type n, dopé Si à 4.10^{18} /cm³ à un plasma d'hydrogène avec les conditions suivantes : température de l'échantillon de 190°C, pression d'hydrogène de 1 mbar, puissance RF de 0,15 W/cm², sur une durée de 7 heures. Cette étape a pour but de passiver les dopants par une formation de complexes neutres et ceci sur l'ensemble de l'échantillon. Nous avons ensuite procédé à l'écriture (dépassivation localisée) de nos motifs à l'aide du masqueur électronique, lesquels représentent les logos du LSPES et de l'IEMN. « L'écriture » est ici réalisée avec une énergie d'accélération de 20 keV et des doses électroniques de 0,1; 0,5; ainsi que 1 C/cm².

Pour visualiser nos motifs ainsi réalisés, nous avons utilisé la cathodoluminescence. Cette technique utilise un microscope électronique à balayage, dans lequel l'échantillon étudié est soumis à une irradiation électronique, ce qui crée ainsi des paires électron-trous, qui par recombinaison émettent des photons. Les doses reçues par l'échantillon sont suffisamment faibles pour éviter une réactivation de l'échantillon soumis au faisceau électronique. La lumière ainsi émise est recueillie par un miroir ellipsoïdal et est renvoyée sur un détecteur. Etant donné la longueur de diffusion des paires électron-trou dans le matériau, la résolution de la cathodoluminescence se limite à 1 μ m, et c'est cette résolution qui nous a imposé une taille minimale pour nos motifs.





Figure 1. 21 : Images obtenues par cathodoluminescence, représentant les motifs écrits au masqueur électronique sur une épitaxie de GaAs dopée Si hydrogénée. La dernière photographie est une 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 Cb/cm²

Lorsque l'on observe les photographies de la figure 1.21 on remarque que la luminescence est bien localisée dans les zones qui ont été écrites au masqueur électronique, avec néanmoins un léger élargissement qui reste cependant bien en deçà de la résolution de 1 μ m de la cathodoluminescence. On remarque ensuite que l'intensité de la luminescence augmente en même temps que la dose électronique utilisée pour l'écriture, jusqu'à l'apparition d'un phénomène de saturation. On justifie cette évolution de la manière suivante : lorsque la dose de l'écriture électronique augmente, on augmente la densité de porteurs. Il se trouve plus d'électrons qui peuvent monter dans la bande de conduction et qui peuvent émettre, après diffusion, un photon. Une fois atteinte une certaine valeur pour la dose, la majorité des complexes neutres a été brisée, par conséquent, la densité de porteurs évolue peu. Comme l'intensité de la luminescence est liée à la densité de porteurs, la saturation de ceux-ci entraîne inévitablement la saturation de l'intensité de la luminescence.

1.10. Conclusion du premier chapitre

Ce premier chapitre tente de synthétiser l'ensemble de nos connaissances concernant l'hydrogène dans le matériau massif GaAs dopé Silicium et ce qui a représenté les fondations du travail qui m'a été confié. Les différents travaux ainsi résumés sont essentiellement le fruit des travaux de recherche de trois laboratoires : le LASIR, le LPSC et l'IEMN.

La base de ce travail est l'introduction, par plasma, d'hydrogène ou de son isotope, le deutérium, dans le GaAs dopé Si qui a pour conséquence la passivation des donneurs résultant de la formation de complexes électriquement neutres liant l'hydrogène (ou le deuterium) à l'atome de silicium en piégeant l'électron. Ce phénomène, maintenant bien connu, est réversible et l'essentiel des travaux résumés porte sur les différentes méthodes possibles pour induire la réactivation des complexes ainsi formés. Elles sont essentiellement au nombre de trois :

- La réactivation thermique, efficace pour une température supérieure à 250°C
- La réactivation par photons, mise en évidence pour une énergie des photons supérieures à 3,5 eV
- La réactivation par électrons, soit dans un composant, soit par un faisceau électronique.

Ces deux derniers thèmes ont été étudiés et ont fait l'objet de modèles de simulation dont les résultats sont tout à fait en accord avec l'expérimentation. Ces modèles ont permis de réfléchir au rôle de ces excitations dans la rupture du complexe. Un mécanisme de rupture de liaison a donc été présenté et met en évidence le fort effet isotopique de cette réaction, justifiant les résultats observés expérimentalement.

Ces travaux présentés, nous comprenons maintenant l'intérêt que peut susciter la réactivation locale des porteurs telle qu'elle a déjà été mise en évidence dans le matériau massif. Mais cet intérêt est encore plus vif si nous parvenons à réaliser les mêmes performances, tant en passivation qu'en réactivation, dans du matériau pseudomorphique, telle qu'une hétéroépitaxie munie d'un plan de dopage Si et d'un canal en InGaAs. En effet, cette possibilité ouvrirait les portes sur la réalisation de composants micro voire nanométriques et rapides avec une technologie relativement simple. C'est donc naturellement que le deuxième chapitre fait l'objet de cette étude.

Bibliographie du premier chapitre

- [1]. S. Silvestre, Thèse de doctorat, Université de Lille I (2002). "Stabilité des interactions Silicium-Hydrogène sous irradiation optique ou électronique dans les semiconducteurs à base de GaAs. Application à la fiabilité et à la nanofabrication de composants III-V"
- [2]. 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 plasmatreated n-type Si"
- [3]. 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"
- [4]. 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"
- [5]. 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. "
- [6]. R. Rizk, B. Theys, J.C. Pesant, J. Chevallier, M. Aucouturier and B. Pajot, Phys. Rev. B, 47, 15523 (1993), "Deuterium effusion from crystalline n-type GaAs (Si)"
- [7]. 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."
- [8]. 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."
- [9]. V. Depoers, D.E.A. Instrumentation et Analyses Avancées, Université de Lille I (1999) « Etude de l'influence des photons sur le matériau GaAs hydrogéné en vue d'applications dans le domaine biomédical. »

- [10]. A. Beaurain, D.E.A. Instrumentation et Analyses Avancées, Université de Lille I (2000) « *Etude par spectroscopie Raman de la décomplexation photoinduite du matériau GaAs hydrogéné* »
- [11]. 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"
- [12]. H. Mathieu, Ed. Masson (Paris, 1987), p. 440. "Physique des semiconducteurs et des composants électroniques"
- [13]. S. Silvestre, D. Bernard, S. Mezière, E. Constant, Materials Science and engineering B80 (2001) 270-273. " *Electron induced dissociation of hydrogen or deuteriumsilicon complexes in GaAs: application to the reliability of GaAs based electronic optoelectronic devices* "
- [14]. S. Silvestre, D. Bernard-Loridant, E. Constant, M. Constant, J. Chevalier, Appl. Phys. Lett 77, 20 (2000). " Electron-beam-induced reactivation of Si dopants in hydrogenated GaAs: A minority carrier generation effect or an energetic electron excitation effect."
- [15]. B. Akamatsu, P. Henoc, and R.B. Martins, J. Microsc. Spectr. Electron. 14, 12a (1989).
- [16]. A.E. Grün, Z. Naturforsch, 12a, 89 (1957)
- [17]. S. Dassonneville, Thèse de doctorat, Université de Lille (2000). *"Evolution de la luminescence de GaN sous injection électronique"*
- [18]. 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"
- [19]. L. Tong, J.A. Larsson, M. Nolan, M. Murtagh, J.C. Greer, M. Barbé, F. Bailly, J. Chevallier, F.S. Silvestre, D. Loridant-Bernard, E. Constant, M. Constant, Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B, 186, pp 234-239 (2002), *« Photo-dissociation of hydrogen passivated dopants in gallium arsenide »*
- [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"

[21]. 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"

Chapitre 2 : Sur l'hydrogénation et la réactivation dans une hétérostructure

2.1.Introduction

Dans le premier chapitre nous avons vu quels étaient les effets connus et produits par l'introduction d'hydrogène ou de deutérium dans le GaAs type n dopé Si. Fort de ces résultats, nous avons imaginé un procédé totalement original pour réaliser des composants de tailles nanométriques. Ce procédé consiste, après réalisation de contacts électriques, à soumettre l'échantillon à un plasma d'hydrogène dans le but de passiver une grande majorité des atomes donneurs présents dans l'épitaxie, afin de rendre ce dernier isolant. Puis, à l'aide d'un faisceau électronique, on vient briser localement les complexes neutres et " écrire " des motifs conducteurs avec une très grande liberté.

Nous avons déjà démontré dans ce mémoire, la possibilité de réaliser des motifs conducteurs de l'ordre du micron. L'étape suivante est de diminuer ces dimensions afin d'obtenir des objets nanométriques. Lorsque l'on quantifie l'espacement entre 2 atomes donneurs dans une épitaxie de GaAs massif, prenons pour exemple une épitaxie de 0,35 μ m de GaAs de type n dopé Si à 4.10¹⁸/ cm³, on trouve une distance inter-atomes moyenne d'environ 10 nm. Pour diminuer au maximum cette distance, l'idéal serait que les atomes donneurs soient disposés l'un à côté de l'autre comme dans le cas d'un plan de dopage. C'est donc tout naturellement que nos études se sont portées sur des hétéroépitaxies à gaz 2D. Outre le fait qu'elles peuvent contenir le plan de dopage que nous recherchons, nous pourrons de plus bénéficier de la plus grande mobilité qu'offrent les électrons présents dans cette couche.

Les avantages de notre nouveau procédé pourraient être les suivants.

Son premier atout est le faible nombre d'étapes technologiques nécessaire à la fabrication d'un composant puisque, hormis le dépôt des contacts électriques, la totalité du composant se réalise en une seule étape. Les technologies actuelles utilisées dans l'industrie des semiconducteurs, notamment l'utilisation des résines, font intervenir une succession d'étapes qui induisent chacune une erreur de précision qui viendront s'ajouter en fin de processus et qui ont chacune leur chance de succès. Diminuer ce nombre d'étapes à quasiment une seule, devrait permettre d'augmenter au maximum le gain en précision, et donc de diminuer d'autant plus les dimensions finales, mais aussi d'accroître de façon non négligeable les rendements de fabrication.

Son second atout réside dans l'utilisation exclusive de procédés technologiques présents depuis plusieurs années dans l'industrie, ce qui permettrait une industrialisation plus aisée. De nombreux travaux portant sur des procédés de nanofabrication ont déjà été publiés ; ils ont souvent montré des résultats novateurs et d'un excellent niveau scientifique, mais ceux-ci utilisent souvent des outils tels que l'AFM (Atomic Force Microscope) [1-5] ou le STM (Scanning Tunneling Microscope) [6-7] qui ne permettent pas à l'heure actuelle une production de masse.

En dernier lieu, l'utilisation d'hétérostructures à gaz 2D permettant d'obtenir de grandes mobilités doit pouvoir conduire à la réalisation de composants très rapides.

Mais avant cela, il est indispensable de valider sur l'hétéroépitaxie précitée les effets de passivation et de réactivation observés sur le matériau en volume, d'évaluer la stabilité du matériau hydrogéné mais aussi de quantifier la résolution spatiale de notre nouvelle méthode technologique. C'est à ces différents aspects que sera consacré ce chapitre.

2.2.<u>Hydrogénation et réactivation par faisceau électronique d'une hétéroépitaxie</u> pseudomorphique.

Les hétérostructures que nous avons utilisées ont été réalisées par épitaxie par jet moléculaire par la société Picogiga. Ces hétérostructures sont des hétéroépitaxies pseudomorphiques à double hétérojonction constituées d'un plan de dopage Si et d'un puits quantique en InGaAs contenant un gaz d'électrons à 2 dimensions. En surface, on y trouve une couche de 500 angströms de GaAs fortement dopé permettant la réalisation de contacts ohmiques faiblement résistifs. Une présentation de la couche étudiée est exposée sur la figure 2.1.

GaAs type n+	500 Å			
GaAs type n ⁻	400 Å			
Al _{0,24} Ga _{0,76} As, type n	300 Å			
δ -Si Ns=5.10 ¹² /cm ²				
Spacer				
In _{0,20} Ga _{0,80} As n.i.d	130 Å			
Spacer				
$Al_{0,24}Ga_{0,76}As$ Ns= 4	5.10^{11} /cm ²			
AlGaAs/GaAs	2600 Å			
GaAs n.i.d				
Substrat GaAs S.I				

Figure 2.1 : 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.

2.2.1. Préparation des échantillons en vue de l'exposition électronique

Ce travail a été réalisé avec la collaboration de Sarah Silvestre. Afin de connaître le comportement de l'hétéroépitaxie lors d'une exposition au plasma d'hydrogène ou de deutérium, puis d'une exposition au faisceau électronique, nous avons procédé à la réalisation de trèfles de Van der Pauw. Une fois les contatcs ohmiques réalisés, il est nécessaire d'attaquer la couche de contact n⁺ afin de ne pas " court-circuiter " le plan de dopage. On effectue ainsi une attaque chimique utilisant une solution de H₃PO₄ :H₂O₂ :H₂O dans les proportions 1 :1 :200 dont la vitesse est estimée voisine de 300 Å/min. L'épaisseur de la couche attaquée souhaitée est voisine de 700 Å. Après cette étape technologique, nous disposons donc de trèfles de Van der Pauw de 300 et 500 μ m de côté. Il nous était alors indispensable de connaître les caractéristiques optimales du plasma d'hydrogène appliqué à notre hétérostructure. Dans ce but, une série d'échantillons a subi des hydrogénations avec différents paramètres suivies de mesures par effet Hall, nous permettant de contrôler le taux

de passivation. Après cette optimisation, les paramètres retenus pour l'hydrogénation et la deutération de ces hétérostructures, et toujours utilisés jusqu'à aujourd'hui, sont :

- Pression du gaz : 1 mbar
- Densité de puissance RF : 0,15 W/cm2
- Température de l'échantillon : 210°C
- Durée du plasma d'hydrogène : 15 min et de deutérium : 25 min.

Nous remarquerons que le temps d'exposition au plasma est beaucoup plus court que dans le cas des homoépitaxies, ce qui est une conséquence directe de la faible épaisseur du plan de dopage que nous avons cherché à passiver devant l'épaisseur des couches étudiées jusqu'à présent.

L'ensemble des paramètres accessibles lors des mesures par effet Hall est résumé dans le tableau 2.1.

	R _□ (en Ω)	μ _n (en cm²/V.s)	N _s (/cm ²)
Valeurs initiales	360	5600	3,1.10 ¹²
Après hydrogénation	55.10 ⁶	450	2,5.10 ⁸

 Tableau 2.1. : Mesures par effet Hall obtenues sur l'hétéroépitaxie avant et après exposition au plasma d'hydrogène

2.2.2. Exposition des échantillons au faisceau électronique

Par analogie à ce que nous connaissions jusqu'alors, à savoir la possibilité de réactiver des dopants dans du matériau massif, nous devions valider la possibilité de réactiver les donneurs confinés dans un plan de dopage. Pour cela, nous avons donc exposé différents trèfles de différentes tailles, hydrogéné ou deutéré, au faisceau électronique issu du microscope électronique à balayage. Ce choix d'appareillage a été guidé par sa disponibilité et surtout l'autonomie avec laquelle nous pouvions travailler. Il en résulte donc des expositions aux énergies d'accélération des électrons de 10 et 20 keV dont les résultats sont présentés sur les figures 2.2.



Figure 2.2. : Variation de la densité de porteurs ΔN_s d'une hétéroépitaxie hydrogénée (\Box et \blacksquare) et deutérée (\bigcirc et \bullet) soumise à une irradiation électronique pour une énergie d'accélération de 10keV (\blacksquare et \bullet) et 20keV (\Box et \bigcirc) en fonction de la densité d'électrons N_e reçus.

Une évolution sensiblement différente de celle obtenue lors de l'exposition aux électrons des homoépitaxies peut être observée :

- i. La réactivation des porteurs piégés par le phénomène d'hydrogénation est possible dans les hétéroépitaxies.
- ii. Cette réactivation n'est significative qu'une fois dépassée une dose "seuil" d'électrons de la même façon que ce qui semblait se passer dans les couches "bulk" de faible épaisseur [8], mais le phénomène est encore accentuée étant donné la proximité du plan de dopage et de la surface. Cette observation confirme à nouveau l'influence du potentiel de surface observé également lors de la réactivation par excitation lumineuse [9]. La dissociation n'est alors observable que lorsque l'ensemble de ces pièges superficiels est rempli. Une fois ce seuil franchi, la densité d'électrons libres augmentent progressivement comme dans le cas d'un matériau massif, puis converge vers une valeur de saturation.
- iii. Dans les hétéroépitaxies, l'effet isotopique existe mais est difficilement mesurable car les expositions aux électrons sont beaucoup trop longues et mobilisent trop longtemps le microscope.

iv. Enfin, nous confirmons l'efficacité de la réactivation lorsque l'énergie d'accélération des électrons est faible.



Figure 2.3. : Variation de la mobilité μ_n d'une hétéroépitaxie hydrogénée (\Box et \blacksquare) et deutérée (\bigcirc et \bullet) soumise à une irradiation électronique pour une énergie d'accélération de 10keV (\blacksquare et \bullet) et 20keV (\Box et \bigcirc) en fonction de la densité d'électrons N_e reçus.

Examinons à présent l'évolution de la mobilité. A l'inverse de ce qui se produit dans un matériau massif, celle-ci croît en même temps que la densité de porteurs. Au départ de la courbe, pour les densités d'électrons reçus N_e inférieures à la valeur de seuil, les valeurs de la mobilité sont très faibles, de l'ordre de 500 cm²/V.s. Etant donné la présence quasi inexistante, dans ces conditions, d'électrons issus du dopage actif, ces valeurs très faibles de la mobilité sont très certainement imputables aux porteurs minoritaires de l'épitaxie. Enfin, pour expliquer le fait que la mobilité croît avec la densité d'électrons reçus, il est nécessaire de procéder à quelques rappels concernant les hétéroépitaxies est de séparer spatialement les électrons de conduction des atomes donneurs en associant un matériau de large bande interdite avec un matériau de bande interdite plus faible. Les porteurs se meuvent alors avec très peu d'interactions électron-donneur, ce qui leur confère une plus grande mobilité. Lorsque les électrons issus du plan de dopage tombent dans le puits quantique, ils forment un puits de potentiel triangulaire dans lequel leurs états d'énergies sont quantifiés (figure 2.4.)



Figure 2.4. : Structure de la bande de conduction d'une hétérostructure à gaz 2D

Il en résulte que les électrons se déplacent librement dan le plan (xOy) et de manière quantifiée dans la direction Oz. Prenons le cas où un seul électron se trouve dans le puits, celui-ci occupe donc le niveau d'énergie le plus faible, c'est-à-dire E_1 sur la figure 2.4. et son déplacement s'effectue proche des impuretés ionisées ce qui induit des interactions électronimpureté fréquentes. Si on augmente le nombre d'électrons présents dans le puits, ces derniers vont occuper de manière successive les niveaux d'énergie supérieure. Dès lors, les électrons vont pouvoir se déplacer à une distance d'autant plus éloignée que leur niveau d'énergie est grand, ce qui a pour effet de diminuer le nombre d'interactions avec les donneurs ionisés. Il en résulte que la mobilité moyenne de l'hétéroépitaxie augmente avec la densité de porteurs comme observé sur la figure (2.3).

Dans un souci de clarté, nous avons également résumé dans le tableau 2.2. quelques grandeurs typiques de notre hétérostructure, avant hydrogénation, après hydrogénation, et après irradiation électronique avec une dose suffisamment importante pour que la saturation de la réactivation soit atteinte.

	R _□ (en Ω)	μ _n (en cm ² /V.s)	N _s (/cm ²)
Valeurs initiales	360	5600	3,1.10 ¹²
Après hydrogénation	55.10 ⁶	450	2,5.10 ⁸
Après hydrogénation et irradiation électronique	1000	4300	1,5.10 ¹²

 Tableau 2.2. : Evolution de la résistance carré R
 de la mobilité et de la densité de porteurs N_s d'une hétérostructure à 300K, avant hydrogénation, après hydrogénation et après écriture électronique pour une énergie d'accélération de 20keV.

En résumé, nous pouvons dire :

- L'irradiation électronique permet de retrouver quasiment les valeurs initiales de la densité de porteurs et de la mobilité.
- Le rapport entre les résistances carrées après plasma et après irradiation, aussi noté Roff/Ron, est très élevé puisque de l'ordre de 55000. Nous pouvons donc espérer avoir un fort contraste entre zone écrite et zone non écrite.
- Le fait que la résistance carrée après hydrogénation soit aussi grande, par rapport aux valeurs obtenues dans les matériaux massifs, est non seulement dû au fait que le puits de GaInAs doit être complètement déserté grâce au potentiel de surface, mais aussi dû au fait que la mobilité décroît avec la densité de porteurs.

2.3. <u>Evaluation de la stabilité des phénomènes et des conditions à remplir pour la rendre</u> <u>maximale</u>

Ayant pour objectif d'utiliser l'hydrogénation et l'écriture électronique comme principe de la réalisation technologique, il est indispensable de vérifier la stabilité des structures ainsi réalisées. En effet, deux mécanismes peuvent induire une instabilité de ces motifs. Le premier pourrait être dû à la rupture de certains complexes neutres dans les zones isolantes, ce qui entraînerait une baisse de la résistivité de ces zones et donc une augmentation des courants de fuite dans le composant ; ce qui pourrait être nuisible aux caractéristiques de fonctionnement de ce dernier. Le deuxième mécanisme pourrait être dû au phénomène inverse, c'est à dire à la reformation de complexes dans les zones conductrices, ce qui entraînerait une augmentation de la résistivité de ces zones et donc, ici aussi, une dégradation des performances du composant. Dans le premier chapitre, une explication au phénomène de dissociation des complexes neutres par exposition à un faisceau d'électrons a été exposée : un électron énergétique issu du faisceau électronique fournit suffisamment d'énergie au complexe neutre, sa liaison peut se briser et ainsi libérer l'atome d'hydrogène. Cependant, nous connaissons encore très mal, à ce jour, l'état et le comportement qu'adopte cet atome d'hydrogène après avoir été libéré. Ceci est une question très importante, puisque dans le cas où les atomes

d'hydrogène resteraient à proximité de leurs impuretés, rien ne peut nous empêcher de penser qu'il puisse reformer un complexe neutre, passivant ainsi des impuretés réactivées et induisant ainsi une instabilité des zones conductrices écrites. Pour tenter de répondre à cette question, nous avons réalisé l'expérience résumée sur la figure 2.5. Cette manipulation a été effectuée sur un trèfle de Van der Pauw réalisé sur l'hétérostructure avec la couche n⁺⁺ enlevée par attaque chimique. Elle peut être décrite en 6 phases, comportant un certain nombre de manipulations numérotées de 1 à 17.



Figure 2.5. : Etude de la stabilité des complexes Si-H dans une hétérostructure soumise à différents traitements

Phase I : Dans la première phase, nous procédons à l'hydrogénation par plasma de l'hétérostructure. Les conditions de ce plasma sont : une température de 210°C, une pression d'hydrogène de 1mbar, une puissance RF de 3W et enfin le temps d'exposition choisi est de 10 minutes. Cette opération permet d'observer une passivation des atomes donneurs se caractérisant par une diminution de la densité de porteurs de 2,8.10¹²/cm² jusqu'à une valeur trop faible pour être mesurée.

Phase II : Afin de retirer les atomes d'hydrogène non complexés qui restent éventuellement dans l'hétérostructure nous procédons à un recuit de 5 min à 180°C, température correspondant à la valeur critique permettant leur exodiffusion (chapitre 1). Après cette opération nous n'observons pas d'évolution significative de la densité de porteurs.

Phase III : En utilisant le microscope électronique à balayage, nous réactivons les dopants neutralisés. Les conditions de cette opération sont : une énergie d'accélération des électrons de 20 keV et une durée d'exposition de 6 heures. Cette phase permet de réactiver un nombre de

dopants égal à 1,8.10¹²cm⁻². Dans cette phase, nous avons donc libéré les électrons qui avaient été piégés lors de la phase I et, par conséquent, libéré des atomes d'hydrogène. Mais, nous ne savons pas dans quelle mesure, les atomes d'hydrogène restent ou non localisés près du plan de dopage, rendant possible ou impossible la reformation de complexes neutres.

Phase IV : Dans le but de préciser cet aspect, nous avons alors procédé à un recuit "faible" température (180°C) pour mettre en mouvement les atomes d'hydrogène. Nous observons alors une reformation de complexes neutres caractérisée par une diminution de la densité de porteurs. Dans un premier temps (les 25 premières minutes), la vitesse de recomplexation est assez élevée puis elle diminue jusqu'à devenir imperceptible. Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'au tout début du recuit, il existe un nombre important d'atomes d'hydrogène ; il existerait donc pour les atomes Si⁺ une probabilité importante de rencontrer un atome d'hydrogène et de reformer un complexe neutre. Le nombre d'atomes d'hydrogène diminuant avec le temps, la rencontre avec un atome Si+ est de plus en plus rare et donc le nombre de recomplexations est de plus en plus faible. Cependant, il reste encore environ un tiers des impuretés qui n'a pas été recomplexé.

Phase V : Afin de confirmer que le phénomène était bien lié au fait que l'opération de recomplexation ait été effectuée à froid, nous avons procédé à une réactivation par recuit thermique à une température de 300°C, largement suffisante pour permettre la "sortie" de l'hydrogène de l'échantillon. La durée du recuit a été de 6 heures permettant ainsi le même taux de réactivation que celui obtenu précédemment avec le faisceau électronique.

Phase VI : Nous renouvelons alors l'opération de recuit à 180°C pendant deux fois 1 heure. Dans ce cas, nous n'observons plus alors de repassivation des donneurs, puisque l'hydrogène libéré n'est plus à proximité de l'impureté ionisée.

En conclusion de cette manipulation, nous avons, d'une part, montré que l'hydrogène reste probablement dans l'échantillon dans un état métastable, et qu'il peut se recombiner lorsqu'on lui fournit l'énergie nécessaire. D'autre part, nous avons mis en évidence qu'il sera nécessaire de se protéger contre se phénomène si l'on veut réaliser des composants fiables. Pour cela, l'idée sera d'effectuer la réactivation par faisceau électronique sous une température telle qu'elle permette à l'hydrogène libéré de sortir de l'échantillon sans pour autant entraîner la décomplexation complète de la couche par recuit thermique. En accord avec la figure 1.2. du chapitre 1, reportant les phénomènes d'exodiffusion, une température de 180°C à 200°C semble judicieuse [11]. Elle correspond en effet à la température du plasma, permettant le phénomène de diffusion des atomes d'hydrogène dans l'échantillon.

2.4. Optimisation des conditions d'exposition au faisceau électronique

2.4.1. Détermination de l'énergie d'accélération de l'écriture

Nous avons déterminé précédemment quels devaient être les paramètres optimaux du plasma d'hydrogène, et nous avons aussi vérifié et étudié la possibilité de réactiver les dopants neutralisés dans notre hétérostructure par un faisceau d'électrons. Nous avons également évoqué, dans le premier chapitre, le fait que la réactivation des dopants neutralisés par faisceau électronique suivait le profil de dissipation de l'énergie des électrons issus du faisceau. Il paraît donc primordial d'étudier à présent ces profils de dissipation dans le cas de

nos hétérostructures, afin d'en déduire les meilleures caractéristiques de nos écritures électroniques nous permettant d'obtenir la plus grande précision possible. Dans ce but, l'utilisation du logiciel Sceleton [12], évoqué au premier chapitre, est apparu tout à fait adapté.

Les figures 2.6 à 2.9. représentent les profils isoénergies de distribution de l'énergie moyenne perdue par unité de volume (μ m³) par un électron issu d'un faisceau électronique pour des énergies d'accélération respectivement de 10 keV, 20 keV, 30 keV, et 50 keV. Il faut considérer pour ces quatre figures que la surface de l'hétérostructure est matérialisée par l'axe des ordonnées, et que l'électron issu du faisceau électronique se déplace dans la même direction que l'axe des abscisses avant de pénétrer dans le matériau par un point symbolisé par l'origine. Ces profils isoénergies permettent d'avoir une image de la distribution de l'énergie moyenne perdue par un électron issu d'un faisceau électronique.



Figure 2.6. : Profils iso-énergies de distribution de l'énergie moyenne perdue par unité de volume (μm³) par un électron issu d'un faisceau électronique pour une énergie d'accélération de 10keV d'après la simulation Sceleton



Figure 2.7. : Profils iso-énergies de distribution de l'énergie moyenne perdue par unité de volume (μm³) par un électron issu d'un faisceau électronique pour une énergie d'accélération de 20keV d'après la simulation Sceleton



Figure 2.8. : Profils iso-énergies de distribution de l'énergie moyenne perdue par unité de volume (μm³) par un électron issu d'un faisceau électronique pour une énergie d'accélération de 30keV d'après la simulation Sceleton



Figure 2.9. : Profils iso-énergies de distribution de l'énergie moyenne perdue par unité de volume (µm³) par un électron issu d'un faisceau électronique pour une énergie d'accélération de 50keV d'après la simulation Sceleton.

L'analyse de ces quatre figures impose les remarques suivantes :

En premier lieu, ces simulations confirment des résultats bien connus, puisque nous pouvons constater sur ces profils que la distribution de l'énergie perdue est en forme de goutte d'eau, laquelle est d'autant plus étirée en profondeur que l'énergie d'accélération de l'électron est élevée.

Par ailleurs, il apparaît que pour une même énergie dissipée, le profil s'élargit lorsque l'on pénètre dans le matériau. Il sera donc intéressant de ne pas trop s'éloigner de la surface pour limiter la diffusion latérale.

Enfin, nous pouvons établir que l'énergie dissipée par les électrons est plus confinée en largeur quand l'énergie d'accélération donnée à ces électrons est grande.

De cette analyse découlent les conditions expérimentales qui seront mises en œuvre pour les expositions électroniques :

 Nous utiliserons une énergie d'accélération des électrons de 50 keV afin de limiter les "bavures" latérales lors de l'écriture des motifs. Cette énergie est d'autant plus confortable qu'elle est couramment utilisée en lithographie électronique lors des expositions des résines électroniques et donc ne nécessitera pas de réglages spécifiques par les opérateurs. • Déterminons à présent plus précisément la profondeur du plan de dopage. Nous avons déjà évoqué le fait qu'il serait judicieux de le placer le plus proche possible de la surface. En considérant la figure 2.9, on constate que pour une énergie d'accélération de 50 keV, une grande proportion de l'énergie dissipée par les électrons ($E > 10^6 \text{ eV}/\mu\text{m}^3$) reste relativement confinée (distance latérale < 10 nm) sur une profondeur d'environ 100 nm. En choisissant une profondeur du plan de dopage de 50 nm, celui-ci sera placé à une profondeur où l'énergie dissipée est encore relativement bien confinée ; nous pourrons donc espérer une localisation correcte de la réactivation tout en préservant le plan de dopage des éventuels défauts induits sur la surface par l'étape d'hydrogénation.

2.4.2. Détermination de la dose d'écriture, première estimation de la précision d'écriture

Nous venons de quantifier un certain nombre de paramètres nécessaires à notre technologie, à savoir les paramètres du plasma d'hydrogène à effectuer, la profondeur du plan de dopage ainsi que l'énergie d'accélération des électrons à utiliser pour l'écriture. Il ne nous reste à présent que la dose électronique de l'écriture à déterminer. Ce paramètre repose sur l'étude de la réactivation des dopants neutralisés dans notre hétérostructure par faisceau d'électrons. Dans ce but, nous avons procédé à des expositions successives de trèfles de Van der Pauw réalisés sur hétérostructure suivies de mesures par effet Hall, afin de déterminer la



Figure 2. 10. : Evolution de la densité de porteurs d'une hétérostructure hydrogénée soumis à un faisceau d'électrons pour une tension d'accélération de 20 keV (expérimental) et pour une tension d'accélération de 50 keV (déduite).

variation de la densité de porteurs pour ces différentes expositions. Pour ces expositions parfois longues et répétitives, nous avons préféré utiliser le microscope électronique à balayage (MEB) situé dans la centrale de technologie silicium de l'IEMN, d'une part pour des raisons de disponibilité et, d'autre part, parce que nous sommes autonomes sur cet équipement. Malheureusement, les énergies d'accélérations disponibles sur le MEB ne vont pas au delà de 30 keV. Nous avons donc choisi de réaliser une étude avec une énergie d'accélération de 20 keV, dont les résultats se trouvent représentés sur la figure 2.10., puis nous en avons déduit l'évolution de la réactivation des porteurs neutralisés pour une tension d'accélération de 50 keV selon une méthode explicitée ci-dessous.

Nous avons vu dans le premier chapitre que la réactivation des dopants neutralisés par exposition à un faisceau électronique était proportionnelle à la quantité d'énergie dissipée dans l'épitaxie par les électrons issus de ce faisceau. L'idée, pour déduire la courbe de l'évolution de la réactivation pour une énergie d'accélération de 50 keV à partir de la courbe de l'évolution de la réactivation pour une énergie d'accélération de 20 keV, consiste donc :

- à comparer les énergies dissipées par les électrons issus du faisceau d'électrons pour des tensions d'accélération de 20 keV et de 50 keV dans notre hétéroépitaxie à la profondeur qui nous intéresse ici, c'est à dire 50 nm,
- à appliquer aux points obtenus expérimentalement à 20 keV une translation suivant l'axe des abscisses égale au rapport des énergies dissipées.



Figure 2.11. : Evolution de l'énergie dissipée latéralement dans notre hétérostructure à la profondeur de 50 nm par un électron issu d'un faisceau électronique pour différentes énergies d'accélération. Les traits pointillés expriment une première estimation de la "bavure" explicitée ci-après

Pour ce calcul, il est donc nécessaire de déduire des données du logiciel Sceleton les profils d'énergie dissipée par un électron à 50 nm de profondeur par unité de volume, reportés sur la figure 2.11.. Ces profils sont reportés en fonction de la distance latérale par rapport au point d'impact. On remarque que pour un électron, l'énergie dissipée maximale est différente en fonction de l'énergie d'accélération de cet électron. Ainsi, pour casser le même nombre de complexes, donc pour dissiper la même énergie dans le matériau, il sera donc nécessaire d'augmenter le nombre d'électrons incidents. Par exemple, pour les énergies d'accélération de 20 et 50 keV qui nous intéressent plus particulièrement, nous obtenons un rapport d'énergies de :

(equ 2.1)
$$\frac{E_{\max}^{20keV}}{E_{\max}^{50keV}} = \frac{8,92.10^6}{1,5.10^6} = 5,95$$

Il faut, par conséquent, environ 6 fois plus d'électrons pour dissiper la même quantité d'énergie, donc pour casser le même nombre de complexes. C'est donc par ce facteur que sont multipliées les doses d'électrons utilisées pour une énergie d'accélération de 20 keV afin d'obtenir la même réactivation avec une énergie d'accélération de 50 keV, reportées sur la figure 2.11.

Enfin, après avoir déduit la courbe de réactivation par électrons d'énergie 50 keV, il ne reste qu'à déduire la dose optimale. Nous la choisissons telle qu'elle casse le maximum de complexes sans avoir atteint la saturation de la réactivation. En effet, une dose d'électrons supérieure n'apportera plus d'évolution significative et risque d'avoir pour conséquence un élargissement involontaire des zones écrites. La figure 2.10. indique une valeur d'environ 10^{18} électrons /cm², soit une dose optimale de 0,16 C/cm².

Par ailleurs, un examen plus approfondi de la figure 2.11. peut nous permettre de donner un premier ordre de grandeur de la précision avec laquelle nous pouvons réaliser nos structures conductrices. En effet, supposons que l'on ne réactive plus de manière significative les dopants neutralisés dans les régions du matériau où a été dissipé moins du dixième de l'énergie issue des électrons injectés. Par exemple, pour une énergie d'accélération de 50 keV, l'énergie maximale dissipée est de $1,5.10^6 \text{ eV}/\mu\text{m}^3$. Un dixième de cette énergie nous ramène à $1,5.10^5 \text{ eV}/\mu\text{m}^3$ donc à une distance latérale de 9 nm. Le même raisonnement peut être tenu avec les autres énergies d'accélération et les " bavures " correspondantes sont reportées sur la figure 2.11 en traits pointillés. Cette étude confirme le fait que la " bavure " est d'autant plus importante que l'énergie d'accélération des électrons est faible.

En conclusion, on peut donc estimer qu'avec un diamètre pour le spot du faisceau d'électrons égal à 6 nm, ainsi que les différents paramètres d'écriture déjà exposés, il serait certainement possible de réaliser des lignes conductrices d'environ 25 nm de largeur.

2.5. Evaluation expérimentale de la résolution spatiale de l'écriture électronique

Nous connaissons à présent tous les paramètres technologiques utiles à la réalisation de nos composants. Le principal intérêt de notre technique étant, nous l'espérons, la possibilité de réaliser des structures très fines, il est temps à présent d'évaluer la précision que va nous procurer cette technique. Nous venons de donner un premier ordre de grandeur théorique de cette précision qu'il est nécessaire de confirmer de manière expérimentale. La difficulté majeure réside dans le fait que notre écriture électronique ne laisse aucune trace à la surface du matériau, et que, par voie de conséquence, les motifs conducteurs réalisés par notre technique sont totalement invisibles.

Pour déterminer la résolution latérale, nous avons alors imaginé de comparer la résistance de lignes conductrices et d'en déduire la largeur de ces lignes a posteriori. Ces lignes ont été réalisées sur des échelles de résistance, afin de pouvoir procéder à des mesures de résistance carrée par la méthode des quatre pointes décrite à l'aide de la figure 2.12.

Les mesures successives de résistance entre des plots dont les écartements sont différents permettent de tracer la droite représentée sur la figure 2.12.b. Cette droite peut alors être décrite par l'équation suivante.



Figure 2.12 : Schéma de principe de la mesure sous quatre pointes.

(equ 2.2)
$$R = R_{carré} \times \frac{d}{W} + 2.R_c$$

où $R_{carré}$ est la résistance carrée de la couche conductrice placée entre les deux contacts ohmiques,

 R_c est la résistance de contact,

W est la largeur des contacts ohmiques ou de la ligne conductrice comprise entre les deux contacts.

d est la distance entre les contacts ohmiques.

Comme le montre la figure 2.12., l'évolution de la résistance R en fonction de l'écartement d des plots métalliques, permet de connaître la résistance carrée de la couche étudiée sans que les résistances de contacts n'interviennent.

Après avoir exposé le principe général de l'expérimentation, nous pouvons maintenant détailler la méthodologie utilisée pour déterminer la résolution spatiale de cette technique.

Dans un premier temps, nous avons déposé les contacts ohmiques formant nos échelles de résistance. L'échantillon subit ensuite un plasma d'hydrogène sous ces condition : une température d'échantillon de 210°C, une pression d'hydrogène de 1 mbar, une puissance RF de 0,15 W/cm², et une durée de plasma de 15 min. Après hydrogénation, nous avons pu vérifier une excellente passivation, puisque nous avons mesuré une résistance carrée de 50 M Ω . Puis nous avons exécuté l'écriture électronique à l'aide du masqueur électronique de l'IEMN, avec une taille de spot de 20 nm, une énergie d'accélération de 50 keV, avec des doses variant de 0,016 C/cm² à 0,14 C/cm² par pas de 0,016 C/cm². Le choix d'utiliser une dose variable se justifie car nous ne connaissons de la dose optimale qu'un ordre de grandeur ; aussi pour augmenter nos chances de réussite, il nous est apparu judicieux de procéder ainsi. Trois types de motifs ont été réalisés, à savoir :

- Une ligne conductrice de 15 µm de large qui servira de référence pour déterminer la résistance carrée de notre couche après irradiation électronique.
- Une série de 15 lignes conductrices de 1 µm de large chacune, espacées de 4 µm.
- Une série de 30 lignes conductrices de 0,5 µm de large chacune et espacées de 2 µm.

La figure 2.13. représente en détail les motifs réalisés pour cette étude.



Figure 2.13. : Détails des écritures électroniques réalisées pour déterminer la résolution spatiale :
(a) 15 lignes conductrices de 1 μm de large chacune, espacées de 4 μm
(b) 30 lignes conductrices de 0,5 μm de large chacune, espacées de 2 μm
Chaque série est accompagnée de sa référence, à savoir une ligne conductrice de 15 μm

Le principe de la détermination de la résolution est d'utiliser la ligne conductrice de 15 µm pour connaître de façon précise la résistance carrée du matériau après exposition aux électrons, puisque dans ce cas l'influence de la bavure peut être négligée, puis d'utiliser cette valeur pour déterminer, dans le cas des lignes plus fines, la largeur réelle de celles-ci.

En considérant la largeur d'une ligne égale à :

$$(\text{equ } 2.3) \qquad L = e + 2.\delta$$

où L est la largeur totale de la ligne écriture,

e est la largeur de la zone écrite par le masqueur,

 δ est la largeur de la bavure.

Ainsi nous pouvons écrire la relation suivante décrivant la résistance carrée relative mesurée sur nos échelles dans le cas d'une ligne écrite unique en fonction de la résistance carrée réelle (R_{on}) du matériau :

(equ 2.4)
$$R_{carr\acute{e}} = \frac{R_{on}}{1 + \frac{2.\delta}{\rho}}$$

Dans le cas d'une échelle constituée de plusieurs lignes écrites, cette relation devient :

(equ 2.5)
$$R_{carr\acute{e}} = \frac{R_{on}}{1 + \frac{2.n_L.\delta}{e}}$$

où n_L est le nombre de lignes écrites

Grâce à la mesure de la résistance carrée par la méthode des quatre pointes, ainsi qu'au deux relations précédentes, nous avons pu déduire les largeurs de la bavure relative δ qui a été évaluée à 8 nm pour un nombre de lignes égal à 15, et 20 nm dans le cas d'un nombre de lignes égal à 30. Ces résultats ainsi que les mesures intermédiaires sont résumés dans le tableau 2.3.

	$R_{\Box}(\Omega)$ présenté par la zone hydrogénée et partiellement	élargissement latéral supplémentaire δ
	écrite	
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 2.3. : Résistances carrées mesurées sur les échelles de résistance ainsi que les largeurs de la bavure relative déduites de ces mesures obtenues pour une dose électronique de 0,032 C/cm².

Remarquons toutefois que la détermination de δ 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 δ , qui paraît ainsi anormalement faible dans le cas de la structure constituée de 15 lignes, et peut-être anormalement élevée dans le cas de la structure constituée de 30 lignes. La vérité est sans doute intermédiaire soit environ 15 nm, ce qui est du même ordre de grandeur que la prévision issue de la figure 2.11, et qui, compte tenu d'un diamètre de faisceau de 20 nm, constitue un résultat encourageant.

2.6. Conclusion du second chapitre

Ce second chapitre a permis de répondre à deux interrogations fondamentales concernant l'avancement possible de ces travaux dans la voie envisagée ; à savoir la réalisation de composants de dimensions nanométriques, de vitesse élevée utilisant une hétérostructure à plan de dopage Silicium et gaz d'électrons bidimensionnel.

- Le principe de formation des complexes étant la capture d'un électron par l'hydrogène puis la complexation avec un donneur, il n'était pas du tout évident que cette réaction puisse avoir lieu, étant donné la séparation spatiale entre les donneurs localisés dans le plan de dopage et les électrons présents dans le puits quantique. Cette étude a permis de prouver que cette passivation était, non seulement possible, mais offrait, de surcroît, des résistances après hydrogénation particulièrement élevées.
- La suite du chapitre a été consacrée à la réactivation des donneurs par électrons énergétiques issus du masqueur électronique ou du microscope électronique à balayage et, une fois encore, les résultats obtenus sont à la hauteur de nos espoirs : les conditions optimales d'exposition aux électrons ont été déterminées et offrent la possibilité de réactiver localement les complexes avec une précision de l'ordre de la dizaine de nanomètres, précision tout à fait acceptable compte tenu du diamètre du faisceau de l'époque voisin de 20 nanomètres.

Fort de ces résultats, nous étions très motivés à poursuivre ces traveaux vers la réalisation de composants microélectroniques de taille nanométrique, d'autant que l'IEMN s'est maintenant muni d'un masqueur électronique des plus performants en France avec un faisceau électronique de diamètre 6 nanomètres. La contrepartie de cette amélioration de la définition du faisceau électronique a été l'immobilisation du matériel voisine d'une année, qui n'a pas été facile à gérer pour un sujet pour lequel la base technologique est forte.

Bibliographie du chapitre 2

- [1]. P.M. Campbell, E.S. Snow, P.J. McMarr, Appl. Phys. Lett., 66, 11 (1995) "Fabrication of nanometer-scale side-gated silicon field effect transistors with an atomic force microscope"
- [2]. R. Held, T. Vancura, T. Heinzel, K. Ensslin, M. Holland, W.Wegscheider, Appl. Phys. Lett, 73, 2 (1998) "In-plane gates and nanostructures fabricated by direct oxidation of semiconductor heterostructures with an atomic force microscope "
- [3]. R. Held, S. Lüscher, T. Heinzel, K. Ensslin, W.Wegscheider, Appl. Phys. Lett, 75, 8 (1999) "Fabricating tunable semiconductor devices with an atomic force microscope"
- [4]. H.W. Schumacher, U.F. Keyser, U. Zeitler, R.J. Haug, K. Eberl, Appl. Phys. Lett, 75, 8 (1999) "Nanomachining of mesoscopic electronic devices using an atomic force microscope"
- [5]. B. Legrand, D. Deresmes, D. Stiévenard, J. Vac. Sci. Technol. B, 20, 862 (2002)
 "Silicon nanowires with sub 10 nm lateral dimensions: from atomic force microscope lithography based fabrication to electrical measurements"
- [6]. K. Matsumoto, M. Ishii, K. Segawa, Y. Oka, B.J. Vartanian, J.S. Harris, Appl. Phys. Lett., 68, 1 (1996) "Room temperature operation of a single electron transistor made by the scanning tunneling microscope nanooxidation process for the TiOx/Ti system"
- [7]. E.S. Snow, P.M. Campbell, B.V. Shanabrook, Appl. Phys. Lett., 63, 3488 (1993) *"Fabrication of GaAs nanostructures with a scanning tunneling microscope"*
- [8]. L. Kurowski, S. Silvestre, D. Loridant-Bernard, E. Constant, M. Barbé, J. Chevallier, M. Constant, Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 719, 275 (2002) "Electron-beam-induced reactivation of Si dopants in hydrogenated and deuterated 2D AlGaAs heterostructures. Application to the fabrication of nanostructures"
- [9]. M. Barbé, F. Bailly, J. Chevallier, S. Silvestre, D. Loridant-Bernard, L. Kurowski, E. Constant, M. Constant, Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 719, 289 (2002) "*Photo-induced dissociation and optical cross section of Si-H and S-H complexes in GaAs ans AlGaAs*"

- [10]. H. Mathieu, Ed. Masson (Paris, 1987), p. 440. "Physique des semiconducteurs et des composants électroniques"
- [11]. R. Rizk, B. Theys, J.C. Pesant, J. Chevallier, M. Aucouturier and B. Pajot, Phys. Rev. B, 47, 15523 (1993), "Deuterium effusion from crystalline n-type GaAs (Si)"
- [12]. http://www.pdf.de/sceleton/sceletton-index.html

Chapitre 3 : Vers la réalisation d'un composant microélectronique nanométrique
3.1. Introduction

L'étude préalable effectuée dans ce chapitre s'est traduite par des résultats relativement encourageants. Utilisant l'irradiation électronique dans des conditions optimalisées (50 KeV, dose de quelques 0,16 C/cm²), il apparaît possible d'écrire avec une précision d'environ 15 nanomètres sur une hétéroépitaxie convenablement choisie (à base de AlGaAs/ GaAs et comportant un plan de dopage Si) des motifs composés, d'une part, de régions comportant un grand nombre de donneurs actifs et donc d'électrons à haute mobilité et d'autre part régions neutralisées quasi-isolantes.

Forts de ces résultats, nous avons donc tenté d'appliquer ce procédé à la réalisation de composants microélectroniques utilisables en hyperfréquences (ondes millimétriques) ou en logique ultra haute vitesse. Dans ces deux domaines, les composants utilisés aujourd'hui sont soit de type à effet de champ comportant une grille à contact Schottky ou de type MOS, soit de type bipolaire comportant des conducteurs non seulement de type n mais aussi de type p. Or, (et c'est en cela que réside le problème principal que nous avons à résoudre), pour profiter de façon optimale de notre procédé, il nous faut étudier dans quelle mesure il serait possible d'obtenir des performances intéressantes avec un composant ou une structure semiconductrice constitué principalement, sinon exclusivement, de zones conductrices (de type n) et de zones isolantes.

L'un des seuls composants, ou peut-être le seul composant, existant ressemblant à ce type de structure est le microtube à vide. Réalisé de façon collective en utilisant les technologies classiques de la microélectronique, ce composant permet aujourd'hui la fabrication d'écrans plats [1] et peut aussi, comme l'a montré dans notre Institut, l'équipe d'A. Vanoverchelde [2], permettre la réalisation de cathodes froides pour tubes hyperfréquences.



Figure 3.1 : Principe du microtube à vide [2]

Le schéma de principe de ce microtube est représenté sur la figure 3.1. On note que c'est une triode de symétrie axiale réalisée à une échelle micronique ne comportant que des parties métalliques placées dans le vide à savoir :

- une pointe caractérisée par des rayons de courbure très faibles (quelques nanomètres) constituant la cathode et fonctionnant à effet de champ
- une grille de forme annulaire entourant la cathode
- une anode plane également métallique recueillant les électrons émis par la cathode ayant pu passer la barrière de potentiel produite par la grille.

La réalisation de cette microtriode nécessite des procédés technologiques extrêmement complexes et pointus, et l'on peut se demander dans quelle mesure il ne serait pas beaucoup plus simple de réaliser à une échelle beaucoup plus réduite une structure équivalente (à ceci près qu'elle serait plane et non cylindrique) en utilisant une hétérostructure semiconductrice et notre procédé d'écriture par hydrogénation. Dans ce contexte, l'idée la plus naturelle est, selon le schéma représenté sur la figure 3.2., d'essayer de remplacer les parties métalliques par des zones très dopées et le vide par des zones rendues quasi-isolantes par hydrogénation.



Figure 3.2 : Représentation schématique du composant, que l'on peut imaginer, basé sur le principe de la triode

Toutefois, une différence considérable apparaît entre les deux structures. Dans le cas du microtube, la barrière de potentiel s'opposant au passage des électrons du métal au vide est de quelques électron-volts [3] alors que dans le cas de la nouvelle structure envisagée, la barrière de potentiel existant entre les zones conductrices (semiconducteur de type n comportant un grand nombre de dopants actifs) et zones quasi-isolantes (semiconducteur de même type comportant des impuretés neutralisées) ne peut être qu'une fraction de l'énergie de la bande interdite dans le GaAs soit quelques dixièmes d'électron-volts. De ce fait, l'extraction des électrons de la cathode en sera considérablement facilitée et il ne sera plus nécessaire d'utiliser un effet de champ, comme c'est le cas dans le microtube à vide. Mais cet avantage risque d'être très largement compensé par un inconvénient majeur. Compte tenu de la faiblesse de la barrière de potentiel entre zone conductrice et zone isolante, les courants de

fuite entre source (ou cathode), grille et drain (ou anode) risquent d'être prohibitifs. Ceux-ci peuvent être évalués en tenant compte des effets de charge d'espace dont l'importance dépendra des géométries utilisées et des caractéristiques de la dynamique du gaz d'électrons apparaissant dans l'hétérostructure utilisée. Dans les cas les plus simples (géométrie à une dimension, régime de mobilité ou de saturation de vitesse), ces effets peuvent être évalués en introduisant une résistance de charge d'espace exprimable sous forme analytique. C'est ainsi que lorsque l'on est en régime de mobilité, on obtient les expressions suivantes pour la caractéristique courant-tension et (par dérivation) pour la résistance de charge d'espace associée :

(equ 3.1)
$$I = \left(\frac{9}{8} \times \frac{\mu_0 \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{S}}{\boldsymbol{L}^3}\right) \times \boldsymbol{V}^2$$

avec

I le courant traversant la structure,

V la tension présente aux bornes de la structure,

 μ_0 la mobilité du matériau,

 ε la permittivité relative du matériau,

S la surface de la section de la structure,

L la longueur de la zone intrinsèque, c'est à dire dans notre cas la zone non écrite.

(equ 3.2)
$$\boldsymbol{R} = \frac{dV}{dI} = \frac{4}{9} \times \frac{L^3}{\mu_0 \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{S}} \times \frac{1}{V}$$

Cependant, il n'en est pas de même dans les structures complexes que nous aurons à utiliser où il ne sera plus possible de caractériser, comme nous l'étudierons plus en détail par la suite, leur géométrie par des approximations à une dimension ni même à deux dimensions, et où, compte tenu des dimensions nanométriques utilisées, le régime de transport des porteurs sera très largement de type balistique. Malgré les très nombreux travaux effectués dans le domaine de la conception et de la simulation des composants, de telles méthodes utilisables en 3 D n'existent pas encore actuellement ou tout au moins ne sont pas disponibles dans notre laboratoire. C'est pourquoi dans une première étape, compte tenu de la facilité d'écriture de notre procédé, il nous a paru plus judicieux de recourir à une pré-évaluation expérimentale de ces effets.

L'objectif, on peut peut-être dire aussi l'espoir, c'est de pouvoir travailler à tension suffisamment faible (typiquement $0,3 \text{ volt}^1$) pour limiter les fuites mais néanmoins suffisante pour obtenir, en régime balistique, compte tenu des dimensions nanométriques utilisées, une vitesse maximale électronique (qui dans un semi-conducteur de type III-V généralement proche de 10^8 cm/seconde).

C'est ainsi qu'après avoir décrit les procédés technologiques utilisés pour réaliser les premières structures d'évaluation ainsi que les circuits permettant l'accès et la caractérisation expérimentale des dispositifs, nous décrirons les premiers résultats obtenus sur les propriétés

¹ La formule (3.2) montre qu'au moins dans les cas simples, la résistance de charge d'espace est d'autant plus grande que la tension appliquée est faible et l'on peut espérer que dans les cas plus complexes, il en sera aussi de même.

électriques des zones passivées isolantes de différentes géométries. Après avoir étudié ainsi des dispositifs de type dipôle, nous commencerons à étudier des structures plus complexes présentant 3 ou 4 électrodes et commençant à se rapprocher de structures de type transistor.

A la lumière des résultats obtenus, nous décrirons ensuite les différentes pistes que nous avons explorées pour tenter de les améliorer.

3.2. <u>Les technologies et les procédés utilisés pour fabriquer les structures et les caractériser électriquement.</u>

Avant de présenter les résultats obtenus, il nous paraît indispensable de présenter brièvement les procédés technologiques que nous avons utilisé ainsi que la topologie des circuits et structures qui nous ont permis de caractériser les propriétés électriques de l'hétéroépitaxie au cours des différentes phases de traitement.

Une grande partie de la structure la plus souvent réalisée est représentée sur la figure 3.3. On distingue successivement :

- (a) les motifs d'alignement tant pour la lithographie optique que pour la lithographie et les écritures « électroniques » ; ces derniers étant de faibles dimensions (8 et 20 μm), ils ne sont pas visibles
- (b) un système de barrettes classiques permettant la mesure des résistances carrées ainsi que des résistances d'accès. Les distances entre contacts disponibles sont 10, 20, 30 et 50 μm
- (c) un ensemble de 4 conducteurs de largeurs décroissantes qui vont nous permettre d'accéder sans trop de pertes ohmiques aux motifs conducteurs qui seront obtenus par écriture électronique dans la zone (d) représentée sur la photographie de droite.



Figure 3.3 : Photographie du dispositif réalisé, vue d'ensemble à gauche et agrandissement, à droite, de la zone délimitée par les quatre pointes métalliques où est effectuée l'écriture.

Notons que, sur cette figure, ne sont pas représentées les métallisations supplémentaires de dimensions plus importantes qui nous permettront de contacter aisément les différentes parties de la structure en vu de leur caractérisation. Celles-ci apparaissent sur la photo 3.4.



Figure 3.4: Métallisations nécessaires à la prise de contact du composant

La fabrication de toutes ces structures utilise un ensemble de procédés technologiques dont les caractéristiques et l'ordre d'opération ont été spécifiquement choisis de façon à tenir compte de la stabilité thermique un peu limitée (température inférieure à 250° C) des semiconducteurs traités par hydrogénation. C'est ainsi que nous avons, dans la majorité des cas, opéré de la façon suivante :

Etape 1 : réalisation des contacts ohmiques.

La première étape consiste à déposer les contacts ohmiques ainsi que les marques d'alignement qui sont constituées de 3 carrés de 8 μ m de côté et d'un carré de 20 μ m de côté. Les marques d'alignement seront utilisées par le masqueur électronique afin qu'il puisse placer correctement les motifs des niveaux suivants. Pour déposer le métal uniquement aux endroits que nous avons définis, il est nécessaire de recourir à la lithographie électronique. Celle-ci utilise deux résines qui différent par leur vitesse de révélation, et dont la superposition permet d'obtenir un profil communément appelé profil casquette. Les paramètres de la lithographie utilisés lors de cette étape sont présentés dans le tableau 3.1 :

		Paramètre	s de la tourn					
ordre	Résine	Accélération (tours/min/s)	Vitesse (tours/min)	temps	Epaisseur de résine			
	COPO 11%							
1	MMA 8,5	1000	2000	12 s	6700 Å			
	PMMA 5%							
2	Anisole 50k	5000	2000	12 s	860 Å			

Tableau 3.1	: Paramètres	utilisés	pour le	e dépôt	des	résines

Après chaque dépôt de résine, un recuit sur plaque à 110°C pendant 1 minute puis dans une étuve à 170°C pendant 30 minutes est effectué.

Le révélateur est une solution de MIBK/IPA (isopropanol) dans les proportions $\frac{1}{3}/\frac{2}{3}$. La révélation s'effectue pendant environ 50 secondes et est suivie d'un rinçage à l'IPA pendant 30 secondes.

Une fois la révélation effectuée, nous avons procédé à la métallisation de notre échantillon avec la séquence suivante :

Ni/Ge/Au/Ti/Au avec les épaisseurs respectives de 150Å/195Å/390Å/500Å/2000Å

Après métallisation, on réalise un « lift-off » qui consiste à dissoudre la résine dans un bain d'acétone et donc à décoller le métal qu'elle soutient. La durée de cette étape varie suivant la difficulté que l'on peut rencontrer à décoller le métal qui dépend notamment de la géométrie des motifs métalliques. On peut aussi, pour faciliter le lift-off, utiliser une excitation mécanique produit dans un bain d'ultrason. Enfin lorsque la métallisation n'est plus présente qu'aux endroits souhaités, nous procédons au nettoyage de l'échantillon dans un bain d'isopropanol (IPA), puis sous un jet d'IPA, pour terminer on sèche l'échantillon sous un flux d'azote. Une fois le lift-off et le nettoyage de l'échantillon achevés, nous procédons au recuit des contacts ohmiques dans le four JetFirst à une température de 360°C pendant 40 secondes. Sans ce recuit, la caractéristique courant-tension des contacts ne serait pas linéaire et par conséquent, ils ne pourraient pas être qualifiés d'« ohmiques ».

Etape 2 : désoxydation

La seconde étape est la désoxydation de l'échantillon qui permet de faciliter l'attaque chimique que nous commenterons à la troisième étape. Cette désoxydation s'opère en plongeant la plaquette dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) dilué à 50% pendant 30 secondes. La plaquette est ensuite rincée dans l'eau déionisée pendant 1 minute.

Etape 3 : attaque de la couche de contact.

La troisième étape consiste à retirer la couche de GaAs dopé n+ en surface qui sert en réalité uniquement à la confection des contacts ohmiques. Ceci s'effectue en utilisant comme

masque la métallisation des contacts ohmiques. Ce retrait est effectué à l'aide d'une solution chimique et permet également de placer le plan de dopage à une distance de 500 Å de la surface. L'épaisseur de matériau que nous cherchons à attaquer est donc de 700 Å. La solution d'attaque chimique que nous avons retenue a été la suivante :

$H_3PO_4/H_2O_2/H_2O$ dans les proportions 1/1/200

qui présente une vitesse d'attaque à température ambiante d'environ 300Å/min. Celle-ci a été choisie en raison de sa vitesse d'attaque qui est tout à fait compatible avec l'épaisseur du matériau que l'on cherche à enlever. Nous estimons également le temps d'attaque proche de 2 minutes. Néanmoins, il est préférable de toujours attaquer la couche en 2 temps. Le premier permet de vérifier systématiquement la vitesse d'attaque et le second de terminer cette attaque dans les meilleures conditions en obtenant les profondeurs d'attaque souhaitées

Etape 4 : Attaque MESA.

La quatrième étape vise à isoler électriquement les composants entre eux par une attaque MESA. Celle-ci nécessite une gravure humide après protection à l'aide d'une résine optique des zones définissant le contour des composants. Les paramètres de la lithographie optique sont les suivants (tableau 3.2.) :

	Paramètr	es de la tour					
Résine	Accélération (tours/min/s)	Vitesse (tours/min)	temps	Epaisseur de résine			
AZ 1518	4000	4000	12 s	1,8 µm			

Tableau 3.2 : Paramètres utilisés pour le dépôt de la résine optique

L'échantillon est ensuite exposé au rayonnement UV durant 20 secondes. Puis, la révélation utilise une solution de MIF726 et dure environ 50 secondes.

La solution d'attaque utilisée est une solution de :

H₂SO₄/H₂O₂/H₂O dans les proportions 1/1/18 dont la vitesse d'attaque est de 2800 Å/min

La profondeur d'attaque nécessaire souhaitée est de 4000 Å.

Etape 5 : Dépôt des plots d'épaississement

Afin de faciliter les mesures sous pointes, nous réalisons ensuite des plots métalliques d'épaississement. Avant de déposer le métal, il est essentiel de recourir à la lithographie optique, afin de découvrir uniquement les régions de l'échantillon qui vont recevoir le métal.

	Paramètr	es de la touri					
Résine	Accélération (tours/min/s)	Vitesse (tours/min)	temps	Epaisseur de résine			
AZ 1518	5000	4500	10 s	1,2 µm			

Tableau 3.3: Paramètres utilisés pour le dépôt de la résine optique

Suite à l'étalement de la résine avec les conditions données dans le tableau 3.3., il faut réaliser un recuit sur plaque de 110°C pendant 1 minute. Il faut ensuite traiter la surface de la résine afin d'obtenir après la révélation un profil « casquette ». Ce traitement consiste à plonger l'échantillon dans une solution d'AZ 326 pendant 30 secondes, puis après un rinçage à l'EDI, on effectue de nouveau un recuit sur plaque de 120°C pendant 1 minute.

Durée d'exposition UV : 12s

La révélation utilise une solution d'AZ400/EDI dans les proportions 1/3 et dure environ 1 minute.

Paramètres de la métallisation

Ti/Au Avec les épaisseurs respectives 1000Å/4000Å

Etape 6 : Hydrogénation.

L'hydrogénation permettant la passivation des dopants s'effectue en se plaçant dans les conditions optimales définies lors des études effectuées dans le chapitre II en utilisant les paramètres suivants :

- Pression d'hydrogène, 1 mbar
- Densité de puissance RF, 0,15 W/cm2
- Température de l'échantillon, 210°C
- Durée du plasma d'hydrogène, 15 min

Etape 7 : Ecriture électronique.

Enfin la dernière étape est l'écriture électronique. Elle permet de briser les complexes localement et donc de réaliser des motifs conducteurs 2D. Les paramètres utilisés lors des écritures sont une énergie d'accélération de 50 keV et une dose électronique proche de $0,1C/cm^2$. Cette dose a été fixée afin d'obtenir une réactivation, de l'ordre de 90%. N'étant pas certain que cette dose soit la dose permettant un fonctionnement optimal de nos structures, nous préférons écrire nos motifs avec une large plage de valeurs. C'est pour cette raison que, pour chaque écriture, plusieurs doses ont été utilisées tout en restant, bien entendu, de l'ordre de $0,1 C/cm^2$.

3.3. Etude des caractéristiques électriques de zones passivées isolantes

Cette première étude expérimentale des caractéristiques courant-tension des premières structures réalisées a deux objectifs :

- d'une part nous fournir les premières informations sur les phénomènes de transport électronique dans des zones « passivées » quasi-isolantes de faibles dimensions, susceptibles de constituer la zone active du composant
- d'autre part procéder à une première évaluation des courants de fuite qui pourront se produire dans un composant de structure plus complexe entre des zones actives conductrices séparées par des régions quasi-isolantes.

Pour la mener à bien, nous avons utilisé les barrettes formées de contacts ohmiques des dispositifs dont la topologie a déjà été représentée sur la figure 3.3. Utilisant le masqueur électronique, nous avons réalisé par écriture électronique entre contacts ohmiques adjacents les motifs représentés sur la figure 3.5. constitués d'une zone passivée (non écrite) placée entre deux lignes « conductrices » écrites.



Figure 3.5 : Représentation schématique des motifs écrits au masqueur

Notons que la largeur des lignes écrites est égale à celle des contacts ohmiques de la barrette de façon à limiter les résistances d'accès à la zone isolante et les effets de bord. Les paramètres que nous avons fait varier sont donc les suivants :

- longueur de la zone isolante L
- distance entre les contacts ohmiques de la barrette d
- dose électronique utilisée dans la réalisation des lignes conductrices.

Les caractéristiques I(V) présentées par de telles structures ont été effectuées sous pointes et la figure 3.6. représente un exemple typique de résultats obtenus.

L'examen de cette figure permet de faire les remarques suivantes :

- 1) la caractéristique courant-tension obtenue lorsque la zone isolante est entièrement écrite (L= 0 μ m) présente une partie linéaire, puis à tension plus élevée, une zone de « saturation » où le courant traversant la structure n'augmente plus beaucoup avec la tension. Cet effet résulte sans doute de la saturation de la vitesse électronique à tension et donc à champ électrique élevé
- l'allure des caractéristiques obtenues pour des « gaps » de longueurs 0,5 et 1 micron sont assez voisines à ceci près que le courant traversant la structure, comme on pouvait s'y attendre, diminue et ceci d'autant plus que la longueur du gap est importante
- l'absence de courant de valeur significative lorsque la zone isolante n'est pas écrite (ce résultat est important dans la mesure où il confirme le caractère suffisamment isolant des zones passivées par hydrogène)

Le point important à noter, de façon plus générale, est que les courants observés en présence d'un « gap » ne sont pas beaucoup plus faibles que dans le cas où il n'existe pas (L= 0 μ m). Ce résultat montre le rôle considérable joué par les lignes d'accès à la zone isolante. De ce fait, si l'on veut étudier les caractéristiques I(V) des zones isolantes, il faut



Figure 3.6.: Caractéristiques I(V) obtenues sur des « gaps » de différentes longueurs non écrites L contenus dans une barrette de longueur $d = 10 \ \mu m$

trouver une méthode permettant de défalquer les effets liés aux zones d'accès. La difficulté réside dans le fait que les caractéristiques de celles-ci sont non linéaires. Une façon de procéder est de relever, pour un courant d'intensité I_0 donné sur les caractéristiques

présentées, la tension mesurée d'une part Vsansgap pour la structure sans gap (L = 0 μ m) et Vgap pour la structure avec gap. En toute première approximation, on peut dire que l'intensité traversant le « gap » pour une tension (V_{gap}-V_{sansgap}) qui lui est appliquée sera égale à I₀ (figure 3.7)².

Un certain nombre de constatations peut être fait. En premier lieu, on note sur la figure



Figure 3.7: Caractéristiques I(V) modifiées en tenant compte des effets liés aux zones d'accès. Sur cette figure, la tension corrigée tient compte de la tension Vsansgap ramenée à sa longueur effective²

3.7. que, malgré le caractère quasi-isolant en l'absence de tension appliquée de la couche semiconductrice interposée entre les zones dopées n non passivées, le courant augmente très rapidement avec la tension appliquée dès que celle-ci est égale ou supérieure au dixième de Volts. Ce résultat était malheureusement attendu compte tenu de la faiblesse de la barrière de potentiel prévisible entre zone dopée et zone passivée. Le caractère quadratique (I~ V² de l'équation 3.1.) de la caractéristique I(V) prévue dans le cas le plus simple (régime de mobilité, structure à une dimension) n'est qu'à peine observé et ce résultat n'est pas anormal compte tenu de la géométrie très particulière utilisée (plan de dopage) et du fait que le champ électrique critique (environ 4 keV) au-delà duquel le régime de mobilité disparaît complètement correspond pour les deux gaps étudiés (0,5 µm et 1 µm) à des tensions appliquées de 0,2 ou 0,4 Volts.

 $^{^2}$ Une meilleure approximation est de considérer que dans la structure avec gap la longueur des lignes d'accès est d-L et non d et de faire une « règle de trois » pour corriger la tension existant pour le courant Io aux bornes des lignes d'accès. Ceci revient à remplacer (Vgap-Vsansgap) par (Vgap –Vsansgap*(d-L)/d). Les résultats représentés fig 3.7. ont été obtenus en utilisant cette façon de faire.

Il faut par ailleurs souligner que la précision des résultats présentés sur la figure 3.7. n'est pas très grande compte tenu du procédé approché utilisé pour les obtenir et compte tenu aussi, et surtout, du rôle prépondérant joué par les résistances d'accès constituées par les lignes conductrices écrites électroniquement. Cette importance apparaît très nettement sur la figure 3.8., sur laquelle on compare les caractéristiques I(V) obtenues pour des distances inter-électrodes de 10 et 50 μ m pour un gap de longueur L = 0,5 μ m et où l'on peut noter une diminution importante de I lorsqu'on augmente la longueur des lignes d'accès Les résultats fig 3.8 ont été obtenus pour une dose électronique de 0,08 C/cm². Mais bien entendu le dopage actif des lignes d'accès peut être modifiés en variant la dose électronique. Un exemple de résultats obtenus est représentée sur la figure 3.9 où l'on met clairement en évidence l'influence de la dose utilisée sur les caractéristiques courant-tension.



Figure 3.8. : Comparaison des caractéristiques I(V) obtenues pour un gap L=0,5 μm entre des contacts espacés de 10 et 50 μm pour une dose électronique de 0,08 C/cm²



Figure 3.9.: Influence de la dose électronique utilisée pour réactiver une barrette semiconductrice avec une zone non écrite de 2 µm sur une distance inter-électrodes de 10 µm

L'enssemble de ces résultats fait ressortir quelques problèmes majeurs qui vont se poser dans la réalisation de composants :

- 1) l'importance des paramètres d'accès compte tenu de la résistance carrée relativement élevée des circuits écrits (de l'ordre de 1000 ohms)
- la faiblesse des résistances présentées par les futures zones actives des composants dès que la tension à leurs bords devient supérieure à quelques dixièmes de volt
- les courants de fuite potentiellement élevés même pour des distances de l'ordre de quelques microns dès lors que la tension appliquée entre de futures électrodes dépasse quelques centaines de mV.

Le cumul de ces trois constatations montre clairement qu'il ne sera pas aisé de réaliser un composant actif en utilisant uniquement notre procédé par écriture électronique sur semiconducteur hydrogéné.

Néanmoins, afin d'étayer cette conclusion peut être un peu trop pessimiste, nous avons voulu en avoir la confirmation en réalisant malgré tout quelques structures se rapprochant de celles d'un transistor. Ce sont les premiers résultats obtenus dans cette voie que nous nous proposons de présenter maintenant.

3.4. Premières réalisations et caractérisations de structures tripôles ou quadripôles

Les figures 3.10 et 3.11 présentent les schémas des différentes structures que nous avons écrites électroniquement en utilisant les procédés précédemment décrits pour l'étude des gaps. Pour les structures 1 et 2 de la figure 3.10, les zones actives du composant se situent dans des zones quasi-isolantes où les impuretés ont été neutralisées. La structure 1 correspond à un dispositif de type dipôle et la structure 2 correspond au quadripôle qui a été réalisé et donc écrit en ajoutant sur chaque coté deux zones dopées activement. Les structures 3 et 4 de la figure 3.11 correspondent à un dispositif où l'on a essayé d'utiliser une ligne conductrice comportant des impuretés non neutralisées en dipôle pour le dispositif 3 et, pour le dispositif 4, en ajoutant latéralement deux zones dopées afin de former un quadripôle. Différentes doses électroniques ont été utilisées dans la réalisation de ces 4 structures pour la réactivation de la couche épitaxiée et les résultats qui seront présentés utiliseront la dose de 0,032 C/cm².



Figure 3.10 : Masques écrits sous Wavemaker® basés sur l'utilisation d'un gap entre 2 (structure 1) ou 4 électrodes (structure 2)



Figure 3.11: Masques écrits sous Wavemaker® basés sur l'utilisation d'un canal conducteur entre 2 (structure 3) ou 4 électrodes (structure 4)

La caractérisation électrique des différentes structures réalisées a été effectuée sous pointe dans la Centrale de technologie du laboratoire en utilisant l'appareil Tektronix 370 A. Les figures 3.12 à 3.15 montrent quelques exemples de résultats obtenus. Les deux premières (figure 3.12) ont été obtenues sur le même dispositif (structure 3); les résultats obtenus mettent clairement en évidence les effets liés à l'éclairement utilisé sous microscope pour placer les pointes sur le composant. En comparant les résultats (a) et (b) obtenus, on note une augmentation considérable des courants observés lorsque, sous microscope, on procède à l'éclairement de la plaquette. Les photoporteurs créés rendent conductrices les zones quasiisolantes et il nous a fallu essayer de travailler au maximum dans l'obscurité non seulement en supprimant l'éclairement lors des mesures mais aussi en utilisant un « drap noir » pour protéger le semiconducteur du rayonnement ambiant. Tous les résultats représentés dans les figures suivantes l'ont été de cette manière, c'est-à-dire en s'affranchissant au maximum des effets liés à l'éclairement de la plaquette.

C'est, malgré tout, ce que nous avons essayé de faire en obtenant les résultats représentés sur la figure 3.14.(a). Ceux représentés correspondent au fonctionnement le plus classique où l'on étudie les variations du courant circulant entre les deux électrodes A et C qui se font face en variant la tension appliquée sur une électrode latérale (par exemple B). Les résultats obtenus peuvent facilement s'interpréter en tenant compte de la juxtaposition au courant circulant entre A et C de celui circulant entre A et les autres électrodes. C'est ainsi que l'on observe, lorsque l'on applique une « tension grille », une simple translation sur l'axe des courants des caractéristiques. Un tel résultat peut s'expliquer à partir de l'existence d'un simple réseau de résistances entre les différentes électrodes : il suffit d'appliquer le « bien



Figure 3.12. : Caractéristiques électriques I(V) obtenues sur la structure 3





connu » théorème de Thévenin aux deux sources de tension concernées !

Cependant un examen attentif des résultats obtenus dans les caractérisations en dipôles montre que les courants électroniques observés entre électrodes adjacentes sont généralement plus importants que ceux se produisant entre électrodes face à face. Il paraît donc intéressant d'étudier dans quelle mesure ces flux prépondérants d'électrons peuvent être perturbés en modifiant le potentiel des autres électrodes. C'est donc ce que nous fait en obtenant les résultats représentées sur la figure 3.14(b). On y étudie l'évolution du courant circulant entre l'électrode A et ses deux électrodes latérales B et D en fonction de la tension appliquée sur l'électrode C qui lui fait face. Contrairement au cas précédent, les résultats obtenus ne peuvent plus s'interpréter par un simple effet de courants de fuite et de l'existence d'un réseau de résistances. On note, en effet, qu'en l'absence de tension drain-source (V_A-V_B =V_A-V_C #

0), le courant entre A et B ou entre B et C reste négligeable quelle que soit la tension appliquée à C et que l'effet de commande en courant produit en variant la tension de l'électrode C ne s'obtient que lorsque la tension drain est suffisamment importante. C'est bien ce qui se passe dans le transistor classique. Notons malheureusement que le courant grille traversant l'électrode C est relativement important (quelques centaines de μ A) et que, pour que cette structure soit utilisable en pratique, il faudra trouver les solutions permettant de réduire ce courant de fuite.

Examinons maintenant les résultats obtenus avec les structures 3 et 4. On a pu noter sur la figure 3.12.(a) que le courant traversant la ligne écrite électroniquement est relativement faible et ne dépasse pas 100 μ A. La caractérisation en dipôle entre les électrodes A et B de la structure 4 (figure 3.11) montre que le courant circulant entre l'électrode A et l'électrode latérale B est près de trois fois plus important (figure 3.15(a)). C'est bien pourquoi il apparaît un peu illusoire d'essayer de commander le courant circulant dans la ligne écrite conductrice à partir de cette électrode B. C'est bien ce qui apparaît à l'examen de la figure 3.15(b) où l'on constate l'absence d'effet transistor et, sauf peut-être à tension négative de valeur absolue élevée une simple translation des caractéristiques lorsque l'on applique la « tension grille »



Figure3.14 : Caractéristiques électriques I(V) obtenues sur la structure 2 a) un générateur entre les électrodes A et C (équivalent drain C – source A), un générateur entre les électrodes B et C (équivalent polarisation grille B) b) un générateur entre les électrodes A et B (équivalent drain B – source A), un générateur entre les électrodes C et B (équivalent polarisation grille C)

sur l'électrode B.

Tous ces résultats sont un peu décevants. Certes, on ne peut exclure la possibilité de réaliser un transistor ou plutôt un effet transistor avec les types de structures réalisées puisqu'il apparaît que dans certaines conditions, nous avons pu effectivement observer expérimentalement ce type de fonctionnement. Néanmoins, pour rendre utilisables les effets observés, il nous faut:

- d'une part, rechercher les solutions et les approches technologiques permettant de limiter au maximum les courants de fuite entre les différentes électrodes
- d'autre part, à partir d'une analyse physique précise et d'une simulation réaliste des phénomènes, concevoir et définir les structures les plus favorables à l'obtention de

Figure 3.15 : Caractéristiques électriques I(V) obtenues sur la structure 4 a) un générateur entre les électrodes A et B b) un générateur entre les électrodes A et C (équivalent drain C – source A), et un générateur entre les électrodes C et B (équivalent polarisation grille B)

performances intéressantes.

C'est donc dans ces deux directions que nous avons orienté notre action et, dans la fin de ce chapitre, nous nous proposons de présenter brièvement le travail exploratoire que nous avons effectué ainsi que les quelques résultats que nous avons obtenus.

3.5. L'approche technologique : comment limiter les courants de fuite entre électrodes ?.



Figure 3.16 : Masque réalisé sous Wavemaker® permettant de réaliser les transistors en utilisant des contacts Schottky pour les grilles

Dans ce but, un procédé technologique sensiblement différent a été mis en place. En effet, l'étape 1 présentée précédemment a consisté au dépôt de deux contacts ohmiques des trèfles par rapport aux 4 précédents. Puis viennent les étapes de désoxydation et d'attaque de la couche de contact respectivement notées 2 et 3. Enfin nous procédons au dépôt des contacts Schottky qui consiste à répéter l'étape 1, à ceci près que la séquence de métallisation est la suivante : 250 Å Ti/300 Å Pt/2500 Å Au. Les étapes 5, 6 et 7 restent inchangées, hormis le masque utilisé.

Cette réalisation technologique, qui ne semblait pas poser de difficultés a priori, s'est vue solder par un échec lors de l'exploitation des composants. En effet, les contacts que l'on voulait Schottky se sont révélés être quasi-ohmiques et ceci dès les plus faibles tensions.



Figure 3.17 : Profils de l'attaque MESA sur GaAs présentant un angle de -45° (I) et + 45° (II) par rapport à la verticale. (a) contact Schottky, (b) plot d'épaississement, (c) plan de dopage.

Nous savons aujourd'hui que ce résultat est probablement consécutif au profil de l'attaque du GaAs lors de la réalisation du MESA [4], [5]. En effet, il se trouve que ce dernier peut présenter un profil de +45° ou -45° par rapport à la verticale suivant l'orientation cristallographique du matériau. Dans le cas où le plot d'épaississement est convenablement orienté (figure 3.17(I)), le métal est en contact uniquement avec le contact Schottky, lui assurant ainsi une fonction optimale. Mais dans le cas où l'orientation cristallographique du matériau n'est pas pris en compte (figure 3.17(II)), le métal du plot d'épaississement peut rentrer en contact direct avec la couche active du composant. Le contact Schottky se trouve alors court-circuité par le plot d'épaississement, ce qui s'est probablement produit dans notre cas.

D'autres essais auraient pu être effectués en utilisant par exemple des ponts à air ou diélectrique pour effectuer les contacts sur la grille Schottky mais, faute de temps, ils n'ont pu être menés à bien dans le cadre de ce travail

3.6. <u>Trouver les topologies les plus favorables à partir d'une simulation physique aussi</u> <u>réaliste que possible.</u>

3.6.1. Préambule

Lorsque l'on étudie les composants classiques de l'électronique (transistors à effet de champ, bipolaire...), on peut très souvent admettre, compte tenu de leurs structures, qu'une de leurs dimensions (par exemple pour un TEC la largeur de la grille du transistor) est beaucoup plus grande que les deux autres et se limiter à une étude à deux dimensions. Ce n'est pas du tout le cas pour les structures que nous souhaitons étudier où, pour remédier au fait que notre procédé est limité à l'écriture de zones dopées n, nous serons amenés à utiliser des géométries relativement complexes avec des motifs de forme quelconque pouvant être constitués par des lignes « 1D » de largeur très faible ou utilisant des motifs en forme de pointe avec des rayons de courbure très faibles. L'ensemble de ces motifs dessinés ou plutôt écrits électroniquement sur la surface de l'épitaxie dans un espace à deux dimension qui nous permet de tenir compte de la localisation du plan de dopage et de celle du puits ou des puits quantiques où se déplaceront le ou les gaz d'électrons de mobilité élevée.

Ces considérations nous montrent qu'il est illusoire de rechercher la topologie d'un éventuel « nouveau composant » à partir des outils de simulation existants travaillant à deux dimensions et qu'il faut impérativement travailler en 3D. C'est en réduisant suivant les trois axes de l'espace à quelques nanomètres ou quelques dizaines de nanomètres les dimensions de la structure que seront très probablement obtenus les résultats les plus intéressants. Il en résultera que les structures étudiées comporteront de moins en moins d'électrons de conduction, d'impuretés ionisées et de charges élémentaires sur les électrodes. Pour ne citer qu'un exemple le nombre d'électrons et d'impuretés dans nos hétéroépitaxies pour une surface de 1000 nm² est inférieur à 100.

C'est donc très naturellement que nous avons commencé à nous intéresser dans le cadre de ce travail à une méthode de simulation à trois dimensions tenant compte du caractère discret de la charge électronique. Certes, cet aspect est traité lorsque l'on étudie le transport électronique par une méthode de type Monte Carlo où le mouvement individuel de chaque électron dans le composant peut être étudié dans un espace uniforme ou même à l'intérieur d'un composant. Mais à notre connaissance, le calcul du potentiel et du champ électrique est alors effectué à partir de relations macroscopiques (équation de Poisson) où la densité de charges électriques correspond au nombre moyen d'électrons ou d'impuretés contenus par unité de volume. Lorsque les dimensions se réduisent suffisamment, ce nombre moyen n'a plus de sens et il vaut mieux considérer chaque électron séparément.

C'est ainsi que nous avons été amenés à étudier dans quelle mesure il était possible, pour le calcul du champ et des potentiels, de substituer à l'équation de Poisson la loi de Coulomb permettant le calcul direct du champ électrique créé par chaque électron. Cette façon de faire présente un avantage considérable dans la mesure où la loi de Coulomb s'exprime très facilement dans l'espace 3D. C'est ainsi qu'un procédé de simulation l'utilisant devrait permettre d'obtenir une simulation des phénomènes tenant compte non seulement des trois directions de l'espace mais aussi de tous les aspects microscopiques liés au caractère discret de la charge électronique.

Encouragés par ces considérations, nous avons donc entrepris une étude tout à fait préliminaire d'une méthode un peu nouvelle de simulation utilisant la loi de Coulomb. Bien entendu, les premiers essais ont été effectués sur des structures proches de celles qui pourraient être réalisées à partir de notre procédé par hydrogénation en utilisant des caractéristiques d'hétéroépitaxies proches de celles utilisées dans l'étude expérimentale. Ce sont les procédés utilisés pour mettre en œuvre cette nouvelle méthode de simulation que nous nous proposons maintenant de résumer en présentant ensuite quelques-uns des tout premiers résultats obtenus dans le cadre de ce travail.

3.6.2. Description du procédé que nous avons tenté d'utiliser.

Les deux principales caractéristiques du procédé que nous avons commencé à étudier sont les suivantes :

- Le champ électrique \vec{E} dans le composant est calculé dans un espace 3D en utilisant la loi de Coulomb en tenant compte de la position et de la valeur de toutes les charges électriques existant dans le composant (charges sur les électrodes, charges correspondant aux électrons de conduction et charges liées aux impuretés ionisées)
- Les phénomènes de transports électroniques sont traités en utilisant une méthode microscopique en étudiant le mouvement individuel de chaque électron. Un procédé de type Monte Carlo peut être utilisé. Dans le cadre très limité de notre étude, nous emploierons une méthode basée sur l'utilisation de temps de relaxation du moment et de l'énergie.

Cette façon d'opérer semble bien adaptée à l'étude des composants utilisés dans notre travail, dans la mesure où elle permettrait de tenir compte des géométries complexes (typiquement 3D) de nos structures et du nombre limité des charges qui s'y trouvent. Cependant, ce procédé ne présente pas que des avantages et un problème majeur se présente et doit être résolu. Dans les méthodes de simulation classiquement utilisées, on part de la connaissance du potentiel existant dans certaines régions de l'espace (par exemple sur les électrodes) pour calculer le champ électrique dans le composant et en déduire les phénomènes de transport électronique qui en résultent. Dans le nouveau procédé que nous essayons d'utiliser, il nous faut, au départ du calcul, connaître non plus le potentiel mais les charges électriques existant sur les électrodes. Or, bien entendu, celles-ci ne sont pas directement accessibles expérimentalement comme c'est le cas du potentiel. Une méthode itérative doit donc être utilisée en utilisant, par exemple, le processus suivant.

- Partant d'une distribution sur les électrodes de charges initiales choisies aussi proches que possible de la réalité, le calcul du champ électrique, utilisant la loi de Coulomb, est dans une première étape effectué en tenant compte non seulement de la position et de la valeur de ces charges mais aussi de la charge des électrons et de celles liées aux impuretés. Connaissant le champ électrique, le mouvement de chaque électron dans la structure est alors étudié et, à partir de la variation de leur position, la nouvelle carte du champ électrique est alors déduite.
- 2) La connaissance du champ électrique existant à la surface des électrodes permet alors de déterminer la modification des charges électriques qu'il faut y effectuer pour respecter les conditions aux limites (par exemple dans des électrodes conductrices la nullité du champ électrique).
- 3) Il suffit alors de réitérer le processus jusqu'à l'obtention d'un régime stationnaire où les modifications des charges à appliquer sur les électrodes deviennent négligeables.
- 4) La détermination des flux d'électrons permet alors la détermination des intensités des courants électriques tandis que la détermination du potentiel entre les électrodes peut se faire aisément en calculant la circulation du champ électrique entre ces électrodes.

Un tel procédé s'effectue naturellement dans l'espace à 3 dimensions et permet d'étudier n'importe quelle topologie. Soulignons que le cas de structures « multi-matériaux » comportant des recess et des diélectriques peut être également traité. Il faut alors utiliser la loi de Coulomb pour le calcul non plus du champ électrique mais du vecteur induction électrique \vec{D} . Cette loi est alors indépendante du milieu dans lequel on travaille. Bien entendu, la détermination des phénomènes de transport électronique et le calcul des différences de potentiel ne peut que se faire qu'à partir de la valeur du champ électrique. Mais celle-ci peut se déterminer en tout point de la structure connaissant la valeur du vecteur induction électrique et la permittivité du matériau ou du vide en ce point.

Ce nouveau procédé de simulation apparaît intéressant mais il faut noter que compte tenu de sa nouveauté et de son caractère totalement microscopique, et des fluctuations des grandeurs physiques qui en résultent, sa mise en œuvre à un niveau pleinement opérationnel n'a pu se faire dans le cadre, forcément limité, de ce travail. C'est pourquoi nous ne ferons dans ce mémoire que décrire sommairement, à titre d'illustration du procédé, un exemple d'application en mettant l'accent sur les difficultés que nous avons rencontrées.



3.6.3. Exemples d'applications

Figure 3.18 : Evolution de la vitesse de l'électron en fonction du champ électrique appliqué au matériau GaAs obtenue à partir du logiciel de simulation

Dans les différentes simulations dont les résultats vont être présentés, le mouvement des électrons dans le champ électrique est traité en introduisant un temps moyen τ_m séparant deux interactions et en admettant une distribution uniforme de la direction de la vitesse électronique après interaction (mais le cas d'une distribution anisotrope pourrait facilement

être traitée). Dans un but de simplification, l'apparition d'électrons lourds dans les vallées supérieures est traitée de façon très approchée en admettant que les électrons, dont l'énergie cinétique est supérieure au gap intervallée, se déplacent à une vitesse limite et ont une durée de vie limitée τ_{ϵ} . Ce sont des approximations assez grossières, mais elles sont justifiées par le fait que nous nous intéressons essentiellement au régime balistique où l'électron est le plus souvent confiné dans la vallée Gamma. Notons que les paramètres les plus souvent utilisés dans nos simulations ont été choisis de façon à retrouver sensiblement, dans un semiconducteur non dopé tel que le GaAs, l'évolution de la vitesse électronique en fonction du champ électrique comme le montre la figure 3.18.

La première structure étudiée est représentée schématiquement sur la figure 3.19. Les caractéristiques de l'hétéroépitaxie sont un puits quantique d'épaisseur \mathbf{e} situé à une distance \mathbf{d} de la surface du semi-conducteur et, dans certains cas, un plan de dopage Si situé à une distance \mathbf{d} ' de cette surface. Elle comporte 4 électrodes métalliques (source, drain, grille supérieure et grille inférieure) dont l'épaisseur est, dans une première approximation, supposée négligeable.



Figure 3.19 : Représentation schématique de la première structure étudiée

Compte tenu de l'épaisseur négligeable et de la géométrie des électrodes, on peut admettre que la distribution des charges, sur les électrodes, est linéaire et est caractérisée, en introduisant un pas dx ou dy sur le plan OxOy caractérisant la surface du semi-conducteur, par n charges (par exemple q_1 ,... q_i , ... q_n). Dans une première étape, on admet généralement que ces charges sont identiques dans les différentes électrodes. Une première détermination de la carte de champ électrique permet la détermination des n champs électriques tangentiels (E_{1t} , E_{it} , ... E_{nt}) existants près de la surface du semi-conducteur. Utilisant de nouveau la loi de Coulomb, on peut alors déterminer les variations des charges qu'il faut appliquer aux charges (q_1 ,... q_i , ... q_n) pour obtenir la nullité des n champs électriques. Pour ce faire, une méthode matricielle basée sur une inversion d'une matrice carrée d'ordre n peut facilement être utilisée. Le calcul de la nouvelle carte du champ électrique, résultant de cette modification des charges sur les électrodes, peut alors se faire et le mouvement des électrons peut de nouveau être calculé. On procède alors au calcul du champ résultant de la modification de la position des électrons et à la détermination des champs électriques tangentielles de type E_{it} . La modification des charges nécessaire pour obtenir la nullité du champ électrique sur les

électrodes peut de nouveau se déterminer. C'est ainsi que, par itérations successives, on peut obtenir progressivement un régime stationnaire.

A la lumière des essais que nous avons effectués en utilisant ces procédés, il nous paraît essentiel de faire les remarques suivantes :

- L'utilisation de la loi de Coulomb se traduit par un champ électrique tendant vers l'infini lorsque deux charges électriques (électron, impureté, charge d'électrode) se rapprochent et se situent à une distance tendant vers zéro. Le calcul à trois dimensions du champ permet au moins partiellement de résoudre cette difficulté dans la mesure où les électrons, les impuretés et les charges d'électrons ne se situent pas dans le même plan et que de ce fait la distance entre ces différents types de charges ne tend jamais vers zéro. Un problème demeure lorsque l'on calcule les interactions électrons, c'est-à-dire le champ électrique créé par un électron sur d'autres électrons. Pour le résoudre, nous avons admis que compte tenu de leurs répulsions mutuelles, il ne se trouve jamais au même point dans le puits quantique d'épaisseur e mais à une distance que nous avons prise arbitrairement égale à e/2.
- Pour étudier les charges sur les électrodes, nous avons procédé comme précédemment indiqué, à une discrétisation de l'espace à deux dimensions suivant les axes Ox et Oy (pas dx et dy). Pour calculer les mouvements des électrons au sein du composant, cette discrétisation n'est cependant pas apparue toujours nécessaire dans la mesure où, compte tenu de notre procédé, on peut effectuer le calcul direct du champ électrique existant à l'endroit exact où se trouve l'électron (et non du champ électrique moyen existant dans la maille) et obtenir ainsi une simulation plus exacte ou réaliste des phénomènes de transport qui le concernent.

C'est donc en utilisant tous ces procédés que nous avons entrepris les premières simulations de la structure représentée sur la figure 3.19. Les dimensions du composant sont une distance entre les grilles et les électrodes de drain et de source de 190 nm. A titre d'exemples, nous montrons sur la figure suivante, les valeurs des charges électriques (représentées en jaune) sur les électrodes déterminées par itérations successives qui permettent de respecter les conditions aux limites (nullité de champ électrique tangentiel à la surface). La tension entre les deux électrodes de grille et la source est de -1,69 volt et la tension drain source de 0,73 Volt et nous donnons en différents points du plan O'xO'y, où se déplacent les électrons du gaz 2D, les valeurs des deux composantes dans ce plan du champ électrique.

Un des résultats les plus frappants réside dans l'influence considérable des effets de bord compte tenu des dimensions réduites des électrodes. C'est ainsi que les charges électriques que nous devons appliquer pour respecter les conditions aux limites sont beaucoup plus importantes sur les bords qu'en leurs centres. Il en résulte des valeurs particulièrement élevées du champ électrique au voisinage de ces extrémités, comme le montrent les cartes de champ électrique représentées sur la figure 3.20. Notons qu'il en est un peu de même (mais dans une beaucoup moindre mesure) en tout point (même au centre) situé à proximité immédiate des électrodes compte tenu des très faibles rayons de courbure de celles-ci (zéro par hypothèse mais en réalité égale au pas dx ou dy utilisé). Les cartes de champs électriques ainsi obtenues s'écartent ainsi assez largement de celles obtenus avec les modélisations traditionnelles qui ne permettent généralement pas la simulation de ce qui se passe ou se passera lorsque l'on diminue suivant les trois directions les dimensions d'un composant.

	$\left(\right)$	E	x							gı	rille											
	(a)						-3 <mark>2,</mark> 47	-22,04	-2 <mark>0,</mark> 64	-20,09	-20,00	-20,29	-21,06	-22,72	-33,89							
		410	544	816	1424	3158	2448	300	120	36	-19	-75	-163	-354	-2618	-3386	-1583	-946	-647	-480	l	
		348	428	589	842	1060	907	501	222	66	-48	-164	-329	-627	-1062	-1235	-1017	-752	-566	-442	l	
		243	264	352	460	520	463	317	166	42	-65	-175	-308	-475	-642	-718	-675	-575	-475	-393	l	
		27	26	120	206	248	233	170	88	4	-79	-165	-259	-358	-444	-490	-486	-448	-398	-347	l	
		-1004	-370	-119	10	72	85	63	20	-33	-90	-152	-216	-280	-333	-365	-373	-362	-343	-333		
	-16,88	-2514	-817	-339	-145	-55	-19	-17	-37	-66	-100	-139	-182	-226	-264	-291	-303	-304	-304	-333	0,53	
	-11,56	-2971	-1057	-492	-258	-146	-95	-80	-86	-98	-108	-123	-152	-187	-219	-243	-257	-264	-270	-297	0,19	
	-10,87	-2751	-1110	-5/1	-329	-207	-149	-130	-139	-146	-114	-88	-113	-153	-187	-212	-227	-236	-241	-249	0,08	
	-10,58	-2087	-1121	-605	-307	-242	-182	-169	-207	-307	-118	102	-53	-125	-167	-194	-210	-220	-224	-223	0,02	
source	-10.50	-2687	-1123	-605	-367	-204	-194	-160	-247	-437	-118	65	-17	-113	-167	-100	-205	-214	-210	-210		un
	-10.87	-2751	-1110	-571	-329	-207	-149	-130	-139	-146	-114	-88	-113	-153	-187	-212	-227	-236	-241	-249	0.08	
	-11,56	-2971	-1057	-492	-258	-146	-95	-80	-86	-98	-108	-123	-152	-187	-219	-243	-257	-264	-270	-297	0,19	
	-16,88	-2514	-817	-339	-145	-55	-19	-17	-37	-66	-100	-139	-182	-226	-264	-291	-303	-304	-304	-333	0,53	
		-1004	-370	-119	10	72	85	63	20	-33	-90	-152	-216	-280	-333	-365	-373	-362	-343	-333	·	
		27	26	120	206	248	233	170	88	4	-79	-165	-259	-358	-444	-490	-486	-448	-398	-347	-347	
		243	264	352	460	520	463	317	166	42	-65	-175	-308	-475	-642	-718	-675	-575	-475	-393	l	
		348	428	589	842	1060	907	501	222	66	-48	-164	-329	-627	-1062	-1235	-1017	-752	-566	-442	l	
		410	544	816	1424	3158	2448	300	120	36	-19	-75	-163	-354	-2618	-3386	-1583	-946	-647	-480		
						l	-37.47	-22.04	-20.64	-20.09	-200	-20.29	-21.06	-27.12	-33.89							





grille

Figure 3.20 : Exemples de résultats obtenus par la simulation. En jaune, nous trouvons les électrodes et les charges sur celles-ci.
a) Carte du champ électrique Ex. b) Carte du champ électrique Ey



Figure 3.21.: Carte du module du champ électrique existant dans la structure



Figure 3.22 : Carte de localisation des électrons

La figure 3.22 représente en régime établi la position des électrons dans le puits quantique de la structure résultant de ces valeurs de champs électriques. On constate très nettement le pincement du faisceau électronique résultant de l'application de tension négative sur les deux grilles. Le courant I_{ds} calculé qui en résulte est de 0,14µA.

Notons que l'étude de la structure représentée fig 3.19 à partir de notre nouveau procédé de simulation numérique nous a permis de mettre en évidence un certain nombre de problèmes dans son utilisation. C'est ainsi que :

- La recherche des valeurs de charges électriques sur les électrodes qui permettent de satisfaire les conditions aux limites se fait par itération. Le nombre nécessaire est assez souvent important. De ce fait la longueur des calculs devient assez vite prohibitive (au moins à l'époque où nous avons commencé ces calculs).
- Le procédé utilisé calcule à l'échelle microscopique non seulement le mouvement des électrons mais aussi les valeurs du champ électrique. Il en résulte des fluctuations importantes de toutes les grandeurs calculées dans notre simulation. Ainsi, une précision acceptable ne peut être obtenue qu'en intégrant sur des temps de simulation relativement importants.

C'est pourquoi, dans l'attente d'ordinateurs et peut-être d'algorithmes plus puissants pour résoudre ces problèmes, nous nous sommes intéressés à l'étude de composants dont la géométrie particulière permet de résoudre le premier problème rencontré. C'est ainsi que nous avons étudié le cas limite d'un composant présentant des motifs conducteurs suffisamment « pointus » pour que la charge située à l'extrémité de la pointe ait une importance prépondérante par rapport à celle des autres charges électriques situées sur l'électrode considérée. Un exemple de structure que nous avons étudiée est représenté sur la figure 3.23. Dans ce cas très simplifié, les charges électriques portées par les électrodes se limitent à 4, q_s pour la source, q_{g1} et q_{g2} pour les grilles et q_d pour le drain. Elles sont placées respectivement à des distances d_s, d_{g1}, d_{g2}, d_d du plan d'entrée ou de sortie des électrons dans la zone active du composant où l'on va simuler le mouvement des électrons. Ces distances correspondent, en première approximation, au rayon de courbure de la zone pointue des différentes électrodes du dispositif. En pratique, ces grandeurs sont choisies en fonction des caractéristiques géométriques des structures étudiées et c'est ainsi que, malgré l'extrême simplicité du procédé utilisé, on peut faire des simulations pas trop éloignées de la réalité.

C'est donc à partir de ce procédé et en utilisant la géométrie représentée fig 3.23 que nous avons commencé à obtenir quelques résultats qui nous paraissent prometteurs et que nous allons brièvement résumer compte tenu du fait qu'il s'agit d'une toute première étude qui n'a pu, dans le temps imparti, être menée complètement à terme.

Ceux-ci ont été obtenus en utilisant l'électrode « source » de largeur W_s comme cathode permettant l'entrée des électrons dans la zone active et l'électrode « drain » de largeur W_D récoltant les électrons y arrivant. Afin de bien identifier le rôle joué par la charge d'espace liée aux électrons de conduction sur les caractéristiques électriques du composant, nous étudions en premier lieu le cas où la zone active ne comporte pas d'impuretés.

A titre de premier exemple, dans les simulations représentées sur les figures suivantes la charge portée par la cathode est choisie de façon à accélérer les électrons à une vitesse proche

de leur vitesse maximale (c'est-à-dire celle qui correspond à une énergie cinétique correspondant au gap intervallée et au delà de laquelle nous admettons que les électrons sont lourds et se déplacent à une vitesse saturée).



Figure 3.23 : Représentation schématique de la structure utilisée pour la deuxième simulation

Les charges sur les grilles sont alors choisies légèrement négatives mais en module suffisamment faibles de façon à repousser les électrons tout en gardant une tension V_{GS} proche de zéro (en pratique à quelques mV près). Les dimensions géométriques choisies pour les simulations dont les résultats sont représentés sur les figures 3.24 à 3.29 sont :

 $W_s = W_d = 15 \text{ nm}$; $D_G = 60 \text{ nm}$; $D_{SD} = 100 \text{ nm}$; $d_s = 50 \text{ nm}$; $d_d = 25 \text{ nm}$; $d_{g1} = d_{g2} = 2,5 \text{ nm}$





(e) $n_e = 25$ électrons

Figure 3.24 : Représentation de l'évolution temporelle de la trajectoire des électrons en fonction du nombre d'électrons injectés n_e dans la zone active du composant. Les différents points correspondent aux positions successives en régime stationnaire d'un électron, sachant qu'il y a 2000 points, soit 2000/ne positions par électron. Lorsque l'électron devient lourd, il est représenté par un point rouge. Le nombre d'électrons est choisi égal à : (a) 2 électrons ; (b) 5 électrons ; (c) 10 électrons ; (d) 15 électrons ; (e) 25 électrons dans la zone active

La figure 3.24(a) correspond au cas où la tension appliquée entre source et drain est suffisamment faible pour qu'il n'y ait en moyenne que deux électrons dans la zone active. Afin de donner au lecteur une idée des trajectoires de ces deux électrons dans leur transit dans la zone active, nous avons reporté, à partir du moment où un régime stationnaire est obtenu, N/2 positions successivement prises par chacun de ces deux électrons à des intervalles réguliers de temps. Compte tenu du fait qu'il y ait deux électrons, il y a donc N points représentatifs des électrons. On peut y noter un élargissement progressif du faisceau électronique lorsqu'ils se propagent de la source vers le drain. La tension drain-source résulte essentiellement de la charge sur la cathode et la charge d'espace a ici une influence négligeable. La figure 3.24(b) correspond au cas où il y a en moyenne $n_e = 5$ électrons³ dans la zone active. On commence à observer les effets liés à la charge des électrons avec un élargissement du faisceau lié aux répulsions électrostatiques et l'augmentation de la tension drain-source représentée sur la figure 3.25. Ces effets s'observent de façon accentuée lorsqu'il y a en moyenne 10 électrons (c) puis 15 électrons (d). Dans le cas représenté sur la figure 3.24(e), il y a en moyenne 25 électrons ; l'élargissement du faisceau dès le départ de la cathode devient considérable, la tension drain-source augmente sensiblement et compte tenu de cette augmentation, il y a production d'électrons lourds (représentés en rouge).



Figure 3.25 : Evolution, en fonction du nombre d'électrons existant dans la zone active du composant, de la tension drain-source et du courant drain

³ Notons qu'il y a sur cette figure toujours N points représentatifs de la position des électrons dans la mesure où nous avons reporté N/n_e positions successives de l'électron. Le même procédé est utilisé pour obtenir les résultats représentés sur les figures suivantes.

Cet effet lié à la charge d'espace est étudié plus en détail dans la figure 3.25 qui représente l'évolution, en fonction du nombre d'électrons existant dans la zone active, du courant drain et de la tension drain-source, et dans la figure 3.26 qui donne l'évolution de la vitesse moyenne des porteurs et du pourcentage d'électrons lourds dans la zone active. Le résultat le plus frappant est qu'au delà de 10 électrons, on n'augmente pratiquement plus le courant drain et que les vitesses moyennes élevées obtenues ne font que diminuer. Cet effet résulte certainement de la répulsion électrostatique entre électrons mais aussi, dans une moindre mesure, de l'apparition d'électrons lourds liés à l'augmentation de la tension drain source.



Figure 3.26 : Evolution, en fonction du nombre d'électrons existant dans la zone active du composant, de la vitesse moyenne des électrons et du pourcentage d'électrons lourds

Tous ces résultats sont intéressants dans la mesure où ils nous montrent que si l'on veut utiliser au maximum les vitesses électroniques permises par le régime balistique et les effets nouveaux (de type optique électronique) qu'ils devraient peut-être permettre d'obtenir, il faut se limiter à des régimes de fonctionnement où le nombre d'électrons n'est pas trop important (soit dans le cas de la structure étudiée entre 2 et 15 électrons).

C'est donc en nous plaçant dans ces conditions que nous allons maintenant étudier le rôle joué par les potentiels appliqués sur les deux grilles. La figure 3.27. représente l'évolution du courant drain en fonction d'une même tension appliquée sur les deux grilles. Les cas limites reportés sont celui de 2 électrons, obtenu pour une tension drain-source $V_{DS} \# 0,17$ Volts et celui de 15 électrons obtenu pour $V_{DS} \# 0,3$ Volts.

Dans les deux cas, on constate un effet inhabituel, à savoir une augmentation du courant drain lorsque la tension grille source diminue et devient plus négative. Cet effet a priori anormal s'explique par le fait constaté sur les cartes représentant la position des électrons (figure 3.28) obtenues pour 5 électrons. Dans le cas (a), $V_{GS} = -0,08$ Volts. Il en résulte que les électrons sont presque uniformément répartis sur toute la surface. Dans le cas (b), $V_{GS} = -0,54$ Volts, on observe alors que la trajectoire des électrons semble plus « centrée » et permettra ainsi une meilleure collecte des électrons par le drain dont la largeur est fixée à 15 nm (soit entre -1500 et +1500 sur la représentation graphique). En effet, le courant drain passe de 0,83 µA dans le cas (a) à 1,27 µA dans le cas (b).

On peut maintenant étudier les effets produits en appliquant des tensions différentes entre les deux grilles. Ils sont illustrés sur la figure 3.29 où l'on peut remarquer qu'il devrait être possible, dans un effet typiquement d'optique électronique, de diriger les électrons balistiques sur des anodes dont la position moyenne serait décalée par rapport à l'axe de symétrie de la structure. C'est le principe de fonctionnement du commutateur représenté schématiquement sur la figure 3.30. Les résultats obtenus apparaissent dans le tableau 3.4 où l'on voit que, s'il est possible d'obtenir un fonctionnement en commutation, le rapport Ion / Ioff (de l'ordre de 100) n'est pas considérable compte tenu du fait que les électrons arrivant sur l'anode ne sont plus vraiment en régime balistique et que beaucoup ont subi une interaction.







a) $V_{gs} = -0.08e$ kielts applique bung dia scheme die principal du onen by $V_{gs}^{entropy} = -0.54$ Volts

V _{gs1} (Volts)	V _{gs2} (Volts)	I _{d1} (μA)	I _{d2} (μA)
-0,23	-1,02	0,75	0,006
-0,55	-0,55	0,027	0,027
-1,02	-0,23	0,006	0,75

Tableau 3.4. : Récapitulatif des tensions et courants obtenus sur les grilles 1 et 2

Dans une seconde étape, nous nous sommes intéressés au cas où l'on avait placé dans la zone active des donneurs actifs constitués par des atomes de silicium. Le seul cas qui sera traité ici est celui où, par écriture électronique sur une zone active passivée, on a réalisé un fil conducteur en réactivant une chaîne linéaire d'impuretés Si. Compte tenu des dimensions de



 $V_{gs} = -0,11$ Volts







Figure 3.31 : Carte des positions des 18 électrons dans le cas d'un fil conducteur entre drain et source dont les impuretés sont symbolisées par les carrés verts. Etude de l'influence de la tension grille appliquée Dans cette simulation, les largeurs de drain (W_D) et source (W_s) sont plus faibles et valent 50 nm

la structure et d'une densité typique d'un plan dopage Si de 3.10^{12} at/cm², ce sont 18 atomes d'impuretés qu'il faut réactiver pour relier source et drain. C'est donc ce cas que nous avons traité en étudiant le cas où 18 électrons ont été placés dans la zone active pour en assurer au départ la neutralité électrique. Au départ du calcul pour éviter les instabilités et les effets de type plasmon (vibrations de l'électron autour de son atome d'impureté), nous avons admis que les coordonnées x et y des électrons coïncidaient rigoureusement avec celles des atomes d'impuretés. De ce fait, il faut appliquer au composant une tension suffisamment élevée pour permettre aux électrons de s'affranchir de l'attraction de son atome d'impuretés. Mais lorsqu'il en est ainsi, on peut ensuite modifier les tensions appliquées entre source et drain ainsi que sur les deux grilles.



Figure 3.32 : Evolution du courant drain en fonction des tensions grille appliquées symétriquement, dans le cas d'un fil conducteur composé d'une chaîne linéaire de 18 atomes d'impuretés

Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures 3.31 et 3.32 où l'on peut noter :

- que les courants obtenus sont nettement plus élevés que dans le fonctionnement purement par charges d'espace que nous avons étudié
- que contrairement au cas précédent, beaucoup d'électrons restent confinés au voisinage immédiat du fil constitué par les impuretés, même dans le cas où $V_{GS} \# 0$ Volt
- qu'il semble possible de réaliser un transistor à fil conducteur en commandant le courant le parcourant à partir de tensions grilles

• que, malgré les dimensions nanométriques utilisées, les tensions de pincement obtenues sont beaucoup plus élevées que dans le fonctionnement à charges d'espace ou dans les transistors à effet de champ classique.

Les caractéristiques mises en évidence sont ainsi très différentes de celles rencontrées dans les composants usuels et résultent certainement du caractère majoritairement 3D des structures étudiées où un fil de dopage a remplacé un plan de dopage et cette constatation montre l'intérêt du nouveau procédé de simulation 3D que nous avons commencé à utiliser.

3.7. Conclusion du troisième chapitre :

L'objectif de ce chapitre était d'établir la faisabilité de composants microélectroniques, voire de nanocomposants, utilisant une hétérostructure à gaz d'électrons bidimensionnel.

Dans une première étape, nous avons voulu d'abord vérifier que les courants de fuite pouvant exister au travers d'une zone passivée étaient suffisamment faibles pour ne pas être incompatibles avec la réalisation, par exemple, d'une grille de commande dans un composant de type transistor. Ce premier travail a, malheureusement, mis en évidence que la réalisation de composants, comme nous l'avions envisagée au début de cette thèse, ne serait pas aisée du fait de l'importance de ces courants de fuites. Ce premier résultat très fâcheux n'a cependant pas ébranlé notre optimisme, et nous avons, quand même, tenté de réaliser quelques composants de type transistor classique. Sur un grand nombre de ces composants, nous avons pu observer que les courants de fuites ne permettaient pas de commander efficacement le passage du courant dans la partie active de nos composants. Nous avons néanmoins démontré, dans l'un de nos composants, l'existence d'une commande de courant. Cette première phase d'essais technologiques a dû être abandonnée rapidement étant donné l'arrêt du masqueur électronique pendant une année.

C'est essentiellement pendant cette année que nous avons débuté l'élaboration d'un logiciel de simulation microscopique de composant. Ce programme de simulation est uniquement basé sur la loi de Coulomb et permet de prévoir le comportement électronique du composant à partir du calcul du champ électrique dans les 3 dimensions de l'espace. La nouveauté dans la méthode de simulation a, forcément, été accompagnée de son « lot » de difficultés, dont la retranscription sur le papier ne reflète qu'une faible partie de celles-ci avec, notamment, la réalisation de deux logiciels différents, sans parler du nombre de versions de chacun d'eux. Nous garderons de ce travail les éléments très positifs suivants :

- Le fonctionnement d'un tout nouveau composant utilisant des effets de type optique électronique
- Le fonctionnement d'un commutateur, utilisant ces mêmes effets
- Enfin, il a permis également, et c'est là l'essentiel, de valider le fait que notre procédé permet bien de guider les électrons le long d'un fil conducteur constitué des donneurs réactivés.

En dernier lieu, nous pouvons aussi souligner le fait que notre modélisation effectue les calculs dans l'espace réel et non dans un espace discrétisé, puisque la discrétisation n'intervient que dans la visualisation des résultats. Ce qui, à notre connaissance, est totalement novateur.
Bibliographie du chapitre 3

- [1]. Meyers and al., proc. of Japan Display 86, p.513 (1985), *« Microships fluorescent display »*
- [2]. R. Boutoudj, Thèse de doctorat, Université de Lille 1 (2002) « Conception technologique et modélisation de réseaux de micropointes à émission par effet de champ sur matériau GaAs »
- [3]. K. Yamaguchi and al., J. Electrochem. Soc., 143, 8, p.2616(1996), *« Fabrication of GaAs Microtips for Scanning Tunneling Microscopy by Wet Etching. »*
- [4]. P H. Holloway and G E. McGuire, Noyes publications, p 375 « *Handbook of compound semiconductors* »
- [5]. Shaw, D. W., J. Electrochem. Soc., 128:874-880 (1981)

Chapitre 4 : Vers la réalisation d'une source optique nanométrique

4.1.Introduction

Le troisième chapitre s'était essentiellement focalisé sur la possibilité de réaliser des composants électroniques nanométriques. On peut se demander si ce procédé peut être mis en œuvre pour des composants optoélectroniques qui auraient des dimensions égalements nanométriques. Un bon exemple de ces composants optoélectroniques nanométriques serait un émetteur optique dont la partie émissive serait de taille largement submicronique de façon à s'approcher de la possibilité de réaliser des sources à un seul photon. On sait en particulier que ces sources « monophoton » peuvent apporter des solutions élégantes à la cryptographie de l'information [1] et on peut de ce point de vue citer un certain nombre de travaux comme par exemple ceux de Zhiliang Yuan et al [2] qui démontrent, par l'utilisation de boîtes quantiques, la réalisation d'une source monophoton.

Notre démarche est ici d'utiliser l'avantage exceptionnel que procure l'hydrogénation, puis la réactivation par les électrons, de pouvoir réactiver le GaAs dans des dimensions extrêmement fines, définies par le diamètre du spot du faisceau d'un masqueur électronique, ce diamètre pouvant être de quelques dizaines de nanomètres. Elle s'apuie aussi sur le fait que l'hydrogénation ne semble pas détériorer les propriétés optiques de luminescence du GaAs [3]. Partant de là, l'étude que l'on se propose consiste à tenter de réaliser des diodes électroluminescentes utilisant ce nouveau procédé, pour lesquelles la partie active serait obtenue à l'aide d'une réactivation du matériau au masqueur électronique.

Le procédé de base est encore ici la différence de conductivité qu'il y a entre un matériau hydrogéné réactivé et non réactivé. Il faut cependant noter que, dans le cadre de cette diode électroluminescente (DEL), les mécanismes de transport électronique sont totalement différents de ceux considérés dans les dispositifs microélectroniques à effet de champ ; en particulier il s'agit ici d'un transport vertical essentiellement par courant de diffusion, puisque nous avons affaire à une diode polarisée en direct. Ces mécanismes de transport électronique étant complètement différents de ceux qui interviennent dans les dispositifs microélectroniques que nous avions envisagés au chapitre précédent, laissent espérer une bonne chance de succès pour la démonstration envisagée. Notre démarche consiste donc : tout d'abord à étudier quelle est la meilleure approche du point de vue matériau et technologie, afin de mettre en évidence le fonctionnement d'une diode électroluminescente à émission locale qui pourrait être la plus petite possible, et après réalisation de ces dispositifs, étudier leurs caractéristiques afin d'en vérifier le concept d'émission localisée. Pour cela ce chapitre sera articulé de la façon suivante :

- définition et justification de la structure épitaxiale,
- étude et optimisation du procédé d'hydrogénation pour le dispositif envisagé,
- étude de la structure et technologie des dispositifs,
- caractérisation électrique et électro-optique de ces diodes.

4.2. Structure de l'épitaxie

Sachant que les structures à puits quantiques sont beaucoup plus luminescentes que les matériaux massifs [4], nous avons tout naturellement orienté notre choix vers une structure épitaxiale comportant un puits quantique.

L'un des matériaux qui se prête bien à la réalisation de puits quantiques dans le GaAs, est le GaInAs contraint. Avec un taux d'indium de 20% et une épaisseur du puits quantique de 90 Å, ce matériau autorise une émission à une longueur d'onde de 895 nm. Ceci constitue un avantage supplémentaire de ce choix, puisque le GaAs est transparent au signal optique à cette longueur d'onde.

La seconde remarque d'importance pour le choix de notre épitaxie, réside dans le procédé de passivation et de réactivation proprement dit. Nous avons en effet à l'IEMN une grande expérience de ce procédé sur le GaAs dopé de type n, qui résulte de notre expérience sur des matériaux utilisables en microélectronique hyperfréquence. Par conséquent, pour pouvoir bénéficier de cette expérience, l'utilisation de ce procédé dont les opérations s'effectuent en surface, exige que la partie n de la diode soit également en surface. Il en résulte que la diode sera inversée par rapport aux structures épitaxiales traditionnelles de DEL, et que nous partirons d'un substrat de type p. L'épitaxie proprement dite sera donc constituée tout d'abord de GaAs de type p dopé Béryllium à 2.10¹⁸/cm³ qui aura pour effet d'éviter les effets d'interface avec le substrat. Elle sera suivie du cœur de la DEL constitué de 300Å de GaAs non intentionnellement dopé (nid), du puits quantique en GaInAs contraint (nid) de 90 Å d'épaisseur, à nouveau d'une épaisseur de 300 Å de GaAs nid et enfin, en surface, de la couche de GaAs dopé n⁺ avec du Si à 2.10^{18} /cm³, cette couche ayant une épaisseur de 1000 Å. Le dopage et l'épaisseur de cette dernière couche ont été choisis ici aussi de manière à être compatibles avec le procédé de passivation et de réactivation. Nous donnons figure 4.1 la structure de l'épitaxie ainsi définie.

GaAs (n)	2.10 ¹⁸ /cr	n ³ Si 1000 Å
GaAs	nid	300 Å
GaInAs	nid	90 Å
GaAs	nid	300 Å
GaAs (p)	2.10 ¹⁸ /cr	n ³ Be 1000 Å
GaAs (p)	1,5.10 Substrat	D^{19}/cm^3 Zn

Figure 4.1 : Structure de l'épitaxie employée.

4.3. Hydrogénation de la structure PIN

Les étapes technologiques qui ont été utilisées lors de la réalisation de nos DELs sont bien connues. Cependant l'étape d'hydrogénation nécessite une optimisation. Pour cette étape, nous avons vu que la durée d'hydrogénation permettait de définir la profondeur jusqu'à laquelle la neutralisation est effective. Le but de notre étape d'hydrogénation est de passiver le matériau de type n situé en surface de l'épitaxie et uniquement cette zone. Toute la difficulté pour déterminer une durée correcte d'hydrogénation réside dans le fait qu'une durée trop longue peut engendrer la passivation des couches inférieures. Or, il n'est pas sûr du tout que la précision obtenue sur la profondeur de réactivation soit suffisante pour contrôler cette réactivation sur une profondeur équivalente à celle de la couche dopée p. Pour quantifier la durée d'hydrogénation nécessaire à la passivation du GaAs(n) de notre structure, nous avons donc effectué une succession d'hydrogénations suivies de mesures par effet Hall. Ces essais d'hydrogénations successives ont été effectués sur des trèfles de Van der Pauw réalisés sur une épitaxie composée d'un substrat de GaAs semi-isolant sur lequel on a fait croître une couche de 1000 Å de GaAs de type n dopé Si à 2.10¹⁸/cm³.Ceci nous a permis de déterminer les évolutions de la densité de porteurs et de la résistance carrée présentées respectivement figure 4.2 et figure 4.3 en fonction du temps d'hydrogénation.



Figure 4. 2 : Evolution de la densité de porteurs d'une épitaxie de GaAs de type n d'épaisseur 1000 Å et de dopage 2.10¹⁸/cm³ en fonction du temps d'exposition au plasma d'hydrogène.

Sur la figure 4.2, nous pouvons observer que la densité de porteurs diminue lorsque la durée d'hydrogénation augmente. Pour une durée d'hydrogénation supérieure à 90 secondes, le banc de mesure par effet Hall ne peut plus nous fournir une valeur cohérente de la densité de porteurs. L'hydrogénation de notre structure induit bien une passivation des donneurs ionisés ce qui se traduit également par une hausse de la résistance carrée que nous visualisons sur la figure 4.3. Pour les mesures de résistance carrée, c'est une durée d'hydrogénation de 2 minutes qui nous a fourni la dernière valeur mesurable. En effet, lorsque la durée d'hydrogénation dépasse 2 minutes, la résistivité du matériau devient trop grande pour être mesurée. Afin de limiter la pollution des couches situées en dessous de la couche de GaAs(n), tout en assurant une grande passivation de cette dernière, nous avons retenu comme durée d'hydrogénation 2 minutes. Cette durée nous procure une passivation acceptable d'environ 90 % des donneurs ionisés, conformément aux résultats expérimentaux présentés figure 4.2.



Figure 4. 3 : Evolution de la résistance carrée d'une épitaxie de GaAs de type n d'épaisseur 1000 Å et de dopage 2.10¹⁸/cm³ en fonction du temps d'exposition au plasma d'hydrogène.

4.4. Etude de photoluminescence de notre structure épitaxiale

Afin de s'assurer, avant toute réalisation technologique, que le procédé que l'on désire développer est potentiellement susceptible de conduire à des diodes électroluminescentes, nous avons au préalable vérifié la qualité des propriétés optiques du matériau par photoluminescence. Ces propriétés sont examinées lorsque l'épitaxie n'est pas traitée, puis passivée avec différentes durées d'hydrogénation, puis réactivée. La réactivation aux électrons est a priori possible au masqueur électronique ou au microscope électronique à balayage (MEB). La réactivation au masqueur électronique est très longue, d'autant que les surfaces à traiter sont importantes ; la solution consiste alors à utiliser un MEB qui s'est trouvé défectueux au moment de l'expérience. Nous nous sommes alors tournés vers la réactivation par exposition à un rayonnement UV, plus simple et plus rapide à mettre en œuvre et qui a l'avantage de s'appuyer sur le même mécanisme de décomplexation que la réactivation électronique. Nous présentons figure 4.4 les spectres obtenus pour l'épitaxie utilisée non hydrogénée (noté Srefa1) puis passivée avec différentes durées d'hydrogénation.

La figure 4.4a) représente le spectre dans sa totalité, elle est typique [5], et l'on peut apercevoir une luminescence de faible intensité due au GaAs autour de la longueur d'onde de 8400 Å et une émission que l'on peut attribuer au puits quantique à la longueur d'onde de 8900 Å. On vérifie par ces expériences que l'émission optique est beaucoup plus intense au niveau du puits qu'au niveau du matériau massif, mais l'on constate également que cette émission est quasiment inexistante sans hydrogénation et qu'elle apparaît dès que l'hydrogénation est effectuée. Les détails de l'émission correspondante sont donnés figure 4.4b) autour de 8900 Å et figure 4.4c) autour de 8300 Å. Ce résultat peut paraître surprenant, mais aussi réconfortant sur les propriétés optiques du matériau hydrogéné. L'explication est la suivante : sans hydrogénation, nous avons affaire à une structure PIN caractérisé par une courbure de bande liée à la jonction semi-conductrice et par l'existence d'un champ électrique au niveau de cette jonction ; c'est ce champ électrique qui empêche les phénomènes de recombinaison dans le puits quantique et par conséquent la luminescence correspondante. Lorsque l'on procède à l'hydrogénation du matériau, le dopage actif est réduit par la passivation, la courbure de bande et, ainsi, le champ électrique s'amenuisent rendant ainsi possible la luminescence du puits quantique. On note toutefois une légére diminution de la luminescence lorsque l'on insiste sur la passivation sans que cette réduction soit réellement significative. On peut noter figure 4.4c) que les propriétés optiques du GaAs sont également conservées.

Si maintenant nous réactivons ces échantillons à l'aide d'un éclairement UV (figure 4.5). Nous constatons que la luminescence disparaît d'autant plus que la durée de passivation a été courte. La signification est la suivante : la réactivation a tendance à faire réapparaître le champ électrique dû à la jonction pn et donc à faire disparaître la luminescence. Cette jonction semi-conductrice est consécutive à l'existence d'un dopage n. Lorsque l'échantillon est très passivé, la réactivation aux UV limitée à quatre heures n'a pas été suffisante pour réactiver tous les donneurs et donc l'intensité de la luminescence est encore forte. Par contre, lorsque la durée de passivation a été plus faible, la réactivation aux UV est suffisante pour régénérer quasiment l'intégralité du dopage initial, et on observe à ce moment-là, une intensité de luminescence réduite qui rappelle l'absence de luminescence de l'épitaxie initiale. On peut également noter que la luminescence du GaAs n'est pratiquement pas affectée par la succession de traitements subis par l'épitaxie.

Dans tous les cas, ces résultats nous confortent dans l'idée selon laquelle l'hydrogénation puis la réactivation aux électrons conservent les propriétés d'émission optique de l'épitaxie ainsi que sur la compatibilité de ce procédé avec la réalisation de diodes électroluminescentes.



Figure 4. 4 : Spectres de photoluminescence de notre structure épitaxiale soumise à différentes durées d'hydrogénation.
a) Spectre dans sa totalité entre 7500 Å et 9500 Å, b) détails entre 8700 Å et 9200 Å, c) détails entre 8200 Å et 8500 Å.



Figure 4. 5 : Spectres de photoluminescence de notre structure épitaxiale soumise à différentes durées d'hydrogénation suivie d'une exposition à un rayonnement UV pendant 4 heures.
a) Spectre dans sa totalité entre 7500 Å et 9500 Å, b) détails entre 8700 Å et 9200 Å, c) détails entre 8200 Å et 8500 Å.

4.5. Paramétrage de l'écriture de réactivation

L'écriture électronique s'effectue dans une épitaxie majoritairement composée de GaAs, qui rappelle celle du chapitre 2. En conséquence, les paramètres de l'écriture optimisée dans le chapitre 2 doivent pouvoir de nouveau être utilisés. Nous avons donc choisi d'effectuer ces nouvelles écritures avec une énergie d'accélération de 50 keV. En ce qui concerne la dose coulombienne, nous avons vu que son ordre de grandeur devait être d'environ 0,1C/cm². Cette fois ci, nous avons exagéré volontairement cette valeur en la choisissant égale à 0,2C/cm² afin de privilégier la réactivation plutôt que la précision d'écriture.

4.6. Structure des dispositifs.

L'idée de base du fonctionnement du dispositif envisagé repose sur une loi simple mais essentielle : la loi d'Ohm. En effet, puisque nous avons à notre disposition un procédé qui permet, grâce à la réactivation électronique, de moduler localement la résistivité du matériau GaAs dopé n, l'idée de base de la DEL à émission locale consiste à tenter d'utiliser cette propriété pour injecter localement des porteurs dans la couche active de la diode, et par conséquent obtenir de cette façon une émission localisée. Vu très simplement, nous aurions ainsi un dispositif pour lequel l'injection de porteurs se ferait préférentiellement dans une zone de GaAs réactivée plutôt que dans une zone non réactivée. C'est bien sur le principe simple de la résistance faible mise en parallèle sur une résistance de valeur plus importante que fonctionne notre DEL : le courant passe bien évidemment de préférence dans la résistance de faible valeur. Reste bien sûr à mettre en pratique, par le choix de la technologie, un tel concept. Le problème est donc le suivant : quelle ressource avons-nous technologiquement pour aboutir à ce dispositif?

Un problème majeur qui est posé, consiste en particulier à connecter l'électrode qui permettrait d'injecter le courant dans la partie n de la diode au matériau réactivé électroniquement. Il faut en effet que le contact se fasse avec une résistance aussi faible que possible pour conserver des propriétés d'injection suffisantes dans la diode tout en limitant, a priori, la zone conductrice à celle définie par la réactivation électronique. La structure idéale pourrait être représentée de la façon schématisée figure 4.6. Une variante serait d'imaginer utiliser un contact transparent, ou ajouré, au prix d'une perte de puissance optique, et d'un alourdissement de la technologie ; nous ne prendrons pas cette option.

Dans cette structure idéale l'électrode recouvre une partie infime de la zone conductrice réactivée électroniquement. Il est bien évident que le contact de la partie p de la diode se situe



sur la face arrière du substrat. Il ne pose aucun problème particulier et nous n'y reviendrons d'ailleurs plus. On voit immédiatement que cette diode est impossible à réaliser : il faudrait imaginer que l'on puisse réactiver sous le contact métallique. Mais, compte tenu de la distribution de l'énergie dissipée dans le matériau par les électrons issus du faisceau électronique, la réactivation ne sera vraisemblablement pas verticale. On peut donc espérer utiliser les effets de bavures qui ont été démontrés au chapitre 2, pour réactiver en partie le matériau situé sous l'électrode à proximité du bord, lorsque la réactivation se fait contre le bord de l'électrode (voir figure 4.7).

Ceci nous conduit donc à la structure de diode représentée figure 4.8. pour laquelle nous n'avons pas fait apparaître les effets de « bavure ». Cette technologie suppose que le GaAs type n en surface soit d'abord passivé par hydrogénation. Un contact face avant avant pour but de contacter la partie n de la diode est ensuite déposé sur le matériau hydrogéné. La réactivation électronique prend ensuite place sur le bord de ce contact comme mentionné précédemment. Dans ces conditions, en polarisant cette diode en direct, on doit pouvoir injecter des électrons essentiellement dans la partie réactivée et par conséquent, bénéficier de mécanismes de recombinaison radiative dans la zone du puits quantique située sous la partie réactivée. On peut aussi faire la remarque suivante : de par la nature même du fonctionnement des DELs, l'émission optique doit être isotrope dans l'espace ; la différence d'indice entre le GaAs et l'air est telle que les effets de réflexion totale implique un cône d'émission à l'extérieur de la diode dont l'angle au sommet est inférieur à 16° [6]. Sachant que la surface ne se situe qu'à 1300Å de la couche active, on doit pouvoir conserver la localisation de l'émission optique recherchée. En même temps, il est bien évident que ce phénomène va contribuer à diminuer de façon significative la puissance optique que l'on peut espérer récupérer en sortie de la photodiode ; au mieux cette puissance sera définie par l'angle solide de 16° précité.

La structure de la figure 4.8 est la structure que nous detenons pour tenter de démontrer le fonctionnement d'une diode à émission localisée. Ceperdant, notre réflexion ne s'appuie que sur des hypothèses pour lesquelles il n'existe pour d'élément quantitatif permettant de vérifier leur validité, et il n'est pas sûr du tout q hv s aboutissions à un dispositif capable de fonctionner de cet<u>te 1 Contact face avant</u>



111

Fig S Zone hydrogénée ente à émission localisée.

C'est pourquoi, pour assurer un fonctionnement en diode électroluminescente, mais aussi par souci de comparaison, nous avons envisagé une seconde technologie pour laquelle cette fois-ci le contact de type n^+ est déposé sur un matériau non passivé, de façon à garantir une injection de courant dans la diode. La passivation sera faite autour de ce contact avec une réactivation électronique sur le bord du contact. Il est bien évident que les effets de localisation risqueront d'être moins nets que dans la version précédente, puisque ici l'injection du courant se fera sous tout le contact de type n^+ , créant ainsi une émission optique a priori sous tout ce contact. Il sera donc beaucoup plus difficile de discerner l'effet de l'émission localisée si elle existe. La structure de la diode est donc celle représentée figure 4.9.





Zone hydrogénée

Figure 4. 9 : Structure de la diode électroluminescente à contact ohmique.

4.7. Description des étapes technologiques permettant la réalisation de nos diodes

4.7.1. Etapes technologiques nécessaires à la réalisation de diodes à émission localisée

Etape 1 : réalisation du contact ohmique en face arrière.

Afin de réaliser un contact ohmique sur GaAs de type p, nous avons procédé à une métallisation de la face arrière de l'épitaxie avec la séquence suivante :

Pt/Ti/Pt/Au avec comme épaisseur de dépôt 100Å/400Å/100Å/2500Å

Une fois cette métallisation effectuée, nous avons recuit l'épitaxie dans le four tubulaire à 270°C pendant 30 min.

Etape 2 : passivation des atomes donneurs.

Ceci s'effectue en soumettant l'échantillon à un plasma d'hydrogène avec les paramètres suivants :

- Pression d'hydrogène, 1 mbar
- Densité de puissance RF, 0,15 W/cm2
- Température de l'échantillon, 210°C
- Durée du plasma d'hydrogène, 2 min

Il est à noter que du fait de la faible stabilité des liaisons Si-H, tout recuit supérieur à 200°C nous est interdit après cette étape.

Etape 3 : réalisation des contacts métalliques sur matériau passivé.

Avant de déposer le métal, il est nécessaire de protéger les zones de notre épitaxie qui ne devront pas recevoir la métallisation. D'où le recours à une opération de lithographie électronique. Cette opération étant suivie d'un lift off, il faut que le profil latéral de la révélation soit un profil casquette, ce qui nous oblige à utiliser un procédé de résinage bicouche dont les paramètres sont résumés dans le tableau suivant.

		Paramètres de la tournette			
ordre	Résine	Accélération (tours/min/s)	Vitesse (tours/min)	temps	Epaisseur de résine
	COPO 11%				
1	MMA 8,5	1000	2000	12 s	6700 Å
	PMMA 5%				
2	Anisole 50k	5000	2000	12 s	860 Å

Nous remarquons que le tableau 4.1 présente les paramètres permettant de déposer les résines dans l'ordre d'exécution, après chaque dépôt de résine un recuit sur plaque à 110°C pendant 1 minute puis dans une étuve à 170°C pendant 30 minutes est effectué.

Le révélateur est une solution de MIBK/IPA (isopropanol) dans les proportions $\frac{1}{3}/\frac{2}{3}$. La révélation s'effectue pendant environ 50 secondes et est suivie d'un rinçage à l'IPA pendant 30 secondes.

Une fois la révélation effectuée, nous avons procédé à la métallisation de notre échantillon avec la séquence suivante :

Ni/Ge/Au/Ti/Au avec les épaisseurs respectives de 150Å/195Å/390Å/500Å/2000Å

qui est habituellement utilisée pour la réalisation de contacts ohmiques de type n sur GaAs $n^{\scriptscriptstyle +}.$

Le lift-off intervenant après cette métallisation consiste à placer l'échantillon dans un bain d'acétone jusqu'au décollement complet du métal indésirable, en utilisant si nécessaire un bain d'ultrasons. Une fois le métal entièrement décollé, nous effectuons un nettoyage de la plaquette dans un bain d'IPA.

Comme nous l'avons vu dans l'étape 2, tout recuit supérieur à 200°C nous est interdit. C'est pour cette raison que nous ne pouvons pas recuire ce contact afin de le rendre ohmique.

Etape 4 : Ecriture électronique.

Cette dernière étape consiste à réaliser des motifs conducteurs en brisant localement les liaisons Si-H par écriture directe au masqueur électronique. Cette écriture a été faite avec une tension d'accélération de 50 keV et pour une dose de 0,2C/cm². Cette dose a été légèrement surestimée afin de privilégier une résistivité faible des zones écrites.

4.7.2. Etapes technologiques nécessaires à la réalisation de diodes à contact ohmique.

Comme nous l'avons déjà évoqué, cette technologie a été réalisée dans le but d'assurer un fonctionnement en diode électroluminescente, et aussi pour nous permettre la comparaison avec la première technologie. Afin de garantir le fonctionnement de ces diodes électroluminescentes, nous avons réalisé, en face avant, de véritables contacts ohmiques. Comme ces derniers requièrent un recuit de l'ordre de 360°C, l'hydrogénation ne peut se faire qu'après leur réalisation. Cette seconde technologie est donc quasiment identique à la première, mis à part le fait que nous avons pu effectuer un recuit des contacts métalliques en face avant, et que l'hydrogénation intervient en fin de procédé technologique. Le nouvel enchaînement des étapes technologiques est donc le suivant.

Etape 1 : réalisation du contact ohmique en face arrière.

• Métallisation de la face arrière de l'épitaxie avec la séquence suivante :

Pt/Ti/Pt/Au avec comme épaisseurs de dépôt 100Å/400Å/100Å/2500Å

• Suivi d'un recuit de l'épitaxie dans le four tubulaire à 270°C pendant 30 min.

Etape 2 : réalisation des contacts ohmiques en face avant.

• Dans un premier temps nous avons procédé à un dépôt de résine bicouche (profil casquette) avec les paramètres suivants.

		Paramètres de la tournette			
ordre	Résine	Accélération (tours/min/s)	Vitesse (tours/min)	temps	Epaisseur de résine
	COPO 11%				
1	MMA 8,5	1000	2000	12 s	6700 Å
	PMMA 5%				
2	Anisole 50k	5000	2000	12 s	860 Å

Tableau 4.2 : Paramètres utilisés p	pour déposer les résines	électroniques.
-------------------------------------	--------------------------	----------------

Remarque : Après chaque dépôt de résine un recuit sur plaque à 110°C pendant 1 minute puis dans une étuve à 170°C pendant 30 minutes est effectué.

• Révélation dans une solution MIBK/IPA dans les proportions respectives $\frac{1}{3}/\frac{2}{3}$ pendant 50 secondes. Puis rinçage pendant 30 secondes dans l'IPA.

• Métallisation avec la séquence suivante.

Ni/Ge/Au/Ti/Au avec les épaisseurs respectives de 150Å/195Å/390Å/500Å/2000Å

- Lift-off effectué dans l'acétone et à l'aide d'ultrasons suivi d'un nettoyage de l'échantillon dans un bain d'IPA.
- Recuit des contacts ohmiques à l'aide du four JetFirst à une température de 360°C pendant 40 secondes.

Etape 3 : passivation des atomes donneurs.

Cette passivation se réalise par une hydrogénation avec les paramètres suivants :

- Pression d'hydrogène, 1 mbar
- Densité de puissance RF, 0,15 W/cm2
- Température de l'échantillon, 210°C
- Durée du plasma d'hydrogène, 2 min

Etape 4 : Ecriture électronique.

Utilisant une énergie d'accélération de 50 keV et une dose électronique de 0,2C/cm².

4.8. Présentation du masque utilisé pour la réalisation technologique

Les deux types de diodes ont été réalisés en utilisant le masque représenté figure 4.10. Les formes délimitées en trait plein représentent les contacts métalliques. Les zones hachurées représentent les motifs qui ont été écrits au masqueur électronique dans le but de réactiver localement les dopants neutralisés. Différents types de dispositifs ont été réalisés grâce à ce masque, ces dispositifs ayant été conçus de façon à autoriser trois types d'études.

- La première est l'étude du matériau hydrogéné soumis au faiseau électronique. Elle permet de vérifier l'état de réactivation de l'épitaxie ainsi que la nature des contacts métalliques. Pour cela nous avons réalisé des échelles de résistances situées dans l'encadrement noté A. Elles sont composées de plots métalliques de forme carrée de côté 100µm, 50µm et 20µm, espacés de 50µm, 20µm, 10µm, 5µm et 2µm.
- Le second type de dispositif doit nous permettre d'étudier la conduction verticale dans les diodes. Dans ce but, nous nous sommes limités à des plots métalliques sans prévoir de réactivation. Ces plots métalliques sont de forme carrée de 500µm, 200µm, 100µm et 50µm de côté. Ces derniers peuvent être visualisés dans l'encadrement B.

- Les troisièmes dispositifs, situés dans l'encadrement C, sont des structures de diodes luminescentes déjà présentées dans les figures 4.8 et 4.9. Ce sont ces structures qui devraient démontrer la possibilité de localiser l'émission lumineuse par notre procédé. Elles sont principalement constituées en surface d'un contact métallique carré, sur le bord duquel, nous avons procédé à l'écriture électronique.
- Enfin les derniers dispositifs, situés dans l'encadrement D, devraient également permettre l'étude de la localisation de l'émission de nos DELs. Ces composants sont constitués de deux plots métalliques entre lesquels une ligne a été écrite. Ces plots sont des carrés dont les côtés varient de 20µm à 100µm. Quant aux lignes, elles ont des largeurs variant de 0,1µm à 100µm. Le fait de passer d'une diode à un seul plot (encadrement C) à deux plots devrait permettre de diviser par deux les résistances d'accés et ainsi d'augmenter le courant d'injection et donc la luminescence ; cette dernière devrait être localisée au niveau des lignes écrites au masqueur électronique. Dans le même esprit, des plots métalliques en forme de «U» ont été réalisés ; l'écriture électronique s'effectue ici entre les deux branches du «U».



Figure 4. 10 : Masque utilisé pour la réalisation technologique des diodes électroluminescente. A : échelles de résistances ; B : diodes sans écriture ; C : diodes avec écriture ; D : diodes à double plot métallique et à plot métallique en forme de « U ».

4.9. Caractérisation électrique des diodes.

La première étape de notre démarche consiste à vérifier que les contacts face avant effectués sur matériau de type n hydrogéné ou non sont suceptibles d'injecter un courant dans la diode. C'est pourquoi nous avons utilisé deux types de structures d'essais :

- Des échelles de résistances, qui permettront de regarder la conduction électrique entre deux contacts face avant.
- Les plots métalliques sans écriture, pour étudier la conduction électrique entre le contact face avant et le contact face arrière, au travers de la jonction pin.

4.9.1. Etudes des échelles de résistances

Nous avons ici étudié deux types de dispositifs. Pour le premier les contatcs sont déposés sur matériau hydrogéné et ne sont pas recuits. Pour l'autre les contacts sont déposés sur GaAs non hydrogéné puis recuits à 360°C pour réaliser un véritable contact ohmique, le GaAs étant hydrogéné autour du contact ohmique. Dans chacun des cas, le GaAs passivé est écrit électroniquement selon une bande entre chaque contact de l'échelle de résistances. Les écarts entre les contacts sont de 2, 5, 10, 20 et 50 μ m et les largeurs des bandes réactivées sont de 20 μ m. Nous montrons tout d'abord les caractéristiques courant-tension, figure 4.11a) d'une échelle de résistance avec contact ohmique de 50 μ m de côté et une largeur de bande réécrite de 20 μ m.

Elle est assez caractéristique d'une échelle de résistance classique pour laquelle nous pouvons déduire figure 4.11b) l'évolution de la résistance en fonction de l'écartement entre les plots métalliques qui est linéaire . Cette dernière nous permet de déduire la résistance carrée de la couche qui est d'environ 300 Ω . Cette expérience renouvelée sur une échelle de résistances comportant des plots métalliques de 100µm de côté nous conduit figure 4.12 à une résistance carrée identique de 300 Ω démontrant la bonne efficacité de l'écriture.

Si maintenant nous effectuons les mêmes expériences sur des échelles de résistances pour lesquelles les plots ont été déposés sur matériau passivé, la figure 4.13 montre alors des caractéristiques courant-tension complétement différentes de celles des figures 4.11 et 4.12. Ces nouvelles caractéristiques présentent une allure rappelant celle donnée par des structures de type métal/semi-conducteur/métal (MSM) constituées de deux contacts Schottky sur semi-conducteur [7], [8]. Dans ce cas, il est donc clair que les contacts ne sont pas du tout ohmiques, et il est tout à fait naturel de se poser la question de la possibilité d'injecter du courant dans la diode avec ce type de contact.



Figure 4. 11 : Etude d'une échelle de résistances comportant de véritables contacts ohmiques de 50µm de côté. a) Caractéristique I(V) pour différent espacements entre les plots métalliques. b) Evolution de la résistance en fonction de la distance inter-plots.



Figure 4. 12 : Etude d'une échelle de résistances comportant de véritables contacts ohmiques de 100µm de côtés. a) Caractéristique I(V) pour différent espacements entre les plots métalliques. b) Evolution de la résistance en fonction de la distance inter-plots.



Figure 4. 13 : Etude des caractéristiques I(V) d'un dispositif d'essai comportant des contacts de 100μm de côté, déposés sur matériau hydrogéné et espacés de 2, 5 et 50 μm.

4.9.2. Etudes courant-tension des diodes au travers de la jonction pin

Si nous examinons les caractéristiques I(V) d'une diode à contact ohmique vrai (plot face avant réalisé de façon traditionnelle, entouré de GaAs passivé), la diode doit se comporter sensiblement comme une diode de type MESA. C'est exactement ce que nous constatons figure 4.14 lorsque l'on trace la caractéristique du courant injecté en fonction de la tension appliquée pour une diode dont la section serait de 50 μ m. Dans ce cas il y a injection de courant en polarisation directe lorsque la tension avoisine le volt.



Figure 4. 14 : Caractéristique courant-tension d'une diode comportant en face avant un véritable contact ohmique de 50 µm de coté

Comment se comportent les diodes à contacts non ohmiques réalisées directement sur matériau passivé, sachant que leurs caractéristiques rappellent beaucoup plus celles d'un contact Schottky que celle d'un contact ohmique ? Les caractéristiques I(V) de ces dispositifs sont présentées figure 4.15 lorsque les jonctions pin sont polarisées en directe ; celles-ci nous démontrent avec évidence qu'il y a ici aussi injection de courant pour des tensions supérieures à 1,5 Volts. La tension nécessaire pour obtenir une injection équivalente est nettement supérieur à celle rencontrée dans le cas des diodes à contact ohmique, ce qui est probablement lié à l'existence d'une barrière de potentiel de type Schottky qui vient s'ajouter à la barrière de la jonction pin. L'existence de cette barrière de potentiel de type Schottky constitue un avantage dans notre procédé. En effet, nous pouvons espérer ainsi bloquer le courant sous le contact, et favoriser l'injection du courant dans la zone semi-conductrice réactivée.



Figure 4. 15 : Caractéristiques I(V) obtenues au travers de la jonction pin pour des plots en face avant déposés sur matériau hydrogéné de 50 μm et 100 μm de côté. Ces dispositifs n'ont pas subit d'écriture électronique. En traits pointillés est rapportée la caractéristique I(V) de la figure 4.14.



Figure 4. 16 : Caractéristiques I(V) obtenues au travers de la jonction pin pour un dispositif d'essai défini par deux plots en face avant déposés sur matériau hydrogéné, entre lesquels une bande de 20μm a été écrite électroniquement. Cette figure présente les résultats obtenus pour deux dispositifs différents, l'un ayant des plots métalliques de 50 μm de côté, l'autre de 100 μm de côté.

Pour s'en convaincre, nous avons tracé la caractéristique courant-tension d'une diode constituée de deux plots déposés sur matériau hydrogéné entre lesquels nous avons réactivé électroniquement une bande de 20 µm. On constate effectivement sur la figure 4.16 que le courant électrique est beaucoup plus fort que celui obtenu pour une diode non écrite dont les surfaces des électrodes seraient équivalentes à celles de la diode écrite. Fort de ces résultats, nous avons entrepris la caractérisation électro-optique de nos dispositifs.

4.10. Caractérisation électro-optique

4.10.1. Caractéristiques des diodes à contacts ohmiques

Nous avons d'abord voulu vérifier si ces diodes étaient susceptibles d'émettre de la lumière dans la zone réactivée. Nous avons donc effectué des expériences avec des diodes comportant en face avant deux contacts ohmiques connectés par un ruban de matériau réactivé. Notre première étape a été un contrôle visuel de cette émission optique à l'aide d'une caméra.



Figure 4. 15 : Photographie de quatre dispositifs comportant chacun en face avant deux contacts ohmiques de 100µm de côté, entre lesquels ont été écrites électroniquement des bandes de 10µm, 20µm, 50µm et 100µm. Les photographies ont été réalisées avec un courant d'injection de 80 mA pour les quatre dispositifs.

La figure 4.17 montre effectivement une émission optique dans les bandes réactivées mais parasitée par une émission autour des contacts ohmiques. Ce résultat est tout à fait logique puisque le courant électrique est plutôt mieux injecté sous les contacts ohmiques que dans la zone réactivée et par conséquent, nous ne pouvons pas bénéficier d'une localisation de l'émission avec cette technologie.

Cependant, nous vérifions ainsi la possibilité d'émettre de la lumière au niveau de la zone réactivée. Pour tenter de rendre nos expériences plus quantitatives, nous avons cherché à mesurer l'évolution de la puissance optique émise en fonction du courant injecté dans la DEL. Cette expérience a été effectuée pour des largeurs de bande écrites entre les plots égales à 50µm et 100µm. Les courbes présentées figure 4.18 montrent pour les courants faibles une région linéaire où la puissance optique émise est quasiment proportionnelle au courant injecté, puis une saturation de la puissance optique émise pour des valeurs de courant supérieures à quelques dizaines de milliampères. Cette puissance optique à la saturation augmente avec le même ordre de grandeur que la taille de la surface émissive. La région linéaire correspond au fonctionnement normal et bien connu d'une DEL [9]; la pente de cette région donne, au rapport $\frac{h\nu}{q}$ près, le rendement quantique de la diode $\left(\eta = \frac{\Delta P}{\Delta I} \times \frac{q}{h\nu}\right)$ [9]. Il est cependant difficile d'extraire ce rendement quantique de nos expériences, puisque la mesure de puissance optique a été faite dans des conditions délicates tels que nous ne détections qu'une fraction de la quantité de lumière émise par la diode, cette fraction étant difficilement chiffrable.



Figure 4. 16 : Evolution de la puissance en fonction du courant injecté de différents dispositifs comportant en face avant deux contacts ohmiques ayant des côtés de 100µm entre lesquels une bande a été réactivée électroniquement. Ces bandes ont des largeurs de 50µm et 100µm.

Il en est de même en ce qui concerne la puissance optique saturée, on peut cependant constaté que les niveaux de courant à partir desquels la saturation apparaît sont cohérents avec un mécanisme de saturation des états électroniques dans le puits quantique. Ce courant peut être calculé à l'aide de la relation suivante :

(equ 4.1)
$$I = \frac{N_s \cdot S \cdot q}{\tau} \quad [10]$$

avec,

- N_s la densité d'états dans le puits quantique, typiquement égale à 10¹²/cm³ [11],
- *S* la surface par laquelle est injecté le courant,
- q la charge élémentaire de l'électron,
- τ la durée de vie des paires électron-trou, typiquement quelques nanosecondes.

4.10.2. Etudes de diodes comportant des contacts métalliques en face avant déposés sur matériau hydrogéné.

La première expérience que nous avons réalisée concerne l'observation de l'émission optique possible à l'aide d'une caméra. La photographie de cette émission est représentée figure 4.19. et nous constatons que cette fois-ci, l'émission optique est bien localisée uniquement dans la bande de matériau réactivé entre les contacts. Ce résultat démontre, à notre sens, la possibilité d'une émission localisée grâce à notre procédé. Les tailles des fils émissifs sont ici de 10 μ m, 20 μ m, 50 μ m et 100 μ m. Nous avons évidemment multiplié le nombre d'expériences et d'observations. Malgré le nombre important d'essais effectués sur des motifs beaucoup plus fins, il ne nous a pas été possible d'observer une émission sur ces échantillons. Nous pensons que les limites sont ici dues au banc de mesure trop sommaire mis en œuvre pour nos expériences.

Pour tenter d'être plus quantitatif, nous avons mesuré, ici aussi, la puissance optique de ces diodes en fonction du courant injecté. Les résultats sont présentés figure 4.20 pour des courants ne dépassant pas la centaine de milliampère. Les caractéristiques sont sensiblement linéaires, comme pour une diode classique. Pour ces valeurs de courants nous n'attenions pas encore les effets de saturation des états électroniques dans le puits quantique. Nous constatons également sur ces courbes que la puissance optique augmente avec la surface émissive, c'est à dire la surface de la zone écrite.



Figure 4. 17 : Photographie de quatre dispositifs comportant chacun en face avant deux contacts métalliques déposés sur matériau hydrogéné (matérialisés en pointillés car sinon invisible) de 100μm de côté, entre lesquels ont été écrites électroniquement des bandes de 10μm, 20μm, 50μm et 100μm. Les photographies ont été réalisées avec un courant d'injection de 80 mA pour les quatre dispositifs. On observe une émission optique localisée entre les contacts, au niveau de la surface réactivée.



Figure 4. 20 : Evolution de la puissance en fonction du courant injecté de différent dispositifs comportant en face avant deux plots métalliques déposés sur matériau hydrogéné ayant des côtés de 100μm entre lesquels une bande a été réactivée électroniquement. Ces bandes ont des largeurs de 10μm, 20μm, 50μm et 100μm.

4.10.3. Caractéristique de la diode sous forte tension.

Nous avons également examiné le comportement de la diode sous forte injection. Nous avons pour cela étudié les caractéristiques courant-tension (figure 4.21) et puissance optique fonction du courant injecté (figure 4.22) pour une diode carrée de 500 μ m de côté comportant sur une de ces faces une zone écrite carrée de 20 μ m de côté⁴.

La caractéristique courant-tension comprend trois parties :

- En dessous de 1,5 Volts le courant injecté est très faible,
- Entre 1,5 Volts et 3,5 Volts le courant évolu comme dans une diode classique et atteint plus de 1 Ampère à 3,5 Volts.
- Au delà de 3,5 Volts, le courant augmente brutalement pour atteindre presque 2 Ampères. Ce phénomène de claquage apparaît pour des tensions voisine de 4 Volts. Ces valeurs sont tout à fait en accord avec celle déjà évoquées au chapitre 1; elle correspondent à la décomplexation sous électrons chauds créés dans le composant. Cette valeur est bien entendu une valeur limite à ne pas dépasser pour un fonctionnement normal du composant.



Figure 4. 21 : Caractéristique I(V) d'une diode comportant en face avant un contact métallique unique de 500μm de coté déposé sur matériau hydrogéné, sur l'un des côtés duquel nous avons procédé à la réactivation électronique d'une zone carrée de 20μm de côté.

⁴ Cette expérience a été réalisée lors d'une pré-étude sur un dispositif qui n'est pas présenté dans ce chapitre, mais dont la technologie est identique aux dispositifs présentés ici.

La caractéristique puissance optique fonction du courant injecté est présentée figure 4.22. Elle présente elle aussi trois parties distinctes.

- La partie linéaire pour les plus faibles courants qui correspond au résultat déjà avancé à l'aide de la figure 4.18.
- Une partie où la puissance optique est saturée jusqu'à environ 1 ampère.
- Une troisième partie où la puissance optique et le courant électrique injecté augmentent brutalement du fait de la réactivation des donneurs passivés. L'observation de l'émission optique à l'aide de la caméra montre que nous obtenons une émission sous et autour du contact métallique, exactement come pour les diodes à contacts ohmiques, démontrant une injection de courant dans le matériau initialement passivé (ce dernier ne l'étant plus).



Figure 4. 22 : Evolution de la puissance optique fonction du courant injecté d'une diode comportant en face avant un contact métallique unique de 500µm de coté déposé sur matériau hydrogéné, sur l'un des côtés duquel nous avons procédé à la réactivation électronique d'une zone carrée de 20µm de côté.

4.11. Conclusion du chapitre 4

L'objectif que nous nous sommes fixés dans ce quatrième chapitre était de démontrer expérimentalement la possibilité de réaliser des diodes électroluminescentes à émission localisée utilisant le procédé d'hydrogénation et la réactivation électronique du GaAs dopé type n. La maitrise que nous avons sur ce procédé nous a conduit à la définition de la structure épitaxiale de départ qui est constituée d'un substrat de type p, d'un puits quantique en GaInAs contraint entre deux barrières de GaAs non dopé et d'une couche superficielle de GaAs de type n. Nos expériences en photoluminescence nous ont montré que les propriétés optiques de ce matériau ne sont quasiment pas dégradées par le procédé mis en œuvre. Nous avons donc réalisé des diodes électroluminescentes dont un contact est déposé en face arrière sur le substrat de type p et l'autre sur la face avant sur matériau GaAs(n) préalablement hydrogéné. C'est l'écriture électronique du matériau hydrogéné adjacent à l'électrode qui définit la partie émissive de la diode. Par souci de comparaison, nous avons également réalisé des diodes dont le contact face avant est véritablement ohmique, déposé sur matériau non hydrogéné avec une partie émissive également adjacente à cette électrode. A l'issue de nos expériences sur ces dispositifs d'essais, nous avons pu montrer :

- que pour ces diodes à contacts sur matériau hydrogéné, ces contacts se comportent comme des contacts Schottky contrairement aux autres diodes où leurs contacts sont ohmiques.
- Le mécanisme de barrière Schottky est utilisé dans nos diodes pour forcer l'injection du courant électrique dans la zone du matériau écrit électroniquement.
- Ces diodes émettent de la lumière localement dans la zone écrite électroniquement. La puissance optique émise est d'abord proportionnelle au courant injecté, conformément à toute diode électroluminescente, puis atteint une saturation qui correspond à la saturation des états électroniques présents dans le puits quantique.
- Lorsque la tension appliquée atteint une valeur voisine de 4 Volts, un phénomène de décomplexation apparaît brutalement sous les contacts. Il en résulte une émission optique sous et autour des contacts. Le composant perd alors sa propriété d'émission localisée. Cette tension donne la limite d'utilisation d'un tel dispositif pour conserver la possibilité d'émission localisée.

Tous ces résultats sont très encourageants.

 Néanmoins, plusieurs diodes, dont la partie émissive définie par l'écriture électronique étaient bien inférieures au micron, n'ont pû être caractérisées dans l'immédiat parce que le banc de mesure que nous avons mis en œuvre n'était pas adapté à ces résolutions optiques. Mais les caractérisations de ces diodes à région émissive submicronique peuvent encore être effectuées en utilisant des mesures en champ proche utilisant des fibres effilées comparables à des pointes optiques dont la partie sensible avoisine les quelques dizaines de nanomètres. De telles expériences pouraient être envisagées, en particulier en collaboration avec le LASIR.

• D'un point de vue technologique, on pourrait imaginer apporter des améliorations à notre dispositif. L'amélioration la plus immédiate pourrait être d'introduire un dépôt de diélectrique (silice) avant le dépôt de l'électrode pour réduire au maximum la surface de contact entre cette électrode et le matériau semi-conducteur. Cette façon de procéder pourrait permettre de contrôler plus efficacement l'injection de courant dans la zone réécrite électroniquement. En effet, pour le moment la taille des contacts nécessaires pour mener à bien l'expérience est grande devant la zone réactivée. Il en résulte que, même si les densités de courant de fuite sous les contacts sont faibles, les courants correspondants ne sont pas forcément négligeables devant les courants utiles pour l'émission optique.

Bibliographie du chapitre 4

- [1]. E. Knill, R. Lafflamme, G. J. Milburn, *Nature* 46, 409 (2001)
- [2]. Zhiliang Yuan, Beata E. Kardinal, R. Mark Stevenson, Andrew J. Shield, Charlene J.Lobo, Ken Cooper, Neil S. Beattie, David A. Ritchie, Michael Pepper, Science Vol 295, (2002). "Electrically driven single-photon source".
- [3]. S. Silvestre, Thèse de doctorat, Université de Lille I (2002). "Stabilité des interactions Silicium-Hydrogène sous irradiation optique ou électronique dans les semiconducteurs à base de GaAs. Application à la fiabilité et à la nanofabrication de composants III-V"
- [4]. N. Grandjean, B. Damilano, S. Dalmasso, M. Leroux, M. Läugt, and J. Massies, J. Appl. Phys, Vol. 86, No. 7, (1999). "Built-in electric-field effects in wurtzite AlGaAn/GaN quantum wells".
- [5]. S. M. Sze, Wiley inter-Science, 2nd Edition. "*Physics of semiconductor devices*".
- [6]. H. Mathieu, Ed. Masson (Paris, 1987). "Physique des semiconducteurs et des composants électroniques"
- [7]. Joseph Harari, Lavoisier (2002). "Détecteurs optoélectroniques".
- [8]. John. G. Webster, (1999), Wiley encyclopaedia of electrical and electronics engineering.
- [9]. Mitsuo Fukuda, Wiley-interscience(1999), p100. "Optical semiconductor devices".
- [10]. E. Rosencher, B. Vinter, Dunod (2002), p529. "Optoélectronique".
- [11]. E. Rosencher, B. Vinter, Dunod (2002), p309. "Optoélectronique".

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Au départ de ce travail, un certain nombre de résultats importants venait d'être obtenus par la collaboration de trois laboratoires (LASIR, LPSC et l'IEMN) travaillant sur le thème de l'hydrogénation dans les semiconducteurs III-V. Les résultats les plus significatifs, pour ce travail, étaient :

- d'une part, la possibilité de réactiver les porteurs piégés lors d'une exposition à un plasma d'hydrogène par une exposition à un faisceau d'électrons
- et, d'autre part, la connaissance du mécanisme dominant dans cette réactivation des porteurs, à savoir le lien étroit entre l'efficacité de cette réactivation et l'énergie dissipée par les électrons énergétiques issus du faisceau électronique.

C'est donc, à la lumière de ces résultats, que l'équipe qui m'a accueilli, dirigée alors par le Professeur E. Constant, me proposait un sujet très ambitieux, à savoir la réalisation de composants de taille submicronique, pour dans un premier temps des applications microélectroniques et, dans un second temps, pour des applications optoélectroniques. Ce nouveau procédé de réalisation technologique est basé sur la neutralisation des porteurs par exposition au plasma d'hydrogène. Puis, vient alors la phase critique, qui repose sur la réactivation localisée des porteurs par exposition au faisceau d'électrons très énergétiques issu d'un masqueur électronique. Connaissant la taille actuelle du faisceau électronique (diamètre de six nanomètres), l'espoir de réaliser ces composants était grand et fondé.

La première partie de mon travail a été consacrée à l'étude de la réactivation des porteurs, non plus dans une couche massive de GaAs, mais, dans le but de réaliser des composants petits et rapides, dans une hétérostructure à gaz bidimensionnel munie d'un plan de dopage Si. Les espoirs dans cette technologie n'étaient pas infondés puisque non seulement la passivation et la réactivation étaient possibles mais ces dernières ont montré des résolutions spatiales d'une dizaine de nanomètres. La partie plus délicate a, dès lors, été la mise en application de ces phénomènes pour la réalisation de composants. Cette étude a fait alors apparaître de grosses difficultés, d'une part, dans l'accès à la zone active du composant et, d'autre part, dans la « mauvaise isolation » engendrée par la passivation. En effet, les courants de fuite se sont avérés difficiles à éliminer, même si quelques pistes de travail ont été évoquées. L'arrêt pour maintenance du masqueur électronique durant environ un an n'a fait qu'accélérer la décision de s'appuyer sur la simulation de composant afin de mieux cibler la géométrie des structures futures.

Afin de mettre en relief le caractère à faible nombre d'électrons de nos composants lié à leurs tailles, le pari a été fait sur un programme de simulation 3D, s'appuyant essentiellement sur la loi de Coulomb et le calcul direct du champ électrique existant en tout point de la structure. Même si le travail a un goût d'inachevé puisqu'il aurait, à lui seul, nécessité l'équivalent d'une thèse, quelques pistes sont ouvertes et mettent en évidence un sujet très riche en application. Nous avons ainsi montré la possibilité de réaliser un commutateur

utilisant des propriétés d'optique électronique, ou encore de guider des électrons le long d'une ligne d'impuretés réactivées comme ça pourrait l'être en utilisant notre nouvelle technologie.

Enfin, la dernière partie de ce travail a été consacrée aux applications optoélectroniques et, plus particulièrement, notre objectif a été de réaliser une source lumineuse à émission localisée. Ces expériences ont mis en évidence le confinement possible de l'émission lumineuse et ouvrent des voies de recherche afin d'améliorer, d'une part, la lisibilité des résultats, en utilisant des mesures en champ proche, et d'autre part, la qualité de ceux-ci par dépôt de diélectrique.

Au terme de ce travail, on peut tenter de dresser un bilan général. Le sujet qui m'a été proposé relevait d'un défi que peuvent se lancer des chercheurs sur l'orientation d'un thème de recherche. Cet aspect de la recherche m'a attiré et a fait que j'ai souhaité poursuivre mon D.E.A. dans cette voie. Le caractère nouveau et inexploré de ce travail, a d'ailleurs été salué par l'octroi d'un financement « ACI » (action concertée incitative) par le Ministère de la Recherche.

Pour autant, la difficulté n'en a été que plus grande et nous nous sommes heurtés à de nombreux problèmes. Une leçon que l'on peut tirer de cette « aventure » est que la réalisation du programme de simulation dès le début de la thèse aurait pu peut-être apporter de nouvelles idées de composants que l'on ne soupçonne pas. En effet, à mon arrivée, la part faite à l'expérimentation était importante et nous nous sommes laissés tenter par la « facilité » de cette nouvelle méthode technologique que l'on maîtrisait ou presque.

Ce travail a permis d'apporter notre pierre à l'édifice dans la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu lors de la réactivation des porteurs par exposition à un faisceau électronique. En effet, nous pouvons souligner :

- la mise en évidence de comportement similaire au matériau massif alors que les porteurs et les impuretés sont séparés physiquement (puits quantique et plan de dopage)
- la confirmation du rôle dominant de la dissipation de l'énergie par les électrons dans la rupture des complexes puisque l'ordre de grandeur de la résolution spatiale a été confirmée par l'expérience
- enfin, l'étude menée sur la stabilité du composant a mis en évidence la nécessité de prendre des précautions lors de la réactivation des complexes sous peine de reformation de ceux-ci.

Si l'on continue à s'intéresser à la réactivation localisée pour la microélectronique, nous pouvons nous inspirer des résultats obtenus dans le quatrième chapitre, à savoir l'obtention de contacts de type Schottky par métallisation « à froid » sur GaAs hydrogéné. On continue ainsi de bénéficier d'une technologie simple puisque tout le contact pourrait être déposé sur le matériau tout en nous plaçant dans des conditions équivalentes à celles d'un transistor à effet de champ. La commande pourrait être faite par ce contact dont les dimensions pourraient être diminuées par prolongement de l'électrode par écriture électronique sur GaAs hydrogéné. Nous pourrions alors nous placer dans des conditions extrêmement proches de celles étudiées

en modélisation et ainsi vérifier les prévisions et les espoirs qui ont été mis en évidence au cours de ce travail. Ceci relance l'intérêt de l'étude couplée modélisation –dispositif d'essai, en particulier pour ce qui concerne les propriétés dynamiques et de bruit de ces structures. En effet, au delà de l'aspect « dimension » proprement dite et densité d'intégration, le grand avantage que l'on peut espérer de ces dispositifs est la rapidité, en misant notamment sur les effets balistiques dans ces toutes petites dimensions. Il est vraisemblable que même si ces effets n'interviennent pas ou sont masqués par les parasites d'accès, on doit pouvoir augmenter d'au moins un ordre de grandeur les fréquences de coupure actuelles par simple application nous le montre bien, le nombre de particules étant limité dans ces structures, on doit s'attendre peut-être à une augmentation du bruit généré par ces dispositifs puisqu'alors les fluctuations de courant risquent d'être du même ordre de grandeur que la valeur du courant elle-même, avec un processus analogue au bruit de grenaille dans les photodiodes. C'est là que la modélisation particulaire sera un atout extrêmement précieux pour ces études.

Du point de vue optoélectronique, les perspectives sont également extrêmement intéressantes. Il est clair que, dans le cadre de ce travail, un seul type de dispositif a été étudié et le choix s'est porté vers le plus simple possible, mais beaucoup d'autres auraient pu être étudiés en bénéficiant de cette technique. Pour cela, une étude plus approfondie des modifications des propriétés physiques à vocation optique ou optoélectronique, engendrées par l'hydrogénation, serait indispensable. Il s'agit notamment des variations d'indice complexe, que l'on peut imaginer consécutive à la modification de la concentration en porteurs libres, et de la variation de l'énergie de bande interdite. Il faut ajouter à cela les études encore préliminaires de M. Capizzi [1,2] de l'Université de Rome démontrant une variation d'énergie de bande interdite pour du GaAsN, hydrogéné par implantation faible énergie, avec un processus réversible par recuit thermique. Ces études très récentes semblent être confirmées par des résultats obtenus au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN) de Marcoussis sur des structures à puits quantique GaNAsSb [3] et c'est la raison pour laquelle de premiers travaux coordonnés par J. Chevallier rassemblant le LPN, Alcatel-Opto+, le LPSC et l'IEMN, ont récemment été lancés pour étudier les modifications de l'énergie de bande interdite dans ce type de matériau par hydrogénation et réactivation électronique. Même si les premiers résultats ne sont pas encore à la hauteur de nos espoirs, il n'en reste pas moins que le sujet est extrêmement intéressant puisqu'il ouvre des portes pour des applications potentielles en optoélectronique. On peut citer l'obtention de boîtes quantiques et donc leurs utilisations dans des dispositifs actifs tels que les lasers... On peut citer aussi tout un axe pour lequel il n'existe pas encore de solutions : celui des circuits intégrés optoélectroniques et photoniques pour lesquels il est nécessaire de réaliser des fonctions optoélectroniques différentes sur un même substrat. Ceci implique de disposer au moins de matériaux semiconducteurs de type III-V dont les énergies de bande interdite soient différentes. Actuellement, la réalisation de circuits intégrés photoniques nécessite des gravures et des recroissances épitaxiales qui impliquent de telles difficultés technologiques que, pour le moment, les seuls monolithes actuellement disponibles en industrie ne contiennent au maximum que deux ou trois fonctions différentes. Ceci représente un frein déterminant pour le développement des circuits intégrés photoniques et optoélectroniques. Disposer d'un procédé qui permet de modifier localement par la surface l'énergie de bande interdite des semiconducteurs représenterait certainement une avancée extrêmement utile dans ce domaine. A partir de là, on pourrait imaginer tout un ensemble de circuits optiques rassemblant les éléments d'interconnexion (guides optiques), d'émission (diode électroluminescente, laser...), de filtrage (réseaux...), de modulation et de détection. Il faut

cependant que le procédé de réactivation par les électrons soit compatible avec les structures optiques que l'on peut envisager d'intégrer. Là encore, les résultats de ce travail de thèse nous donnent de bonnes indications. On sait maintenant que le procédé de réactivation reste efficace en terme de localisation à condition que la profondeur envisagée soit limitée à des dimensions submicroniques. Ceci implique que les guides optiques, traditionnellement envisagés en optique intégrée, soient peut-être revus et corrigés pour être compatibles avec ces limites en épaisseur, ce qui impose un confinement optique beaucoup plus fort entre le cœur du guide et la couche de confinement. De telles structures guidantes en matériau III-V sont actuellement à l'étude par report des couches épitaxiales III-V sur Silicium via une couche d'isolation optique en polymère [4] et, en filière Silicium, en utilisant la filière SOI, la couche d'isolation optique étant cette fois-ci de la silice [5]. On peut peut-être penser que les technologies de type Smart-Cut® qui avaient pour objet de premiers essais, il y a quelques années à Soitec et à Picogiga, pour la microélectronique puissent être appliqués également à la photonique. Dans ces conditions, on se retrouverait peut-être même avec une structure de matériau qui rendrait compatibles microélectronique et photonique, ce qui n'a encore jamais été démontré jusqu'à présent.

On voit que ce travail qui, dans sa démarche, a nécessité d'étudier de nombreux aspects (matériau, microélectronique et optoélectronique), ce qui a impliqué de s'investir dans de nombreux outils et méthodes différents (simulation, technologie, caractérisations électrique et optique...), n'a peut-être pas permis dans chacun des domaines explorés d'aboutir à des résultats spectaculaires, a eu en revanche le mérite d'ouvrir des voies, nous semble-t-il, pour l'exploration future.

BIBLIOGRAPHIE de la CONCLUSION GENERALE

- [1]. M. Bissiri, G. Baldassari Höger von Högersthal, A. Polimeni, V. Gaspari, F. Ranalli, M. Capizzi, A. Amore Bonapasta, F. Jiang, M. Stavola, D. Gollub, M. Fischer, M. Reinhardt, A. Forchel, Phys. Rev. B, 65, 235210, (2002) "Hydrogen-induced passivation of nitrogen in GaAs1-yNy"
- [2]. G. Baldassari Höger von Högersthal, M. Bissiri, A. Polimeni, M. Capizzi, M. Fischer, M. Reinhardt, A. Forchel, Appl. Phys. Lett., 78, 3472, (2001) "Hydrogen-induced band gap tuning of (InGa)(AsN)/GaAs single quantum wells"
- [3]. J.-C. Harmand, A. Caliman, E. V. K. Rao, L. Largeau, J. Ramos, R. Teissier, L. Travers, G. Ungaro, B. Theys, I. F. L. Dias, Semicond. Sci. Technol. 17, 778 (2002) "GaNAsSb: How does it compare with other dilute III-V-nitride alloys?"
- [4]. D. Lauvernier, J. Harari, J-P Vilcot, D. Decoster, TELECOM'2003 & 3ème Journées Franco-Maghrebines des Micro-ondes et leurs Applications, Marrakech, p.371, (2003)
 "Nouveaux guides optiques sub-microniques à base de matériaux III-V et polymère pour circuits photoniques et micro-ondes ultra compacts"
- [5]. R. Orobtchouk, A. Layadi, H. Ghalous, D. Pascal, A. Koster, S. Laval, Applied Optics, 39, 5773 (2000) "High-efficiency ligth coupling in a submicrometric Silicon-On-Insulator waveguide"
RESUME

Depuis l'invention du circuit intégré, leur densité d'intégration n'a eu de cesse que d'augmenter. Cette augmentation est bien entendu le fruit d'amélioration constante des technologies de fabrication, permettant de réduire de plus en plus la taille des composants ; la loi de Moore l'illustre parfaitement. Or, si l'on effectue des projections de cette loi, nous savons que demain, les technologies actuelles de fabrication des composants ne permettront plus de soutenir cette évolution. C'est la raison pour laquelle, nombre de recherches à travers le monde tente à mettre au point une toute nouvelle technologie.

Des études menées depuis une vingtaine d'années ont permis de mettre en évidence les effets induits par l'introduction d'hydrogène dans le GaAs de type n dopé Si. Ce sont ces derniers qui nous ont permis d'entrevoir une technologie novatrice permettant de réaliser des composants à l'échelle nanométrique. En effet, il a été clairement établi que l'hydrogène atomique présent dans le GaAs dopé Si induisait la passivation de ses atomes donneurs par la formation de complexes neutres ; ce qui explique la chute de la densité de porteurs libres au sein du matériau. Le second point important qui a été établi est que cette passivation est réversible, soit par recuit thermique, soit par irradiation lumineuse, mais aussi et surtout par l'exposition à un faisceau d'électrons énergétiques. Tout au long de ce travail, nous nous sommes donc ingéniés à mettre au point et à démontrer la possibilité de réaliser des composants électroniques (notamment un transistor à effet de champ) et optoélectroniques (réalisation de diodes électroluminescentes à émission localisée) par écriture directe de zones conductrices à l'aide d'un masqueur électronique sur structure épitaxiale à base de GaAs hydrogénée.

Mots clés :

Hydrogénation ; Semiconducteur arséniure de gallium ; Nanotechnologie ; Faisceau électronique ; Hétérostructure ; Diode électroluminescente ; Transport balistique (électronique)

SUMMARY

Since the integrated circuit creation, the component integration densities always increase. This continuous increase arises from the improvement of fabrication process, allowing to reduce more and more the components size; the Moore relation illustrates it perfectly. However, the fabrication processes will not be always able to follow this evolution. This is why lots of research works are carried out all over the world to find a new technology.

Since twenty years, many studies pointed out the effects induced by hydrogen introduction in n-type Si doped GaAs. It is well established that atomic hydrogen in bulk material induces the passivation of donor atoms by the formation of neutral complexes. This can be observed by the decrease of the free carrier density. But, this passivation is reversible and the dissociation of complexes has been observed using either thermal annealing or optic irradiation, but also by exposition to an energetic electron beam. These phenomena lead us to propose an innovating technology for the fabrication of submicronic components. The aim of this work is, in a first part, to demonstrate the possibility to passivate heteroepilayers with a Si planar doping or n-layer in PIN epilayer. Then, the second part is devoted to design and fabricate microelectronic (field effect transistor, for example) or optoelectronic components (light emissive diodes with a localised emissing area) by direct electron beam writing of conductive and insulating area on hydrogenated n-type Si doped GaAs epilayers.

Keywords:

Hydrogenation; Gallium Arsenide semiconductor; Nanotechnology; Electron beam; Heterostructure; Light emissive diodes; Ballistic transport