



HAL
open science

Etude par spectroscopie DLTS des transitoires de capacité sur les interfaces oxydes natifs-(n) InP

Azzedine Telia

► **To cite this version:**

Azzedine Telia. Etude par spectroscopie DLTS des transitoires de capacité sur les interfaces oxydes natifs-(n) InP. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 1990. Français. NNT : 1990METZ012S . tel-01775863

HAL Id: tel-01775863

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775863>

Submitted on 24 Apr 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



THESE

présentée à l'UNIVERSITE de METZ par

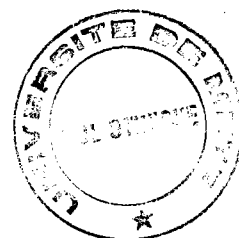
Azzedine TELIA

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE de METZ

en

ELECTRONIQUE



| BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ | |
|--------------------------------------|------------|
| N° inv. | 19900265 |
| Cote | S/M3 90/12 |
| Loc | Mopain |

**ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DLTS DES TRANSITOIRES DE
CAPACITE SUR LES INTERFACES OXYDES NATIFS - (n) InP**

soutenue le 27 juin 1990 devant la commission d'Examen:

| | |
|--|--------------------|
| Mr B. LEPLEY , Professeur à l'Université de METZ | Directeur de thèse |
| Mr G.GUILLOT , Professeur à l'INSA de LYON | Rapporteur |
| Mr S. RAVELET , Professeur à l'I.U.T de NANCY 1 | Rapporteur |
| Mr R. BLANCHET , Professeur à l'Ecole Centrale de LYON | Examineur |
| Mr J.R. CUSSENOT , Professeur à l'I.U.T de NANCY 1 | Examineur |
| Mr B. STEBE , Professeur à l'Université de METZ | Examineur |

A mes parents,
à mes frères et soeurs
et à tous ceux qui me sont chers.

AVANT PROPOS

Ce travail a été effectué au centre lorrain d'optique et électronique des solides. A cet effet je remercie Monsieur le professeur M. CERTIER qui m'a fait confiance en m'accueillant dans son laboratoire.

Mes remerciements vont également à Monsieur le professeur B. LEPLEY de m'avoir accepté dans son équipe de recherche P.S.C. (Physique des Semi-conducteurs et Composants) et pour les conseils qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur G. GUILLOT, professeur à l'I.N.S.A. de Lyon, ainsi qu'à Monsieur S. RAVELET, professeur à l'I.U.T. de Nancy1, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Messieurs, R. BLANCHET, professeur à l'école centrale de Lyon, J.R. CUSSENOT, professeur à l'I.U.T. de Nancy1 et B. STEBE, professeur à l'Université de Metz d'avoir accepté de participer à cette commission d'examen.

De même, je remercie Monsieur C. MICHEL qui a réalisé la plupart des échantillons qui ont servi à cette étude.

Je remercie tout particulièrement F. DUJARDIN pour son aide efficace dans la mise au point du programme de calcul qui nous

a permis de mener à bien ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur A. BATH et à M^{me} M. LUMBRERAS pour les fructueuses discussions.

Je voudrais exprimer mes remerciements aux chercheurs et personnel du CLOES et tout particulièrement à M^{me} J. ZAYER, J.C. PETIT, M. EL BOUABDELLATI, A. AHAILOUF, F. ABDI et E. LOSSON pour leur aide.

Que tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce travail soient vivement remerciés.

SOMMAIRE

CHAPITRE I

TRANSISTORS A EFFET DE CHAMP SUR InP

| | |
|---|----|
| I.1. INTRODUCTION..... | 4 |
| I.2. FILIERE MISFET SUR InP..... | 5 |
| I.2.1. Croissance d'oxyde sur InP..... | 6 |
| I.2.2. Isolants déposés..... | 7 |
| I.2.3. Les phénomènes de dérive dans les MISFETS InP..... | 9 |
| I.2.3.1. Distribution continue dans l'oxyde natif.... | 10 |
| I.2.3.2. Pièges discrets dans l'oxyde natif..... | 12 |
| I.2.3.3. Oxyde natif composite..... | 13 |
| I.2.3.4. Etats d'interfaces (D.I.G.S)..... | 14 |
| I.2.3.5. Saut de lacunes de phosphore [V _p] vers leurs plus proches voisins..... | 15 |
| I.2.3.6. Pièges dans le volume du semi-conducteur.... | 16 |
| I.3 FILIERE MESFET SUR InP..... | 16 |
| I.3.1. Barrière Schottky sur InP..... | 17 |
| I.3.2. Augmentation de la barrière Schottky par traitement de surface d'InP..... | 18 |
| I.4. CONCLUSION..... | 20 |
| REFERENCES..... | 21 |

CHAPITRE II

DEFAUTS PROFONDS ET SPECTROSCOPIE TRANSITOIRE DE CAPACITE

| | |
|--|----|
| II.1. INTRODUCTION..... | 26 |
| II.2.1 Emission et capture des porteurs par les niveaux profonds..... | 27 |
| II.2.2. Cinétique de capture et d'émission..... | 29 |
| II.2.3. Mécanismes de capture et d'émission non radiatifs - processus multiphonons-diagrammes de configuration..... | 30 |
| II.3. CARACTERISATION PAR DLTS..... | 35 |
| II.3.1. principe de DLTS..... | 35 |
| II.3.2. Méthode de Lang (double boxcar)..... | 38 |
| II.3.3. Dispositif expérimental..... | 41 |
| II.3.4. Méthode à détection synchrone..... | 43 |
| II.3.5. Méthodes d'analyse d'un spectre DLTS..... | 45 |
| II.3.5.1. Méthode de Lang..... | 45 |
| II.3.5.2. Méthodes numériques d'analyse des spectres..... | 45 |
| II.3.5.2.1. Méthode de A.Le Bloa et al..... | 45 |
| II.3.5.2.2. Méthode de A.V.Vasil'ev et al..... | 46 |
| II.3.5.2.3. Décomposition des pics DLTS..... | 47 |
| II.3.6. Application de la DLTS aux structures MIS..... | 49 |
| II.3.6.1. Emission des électrons piégés en volume..... | 49 |
| II.3.6.2. Emission des électrons des états d'interfaces..... | 52 |
| II.3.7. Détermination de la densité d'états d'interface à partir des spectres DLTS..... | 53 |

| | |
|--|----|
| II.3.7.1. Méthode boxcar..... | 53 |
| II.3.7.2. Méthode à détection synchrone..... | 54 |
| II.3.8. Distinction entre les états d'interface et les piéges de volume..... | 55 |
| II.3.9. Mesure des sections efficaces de capture..... | 55 |
| II.4. DEFAULTS DANS L'InP ET RESULTATS DE LITTERATURE..... | 56 |
| II.5. CONCLUSION..... | 57 |
| REFERENCES..... | 61 |

CHAPITRE III

ETUDE PAR DLTS L'INTERFACE Au-OXYDE PLASMA RF-InP

| | |
|--|----|
| III.1. | |
| INTRODUCTION..... | 65 |
| III.2.1. ELABORATION DES STRUCTURES MIS..... | 65 |
| III.2.1. Traitement de surface des cristaux..... | 66 |
| III.2.2. Oxydation de la surface par la technique bicouche..... | 66 |
| III.2.3. Réalisation des contacts de grille des structures MIS..... | 68 |
| III.3. RESULTATS ET DISCUSSION..... | 68 |
| III.3.1. Etude de C(0) en fonction de la hauteur d'impulsion à différentes températures..... | 69 |
| III.3.2. Etude de C(0) en fonction de la largeur d'impulsion à différentes températures..... | 69 |
| III.3.3. Spectres DLTS..... | 70 |
| III.3.4. Détermination du spectre des états d'interface..... | 76 |
| III.3.5. Détermination expérimentale du potentiel de surface..... | 78 |
| III.3.6. Etude de la variation de C(V _R) avec la température..... | 81 |
| III.3.7. Discussion..... | 83 |
| III.4. CONCLUSION..... | 85 |
| REFERENCES..... | 86 |

CHAPITRE IV.

CARACTERISATION DE L'INTERFACE OXYDE NATIF InP(n) FORME PAR OXYDATION CHIMIQUE DANS HNO₃ EN PHASE LIQUIDE ET PHASE VAPEUR.

| | |
|--|-----|
| IV.1. INTRODUCTION..... | 89 |
| IV.2. PREPARATION DES ECHANTILLONS..... | 90 |
| IV.2.1. Oxydation en phase liquide..... | 90 |
| IV.2.2. Oxydation en phase vapeur..... | 91 |
| IV.2.3. Préparation des structures..... | 92 |
| IV.3. CARACTERISATION DES STRUCTURES..... | 95 |
| IV.3.1. Résultats obtenus sur la structure Au-InP..... | 95 |
| IV.3.2. Résultats obtenus sur les structures Au-oxyde natif-InP..... | 101 |
| IV.3.2.1. Effet de l'oxydation..... | 116 |
| IV.3.2.2. Effet des traitements thermiques..... | 117 |
| IV.4. MODELISATION DES PICS DLTS..... | 123 |

| | |
|--|-----|
| IV.4.1. Etude de l'influence de variation de la capacité C_0 sur les spectres DLTS..... | 124 |
| IV.4.2. Etude de l'influence de variation des sections efficaces de capture avec la température sur les spectres DLTS..... | 125 |
| IV.4.3. Etude des spectres DLTS avec des transitoires multiexponentiels..... | 136 |
| IV.4.3.1. Analyse des transitoires de capacité..... | 136 |
| IV.4.3.2. Décomposition des pics DLTS..... | 140 |
| IV.5. ANALYSE ET DISCUSSION DES RESULTAS OBTENUS..... | 151 |
| IV.6. CONCLUSION..... | 169 |

LISTE DES SYMBOLES UTILISES

| | |
|---------------------|--|
| C_0 , $C(V_R)$: | Capacité de la jonction MS ou MIS sous tension V_R . |
| C_n : | Coefficient de capture. |
| C_{ox} : | Capacité de l'isolant. |
| ΔE_a : | Energie d'activation apparente. |
| E_C : | Minimum de la bande de conduction. |
| E_F : | Niveau de Fermi. |
| E_{FS} : | Niveau de Fermi en surface. |
| E_g : | Largeur de la bande interdite. |
| v_{en_i} : | Vitesse d'émission. |
| v_{en} : | Vitesse d'émission à la température du pic. |
| E_V : | Maximum de la bande de valence. |
| ΔE_σ : | Barrière d'énergie pour la capture. |
| f_T : | Probabilité d'occupation du centre. |
| f_0 : | Fréquence du signal de polarisation (détection synchrone). |
| k : | Constante de Boltzmann. |
| K : | Constante de force. |
| K_n : | Constante dépendant du matériau ($\approx 2.54 \cdot 10^{24}$ S.I. pour l'InP). |
| n : | Concentration des porteurs libres. |
| N_C : | Densité effective d'états dans la B.C. |
| N_D : | Concentration de donneurs. |
| N_{SS} : | Densité d'état d'interface. |
| N_T : | Concentration du centre. |
| p : | Concentration des trous libres dans la B.V. |
| q : | Charge de l'électron. |
| Q : | Coordonnée de configuration. |
| qV_n : | Différence d'énergie entre la B.C. et le niveau de Fermi dans le volume, $E_C - E_F$. |
| S : | Surface de la diode. |
| T_i : | Température absolue. |
| T^* : | Température correspondant au pic D.L.T.S. |
| t : | Temps. |
| T_0 : | Période du signal de polarisation. |
| t_1 , t_2 : | Fixent la fenêtre de vitesse d'émission. |
| t_p : | Largeur de l'impulsion de remplissage. |
| V_m : | Hauteur de l'impulsion de remplissage. |
| V_n : | Potentiel interne du semiconducteur. |
| V_R : | Tension de polarisation inverse. |
| V_{th} : | Vitesse thermique des électrons. |
| Y : | Signal DLTS. |
| τ : | Constante de temps d'émission. |
| τ_C : | Constante de temps pour la capture. |
| ϕ_B : | Hauteur de barrière. |
| σ_n : | Section efficace de capture des électrons. |
| σ_∞ : | Section efficace de capture apparente. |
| ψ_s : | Potentiel de surface du semiconducteur. |
| ϵ_s : | Permittivité du semiconducteur. |

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les semi-conducteurs III-V présentent des propriétés qui permettent le développement de l'électronique rapide. Le phosphore d'indium est un matériau prometteur pour les applications dans les dispositifs optoélectroniques pour les télécommunications optiques aux longueurs d'ondes $1.3 \mu\text{m}$ et $1.5 \mu\text{m}$, et les dispositifs de puissance, en raison de la vitesse électronique élevée, des champs de claquage plus grands et d'une meilleure conductibilité thermique.

Les faibles hauteurs de barrière du contact Schottky de la grille du transistor obtenues sur l'InP (n) d'une part, les instabilités électriques et la dérive des caractéristiques des T.E.C à grille isolée, liées à la qualité de l'interface diélectrique-InP, d'autre part, limitent les applications actuelles.

Les interfaces isolant-InP réalisées par différents procédés technologiques sont loin d'atteindre la qualité de l'interface silice sur silicium, c'est pour cette raison que les recherches sur la passivation de l'InP se sont intensifiées ces dernières années dans le but de fabriquer des transistors MISFETs. Une autre solution peut être envisagée, qui conduit à la filière T.E.C à grille métal-semiconducteur en augmentant la hauteur de la barrière Schottky en faisant croître un oxyde natif sur l'InP. Ces deux points de vue seront développés dans le chapitre I.

Dans le chapitre II, nous aborderons les cinétiques de capture et d'émission, les mécanismes de capture, la caractérisation des défauts par la spectroscopie capacitive DLTS et les méthodes d'analyse des spectres.

Le chapitre III est consacré à l'analyse par DLTS de l'interface entre l'InP et l'oxyde natif formé en plasma RF d'oxygène par la technique bicouche sur différents substrats.

Dans le chapitre IV, nous présentons une étude par DLTS des interfaces oxyde natif-InP obtenus par oxydation chimique dans HNO_3 en phase liquide et en phase vapeur. Les effets des modes d'oxydation, des traitements thermiques et la modélisation des spectres DLTS seront développés. Nous analyserons les propriétés des défauts d'interface pour lesquels nous proposerons un modèle basé sur les lois de variation des sections de capture obtenues après décomposition de ces niveaux en composantes élémentaires.

CHAPITRE I

TRANSISTORS A EFFET DE CHAMP SUR InP

TRANSISTORS A EFFET DE CHAMP SUR InP

I.1 INTRODUCTION

Le phosphure d'indium est un semi-conducteur III-V à structure cristalline zinc blende, à gap direct (1.35 eV à température ambiante) et à mobilité électronique élevée (4600 cm²/V/s). Les propriétés physiques de l'InP ainsi que des composés ternaires et quaternaires InGaAs et InGaAsP, en font d'excellents candidats pour la fabrication des dispositifs pour les applications hyperfréquences et optoélectroniques. L'un des développements actuels de l'InP concerne l'intégration monolithique des composants émetteurs de lumière ou des photodétecteurs avec des transistors à effet de champ pour la réalisation des têtes d'émission et de réception pour les liaisons par fibres optiques 1.3 μm et 1.55 μm. Pour les télécommunications optiques, l'InP permet déjà de réaliser des lasers émettant à 1.3 μm et 1.55 μm, longueurs d'ondes où les fibres optiques présentent un minimum d'absorption.

Les chercheurs du CNET de Bagneux [1.1] viennent de réussir à intégrer sur un même substrat semi-isolant un laser à double hétérostructure InGaAsP émettant à 1.3 μm d'une part et un transistor à effet de champ à grille isolée de type MISFET d'autre part.

Cependant les problèmes d'instabilité et de dérive non résolus limitent le développement actuel de ces transistors. Deux filières de transistors à effet de champ peuvent être envisagées:

La filière MISFET nécessite un isolant épais de grille et la filière MESFET où la grille de commande est une barrière Schottky.

Les faibles barrières Schottky obtenues sur InP ne permettent pas de réaliser des transistors MESFET tels qu'ils sont développés sur GaAs. Pour résoudre ce problème on peut envisager l'augmentation de la barrière Schottky par introduction d'une fine couche d'oxyde natif entre l'électrode et l'InP (Filière MESFET Oxydée).

1.2 FILIERE MISFET SUR InP :

La faible valeur de la hauteur de barrière Schottky métal-InP a conduit à orienter les recherches vers la filière MISFET, le MESFET constituant le choix pour l'arséniure de gallium. Le problème de dérive et de stabilité des MISFETS n'est pas encore résolu à l'heure actuelle, malgré l'énorme potentiel réuni pour exploiter les nombreuses possibilités des structures MIS de commande. Les performances des dispositifs réalisés sont conditionnées par leurs propriétés de surface. L'obtention des surfaces stables thermochimiquement nécessite le développement des techniques de passivation et la mise au point d'un procédé pour la réalisation d'une couche isolante.

Diverses approches sont possibles [1.2] pour passiver la surface et améliorer la qualité de l'interface avant le dépôt de l'isolant de grille, en particulier:

- Traitement de surface en présence des espèces de la

colonne V (phosphore-arsenic) afin de compenser les lacunes de phosphore à la surface de l'InP qui semblent être une cause importante des défauts.

- Croissance d'un oxyde natif, qui peut aider à la formation d'une interface avec l'InP où l'accord cristallographique est assuré.

On peut regrouper en deux catégories les solutions adoptés pour l'isolant :

- 1) Isolants obtenus par croissance d'oxyde sur InP.
- 2) Isolants déposés sur l'InP.

1.2.1 Croissance d'oxyde sur InP :

Divers procédés ont été utilisés afin d'obtenir un oxyde natif sur InP qui sert comme support pour le dépôt de l'isolant de grille. Ces oxydes peuvent être obtenus par des procédés thermiques, électrochimiques (oxydes anodiques) ou en présence des plasmas oxydants. Des couches d'oxydes peuvent être obtenues par oxydation thermique [1.3,1.4] du phosphore d'indium entre 340 et 850 °C, mais les faibles résistivités ($10^{11} - 10^{12} \Omega\text{cm}$) et les phénomènes d'instabilité limitent les possibilités de la technique. Les oxydes anodiques [1.5,1.6,1.7] obtenus à basse température en solution aqueuse permettent la réalisation des couches diélectriques de résistivité élevée ($10^{12} - 10^{13} \Omega\text{cm}$). Cependant la présence de l'eau (ions OH^-) dans les couches, produit une dégradation dans le temps de l'interface. La croissance par plasma [1.8]

permet d'obtenir des couches de diélectriques natifs mais la résistivité reste trop faible. L'anodisation en plasma [1.9] a augmenté la résistivité sans atteindre les valeurs obtenues par oxydation anodique.

I.2.2 Isolants déposés:

Plusieurs diélectriques (SiO_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 , BN , InP_xO_y , PN , Ge_3N_4 , $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$) ont été déposés sur le matériau InP dans le but d'obtenir un interface isolant semi-conducteur à faible densité d'états près de la bande de conduction. La surface d' InP est particulièrement sensible à la température et aux bombardements ioniques, le phosphore part à des températures supérieures à 350°C et aussi lors de l'exposition aux particules chargées énergétiques rencontrées dans les plasmas. Le départ des atomes de phosphore crée des états de surface qui peuvent être à l'origine de la dérive observée dans les MISFETs, par conséquent il est nécessaire lors de dépôt de l'isolant d'éviter d'endommager la surface d' InP . Les procédés de dépôt des diélectriques CVD (chemical vapour deposition) et ses variantes PECVD (plasma enhanced CVD), UVCVD (ultra violet CVD), LTCVD (low temperature CVD) et LPCVD (low pressure CVD) sont généralement utilisés, car ils permettent d'opérer à basse température et à faible énergie. On peut regrouper les principaux résultats dans le tableau suivant:

| DIELECTRIQUE | METHODE | REFERENCE |
|---------------------------------------|-----------------------|-----------|
| SiO ₂ | - CVD | [10] |
| | -PECVD | [11] |
| | -UVCVD | [12] |
| Al ₂ O ₃ | -CVD | [13] |
| | -Canon à électrons | [14] |
| Si ₃ N ₄ | -CVD | [15] |
| | -PECVD | [16] |
| BN | -LTCVD | [17] |
| InP _x O _y | -LPCVD | [18] |
| PN | -UVCVD | [19] |
| Ge ₃ N ₄ | -PECVD direct | [20] |
| Ba(1-x)Sr _x F ₂ | Evaporation thermique | [21] |

TABLEAU 1.1

En 1984 M.Armand et al [1.22] ont réalisé des transistors MESFETS et MISFETS avec la silice déposée en CVD sur des couches épitaxiées en phase vapeur. Malgré les fuites de grille ($200\mu\text{A}$ à 2.5 V), ces auteurs ont privilégié la voie MISFET.

En 1984 K.P.Pande et al [1.23] ont réalisé un MISFET avec de la silice déposée par plasma comme isolant de grille, ils ont obtenu des transconductances de 49 mS/mm .

En 1986 A.Antreasyan et al [1.24] ont fabriqué un E-MISFET InP avec de la silice déposée par canon à électrons comme isolant de grille, les transconductances atteignent les 200 mS/mm ont été obtenues.

En 1986 Messick et al [1.25] ont obtenu une puissance de 4.5 W/mm à 9.7 GHz avec un MISFET InP avec SiO_2 comme isolant de grille.

En 1989 P.Dimitriou et ses collaborateurs [1.26], ont réalisé avec succès un MISFET avec SiO_2 déposée par UVCVD comme diélectrique de grille, une transconductance de 100mS/mm est obtenue.

1.2.3 Les phénomènes de dérive dans les MISFETS InP :

Les défauts existant à l'interface ou dans le diélectrique conditionnent la stabilité des transistors MISFETS. La dérive dans les dispositifs InP se manifeste par l'existence d'un hystérésis dans les courbes C-V des structures MIS, par la

décroissance du courant de drain en fonction du temps et la variation de la tension de seuil des transistors.

Différents modèles ont été proposés pour expliquer les phénomènes de dérive dans les MISFETS. Wager et al [1.27] ont fait une synthèse des modèles existants dans la littérature et que l'on présente dans les paragraphes qui suivent:

I.2.3.1 Distribution continue dans l'oxyde natif :

Fritzsche [1.28] a observé à la température ambiante une décroissance du courant drain - source du transistor fonctionnant en régime d'inversion et qui disparaît à basse température (77 K). Il explique cette dépendance en température de la dérive par le piégeage des porteurs du canal par effet tunnel assisté thermiquement dans le continuum de pièges distribués dans l'oxyde près de l'interface. La densité de pièges dans l'oxyde est supposée répartie à quelques kT/q au dessus du minimum de la bande de conduction de l'InP (figure 1-1).

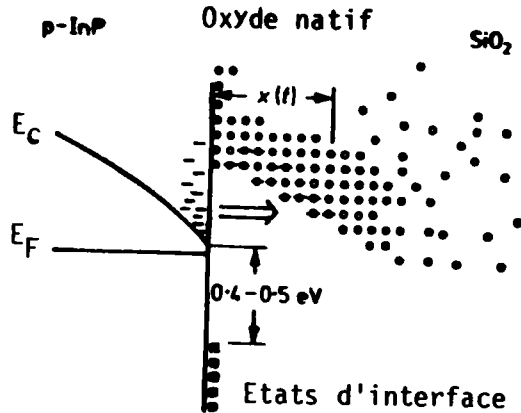


Fig.1-1 :Modèle proposé par Fritzsche [1.28], pour le diagramme des bandes d'une structure SiO₂ / InP(p), soumise à une tension positive, montrant le phénomène de dérive.

Van Staa et al [1.29] interprètent leurs mesures de CCDLTS par le piégeage des électrons par une distribution spatiale et énergétique des pièges dans l'oxyde (figure 1-2).

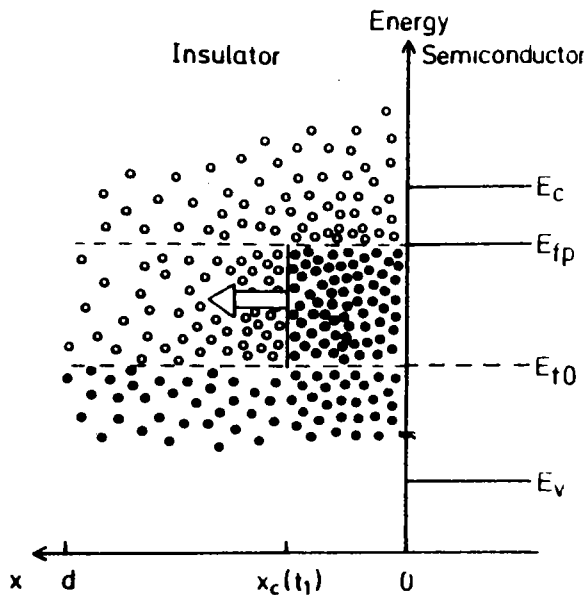


Fig. 1-2: Modèle proposé par Van Staa et al [1.29], qui montre la distribution des états dans l'oxyde natif.

I.2.3.2 Pièges discrets dans l'oxyde natif :

Les électrons du canal sont piégés par un mécanisme d'effet tunnel assisté thermiquement par des centres situés dans la couche d'oxyde natif comme on peut le voir sur la figure(1-3). Ce modèle proposé par M.Okamura et al [1.30], basé sur les observations de FRITZSCHE [1.28] de la dépendance en température de la dérive, suppose l'existence de deux niveaux TR1 et TR2 dans l'alumine et l'oxyde natif respectivement. Le piégeage des électrons par TR2 s'effectue par effet tunnel assisté. La concentration de TR2 est supérieure à celle de TR1

ce qui rend le piège TR2 responsable des phénomènes de dérive. TR1 peut rendre compte de la dérive résiduelle. Ce modèle peut expliquer la dépendance en température de la dérive observée par FRITZSCHE (figure 1-3).

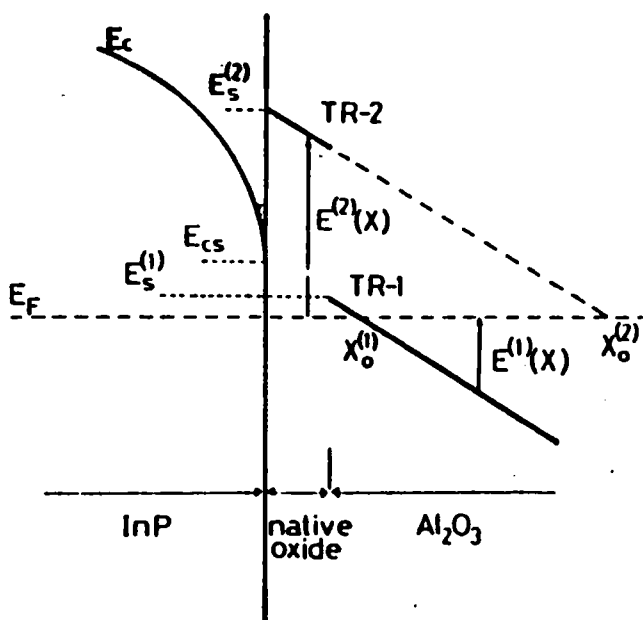


Fig.1-3: Modèle de pièges discrets dans l'oxyde natif proposé par Okamura [1.30] dans le cas d'une interface Al_2O_3 .

I.2.3.3 Oxyde natif composite:

Les oxydes thermiques ou plasma présentent généralement une couche native d' InPO_4 sur le substrat d' InP [1.31], une couche riche en In_2O_3 est formée entre l'oxyde natif et l'isolant déposé. Goodnick et al [1.32] développent un modèle analytique basé sur les propriétés physiques de l'interface isolant semi-conducteur, dans lequel l'effet tunnel assisté thermiquement

se produit entre la couche d' In_2O_3 et la bande de conduction de l' InP à travers une couche d' InPO_4 à large gap. Ce modèle explique la variation logarithmique du courant drain source en fonction du temps dans les MISFETS InP (figure 1-4).

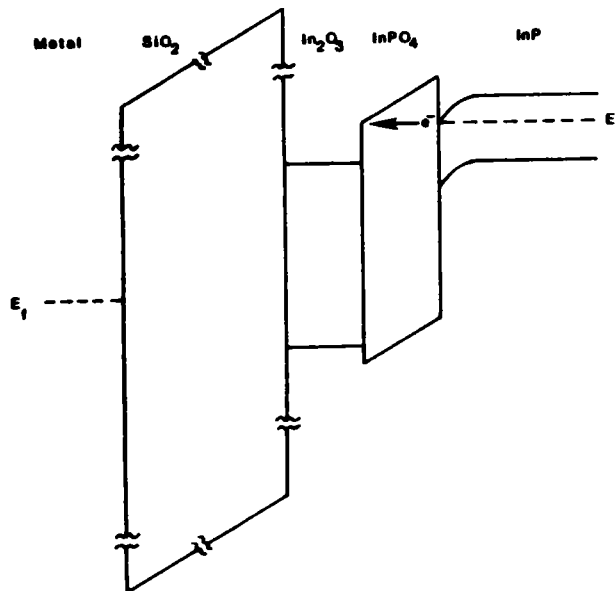


Fig.1-4: Modèle proposé par Goodnick et al. [1.32], pour le diagramme de bande d'énergie des structures à oxydes natifs sur InP , soumises à une tension de grille positive.

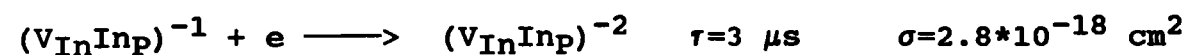
I.2.3.4 Etats d'interface (D.I.G.S) :

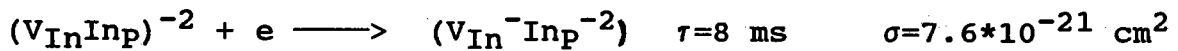
Hasegawa et al [1.33] ont proposé un modèle dans lequel les états de surface associés à une couche non stoechiométrique formée à la surface du semi-conducteur sont responsables des différentes anomalies dans les propriétés dynamiques des structures MS et MIS. Dans ce modèle, le continuum d'états

d'interface situé dans toute la bande interdite formé par une couche non stoechiométrique interfaciale est responsable des phénomènes de dérive dans les MISFETS InP. Les auteurs interprètent leurs résultats d'ICTS [1.34] et le comportement du transitoire observé sur les structures Al₂O₃-oxyde natif-InP par la capture des électrons par un continuum d'états d'interface due à la couche interfaciale désordonnée.

1.2.3.5 saut de lacunes de phosphore (V_p) vers leurs plus proche voisins (Van Vechten - Wager):

Dans ce modèle proposé par Van Vechten et al [1.35,1.36] pour expliquer les phénomènes de dérive dans les MISFETS InP, on suppose que l'un des quatres atomes voisins de la lacune de phosphore V_p saute dans le site, l'annihilation de [V_p] crée un nouveau défaut complexe, une lacune d'indium et un défaut antisite In_p. La réaction globale (V_p⁺ + 4e → V_{In}⁻In_p⁻²) nécessite quatre électrons, ce qui est possible quand la structure MIS est en régime d'accumulation. Van Vechten et al proposent les différentes étapes suivantes avec les constantes de temps et sections de capture associées:





D'après ces auteurs, en déplétion, cette réaction se produit en sens inverse avec une cinétique similaire.

I.2.3.6 Pièges dans le volume du semi-conducteur :

Ce modèle a été proposé par Meiners [1.37], qui suggère que la dérive peut être due au piégeage des électrons par des centres situés dans le volume du semi-conducteur. La dépendance en température du courant de drain peut être expliquée par la capture des électrons par un mécanisme multiphonon.

Il est difficile de choisir actuellement entre ces modèles. Il n'existe pas de preuves expérimentales pouvant confirmer ou infirmer, l'un ou l'autre de ces modèles.

I.3 FILIERE MESFET SUR InP :

Le transistor à effet de champ métal InP n'est pas encore un concurrent sérieux de celui développé sur GaAs car les hauteurs de barrière Schottky formées sur InP sont faibles (0.4, 0.5 eV) par rapport à celles rencontrées sur GaAs (0.8, 0.9 eV). Ces faibles valeurs impliquent des courants de fuite relativement élevés par exemple (1-3 mA) pour une tension inverse de -5 V [1.38].

I.3.1 Barrières Schottky sur InP :

Les hauteurs de barrière Schottky observées sur les surfaces de InP(n) exposé à l'air avec différents métaux (Ag,Cr,Cu,Au,Pd,Mn,Sn,Al,Ni) sont faibles et varient de 0.28 à 0.45 eV [1.39] comme on peut le voir sur le tableau 1.2 qui résume les valeurs mesurées sur des substrats d'InP(n), préparés par nettoyage chimique (CE) ou par clivage sous vide (AC).

| METAL | ϕ_B (eV) | |
|-------|-----------------|-------|
| | AC | CE |
| Ag | 0.54 | 0.45 |
| Cr | 0.45 | 0.45 |
| Cu | 0.42 | 0.39 |
| Au | 0.42 | 0.45 |
| Pd | 0.41 | 0.415 |
| Mn | 0.35 | 0.33 |
| Sn | 0.35 | 0.28 |
| Al | 0.325 | 0.34 |
| Ni | 0.32 | 0.32 |

Tableau 1.2

Les barrières formées sur l'InP de type p sont plus élevées

que pour le type n [1.40]. D'autres part, la barrière ne semble pas ou peu dépendre du travail de sortie du semi-conducteur. Spicer et al [1.39] considèrent que les valeurs de barrières mesurées sur InP(n) (110) avec Al, Mn et Ni dépendent de la présence de vacances d'indium et des antisites In_P et P_In qui favorisent la diffusion du phosphore et il relie les barrières mesurées avec Ag, Cu, Au et Pd aux vacances de phosphore qui favorisent la diffusion d'indium.

I.3.2 Augmentation de la barrière Schottky par traitement de la surface d'InP:

La hauteur de barrière peut être augmentée en incorporant une couche d'oxyde natif entre le métal et le semi-conducteur. Wada et Majerfeld [1.41] ont oxydé l'InP dans l'acide nitrique en phase liquide sous illumination. La barrière croît de 0.49 à 0.94 eV. C.Michel et al [1.42] ont observé que les hauteurs de barrière augmentent également jusqu'à 0.75 eV par oxydation de la surface par HNO_3 en phase vapeur.

K.Kamimura et al [1.43] ont trouvé qu'elles augmentaient jusqu'à 0.83 eV avec introduction d'une couche native préparée avec l'eau de brome.

Par l'introduction d'une couche native obtenue par plasma RF oxygène, Ogura et al [1.44] observent l'augmentation des barrières jusqu'à 0.66 eV.

S.Loualiche et al [1.45] ont obtenu, par oxydation chimique de la surface d'InP au moyen d'eau desionisée bouillante et de la solution $\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$ après préparation initiale HF, des

barrières de 0.76 eV sur Au-InP.

Y.S.Lee et al [1.46] ont réalisé des contacts Schottky sur une surface oxydée chimiquement. L'oxyde natif obtenu a un indice de réfraction qui correspond à l'oxyde mixte $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{InPO}_3$. La barrière Pd-InP est augmentée jusqu'à 0.80 eV.

M.P.Besliand et al [1.47] ont étudié l'augmentation de la hauteur de barrière par la formation d'un phosphate condensé mince de type $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ formé par oxydation anodique dans l'eau pure. Ils ont observé une augmentation de la hauteur de barrière de 0.49 à 0.8 eV.

Les premiers T.E.C à barrière Schottky ont été réalisés par J.S.Barrera et al [1.38] sur des couches LPE selon une technique similaire au FET GaAs et ont montré que les fréquences de coupure du gain en courant étaient supérieures à celles du GaAs. Les fuites de courant de grille sont élevées, malgré cela des fortes transconductances, 100 mS pour une grille de $500\mu\text{m}$, ont été obtenues.

En 1982 M.Ogura et al [1.44] ont fabriqué des MESFETS sur des couches épitaxiées par MOCVD sur des substrats d'InP semi-isolants dopé fer. Les courants de fuites sont réduits à moins de $80\mu\text{A}$ à 8V, et la transconductance est de 90 mS/mm avec une mobilité du canal de $2500\text{ cm}^2/\text{V.s}$.

En 1987 Loualiche et ses collaborateurs [1.45] ont réalisé des MESFETS sur des couches implantées Si pour l'InP par augmentation et stabilisation de la barrière Schottky à 0.76 eV. Les transistors réalisés ont des caractéristiques stables

et des transconductances atteignant 100 mS/mm.

I.4 CONCLUSION

La passivation de la surface d'InP est un domaine d'investigation dans de nombreux laboratoires. Les isolants déposés sur le phosphore d'indium sont loin d'atteindre la qualité de SiO₂ sur silicium. Plusieurs mécanismes sont responsables des phénomènes de dérive dans les MISFETS, qui ne peuvent pas être expliqués par un modèle unique. Une des solutions envisagées est de transformer la grille MIS de commande en grille MS oxydée possédant une couche interfaciale mince pour fabriquer un MESFET à faible courant de fuite.

REFERENCES

- [1.1] F.Delorme, C.Kazmierski, G.Post, J.Semo et J.Boulay,
"Circuit intégré optoélectronique InP laser-MISFET 1.3 μm à
haute fréquence de modulation"
Journées nationales microélectronique III-V Aussois, 12-14mars
1990
- [1.2] P.Viktorovitch, J.Electrochem.soc. 136, 1431 (1989)
- [1.3] J.F.Wager, C.W.Wilmsen, J.Appl.Phys. 51, 812 (1980)
- [1.4] C.W.Wilmsen, Thin Solid Films 39, 105 (1976)
- [1.5] H.Hasegawa, H.L.Hartnagel, J.Electrochem.soc. 123, 712
(1976)
- [1.6] Y.Robach, J.Joseph, E.Berginat, B.Commerre,
G.H.Hollinger et P.Viktorovitch, Appl.Phys.Lett. 49, 1281
(1986)
- [1.7] J.Joseph, A.Mahdjoub et Y.Robach, Rev.Phys.Appl.24, 189
(1989)
- [1.8] K.Kanazawa, H.Matsunami, Jap.J.Appl.Phys. 20, L211
(1981)
- [1.9] T.Fuzuki, S.Moriuchi, H.Matsunami, Jap.J.Appl.Phys. 22,
1574 (1983)
- [1.10] D.Fritzsche, Electron. Lett. 14, 51 (1978)
- [1.11] L.G.Meiners, J.Vac.Sci.Technol. 21, 655 (1982)
- [1.12] P.Dimitriou, E.MRS vol.XII 17-20 Juin Strasbourg, 1986
- [1.13] M.Okamura, T.Kobayachi, Jap.J.Appl.Phys. 19, 2151
(1980)
- [1.14] S.Sautreuil, B.Bailly, R.Blanchet, M.Garrigues et
P.Viktorovitch, Rev.Phys.Appl. 18, 769 (1983)
- [1.15] K.P.Pande, V.K.R.Nair, D.Guttierrez, J.Appl.Phys. 54,

5436 (1983)

[1.16] P.G.Young, V.J.Kappoor, Proceeding on the symposium on dielectric films on compound semiconductors Honolulu, HI, U.S.A, 18-23 oct 1987 (Pennington, N.J, U.S.A, Electrochem soc 1988) pp, 151-179

[1.17] E.Yamaguchi, M.Minakata, J.Appl.Phys 55, 3098 (1984)

[1.18] H.L.Chang, L.G.Meiners, C.J.Sa Appl.Phys.Lett.48, 375 (1985)

[1.20] G.A.Johnson, V.J.Kapoor, P.Y.Young Proceeding on the symposium on dielectric films on compound semiconductors Honolulu, HI, U.S.A, 18-23 oct 1987 (Pennington, NJ, U.S.A, Electrochem.SOC 1988) 57-70

[1.21] T.K.Paul et D.N.Bose, J.Appl.Phys. 67,3774 (1990)

[1.22] M.Armand, D.V.Bui, J.Chevrier et N.T.Linh, Revue technique Thomson CSF Vol16, 47 (1984)

[1.23] K.P.Pande et D.Gutierrez Solid State Electron. 28, 1045 (1985)

[1.24] A.Antreasyan, P.A.Garbinski, V.D.Mattera et H.Temkin Appl.Phys.Lett 49, 513 (1986)

[1.25] L.Messick, D.A.Collins, R.Nguyen, A.R.Clawson et G.E.Mc Williams, in IEDM Tech.Digest, 767 (Los Angeles 1986).

[1.26] P.Dimitriou, A.Falcou, P.Krauz, G.Post et A.Scavennec, SPIE vol.1144 Indium phosphide and related materials for advanced electronic and optical devices, 297 (1989).

[1.27] J.FWager, S.J.T.Owen, S.J.Prasad, J.Electrochem.Soc. 134, 160 (1987)

[1.28] D.Fritzsche, Inst.Phys.Conf. SRT.N°50, 258 (1980)

[1.29] P.Van Staa, H.Rombach et R.Kassing, J.Appl.Phys. 54, 4014 (1983)

- [1.30] M.Okamura et T.Kobayashi, Jap.J.Appl.Phys. 19, 2143 (1980)
- [1.31] J.F.Wager, K.M.Geib et C.W.Wilmsen, J.Vac.Sci.Technol. B(1), 778 (1983)
- [1.32] S.M.Goodnick, T.Hwang et C.W.Wilmsen, Appl.Phys.Lett 44, 453 (1984)
- [1.33] H.Hasegawa et H.Ohno, J.Vac.sci.Technol.B4, 1130 (1986)
- [1.34] H.Hasegawa, H.Masuda, Li He, Ji-Kui Luo, T.Sawada et H.Ohno, Proceeding of the symposium on dielectric films on compound semiconducteurs Hanolulu, HI, U.S.A., 18-23 oct. 1987 (Perington, NJ, U.S.A., Electrochem.soc.1988) 203-216
- [1.35] J.A.Van Vechten et J.F.Wager, J.Appl.Phys. 57,1956 (1985)
- [1.36] M.T.Juang, J.F.Wager et J.A.Van Vechten, J.Electrochem.Soc. 135, 219,(1988)
- [1.37] L.G.Meiners, J.Electrochem.Soc. 133, 372 (1986)
- [1.38] J.S.Barrera, R.J.Archer, IEEE TRANS. ED22 N°11 nov. 1975, 1023-1030
- [1.39] N.Newman, T.Kendelewicz, L.Bowman et W.E.Spicer, Appl.Phys.Lett. 46,1176, (1985)
- [1.40] N.Newman, M.Van Shilfgaarde et W.E.Spicer, Phys.Rev.B(35), 6298, (1987)
- [1.41] O.Wada et A.Majerfeld, Electron. Lett 14, 125 (1978)
- [1.42] C.Michel et J.J.Ehrhardt, Electron.Lett. 18, 305 (1982)
- [1.43] K.Kamimura, J.Suzuki et A.Kunioka, J.Appl.Phys. 51, 4905 (1980)
- [1.44] M.Ogura, K.Inoue, Y.Ban, T.Uno,M.Morisaki et N.Hase, Jap.J.Appl.Phys. 21,L548-50 (1982)
- [1.45] S.Loualiche, H.L'haridon, A.Lecorre, D.Lecrosnier et

M.Salvi, *Appl.Phys.Lett.* 52, 540, (1988)

[1.46] Y.S.Lee et W.A.Anderson, *J.Appl.Phys*; 65, 4051(1989)

[1.47] M.P.Besliand, Y.Robach, P.Louios, J.Joseph,

"Etude de l'augmentation de la hauteur de barrière Schottky sur InP". Journées nationales microélectronique III-V CNRS, Aussois, 12-14 mars 1990

[1.48] S.K.Krawczyk, *L'onde électrique* vol.67, N°2, 41, 1987.

[1.49] C.W.Wilmsen, J.F.Wager, K.M.Geib, T.Hwang, *Thin solid films* 103, 47 (1983)

[1.50] B.Bouchikhi, C.Michel, C.Boutrit et B.Lepley, *Rev.Phys.Appl.* 22, 881 (1987).

[1.51] P.Alnot, *le vide les couches minces* N°251,51 (1990).

[1.52] C.W.Wilmsen et G.Y.Robinson, "Physics and chemistry of III-V compound semiconductor interfaces" Plenum press 73, (1985)

[1.53] L.G.Meiners, A.R.Clawson et R.Nguyen, *Appl.Phys.Lett* 49, 340 (1986)

[1.54] B.Bouchikhi, thèse d'état Nancy 1988.

CHAPITRE II

DEFAUTS PROFONDS ET SPECTROSCOPIE TRANSITOIRE DE CAPACITE

DEFAUTS PROFONDS ET SPECTROSCOPIE TRANSITOIRE DE CAPACITE

II.1. INTRODUCTION

Les défauts ponctuels ou complexes introduisent des niveaux profonds dans les semi-conducteurs et peuvent limiter les performances des dispositifs électroniques. Ces centres profonds déterminent par exemple la durée de vie des porteurs minoritaires injectés dans la zone de charge d'espace d'une jonction et agissent sur la caractéristique directe et le temps de commutation du dispositif. Ils peuvent être responsables d'une composante du courant supplémentaire et modifient également l'impédance de la jonction sous polarisation inverse. La présence de tels niveaux dans le gap du semi-conducteur est liée à l'existence des imperfections dans le cristal qui apparaissent avec les défauts de la structure et la présence d'impuretés. Ces défauts électriquement actifs se distinguent par les phénomènes physiques mis en jeu et leur interaction avec les bandes d'énergie (pièges à porteurs - centres de génération recombinaison). Ils sont caractérisés par leurs énergies d'activation et leurs sections efficaces de capture. Ces défauts peuvent être à l'interface ou en volume du semi-conducteur.

II.2 DEFANTS PROFONDS ET CINETIQUE DE CAPTURE:

II.2.1 Emission et capture des porteurs par les niveaux profonds:

Dans un semi-conducteur à l'équilibre thermodynamique, les concentrations d'électrons et trous libres dans la bande de conduction et de valence n_0 et p_0 sont bien définies. En excitant le matériau semi-conducteur il est possible de créer des porteurs excédentaires. En arrêtant le processus d'excitation, les deux types de charges disparaissent en se recombinant. Cette recombinaison peut se faire directement avec restitution de l'énergie par émission de photons, phonons, ou de porteurs excédentaires (effet Auger) ou indirectement par l'intermédiaire des niveaux localisés dans la bande interdite dûs aux imperfections cristallines. La théorie de ce processus a été développée par Schockley, Read et Hall, et fait intervenir les paramètres caractéristiques des centres (concentration N_T , énergie du niveau E_T , coefficients cinétiques de capture et d'émission). Pour faciliter l'analyse on suppose qu'il existe un seul type de piège, il s'agit soit d'un centre donneur soit d'un centre accepteur.

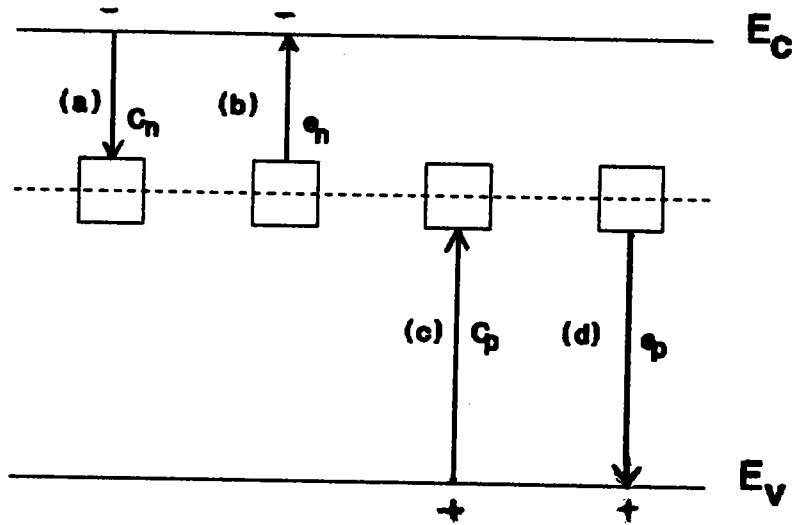


Fig.2-1: phénomène de capture et d'émission des porteurs par les centres pièges: a) capture des électrons de la B.C, b) émission des électrons vers la B.C, c) capture des trous de la B.V, d) émission des trous vers la B.V.

La probabilité d'occupation d'un centre par un électron (ou un trou) est définie par la fonction de Fermi-Dirac:

$$f_T = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_T - E_F}{kT}\right)} \quad (1)$$

d'où la concentration des centres pleins :

$$n_T = N_T * f_T \quad (2)$$

A l'équilibre thermodynamique, il y a compensation entre l'émission et la capture des électrons :

$$n c_n N_T (1 - f_T) = e_n N_T f_T \quad (3)$$

$$e_n = K_n T^2 \sigma_{\infty} \exp \left(-\frac{E_C - E_T}{kT} \right) \quad (4)$$

II.2.2 Cinétique de capture et d'émission:

La variation de la concentration des porteurs libres dans les bandes permises résulte de deux mécanismes: la capture et l'émission.

La cinétique de ces mécanismes est donnée par:

$$\frac{df_T}{dt} = (n c_n + e_p) - f_T (n c_n + e_n + p c_p + e_p) \quad (5)$$

Supposons que les concentrations n et p soient nulles ou constantes dans la Z.C.E, l'intégration de cette équation différentielle conduit à:

$$n_T(t) = [n_T(0) - n_T(\infty)] \exp(-t/r) + n_T(\infty) \quad (6)$$

avec
$$r = \frac{1}{n c_n + e_n + p c_p + e_p} \quad (7)$$

$$n_T(\infty) = \frac{N_T (n c_n + e_p)}{n c_n + e_n + p c_p + e_p} \quad (8)$$

Cas des pièges à électrons:

a) capture complète

$$n_T(t) = N_T \exp(-e_n t) \quad (9)$$

b) capture incomplète

$$n_T(t) = N_T \exp(-e_n t) [1 - \exp(-n c_n t_p)] \quad (10)$$

II.2.3 Mécanismes de capture et d'émission non radiatifs:

Les interactions défaut-réseau cristallin régissent la capture, l'émission ou la recombinaison d'un porteur par un centre. La dissipation d'énergie lors d'une transition radiative peut être expliquée par plusieurs mécanismes physiques dont, les trois principaux:

- processus Auger
- processus par cascade
- processus par émission multiphonons

L'énergie perdue par le porteur capturé dans la capture Auger excite d'autres porteurs dans le cristal. D'après Henry et al [2.3], l'effet Auger entre les porteurs libres et un défaut profond ne dépend pas fortement de la température. Le processus de capture par cascade correspond à un mécanisme où l'électron tombe dans une série de niveaux très proches quand il perd l'énergie lors de la capture. D'après Lax [2.4] ce processus peut donner lieu à des sections de capture relativement élevées ($10^{-11} \text{ cm}^2 - 10^{-12} \text{ cm}^2$) à très basse température. Cependant d'après Henry et al [2.3] ce mécanisme ne peut pas expliquer la capture non radiative par les niveaux profonds.

PROCESSUS MULTIPHONONS:

Quand le réseau vibre le niveau du défaut parcourt le gap et la capture non radiative a lieu parce que l'énergie du niveau profond dépend de la position du défaut et des atomes voisins.

La coordonnée de configuration Q représente la déformation élastique du réseau. Par suite du couplage électron-noyau l'énergie électronique E_e est fonction de la position à l'équilibre des atomes voisins.

$$E_e = E_0 - K' Q \quad (11)$$

E_0 est l'énergie électronique du système s'il n'y a pas de relaxation du réseau. K' est une constante.

L'énergie totale du système est la somme de l'énergie électronique et l'énergie élastique.

$$E_t = E_e + K Q^2/2 \quad (12)$$

où K est la constante de force.

Avant la capture d'un électron, la position d'équilibre du niveau est près de la bande de conduction. Pour des vibrations suffisamment larges ce niveau peut croiser la bande de conduction et capturer un électron. Après la capture, le réseau avoisinant le défaut relaxe et le défaut commence à vibrer, l'énergie localisée sur le défaut après le

piégeage de l'électron se dissipe par des phonons après atténuation des amplitudes de vibration.

D'après Henry et al [2.3], la section efficace de capture est proportionnelle au produit de trois probabilités:

$$\sigma \propto P_{\text{vib}} P_{\text{ct}} P_{\text{tt}}$$

P_{vib} est la probabilité pour que des vibrations d'amplitudes suffisamment élevée aient lieu.

P_{ct} est la probabilité pour que lors du croisement des deux bandes une transition de capture ait lieu.

P_{tt} est la probabilité pour que l'électron après sa capture ne soit pas de nouveau émis dans un état de la bande de conduction.

Pour un défaut neutre attractif, P_{vib} est de la forme :

$$P_{\text{vib}} \propto \exp \left(- \frac{q \Delta E_{\sigma}}{kT} \right)$$

ΔE_{σ} est l'énergie nécessaire pour le croisement quand l'état lié au défaut n'est pas occupé.

La section efficace de capture peut se mettre sous la forme:

$$\sigma_n = \sigma_{\infty} \exp \left(- \frac{q \Delta E_{\sigma}}{kT} \right) \quad (13)$$

Diagrammes de configuration :

Les fonctions $E_i(Q)$ définissent les courbes de configuration. On les représente sur un diagramme dit de

configuration, Q est la coordonnée généralisée dite de configuration.

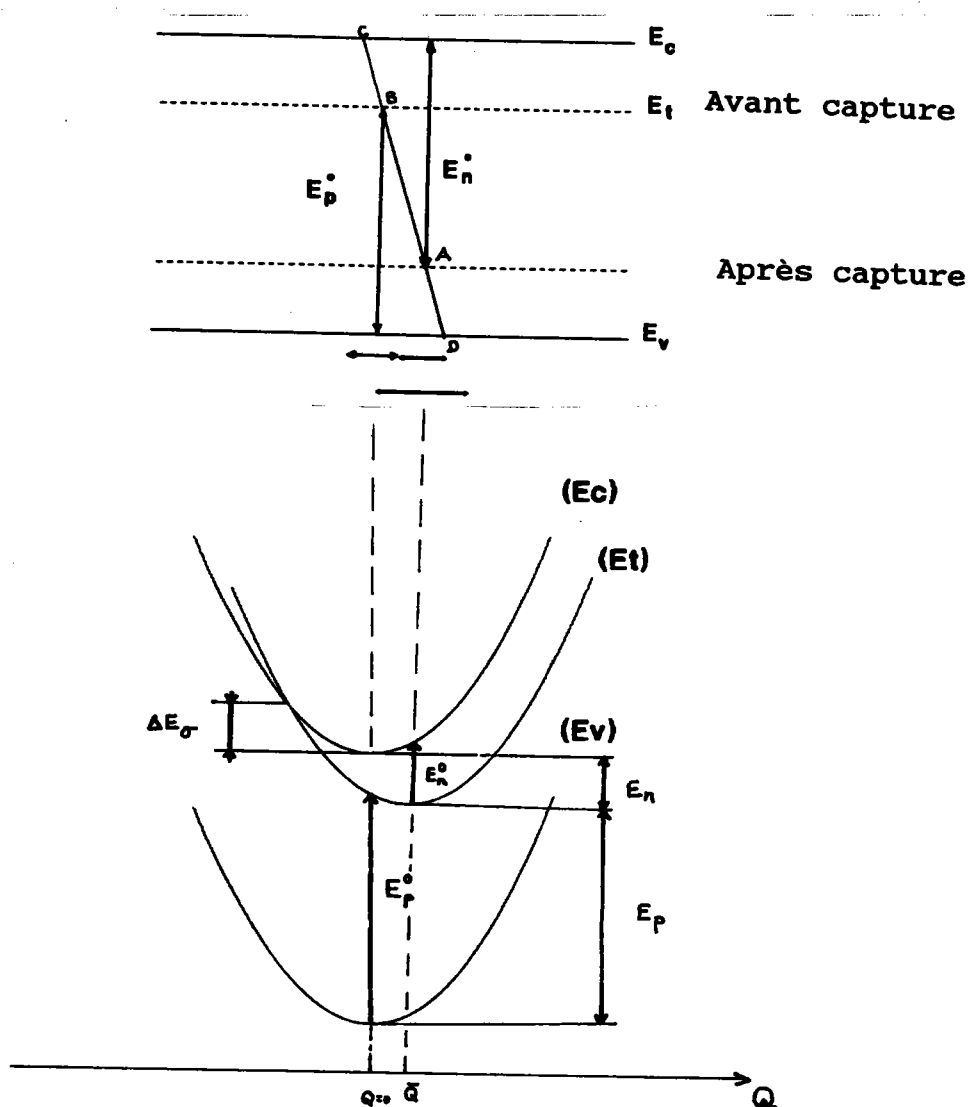


Fig.2-2: Diagramme de configuration. (E_T) est l'énergie du défaut plus l'électron piégé. Le minimum de (E_T) est déplacé à cause de la relaxation du réseau lorsque l'électron est piégé. Le schéma (a) montre comment la capture non radiative des électrons se produit.

- ΔE_σ représente la barrière thermique pour la capture
- ΔE_n^0 et ΔE_p^0 sont les énergies d'activation optiques.
- ΔE_n et ΔE_p sont les énergies d'activation thermiques.

II.3 CARACTERISATION PAR DLTS :

Les défauts dans les semi-conducteurs peuvent être étudiés par différentes techniques expérimentales tel que la photocapacité [2.5], la TSCAP (capacité stimulée thermiquement) [2.6], TSC (courants stimulé thermiquement) [2.7]. La spectroscopie des niveaux profonds DLTS (deep level transient spectroscopy) est largement utilisée pour les détecter et les analyser. Les premiers résultats ont été publiés par LANG [2.8] qui a utilisé un boxcar moyennneur pour établir la fenêtre de vitesse d'émission d'analyse du transitoire. Puis le corrélateur exponentiel [2.9] et la détection synchrone [2.10] ont été proposés en alternative avec le boxcar.

II.3.1 Principe de la DLTS :

La spectroscopie DLTS, par un balayage thermique du transitoire de capacité, permet un traitement efficace des informations qui y sont contenues. La capacité de la jonction est analysée dans le régime de déplétion lors du retour à l'équilibre thermique du niveau. Le principe de base de la DLTS suppose que les pièges soient initialement remplis.

L'échantillon est polarisé par une tension périodique impulsionnelle de période T et de largeur t_p .

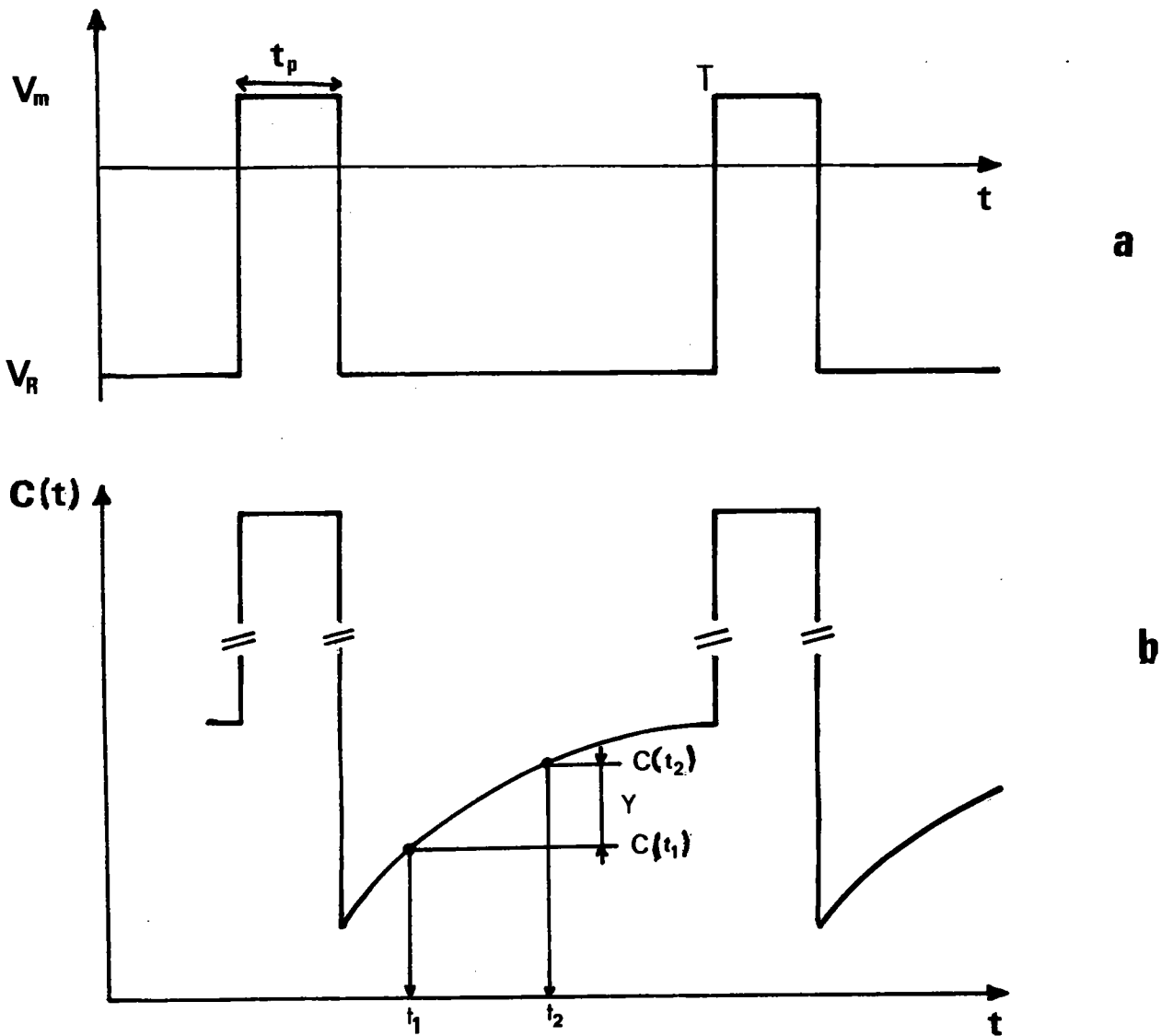


Fig.2-3: Schéma illustrant les séquences de la DLTS (méthode de Lang): a) de la tension de polarisation, b) du transitoire de capacité.

- Pendant l'impulsion [0 à t_p], les pièges se remplissent par la capture de majoritaires ou de minoritaires suivant le cas.

- De t_p à T les porteurs piégés sont réémis.

La variation de la capacité apparait comme un signal périodique de période T .

- De 0 à t_p la capacité correspond au remplissage des pièges.

- De t_p à T , elle varie selon une loi représentée par une somme d'exponentielles lorsque plusieurs types de défauts, sans interaction existent dans le substrat ou à l'interface, et s'exprime par la relation :

$$C(t) = C_0 + \sum_i C_i (1 - \exp(-e_{ni} * t)) \quad (14)$$

où e_{ni} est le taux d'émission d'un électron par le i ème centre présent, C_i est l'amplitude du signal transitoire produit par le centre i . Le problème est de déterminer, à partir de $C(t)$ le nombre d'exponentielles, l'amplitude C_i et la constante de chacune d'elles. C_i et e_{ni} sont en effet les deux grandeurs qui contiennent les informations physiques sur les défauts.

Ils existe plusieurs méthodes pour obtenir les termes (C_i, e_{ni}) . On peut, par exemple, ajuster le signal transitoire de capacité au sens des moindres carrés en utilisant le nombre d'exponentielles fixé à priori [2.11]. La

méthode habituelle suppose un signal exponentiel unique d'où l'extraction facile des termes (C_1, e_{n1}) .

II.3.2. Méthode de LANG (double boxcar moyennneur) [8]:

Le principe de cette méthode est basé sur le concept de fenêtre de vitesse d'émission. Le transitoire de capacité peut être observé sur un capacimètre rapide. Un double boxcar moyennneur est utilisé pour sélectionner la fenêtre de vitesse d'émission, et permet l'extraction du signal du bruit donc la détection de faibles concentrations.

Le signal DLTS est la différence entre deux échantillons pris à des températures T aux instants t_1 et t_2 du transitoire $C(t)$.

$$Y = \Delta C(t_1) - \Delta C(t_2) = A [\exp(-e_n t_1) - \exp(-e_n t_2)] \quad (15)$$

Lors d'un balayage en température, le signal Y passe par un maximum (figure 2-4).

La dérivée $dY(T)/dT$ est nulle à une température T^* ou e_n^* est la vitesse d'émission maximale.

$$e_n^* = \frac{\ln(t_2/t_1)}{t_2 - t_1} \quad (16)$$

Dans notre cas
$$e_n^* = \frac{1}{4.3 t_1} \quad (17)$$

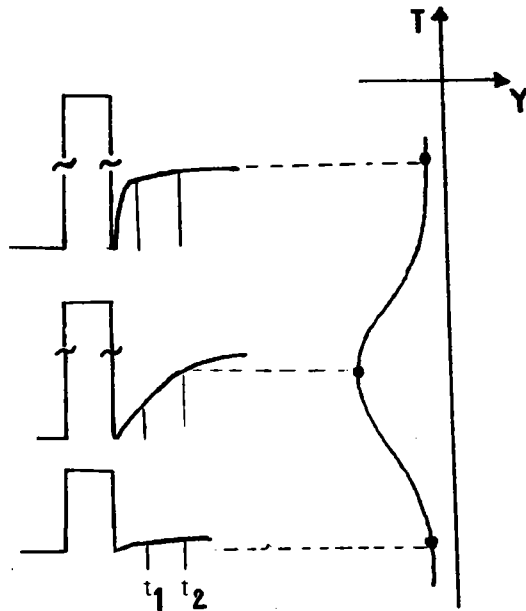


Fig.4-2: Schéma montrant l'allure du transitoire et le signal DLTS résultant lors du balayage en température.

A chaque couple de valeurs (t_1, t_2) correspond un couple (e_n^*, T^*) . Le tracé d'Arrhénius $\ln(e_n^* / T^{*2})$ en fonction de $1000 / T^*$ permet de déterminer l'énergie d'activation et la section efficace de capture. L'amplitude maximale permet d'évaluer la concentration de chaque type de défaut.

Cette méthode présente quelques inconvénients:

- Le rapport signal sur bruit est mauvais, aussi la détermination des valeurs du signal doit être améliorée en moyennant plusieurs mesures.

- Le signal exponentiel est caractérisé par deux échantillons pris à des instants différents, ce qui correspond à une perte d'information importante au niveau du

signal.

- Les pics dont la constante de temps est inférieure à t_1 ou supérieure à t_2 ne peuvent pas être observé dans le spectre.

- Quand deux niveaux sont proches par leurs énergies d'activation et sections de capture, ils ne peuvent pas être résolus [2.11].

- Pour l'extraction des paramètres physiques caractérisant le défaut on prend les couples (e_n^*, T^*) qui ne permettent pas de reconnaître si le transitoire dépend exponentiellement du temps c'est à dire si le niveau d'énergie électronique du défaut est discret ou formé d'une bande d'énergie ayant par exemple une densité d'états de distribution gaussienne en fonction de l'énergie.

- Elle nécessite plusieurs remontées en température ou l'enregistrement à une température donnée de plusieurs valeurs du signal Y pour différentes vitesses d'émission.

II.3.3 Dispositif expérimental :

Le schéma synoptique de la figure 2-5 en donne les éléments essentiels:

- Générateur de tension en impulsions: qui permet de fournir la polarisation et une tension périodique associée à un signal de fréquence 1MHz.

- Capacimètre rapide: permet la mesure de la capacité transitoire au cours du processus d'émission.

- Corrélateur 1: fixant la fenêtre t_1 , t_2 ; la vitesse d'émission est $e_n = 1/(4.3 \times t_1)$.

- Générateur Corrélateur 2: celui-ci fournit une seconde impulsion, les transitoires sont analysés par le corrélateur, cette fonction est utilisée en double DLTS (DDLTS).

- Cryostat: Les échantillons à étudier sont placés dans le cryostat où leur température peut varier entre 77K et 320K.

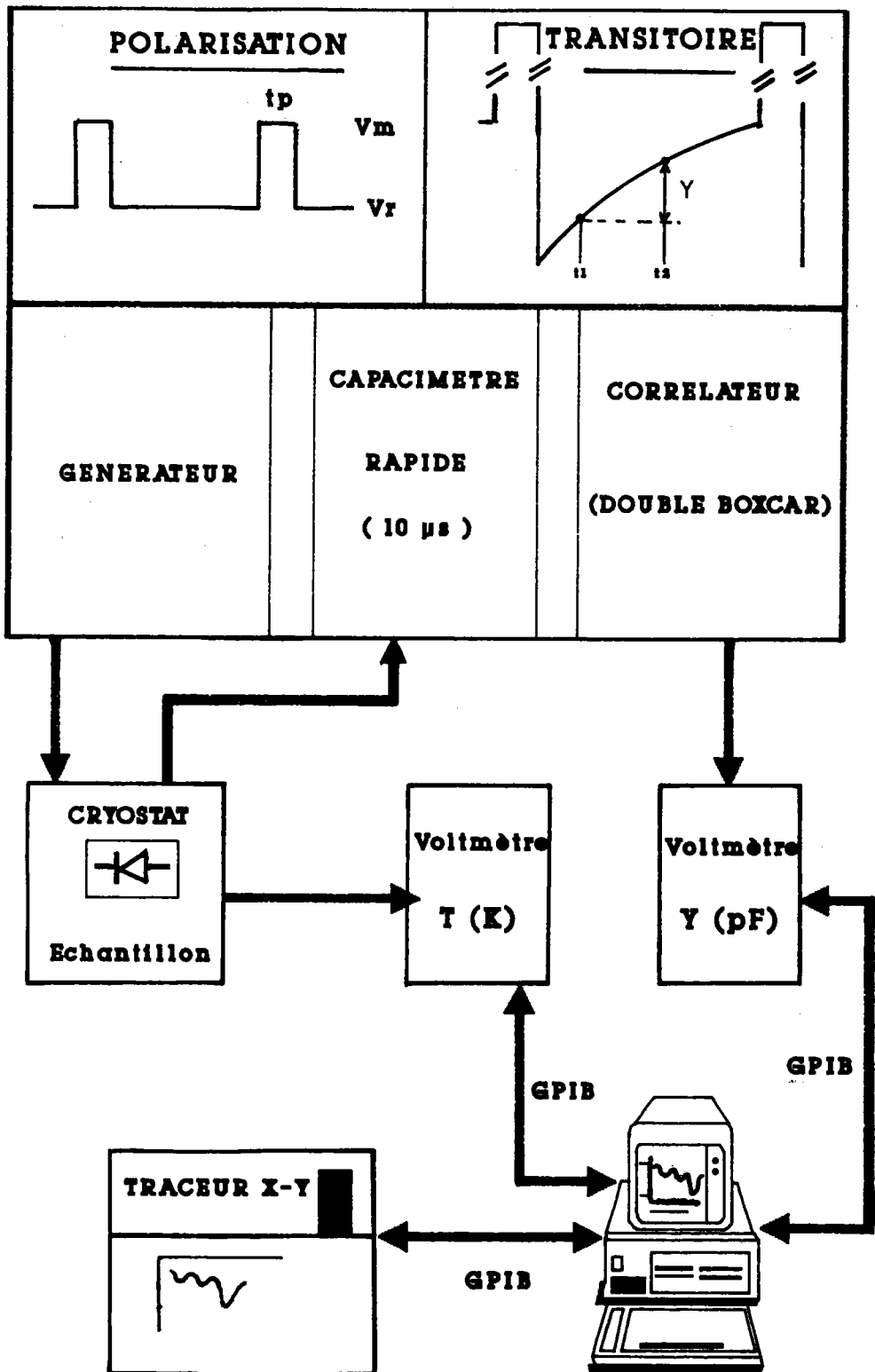


Fig.2-5 : Schéma synoptique du dispositif de mesure DLTS (technique boxcar).

II.3.4. Méthode à détection synchrone :

L'analyse du transitoire de capacité utilisant la détection synchrone a été proposée initialement par Kimmerling [2.10], cette méthode est améliorée par Day et al [2.12] en prenant en considération le temps de réponse du capacimètre t_d dans le calcul du signal de sortie de l'amplificateur. Le principe de mesure est le suivant :

$$Y = \frac{1}{T_0} \int_{T_{go}}^{T_0 + T_{go}} C(t) W(t) dt \quad (18)$$

Où $C(t)$ est le transitoire de capacité, $W(t)$ est la fonction d'analyse du détecteur synchrone.

Pour les concentrations $N_T \ll N_D$, le signal DLTS dans notre système est donné par :

$$Y = \frac{N_T r C_0}{2 N_D T_0} \left[1 - \exp \left(- \frac{T_0}{2r} \right) \right]^2 \quad (19)$$

Au maximum du pic :

$$e_n^* = 2.23 f_0 \quad (20)$$

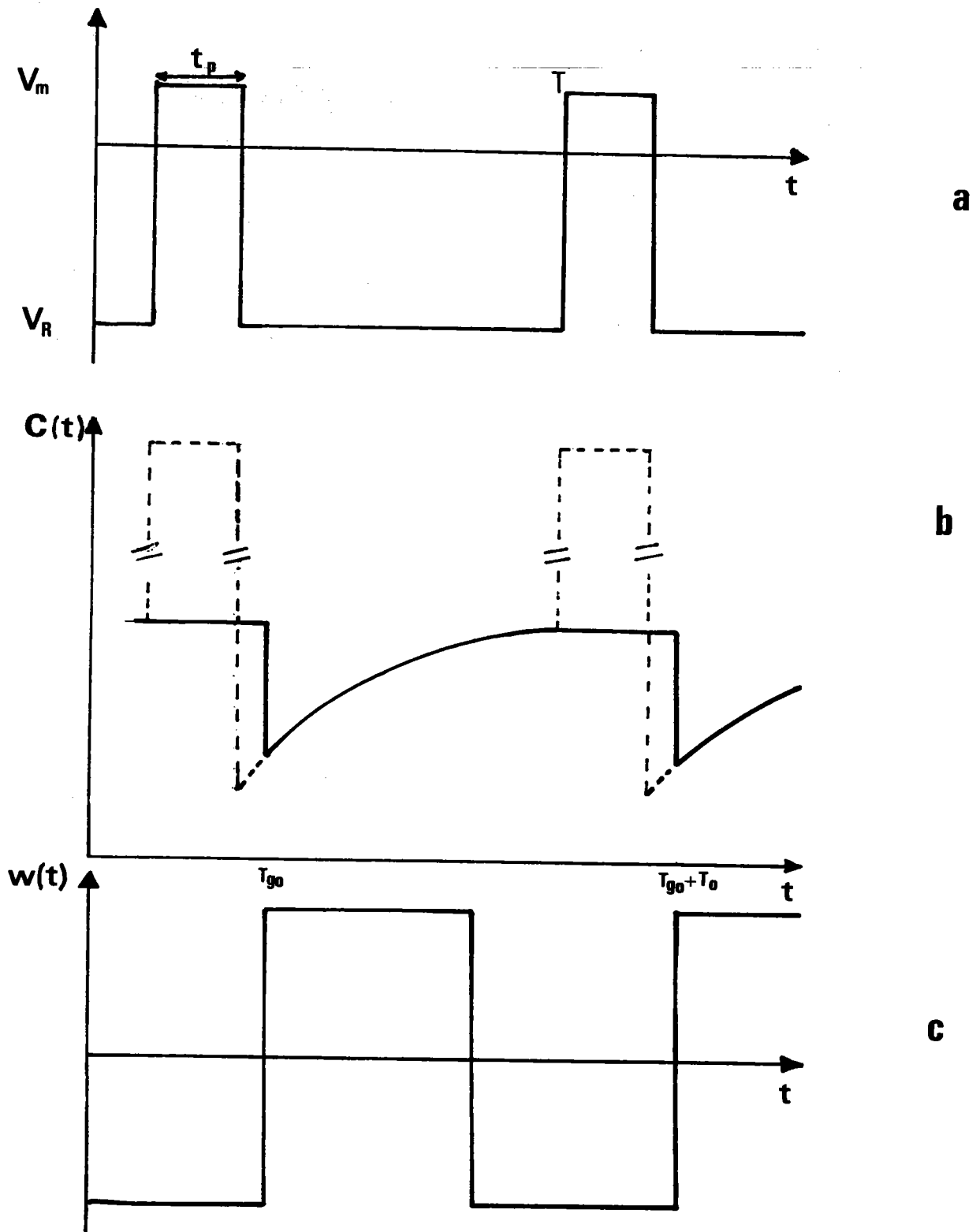


Fig.2-6 : Illustration des séquences de la DLTS (méthode à détection synchrone), a) tension de polarisation, b) transitoire de capacité, c) fonction d'analyse du détecteur synchrone.

II.3.5 Méthodes d'analyse d'un spectre DLTS :

II.3.5.1 Méthode de Lang [2.8]:

L'analyse proposée par Lang consiste à déterminer les paramètres caractéristiques des pièges, l'énergie d'activation apparente ΔE_a et la section efficace de capture σ_∞ à partir de la relation:

$$e_n = K_n \sigma_\infty T^2 \exp \left(- \frac{q\Delta E_a}{kT} \right)$$

selon la procédure décrite dans le paragraphe II.3.2 .

D'autres méthodes numériques [2.14,2.15] ont été proposées qui, permettent à partir d'un seul spectre DLTS de calculer l'énergie d'activation apparente ΔE_a et la section efficace de capture.

II.3.5.2 Méthodes numériques d'analyse des spectres :

II.3.5.2.1 Méthode de Lebloa et al [2.14] :

Le signal DLTS peut s'écrire :

$$Y = A [\exp(-y/x) - \exp(-y)] \quad (21)$$

avec $x = t_2 / t_1$; $y = e_n t_2$

En normalisant par rapport au maximum on a :

$$\theta(t) = \frac{\exp(-y/x) - \exp(-y)}{\left[\frac{x-1}{x} \right] \exp \left(- \text{Ln} \frac{x}{x-1} \right)} \quad (22)$$

A t fixé, cette équation a pour unique inconnue y car x est connue et $\theta(t)$ est déterminée expérimentalement. En résolvant numériquement cette équation $e_n(T)$ peut être déduite pour différents points expérimentaux et les paramètres ΔE_a et σ_∞ tirés du diagramme d'Arrhénius .

II.3.5.2.2. Méthode de A.V.Vasil'ev [2.15] :

Le signal DLTS Y peut se mettre sous la forme :

$$Y = A S(t) \quad (23)$$

$$\text{avec } S(t) = \exp(-e_n t_1) - \exp(-e_n t_2) \quad (24)$$

l'équation 24 s'écrit:

$$\alpha S_m = \exp(-e_n t_1) - \exp(-e_n x t_1) \quad (25)$$

Où $x = t_2/t_1$, α est un coefficient sans dimension ($0 < \alpha < 1$), et S_m la valeur maximale de $S(T)$, elle est égale à :

$$S_m = x \frac{1}{1-x} - x \frac{x}{1-x} \quad (26)$$

dépend uniquement du rapport t_2/t_1 .

La résolution de l'équation 25 avec x connu et pour différentes valeurs de α comprises entre 0 et 1 permet de déduire deux valeurs de vitesses d'émission. A partir du spectre expérimental on peut connaître les températures correspondantes à chaque vitesse d'émission, ΔE_a et σ_∞

peuvent être déduites du tracé d'Arrhénius.

Cependant si le signal DLTS ne correspond pas à une exponentielle unique, l'erreur sur la détermination de l'énergie d'activation et de la section efficace de capture devient importante. On obtient en effet un pic unique quand deux ou plusieurs pièges ont des caractéristiques voisines. Il est alors nécessaire de séparer la réponse de chaque centre par des méthodes numériques. Plusieurs auteurs [2.11], ont proposé des méthodes d'analyse des signaux multi-exponentiels. Certains auteurs [2.16], utilisent les spectres DLTS pour la séparation des réponses de chaque piège. Dans le paragraphe suivant nous décrirons uniquement la méthode de Nakashima et al [2.16].

II.3.5.2.3 Décomposition des pics DLTS [2.16]:

Nous supposons que le diagramme de bande de la région de charge d'espace d'une barrière Schottky contient deux niveaux pièges, il est possible de connaître leur position. La méthode consiste à décomposer le signal DLTS en deux contributions en étudiant à différentes températures la variation de Y avec la largeur d'impulsion. A un instant t , les concentrations des centres occupés $N_1(t)$, $N_2(t)$ sont données par :

$$n_{T1}(t) = N_{T1} \{ 1 - \exp(-\sigma_1 V_{th} n t_p) \} \exp(-t / \tau_1) \quad (27)$$

$$n_{T2}(t) = N_{T2} \{ 1 - \exp(-\sigma_2 V_{th} n t_p) \} \exp(-t / \tau_2) \quad (28)$$

où N_1 et N_2 sont les densités des deux niveaux pièges, τ_1 et τ_2 les constantes de temps d'émission des électrons, σ_1 et σ_2 les sections efficaces de capture.

Nous supposons que l'interaction entre les deux pièges est négligée. Si les densités N_1 et N_2 sont faibles devant la concentration des donneurs N_D , la capacité à un instant t peut être approchée par :

$$\Delta C(t) = C_0 \left\{ 1 + \frac{N_1^+(t) + N_2^+(t)}{2N_D} \right\} \quad (29)$$

$$\text{avec } N_1^+(t) = N_1 \{ 1 - \exp(-\sigma_1 n V_{th} t p) \} [1 - \exp(-t/\tau_1)] \quad (30)$$

$$N_2^+(t) = N_2 \{ 1 - \exp(-\sigma_2 n V_{th} t p) \} [1 - \exp(-t/\tau_2)] \quad (31)$$

le signal DLTS à une température T est donné par :

$$\Delta C(T, t_p) = A_i(T) \{ 1 - \exp(-B_i(T) t_p) \} \quad (32)$$

$$\text{où } A_i(T) = - \frac{C_0 N_{Ti}}{2 N_D} [\exp(-t_1/\tau_i) - \exp(-t_2/\tau_i)] \quad (33)$$

$$B_i(T) = n \sigma_i V_{th} \quad (34)$$

A différentes température et par une régression, on détermine $A_i(T_j)$ et $B_i(T_j)$ à partir de l'équation (32). La section efficace $\sigma_i(T_j)$ est déterminée en supposant que la densité des porteurs libres n est égale à la densité du dopant N_D , à partir de la relation (34). L'équation (33)

représente l'expression habituelle du signal DLTS, on peut extraire les densités N_i et les constantes de temps τ_i à partir de la position du pic. La constante de temps d'émission τ_i est donnée par:

$$\frac{1}{\tau_i} = e_{n_i} = K_n \sigma_i (T) T^2 \exp \left(\frac{q\Delta E_i}{kT} \right)$$

A la température du pic e_{n_i} est connue, la section efficace l'étant également où en déduit l'énergie de liaison ΔE_i .

II.3.6 Application de la DLTS aux structures MIS :

La spectroscopie transitoire des niveaux profonds utilisée pour la détermination des énergies d'activation et sections efficaces de capture des niveaux discrets dans les jonctions pn et Schottky peut s'appliquer à l'étude des états d'interface dans les structures MIS.

II.3.6.1. Emission des électrons piégés en volume :

Supposons une diode MIS sur substrat de type n, la figure 2-6 montre les séquences du pulse électrique, le transitoire de capacité et les structures de bande pendant les séquences de polarisation.

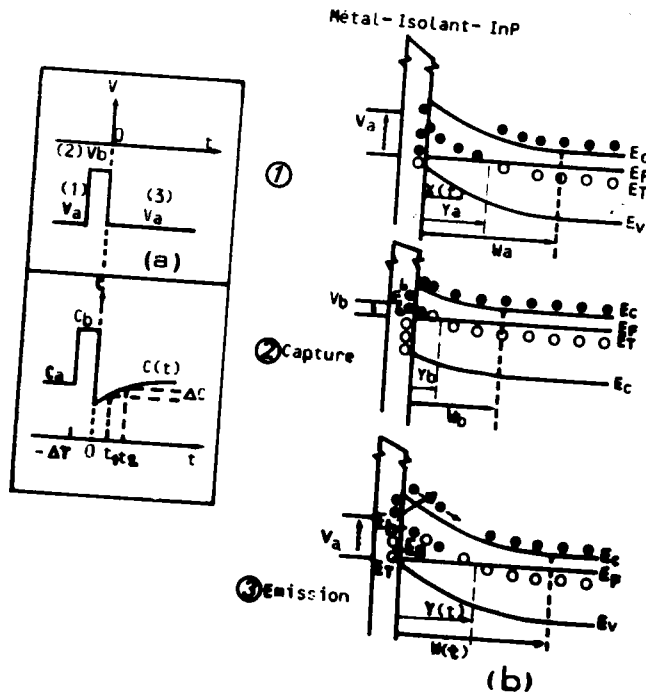


Fig.2-7 : Chronogramme de la tension de polarisation (a), du transitoire de capacité résultant (b). Diagramme des bandes d'énergie d'une structure MIS montrant les phénomènes de capture et d'émission des électrons par les pièges de volume et des états d'interface.

Quand le piège est localisé près de la bande de conduction, la vitesse d'émission des trous v_{cp} est très faible devant la vitesse d'émission des électrons e_n . La fonction d'occupation est donnée par:

$$f_T(x,t) = f_T(x,0) \exp(-\alpha) + \frac{n c_n}{e_n + n c_n} [1 - \exp(-\alpha)] \quad (35)$$

$$\text{où} \quad \alpha = \int_0^t (e_n + n c_n) dt \quad (36)$$

et $f_T(x,0)$ est la fonction d'occupation initiale.

En divisant la zone de déplétion en trois régions par les profondeurs Y_b et Y où le niveau piège croise le niveau de Fermi des électrons à la fin du processus de capture et le processus d'émission respectivement, l'équation peut être approché par :

$$\begin{aligned} f_T(x,0) &= 0 && \text{pour } 0 \leq x < Y \\ f_T(x,t) &= \exp(-e_n t) && \text{pour } Y_b < x < Y \\ f_T(x,t) &= 1 && \text{pour } x > Y \end{aligned}$$

Le signal DLTS résultant est approché par [2.17] :

$$Y = -S(e_n) \frac{C_0^s}{\epsilon_s N_D} \int_{Y_b}^{Y_1} \left(\frac{1}{C_{ox}} + \frac{x}{\epsilon_s} \right) N_T(x) dx \quad (39)$$

où e_n et $S(e_n)$ sont donnés par les relations (4) et (24)

respectivement.

Le signal Y passe par un maximum, et sera analysé comme étant un pic discret par la méthode de Lang décrite précédemment.

II.3.6.2 Emission des électrons des états d'interface :

La fonction d'occupation des électrons $f_{SS}(E,t)$ des états d'interface à l'énergie E est approchée par :

$$\begin{aligned} f_{SS}(E,t) &= 0 && \text{pour } E_{fS}^b < E < E_C \\ f_{SS}(E,t) &= \exp(-e_n(E)t) && \text{pour } E_{fS} < E < E_{fS}^b \\ f_{SS}(E,t) &= 1 && \text{pour } E < E_{fS} \end{aligned}$$

Où E_{fS}^b et E_{fS} sont les niveaux de Fermi des électrons libres à l'interface à la fin du processus de capture et du processus d'émission respectivement. En supposant que la capacité est liée aux états d'interface $q^2 N_{SS}$ est très faible devant la capacité d'oxyde C_{ox} on obtient :

$$Y = - \frac{C_0^3}{\epsilon_s N_D C_{ox}} \int_{E_{fS}}^{E_{fS}^b} S(e_n(E)) N_{SS}(E) dE \quad (38)$$

Si la section de capture est supposée constante, l'énergie E^* où la fonction $S(e_n(E))$ est au maximum est donnée par :

$$E^* = E_c - kT^* \text{Ln} \left[\frac{\sigma_n (E^*) V_{th} N_C (t_2 - t_1)}{\text{Ln}(t_2 / t_1)} \right] \quad (39)$$

Si la densité d'états d'interface $N_{SS}(E)$ varie peu dans un intervalle d'énergie de $3kT$ autour de E^* , le signal ΔC peut être obtenu par la relation :

$$Y = - \frac{C_0^3 kT}{N_D C_{ox} \epsilon_s} N_{SS} (E^*) \text{Ln} (t_2 / t_1) \quad (40)$$

II.3.7 Détermination de la densité d'états d'interface à partir des spectres DLTS :

II.3.7.1. Méthode boxcar :

De l'équation (40), la densité d'état d'interface $N_{SS}(E_c - E)$ est donnée par :

$$N_{SS} (E) = - \frac{Y C_{ox} \epsilon_s N_D}{C_0^3 kT \text{Ln} (t_2 / t_1)} \quad (41)$$

de la relation 39 on déduit

$$E_c - E = kT \text{Ln} \left[\sigma_n K_n T^2 \frac{t_2 - t_1}{\text{Ln}(t_2 / t_1)} \right] \quad (42)$$

II.3.7.2 Méthode à détection synchrone :

Le signal de sortie de la détection synchrone Y est donné par la relation 18

$$Y = \frac{1}{T_0} \int_{T_{g0}}^{T_0 + T_{g0}} C(t) W(t) dt = \begin{cases} 1 & T_{g0} < t < T_{g0} + T_0/2 \\ 0 & T_{g0} + T_0/2 < t < T_0 + T_{g0} \end{cases}$$

où

$$C(t) = C(V_R) + \int_{E_V}^{E_C} \frac{C_0^3 N_{SS}(E)}{\epsilon_s C_{ox} N_D} \exp(-t/\tau) dE \quad (43)$$

$$Y = A' f_0 \int_{E_V}^{E_C} N_{SS}(E) J(E) dE \quad (44)$$

avec $A' = \frac{C_0^3}{\epsilon_s N_D C_{ox} S} \quad (45)$

et $J(E) = \frac{1}{e_n} \exp(-e_n T_{g0}) [1 - \exp(-e_n T_0/2)]^2 \quad (46)$

$$e_n = K_n \sigma_n T^2 \exp\left(-\frac{E_C - E_T}{kT}\right) = 2.23 f_0 \quad (47)$$

La densité d'états d'interface est déduite à partir des équations 42,43,44 et en supposant que sa variation est faible. Elle est donnée par :

$$N_{ss}(E) = - \frac{Y \epsilon_s N_D C_{ox} S q}{C_0^3 kT 0.559} \quad (48)$$

et à partir de 47 on a :

$$E_C - E = \frac{kT}{q} \text{Ln} \left[\frac{K_n \sigma_n T^2}{2.23 f_0} \right] \quad (49)$$

II.3.8 Distinction entre les états d'interface et pièges de volume :

Le signal DLTS Y des états d'interface est directement relié à la distribution en énergie entre E_{FS} et E_{FS}^b , la position du pic change avec la hauteur de l'impulsion V_m . Dans le cas des pièges discrets dans le volume du semi-conducteur, la température du pic reste inchangée avec l'impulsion V_m , car e_n à une température donnée est indépendante de V_m .

II.3.9 Mesure des sections efficaces de capture :

La technique de mesure est celle utilisée par Henry et

a1. Elle consiste à mesurer la variation de ΔC de la capacité d'une diode Schottky polarisée en inverse après l'application d'une impulsion électrique de durée t_p . Cette impulsion modifie la région de charge d'espace de la diode et le remplissage des pièges profonds. Si ΔC est entièrement dû au remplissage de ces niveaux profonds et en supposant que le transitoire de capacité est exponentiel on obtient :

$$\Delta C(t_p) = \Delta C_{\max} [1 - \exp(-t_p / \tau_c)] \quad (50)$$

où ΔC_{\max} est la variation de capacité due au remplissage complet. La pente de la courbe $\ln[1 - \Delta C(t_p) / \Delta C_{\max}]$ en fonction de t_p détermine la constante de temps τ_c .

De la relation $\tau_c = 1/n\sigma_n V_{th}$, la section efficace peut être déterminée en supposant la concentration des porteurs n est égale à celle du dopant N_D .

II.4 DEFAUTS DANS InP(n) ET RESULTATS DE LA LITTERATURE :

De nombreux résultats ont été publiés concernant les défauts profonds observé dans le phosphure d'indium par la technique DLTS et concernant des cristaux obtenus par différentes méthodes de croissance.

Dans ce paragraphe nous reportons les résultats de la littérature, des pièges à électrons observés sur InP(n) massif (LEC) non volontairement dopés ou obtenue par épitaxie en phase vapeur (VPE) ou en phase liquide (LPE) et MOCVD sans

tenir compte des pièges créés volontairement par irradiation, ou ceux observés sur InP(n) semi-isolant (dopé fer).
Le tableau 1 résume les résultats.

II.5 CONCLUSION :

Un grand nombre de défauts profonds dans le phosphore d'indium ont été détecté par la technique DLTS. Certains auteurs, avec des traitements divers, ont proposé des origines à ces défauts. Le défaut situé à 0.4 eV en dessous de la bande de conduction est souvent observé, mais les origines les plus diverses sont avancées.

| Cristal | Appel. du niv. | ΔE_a (eV) | σ (cm ²) Arrhen | N_T (cm ⁻³) | σ_{∞} (cm ²) | $\Delta E \sigma$ (eV) | |
|-----------------|----------------|-------------------|------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|------------------------|------|
| LEC | E ₁ | 0.31 | 1.5E-18 | 1.0E+13 | | | (29) |
| | E ₂ | 0.60 | 5.0E-16 | 5.8E13 | | | |
| | E ₃ | 1.04 | 6.4E-13 | | | | |
| | E ₄ | 0.13 | 1.3E-17 | | | | |
| | E ₅ | 0.42 | 3.3E-17 | | | | |
| | E ₆ | 0.54 | 1.3E-17 | | | | |
| | E ₇ | 0.56 | 1.8E-18 | | | | |
| LEC + VPE | A | 0.63 | 5.5E-14 | 1.2E14 | | | (30) |
| | B | 0.55 | 1.0E-14 | | | | |
| | C | 0.47 | 1.3E-14 | | | | |
| | D | 0.59 | 3.5E-11 | 2.2E13 | 3E-14 | 0 | |
| | E | 0.43 | 5.8E-15 | 6.4E13 | 3.4E-15 | 0.09 | |
| | F | 0.15 | 1.5E-18 | | | | |
| | G | 0.12 | 1.8E-17 | | | | |
| | H | 0.11 | 1.4E-16 | | | | |
| LEC + VPE | P | 0.8 | 6.E-14 | | | | (31) |
| | Q | 0.68 | 1.5E-13 | | | | |
| | R | 0.52 | 3.E-14 | | | | |
| | V | 0.56 | | | | | |
| | S | 0.58 | 9.E-12 | | | | |
| | T | 0.40 | 3.E-15 | | | | |
| | U | 0.42 | 1.6E-12 | | | | |
| | | 0.53 | 7E-13 | | | | (33) |

| | | | | | |
|-----|-----|------|---------|--------|------|
| MBE | B1 | 0.43 | 2.6E-11 | 1.6E14 | (34) |
| | B2 | 0.53 | 1.3E-14 | 2.9E14 | |
| | B3 | 0.58 | 7.0E-11 | 1.3E14 | |
| | | 0.18 | 6.5E-15 | | (35) |
| VPE | Q | 0.70 | >2E-15 | (36) | |
| | R | 0.58 | >1E-15 | | |
| | V | 0.54 | >5E-15 | | |
| | S | 0.53 | >2E-15 | | |
| | T | 0.43 | 8E-16 | | |
| | W | 0.30 | 8E-19 | | |
| | Y | 0.18 | 1E-15 | | |
| LEC | IE1 | 0.63 | 3E-14 | (26) | |
| | IE2 | 0.45 | 5E-16 | | |
| | IE3 | 0.40 | 5E-15 | | |
| | IE4 | 0.24 | 7E-16 | | |
| | IE5 | 0.20 | 2.5E-13 | | |
| | IE6 | 0.17 | 6E-18 | | |
| | B | 0.40 | 4E-14 | (37) | |
| | 1 | 0.40 | 3.7E-14 | (38) | |
| | 2 | 0.20 | 6E-20 | | |
| | 4 | 0.40 | 1E-11 | | |
| | 5 | 0.22 | 2.1E-19 | | |

| | | | | | | | |
|-----|------|------|---------|--------|---------|------|------|
| VPE | A | 0.44 | 2.6E-12 | | | | (39) |
| | B | 0.53 | 6.3E-13 | | | | |
| | C | 0.80 | 5E-14 | | | | |
| | E1 | 0.30 | >4E-15 | | | | 40 |
| | E2 | 0.35 | >4E-12 | | | | |
| | E3 | 0.49 | 1E-20 | | | | |
| | E4 | 0.59 | >3E-15 | | | | |
| | P1 | 0.21 | 3E-16 | | | | (41) |
| | P2 | 0.19 | 7E-19 | | | | |
| | P3 | 0.33 | 4E-16 | | | | |
| | P4 | 0.50 | 2E-12 | | | | |
| | P5 | 0.41 | 1E-16 | | | | |
| | P6 | 0.63 | 2E-14 | | | | |
| | P7 | 0.33 | 5E-14 | | | | |
| | 1 | 0.59 | 1.3E-14 | 1.5E14 | | | (42) |
| | 2 | 0.37 | 4.9E-16 | 4.0E13 | | | |
| | 3 | 0.14 | 4.5E-18 | 3.0E13 | | | |
| | MOE1 | 0.37 | | | 1.8E-13 | 0.19 | (43) |
| | MOE2 | 0.53 | | | 4.2E-12 | 0.38 | |
| | MOE3 | 0.60 | | | 4.3E-15 | 0.25 | |
| | | 0.37 | | | 1.1E-13 | 0.20 | (43) |
| | | 0.59 | | | 8.6E-15 | 0.25 | |

tableau 2.1

REFERENCES

- [2.1] S.M.Sze.
 " Physics of semiconductor devices " Wiley, New York, 1981.
- [2.2] M. Brousseau.
 " Les défauts ponctuels dans les semiconducteurs " Les éditions de physique, Paris, 1988.
- [2.3] C.H. Henry et D.V. Lang, Phys.Rev.B, Vol. 15 N°2, p.989-1016, 1977.
- [2.4] M. Lax, Phys.Rev. Vol.119, N°5, p.1502, 1960.
- [2.5] C.T. Sah, L. Forbes, L.L. Rosier et A.F.Jr. Tasch,
 Solid state electronics 13,759 (1970).
- [2.6] C.T. Sah, W.W. Chan, H.S. Fu et J.W. Walker,
 Appl.Phys.Lett. 20, 193 (1972).
- [2.7] L.R. Weissberg et H.Shade, J.Appl.Phys. 39, 5149 (1968).
- [2.8] D.V. Lang, J.Appl.Phys. 45, 3023 (1974)
- [2.9] G.L. Miller, J.V. Ramirez et D.A.H. Robinson, J.Appl. Phys. 46, 2638 (1975).
- [2.10] L.C. Kimmerling, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-23, 1497 (1976).
- [2.11] J. Morimoto, T. Kida, Y. Miki and T. Miyakawa, Appl. Phys. A39, 197-202 (1986).
- [2.12] D.S. Day, M.Y Tsai, B.G. Streetman et D.V. Lang, J. Appl. Phys. 50, 5093 (1979).
- [2.13] G. Ferenczi, J. Boda et T. Pavelka, Phys.Stat.Sol. (a) 94, K 119 (1986).
- [2.14] A. Le Bloa, P.N. Favennec et Y. Collin, Phys. Stat. Solidi 64, 85 (1981).

- [2.15] A.V. Vassil'ev, S.A. Smagulova et S.S. Shaimeev, Sov. Phys. Semicond. 17 (1) 1983
- [2.16] H. Nakashima, T. Miyagawa, S. Sugitani et K. Hashimoto, J. J. Appl. Phys. 25, 205 (1986).
- [2.17] K. Yamasaki, Y. Yoshida et T. Sugano, Jap.J.Appl.Phys. 18,113 (1979).
- [2.18] G.L. Miller, D.V. Lang et L.C. Kimmerling Ann. Rev. Matter Sci. 1977, 377-448.
- [2.19] H. Zhang, Y. Aoyagi, S. Iwai et S. Namba, Appl.Phys. A44, 273-277 (1987).
- [2.20] H. Zhang, Y. Aoyagi, S. Iwai et S. Namba, Appl. Phys. Lett. 50, 341 (1987).
- [2.21] T. Katsube, K. Kakimoto et T. Ikoma J. Appl. Phys. 52, 3504 (1981).
- [2.22] G. Ferenczi et J. Kiss, Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae Tonus 50 (3), p. 285-290 (1981).
- [2.23] B. Lepley, A. Bath, C. Carabatos, G.P. Papaioannou, P.C. Euthymiou et S. Ravelet, Phys. Stat. Sol. (a) 108, K 41 (1988).
- [2.24] F.D. Auret, Rev. Sci. Instrum. 57, 1795 (1986).
- [2.25] M.N. Zencirci Thèse E.C.Lyon 1987.
- [2.26] G. Brémont Thèse INSA Lyon 1981.
- [2.27]) B.K. Ridley, Solid State Electron. 21, 1319 (1978).
- [2.28] Y. Toyozawa, Solid State Electron. 21, 1313 (1978).
- [2.29] Y. Yamazoe, Y. Sasai, T. Nishino et Y. Yamakawa, Jap.J.Appl.Phys. 20, 347 (1981).
- [2.30] O. Wada, A. Majerfeld et A.N.M.M Choudhury, J. Appl. Phys. 51, 423 (1980).
- [2.31] A.M. White, A.J. Grani et B. Day, Electron.Lett. 14,

411 (1978).

- [2.32] P.R. Tapster, M.S. Skolnick, R.G. Humphreys, P.J. Dean, B. Cockayne et W.R. Mac Ewan, J. Phys. C Solid State Phys. 14, 5069 (1981).
- [2.33] M.S. Skolnick, P.R. Tapster, P.J. Dean, R.G. Humphreys, B. Cockayne, W.R. Mac Ewan et J.M. Noras, J. Phys. C Solid State Phys. 15, 3333 (1982).
- [2.34] A. Illiadis, S.C. Laih, D.E. Ioannou et E.A. Martin, 14^e GaAs Symp. CRETE 1987.
- [2.35] J. Stannard, J. Vac. Sci. Technol. 15 (4), 1508 (1978).
- [2.36] P.R. Tapster, J. Phys. C Solid State Phys. 16, 4173 (1983).
- [2.37] P. Bogdanski, F. Murray et J.P. Piel, Solid State Communications 64, 411 (1987).
- [2.38] H. Ricard, G. Couturier, A. Chaouki et A.S. Barrière, J. Appl. Phys. 62, 3857 (1987).
- [2.39] M. Inuishi et W. Wessels, Thin Solid Films 103, 141 (1983).
- [2.40] S.R. Mc Afee, F. Capasso, D.V. Lang, A. Hutchinson et W.A. Bonner, J. Appl. Phys. 52, 6158 (1981).
- [2.41] H. Lim, G. Sagnes, G. Bastide et M. Rouzeyre, J. Appl. Phys. 53, 3317 (1982).
- [2.42] C. Warren, K. Reinhardt, A. Singh, Y.S. Lee et W.A. Anderson, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 104, 491 (1988).
- [2.43] M. Ogura, M. Mizuta, N. Hase et H. Kukimoto, J. J. Appl. Phys. 22, 658 (1983).

CHAPITRE III

ETUDE PAR DLTS L'INTERFACE Au-OXYDE PLASMA RF-IND

ETUDE PAR DLTS L'INTERFACE AU - OXYDE PLASMA RF - InP

III.1 INTRODUCTION:

La technique d'oxydation dans un plasma RF d'oxygène, développée au laboratoire d'électronique et de physique des interfaces - NANCY I -, a été utilisée pour la réalisation d'une couche isolante. La croissance d'un oxyde natif sur InP dans un plasma RF d'oxygène a déjà été employée[3.1] pour augmenter la hauteur de la barrière Schottky à 0.66 eV pour la réalisation d'un MESFET sur InP.

Dans ce chapitre, nous étudions par la spectroscopie DLTS l'interface InP(n)-Oxyde natif obtenu par oxydation plasma RF, sur différents substrats dans le but de déterminer les paramètres d'interface et d'obtenir un élément de comparaison pour l'étude d'autres modes d'oxydation.

III.2 ELABORATION DES STRUCTURES MIS:

Les structures MIS étudiées ont été réalisées sur des substrats d'InP de deux origines différentes avec des concentrations de porteurs de quelques 10^{16} cm^{-3} . Les caractéristiques des cristaux que nous avons utilisés sont résumées dans le tableau 3.1.

| matériau | substrat | provenance | dopage indiqué (cm^{-3}) | mobilité ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) |
|----------|----------|------------|--|---|
| PCF360 | massif | MCP | $3.9-8.6 \cdot 10^{16}$ | 3690-3790 |
| T33 | massif | CNET | $1.5 \cdot 10^{16}$ | 3730 |
| Q3T | massif | CNET | $< 10^{16}$ | - |

tableau 3.1

III.2.1 Traitement de surface des cristaux:

Les contacts ohmiques sont réalisées sur la face non polie par évaporation thermique de l'eutectique Au-Ge et protégée par une couche d'or supplémentaire. La face polie (100) du semi-conducteur avant oxydation, subit un nettoyage chimique par attaque dans l'acide HCl dilué (1:3) pendant 7min pour enlever l'oxyde natif.

III.2.2 Oxydation de la surface par la technique bicouche[3.2,3.3]:

La figure (3-1) décrit le banc d'oxydation plasma RF[3.4]

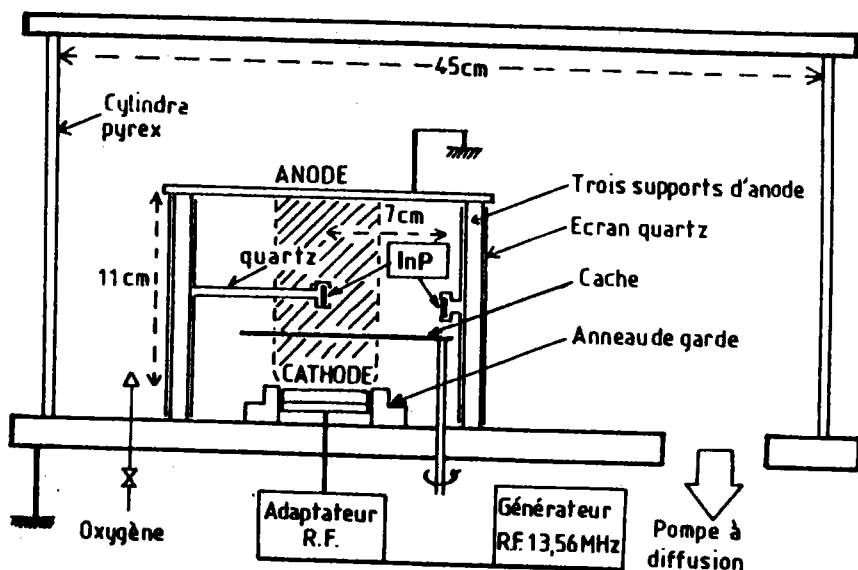


Fig.3-1 : Banc d'oxydation plasma RF.

Le système est maintenu à une pression de $6 \cdot 10^{-2}$ torr. L'oxygène plasma est créé avec une puissance RF de 20W. La croissance d'oxyde selon la technique bicouche est réalisée selon les étapes suivantes[3.3]:

1- Traitement sous atmosphère d'hydrogène à 275°C pendant 5min sous une pression de 100 mT, pour réduire l'oxyde naturel formé lors de la mise en place de l'échantillon dans le banc d'oxydation.

2- Première étape d'oxydation (Cathode InP):

L'échantillon maintenu à 300°C est oxydé pendant 20 min dans un plasma formé avec une puissance de 5W, valeur faible pour éviter d'endommager la surface d'InP.

3- La structure oxydée est recuite à 300 °C pendant 5min sous flux d'azote à une pression de 0.2 torr, pour améliorer la qualité de l'interface avant la mise à l'air de l'enceinte pour remplacer la cathode d'InP par celle d'alumine.

4- Deuxième étape d'oxydation:

L'oxydation avec la cathode d'alumine se fait dans les mêmes conditions analogues à celles de la première étape, avec une puissance de 20W.

L'épaisseur des couches d'oxydes formées varie dans la plage 70 à 180 Å après une durée d'oxydation totale de 40min.

III.2.3 Réalisation des contacts de grille des structures MIS:

Le contact de grille de la capacité MIS est obtenu par évaporation d'or, avec des masques circulaires de diamètre 1mm, sous un vide de l'ordre de 10^{-7} torr.

III.3. RESULTATS ET DISCUSSION:

Les conditions expérimentales d'excitations, la hauteur de l'impulsion V_m et la largeur t_p ont été fixées après analyse de la variation de l'amplitude du transitoire de capacité $\Delta C(0) = C(\infty) - C(0)$. Cette analyse a été faite sur plusieurs structures, nous présentons uniquement les résultats obtenus sur les cristaux CNET. La tension de polarisation V_R est choisie de telle sorte que la structure soit en déplétion.

III.3.1. Etude de $\Delta C(0)$ en fonction de la hauteur d'impulsion à différentes températures:

La tension V_R est fixée à -0.8 V, la largeur d'impulsion est choisie à une valeur maximale de 100 ms. La réponse des états d'interface est liée à la variation de V_m .

La figure (3-2) montre la variation de $\Delta C(0)$ avec V_m .

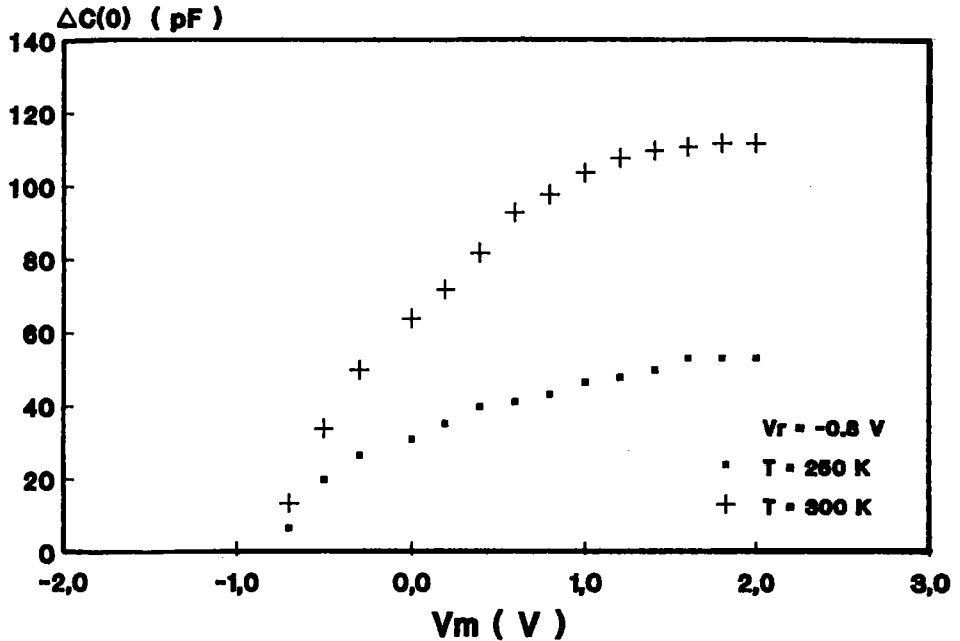


Fig.3-2 : Variation de l'amplitude du transitoire à $t=0$, en fonction de la hauteur de l'impulsion de remplissage à $T=250$ K et 300 K (substrat CNET).

On remarque que la saturation peut avoir lieu pour des tensions d'excitation $V_m \geq 0.8$ V.

III.3.2. Etude de $\Delta C(0)$ en fonction de la largeur d'impulsion à différentes températures:

Les tensions de polarisation V_R et d'impulsion V_m sont fixés à -0.8 V et $+0.8$ V respectivement. La figure (3-3)

montre la variation de $\Delta C(0)$ avec la largeur d'impulsion t_p .

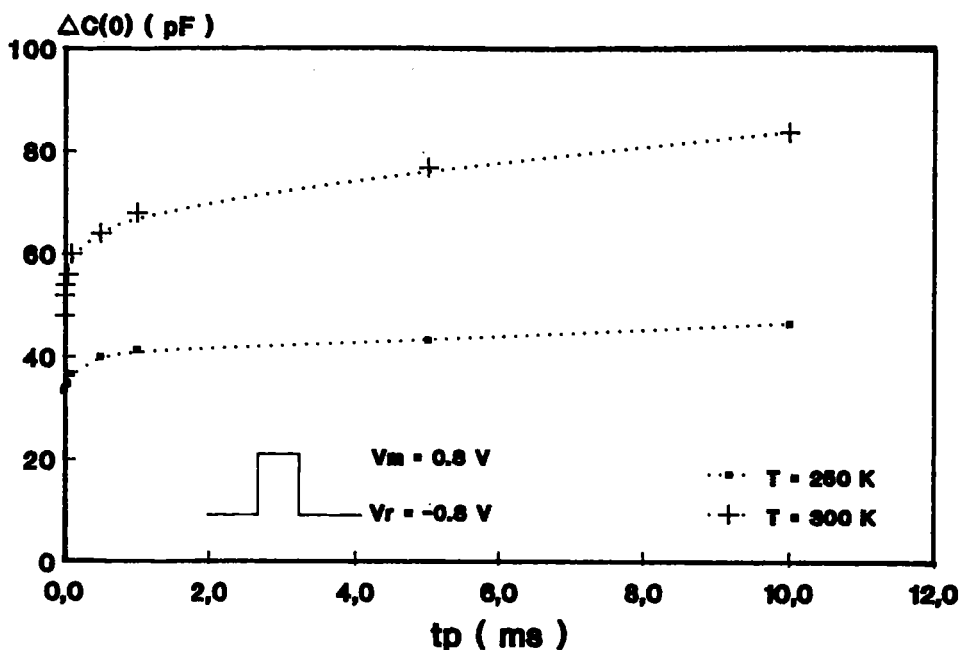


Fig.3-3 : Variation de l'amplitude du transitoire à $t=0$, en fonction de la largeur de l'impulsion de remplissage à $T=250$ K et 300 K (substrat CNET).

La loi de variation de $\Delta C(0)$ en fonction de t_p pour une capture incomplète a la forme suivante (voir chapitre II):

$$\Delta C(0) = \sum_i C_i [1 - \exp(-t_p / \tau_i)] \quad (1)$$

Cette loi peut correspondre à l'allure observée expérimentalement.

III.3.3. Spectres DLTS:

Les spectres DLTS sont tracés dans les conditions expérimentales suivantes:

A - Structures sur cristaux MCP :

$$V_m(V)=+0.4$$

$$t_p(ms)=100$$

$$V_R(V)=-0.8, -1, -1.4.$$

B - Structures sur cristaux CNET :

$$V_m(V)=+0.8$$

$$t_p(ms)=10$$

$$V_R(V)=-0.5, -0.8, -1.6.$$

Les figures (3-4(a)) et (3-4(b)) montrent les résultats expérimentaux obtenus sur les deux types de substrats. Dans tous les cas, le signal DLTS présente un pic dont l'amplitude augmente lorsque la fenêtre de vitesse d'émission décroît.

Cette variation est également observée sur les structures MIS tunnel formées sur le silicium[3.5] et sur les structures AlGaAs/GaAs[3.6]. Les auteurs de la référence [3.6], décrivent la variation de la hauteur des pics par une loi en T^{-2} .

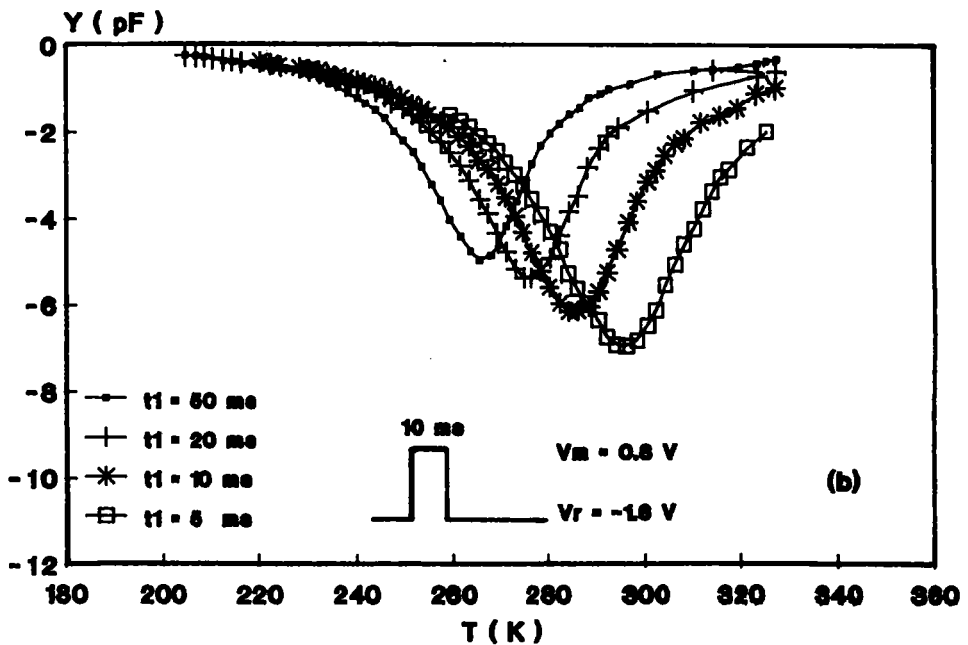
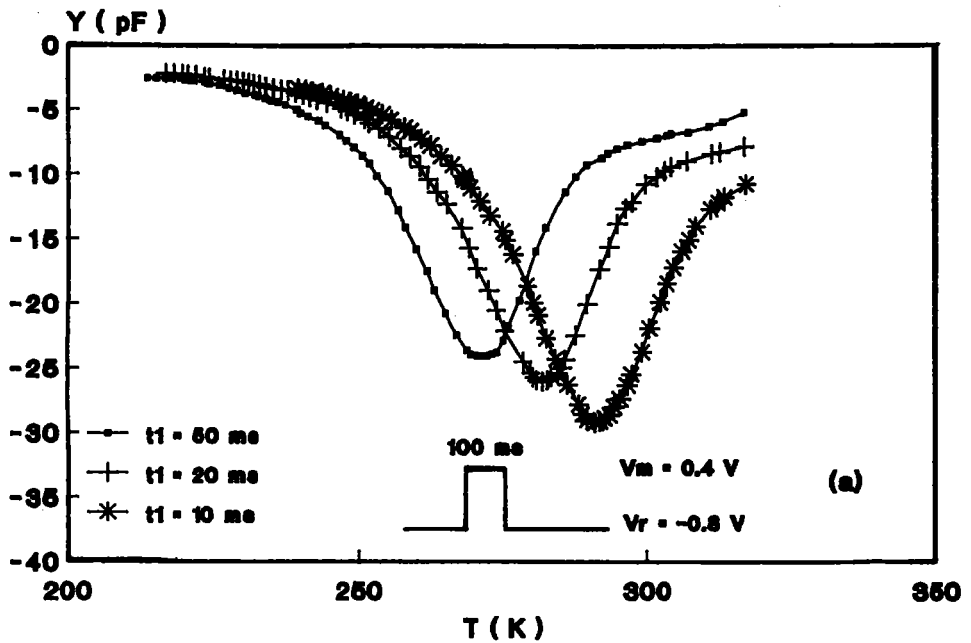


Fig.3-4 : Spectres DLTS typiques obtenus sur les structures Au-oxyde plasma RF-InP, a) substrat PCF, b) substrat CNET.

La figure (3-5) représente des spectres DLTS à différentes hauteurs d'impulsion V_m , on remarque que la position du pic a changé en variant V_m . Par conséquent ce pic résulte de la réponse des défauts existant à l'interface diélectrique-InP.

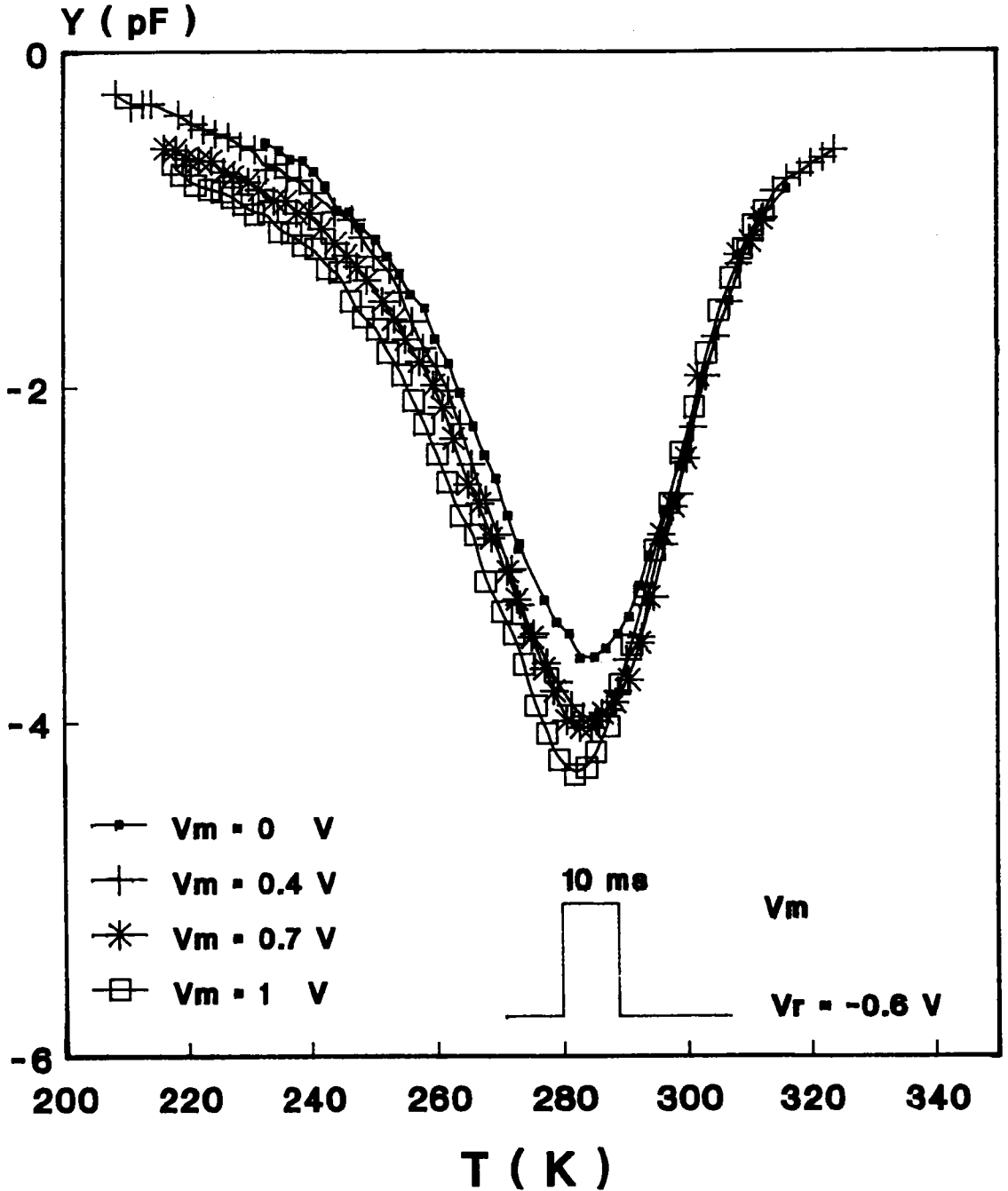


Fig.3-5 : Spectres DLTS obtenus sur la structure MIS formée sur substrat CNET à différentes hauteurs d'impulsion V_m .

L'analyse des spectres DLTS, par la méthode classique de Lang, permet à partir des diagrammes d'Arrhénius, la détermination de l'énergie d'activation apparente et la section efficace de capture. Les figures (3-6(a)) et (3-6(b)) montrent les courbes d'Arrhénius tracées à partir des spectres DLTS mesurées, dans diverses conditions de polarisation.

| | ΔE_a (eV) | σ_{∞} (cm ²) |
|----------|-------------------|--------------------------------------|
| MCP PCF | 0.46 | $1.2 \cdot 10^{-16}$ |
| CNET Q3T | 0.47 | $1.7 \cdot 10^{-16}$ |

tableau 3.2

Du tableau 3.2 et de la figure (3-5) on remarque que les énergies d'activations apparentes et les sections efficaces de captures sont voisines, et un léger décalage de la position du pic quand la hauteur d'impulsion change, par conséquent le défaut observé au voisinage de 0.46 eV ne semble pas dépendre de la nature du cristal, il sera analysé comme un pic d'états d'interface.

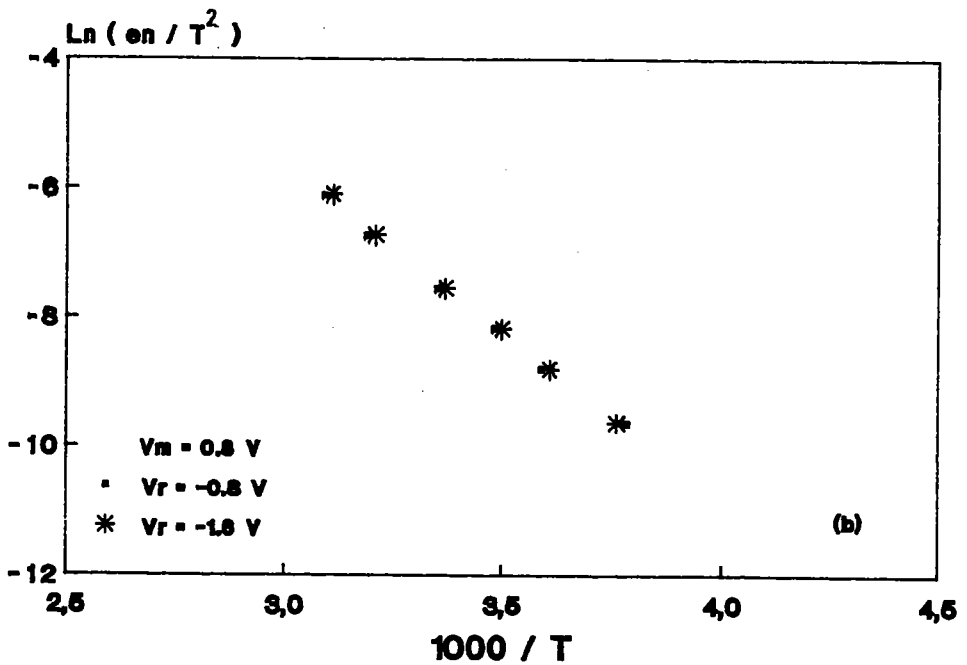
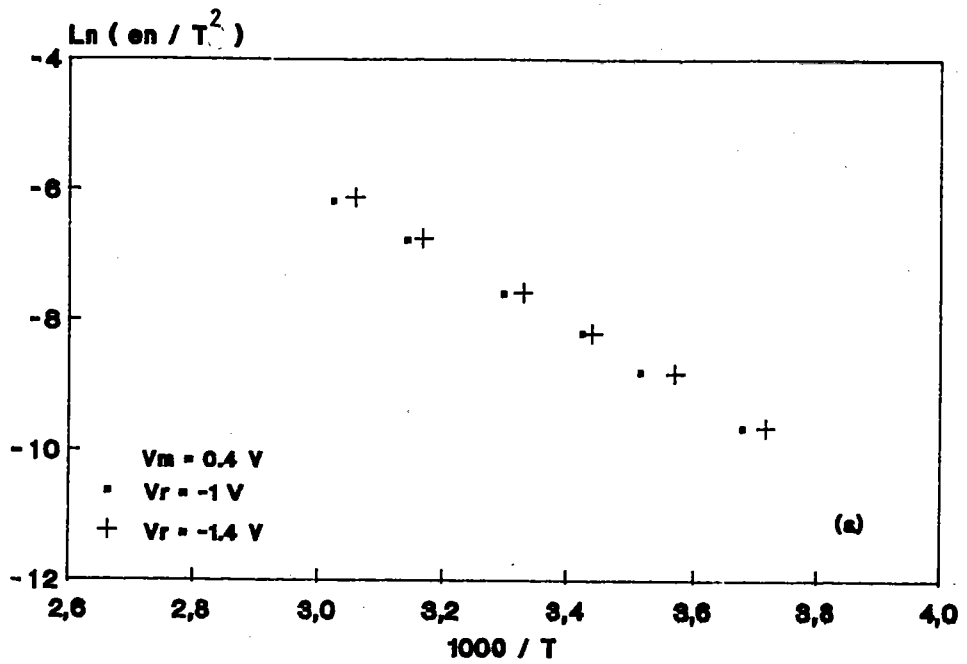


Fig.3-6 : Diagramme d'Arrhénus, pour deux valeurs de la tension V_R , a) substrat PCF, b) substrat CNET.

III.3.4. Détermination du spectre des états d'interface:

La distribution des états d'interface $N_{SS}(E)$ est calculée à partir du signal DLTS:

$$Y = - \frac{C_0^3}{\epsilon_s N_D C_{ox}} \int_E^E S(e_n(E)) N_{SS}(E) dE \quad (2)$$

avec
$$S(e_n(E)) = \exp(-e_n(E) t_1) - \exp(-e_n(E) t_2) \quad (3)$$

$$e_n(E) = K_n \sigma_n T^2 \exp[-(E_C - E)/kT] \quad (4)$$

Dans le cas où $N_{SS}(E)$ varie peu dans un intervalle de $3kT$, on obtient:

$$N_{SS}(E) = - \frac{Y C_{ox} \epsilon_s N_D}{[C(V_R, T)]^3 kT \ln(t_2 / t_1)} \quad (5)$$

$$e_n(E) = K_n \sigma_n T^2 \exp \left[- \frac{q(E_C - E)}{kT} \right] \quad (6)$$

Les courbes $N_{SS}(E)$ approchées par calcul de la distribution continue sont représentées sur les figures (3-7(a)) et (3-7(b)).

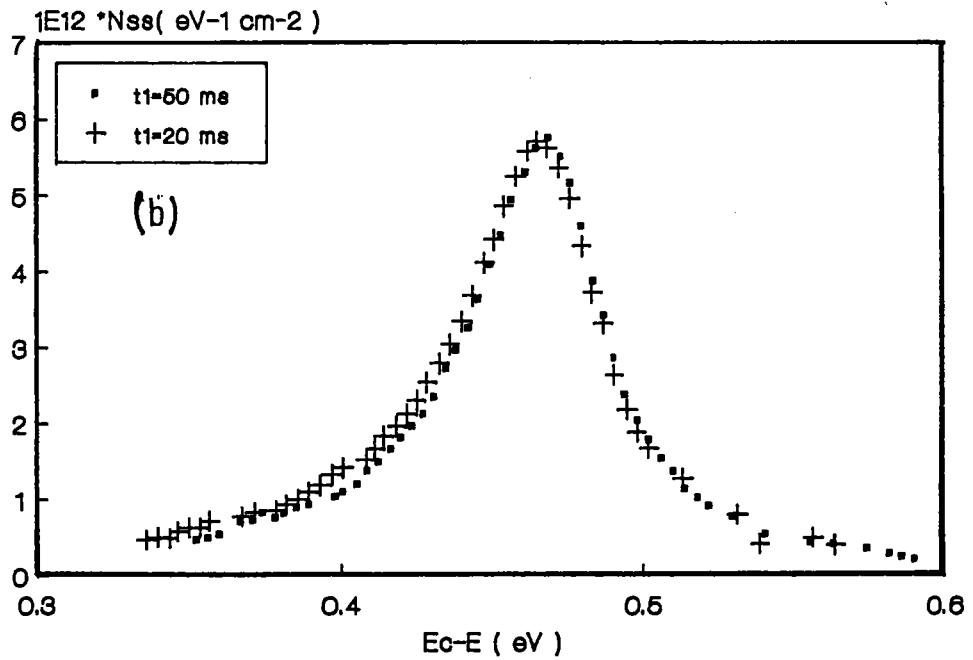
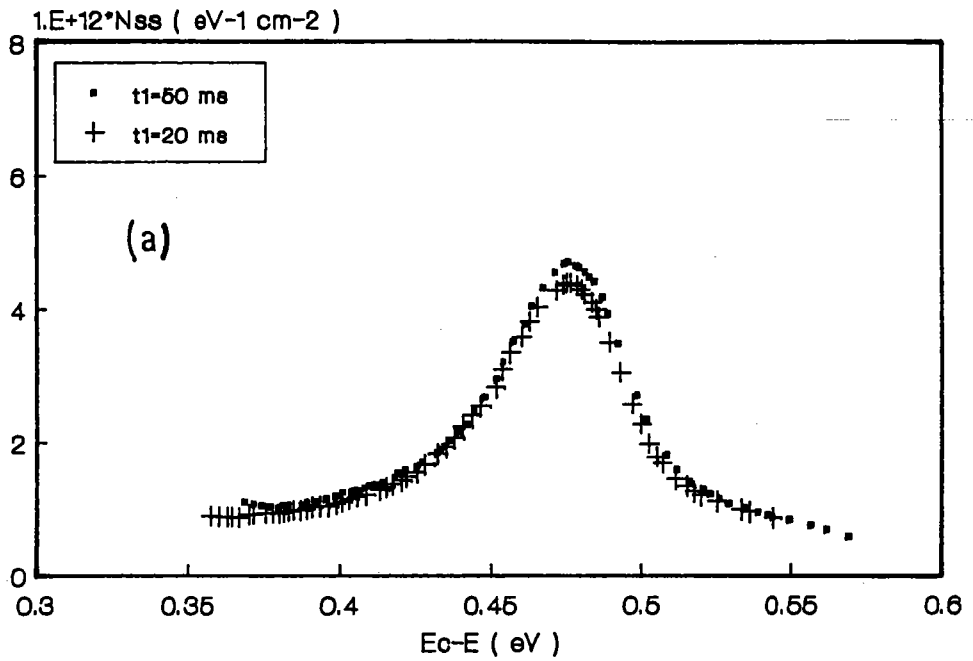


Fig.3-7: Courbes de distribution d'états d'interface $N_{SS}(E)$ calculées pour deux fenêtres de vitesses d'émission $t_1 = 20$ et 50 ms, a) substrat PCF, b) substrat CNET.

III.3.5 Détermination expérimentale du potentiel de surface :

Sur la figure (3-8) on a représenté la technique à faible impulsion que nous avons utilisé pour la détermination du potentiel de surface Ψ_s .

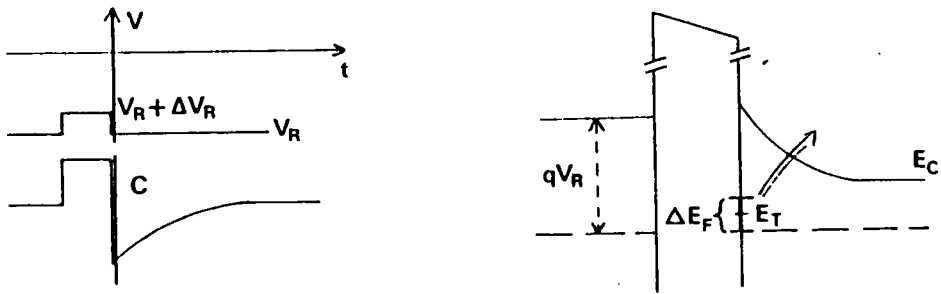


Fig.3-8 : Spectroscopie DLTS à faible niveau d'excitation.

La réponse des états d'interface peut être assimilée à celle d'une suite de niveaux discrets à une profondeur en énergie $E_T = E_F + 1/2 \Delta E_F$ et dans un intervalle ΔE_F pour laquelle la différence des fonctions d'occupation, $f_1(E)$ par rapport à $E_F + \Delta E_F$ et $f_0(E)$ par rapport à E_F , est maximum. Le signal DLTS est alors donné par [7] :

$$Y = - \frac{[C(V_R, T)]^3}{\epsilon_s C_{ox} N_D} \int_{E_V}^{E_C} N_{SS}(E) S(e_n(E)) [f_1(E) - f_0(E)] dE \quad (7)$$

La fonction $f_1 - f_0$ est déplacée en énergie en agissant sur la tension appliquée.

Si $f_1(E) - f_0(E) = \delta(E - E_T)$ alors :

$$Y = - \frac{[C(V_R, T)]^3}{\epsilon_s C_{ox} N_D} N_{SS}(E_T) S(e_n(E_T)) \quad (8)$$

L'énergie d'activation apparente obtenue, si on suppose une section efficace constante, sera:

$$E_C - E_T = q \Psi_s + q V_N - \frac{\Delta E_F}{2}$$

Les valeurs de Ψ_s , peuvent être déduite de la mesure de l'énergie d'activation par les courbes d'Arrhénius tracées pour chaque tension appliquée en choisissant une faible hauteur d'impulsion ($V_m - V_R$) qui permettra d'évaluer $1/2 \Delta E_F$, terme dont l'influence sera d'autant plus faible que ($V_m - V_R$) est petit.

($V_m - V_R$) = 0.1 V a été choisi. Le potentiel de surface $\Psi_s(V)$ a été déduit en prenant $1/2 \Delta E_F = 0.03$ eV et $qV_N = 0.05$ eV obtenu à partir du dopage du semi-conducteur $N_D = 7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. On a reporté sur la figure (3.9) les point expérimentaux que nous avons obtenu en les comparant à la courbe théorique $\Psi_s(V)$ pour une structure MIS idéale

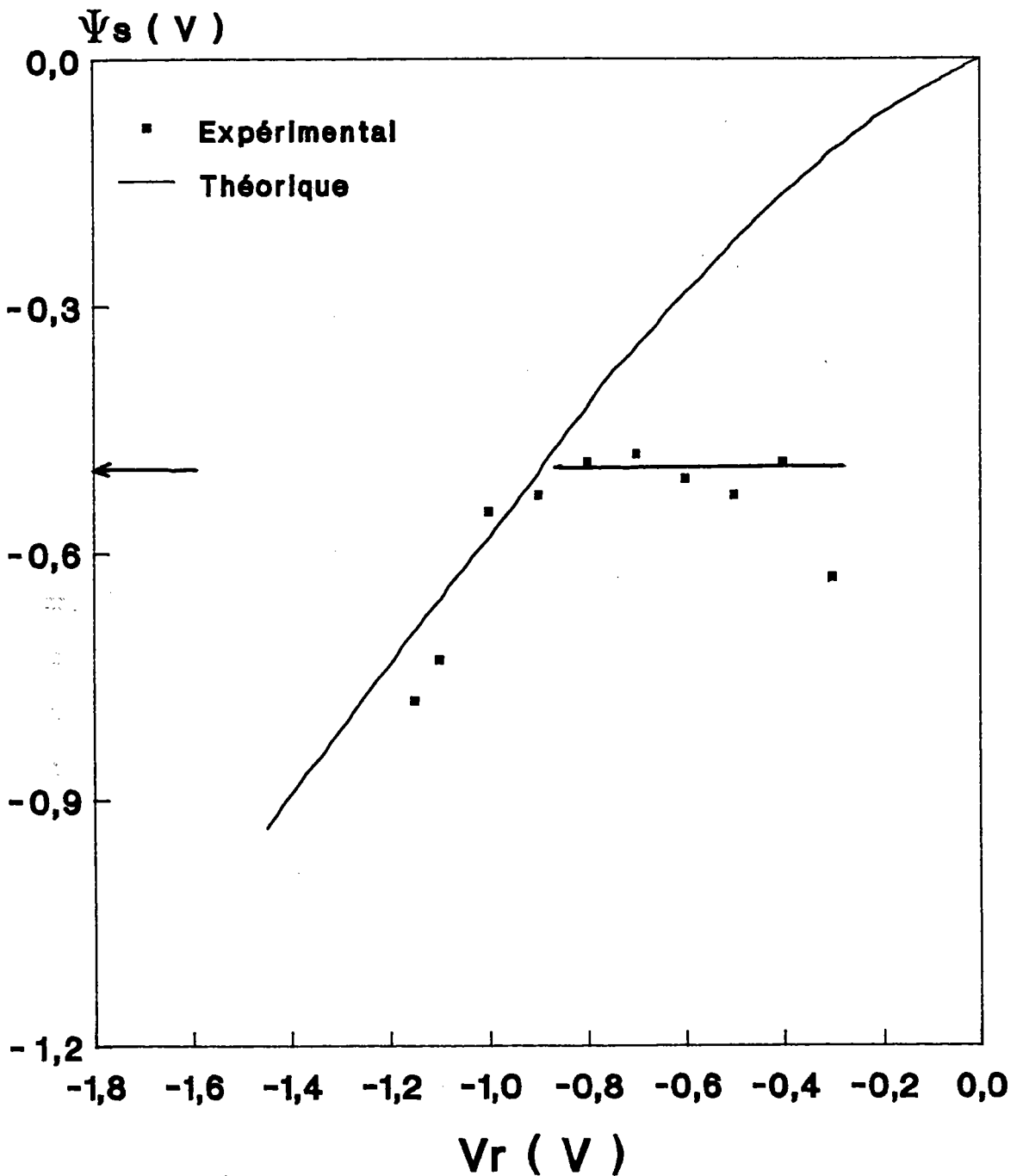


Fig.3-9 : Potentiel de surface en fonction de la tension appliquée. Trait continu: structure MIS idéale, DLTS avec $V_R = 0.1$ eV.

III.3.6 Etude de la variation de $C(V_R)$ avec la température:

Sur les figures (3-4(a)) et (3-4(b)), nous avons remarqué que la hauteur des pics DLTS, augmentait quand la fenêtre de vitesse d'émission diminuait. Cette évolution pourrait être corrélée à la variation de la capacité $C(V_R)$ avec la température liée au déplacement du niveau de Fermi. Sur la figure (3-10) on a rapporté la variation de la capacité avec la température à différentes tensions de polarisation.

La variation lente de la capacité $C(V_R)$ n'explique pas l'augmentation anormale de l'amplitude du pic DLTS quand t_1 varie. L'amplitude du pic correspondant à $t_1=50$ ms se situe à une température voisine de 260 K, ΔC_{\max} est pratiquement doublée pour $t_1=1$ ms à une température $T \approx 320$ K, or la variation de $C(V_R)$ est faible dans un intervalle de température de 80°C. Par conséquent, d'autres mécanismes physiques doivent contribuer à cette anomalie. On peut supposer que le transitoire de capacité $\Delta C(t)$ n'est pas exponentiel. Son comportement est alors différent d'un transitoire unique. Le signal observé sur nos structures est probablement un signal composite multiexponentiel.

Nos résultats expérimentaux ne permettent pas de résoudre les pics. On ne peut donc pas conclure quant aux mécanismes physiques qui sont responsables de cette anomalie.

Une étude détaillée sera exposée dans le chapitre IV pour des structures réalisées par oxydation chimique et pour laquelle la nature multiexponentielle des transitoires sera démontrée.

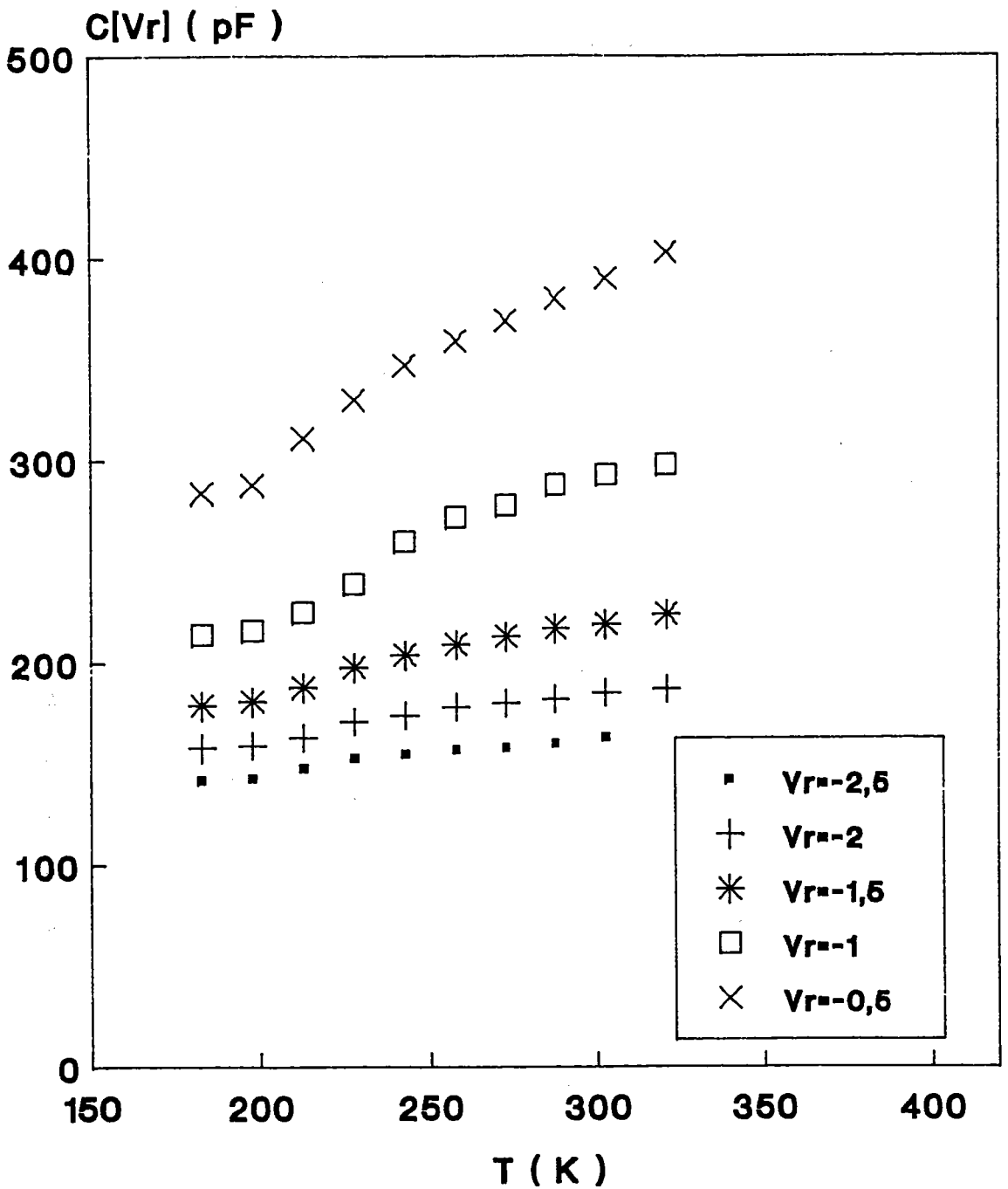


Fig.3-10: Variation de la capacité de repos de la structure MIS en fonction de la température à différentes tensions de polarisation $V_R = -2.5, -2, -1.5, -1$ et -0.5 V.

III.3.7. Discussion :

Les figures (3-7a) et (3-7b) montrent que le spectre des états d'interface présente un maximum dans la plage 0.4-0.5 eV, et la figure (3-9) met en évidence un blocage de niveau de Fermi pour les tensions comprises entre -0.4 et -1 V, le potentiel de surface reste fixe à 0.5 ± 0.05 eV qui correspond à $E_C - E_F = 0.50 \pm 0.05$ eV en surface.

L'écart entre cette valeur et celle qui proviendrait du blocage par le centre $E_C - E_T = 0.46$ eV, peut s'expliquer par les approximations faites concernant la plage ΔE_F et la section de capture, d'autre part, l'état mis en évidence par le pic DLTS peut résulter de plusieurs composantes provenant d'états discrets qui ont des caractéristiques voisines en énergie et par conséquent l'erreur de mesure de $E_C - E_T$ est importante.

Ce blocage du niveau de Fermi observé a été déjà discuté abondamment dans la littérature. Le défaut observé à 0.46 eV en dessous de la bande de conduction a des caractéristiques similaires (ΔE_a et σ_∞) à celles du niveau E de Wada et al [3.8], E5 de Yamazoe et al [3.9], du niveau T de White et al [3.10] et le niveau T de Tapster [3.11]. Wada et al attribuent le niveau E à la présence des défauts natifs ou à l'incorporation d'impuretés résiduelles, mais Yamazoe attribue son niveau E5 à un défaut complexe avec la lacune de phosphore.

Un blocage du niveau de Fermi a été observé dans une plage de 0.3 à 0.55 eV [3.12] en dessous de la bande de conduction, ces auteurs ayant trouvé que ce blocage apparaissait durant le

traitement de la surface et que sa position ne dépendait pas de l'épaisseur du métal de grille. Cette constatation est en accord avec certaines observations montrant que le blocage est indépendant du diélectrique utilisé. Spicer et al [3.13,3.14] proposent un état accepteur à $E_C - E_T = 0.45$ eV lié aux lacunes de phosphore. Ces défauts ont été invoqués pour expliquer le comportement de l'interface diélectrique InP. Selon Spicer, les lacunes de phosphore bloquent le niveau de Fermi à 0.45 eV.

Ces résultats sont en contradiction avec les calculs faits par Srivastava [3.15], qui a utilisé le modèle de défaut proposé par Lindau et al [3.16] pour expliquer les résultats obtenus par Williams et al [3.17] concernant les hauteurs de barrière sur InP. Il en déduit que les niveaux d'énergie générés par la formation des lacunes de phosphore à (ou près de) la surface sont superficiels. Ces calculs sont en accord avec ceux faites par R.E.Allen et al [3.18,3.19] qui déduisent que les niveaux dus aux vacances de phosphore sont proches de la bande de conduction.

K.Kin Chen et al [3.20] ont étudié par la photoémission la nature physique des défauts près de la surface d'InP, et suggèrent que le niveau donneur dû à la lacune de phosphore est différent à celui évoqué par Spicer et al et qui devrait être compatible avec les calculs de Srivastava et Allen.

Les calculs de Allen permettent d'obtenir des défauts antisites, le phosphore en site indium P_{In} à 0.45 eV et In_p à 0.4 eV. Dans ce cas le défaut P_{In} pourrait être responsable du

blocage du niveau de Fermi de 0.4 à 0.5 eV sous la bande de conduction.

L'ensemble des résultats obtenus ne permettent pas de préciser la nature du (ou des) défaut(s), ni sa localisation exacte soit à la surface du semi-conducteur soit dans l'oxyde au voisinage de l'interface.

III.4 CONCLUSION :

Nous avons étudié par la spectroscopie capacitive DLTS les structures MIS oxydées en plasma RF et nous avons montré que le défaut qui apparaît à 0.46 eV en dessous de la bande de conduction est indépendant du type de cristal. Un blocage du niveau de Fermi est observé à 0.5 ± 0.05 eV. Les résultats expérimentaux obtenus ne permettent pas de suggérer la nature physique ou la localisation exacte du (ou des) défaut(s) observé(s). Le signal DLTS est important et les pics obtenus sont relativement larges.

Les densités d'états d'interface obtenus sur les structures étudiées sont de l'ordre de 10^{13} eV⁻¹cm⁻², cette densité de défauts reste encore élevée, malgré l'optimisation des paramètres de l'oxyde plasma RF, ceci montre les limitations de la technique et justifie l'orientation vers des procédés d'oxydation en plasma à faible énergie, ce qui est le cas par exemple des plasmas multipolaires.

REFERENCES

- [3.1] M. Ogura, K.Inoue, Y. Ban, T. Uno, M. Morisaki et N. Hase, J. J. Appl. Phys. 21, L 548 (1982).
- [3.2] B. Bouchikhi, Thèse Nancy 1 (1988).
- [3.3] B. Bouchikhi, C. Michel, O. Ait Saada, S. Ravelet et B. Lepley, E-MRS Strasbourg Juin 1986.
- [3.4] C. Michel, B. Lepley, B. Bouchikhi et S. Ravelet, Rev.Phys.Appl. 18, 745 (1983).
- [3.5] El SAYED .M, PANANAKAKIS .G et KAMARINOS .G, Solid State Electron. 28 (1985) 345.
- [3.6] M. Takakiwa et M. Ozeki, in " Defect and properties of semiconductors: Defect engineering, edited by J. Chikawa, K. Sumino and K. Wada" pp133-140.
- [3.7] T. Katsube, K. Kakimoto et T. Ikoma, J.Appl.Phys. 52, 3504 (1981).
- [3.8] O. Wada, A. Majerfeld et A.N.M.M Choudhury, J.Appl.Phys. 51, 423 (1980).
- [3.9] Y. Yamazoe, Y. Sasai, T. Nishino et Y. Hamakawa, Jap.J.Appl. Phys. 20, 347 (1981).
- [3.10] A.M. White, A.J. Grant et B. Day, Electron.Lett.14, 409 (1978).
- [3.11] P.R. Tapster, J. Phys. C.Solid State Phys.16, 4173 (1983).
- [3.12] N. Newman, W.E. Spicer, T. Kendelewicz et I. Lindau, J.Vac. Sci. Technol. B4, 931 (1986).
- [3.13] W.E. Spicer, P.W.Chye, P.R. Skeath, C.Y. Su et I. Lindau, J.Vac. Sci. Technol. 16, 1422 (1979).
- [3.14] W.E. Spicer, I. Lindau, P. Skeath et C.Y. Su, J.Vac.

Sci. Technol. 17, 1019 (1980).

[3.15] G.P. Srivastava, Semi Insulating III-V Materials, Nottingham, ENGLAND April 1980 (Shiva, Nottingham, 1980) p296-298.

[3.16] I. Lindau, P.W. Chye, C.M. Garner, P. Pianetta, C.Y. Su et W.E. Spicer, J. Vac. Sci. Technol. 15, 1332 (1978).

[3.17] R.H. Williams, V. Montgomery et R.R. Varma, J. Phys. C, 11, L 735 (1978).

[3.18] R.E. Allen, O.F. Sankey et J.D. Dow, Surface Science 168, 376 (1986).

[3.19] J.D. Dow et R.E. Allen, J. Vac. Sci. Technol. 20, 659 (1982).

[3.20] K.K. Chin, R. Cao, T. Kendelewicz, K. Miyano, J.J.Yey, I. Lindau et W.E. Spicer, Phys. Rev. B 36, 5914 (1987).

[3.21] B. Lepley, A. Bath et B. Bouchikhi, Rev. Phys. Appl. 23, 71 (1988).

[3.22] M.S. Daw and D.L. Smith, J. Vac. Sci. Technol. 17, 1028 (1980).

CHAPITRE IV

**CARACTERISATION DE L'INTERFACE OXYDE NATIF InP(n) FORME PAR
OXYDATION CHIMIQUE DANS HNO₃ EN PHASE LIQUIDE ET EN PHASE
VAPEUR**

**CARACTERISATION DE L'INTERFACE OXYDE NATIF InP(n) FORME PAR
OXYDATION CHIMIQUE DANS HNO₃ EN PHASE LIQUIDE ET EN PHASE
VAPEUR**

IV.1. INTRODUCTION

La faible hauteur de la barrière Schottky sur l'InP de type n est à l'origine du fort courant de fuite en inverse, rendant difficile la conception des composants de type MESFET. Barrera et al [4.1] ont réalisé les premiers MESFETs sur InP et ont démontré la difficulté d'obtenir de bons transistors . Cependant la présence d'une couche interfaciale native peut modifier de façon appréciable la hauteur de barrière des structures métal-semi-conducteur [4.2,4.3,4.4]. Sur l'InP on observe qu'une couche d'oxyde diminue le courant de fuite. Wada et Majerfeld [4.5] ont proposé une méthode d'oxydation de InP(n) avec HNO₃ liquide sous illumination. Cette étude a été poursuivie avec succès dans d'autres laboratoires [4.6] et a été étendue à l'oxydation de la surface du semi-conducteur par l'acide nitrique en phase vapeur [4.7,4.8].

Dans ce chapitre, nous exposons les méthodes de préparation des échantillons et nous étudions par la spectroscopie DLTS les effets des modes d'oxydation dans HNO₃ en phase liquide et en phase vapeur ainsi que les effets du recuit. Une décomposition des pics DLTS a été entreprise pour expliquer les anomalies observées.

IV.2. PREPARATION DES ECHANTILLONS:

IV.2.1. Oxydation en phase liquide:

Le substrat d'InP (LEC-SUMITOMO) de type n, orienté (100) non volontairement dopé de concentration de porteurs libres $N_D=3*10^{15} \text{ cm}^{-3}$ sera traité par plusieurs cycles de désoxydation et d'oxydation. Après la réalisation du contact ohmique par évaporation de l'Au-Ge sur la face non polie, les échantillons d'InP sont désoxydés dans l'acide chlorhydrique 20% et sont ensuite placés pendant 20s dans l'acide nitrique (3N-65%) sous éclairage d'une lampe à filament de tungstène[4.5]. La première couche formée est enlevée à nouveau avec HCl (20%) puis les plaquettes sont ensuite oxydées. L'opération est renouvelée au total trois fois de suite, ce qui permet l'obtention d'une couche homogène. Wada et al[4.9] montrent que l'épaisseur de l'oxyde est proportionnelle au temps d'immersion des échantillons dans l'acide nitrique et à la température de l'acide, comme on peut le voir sur la figure 4-1.

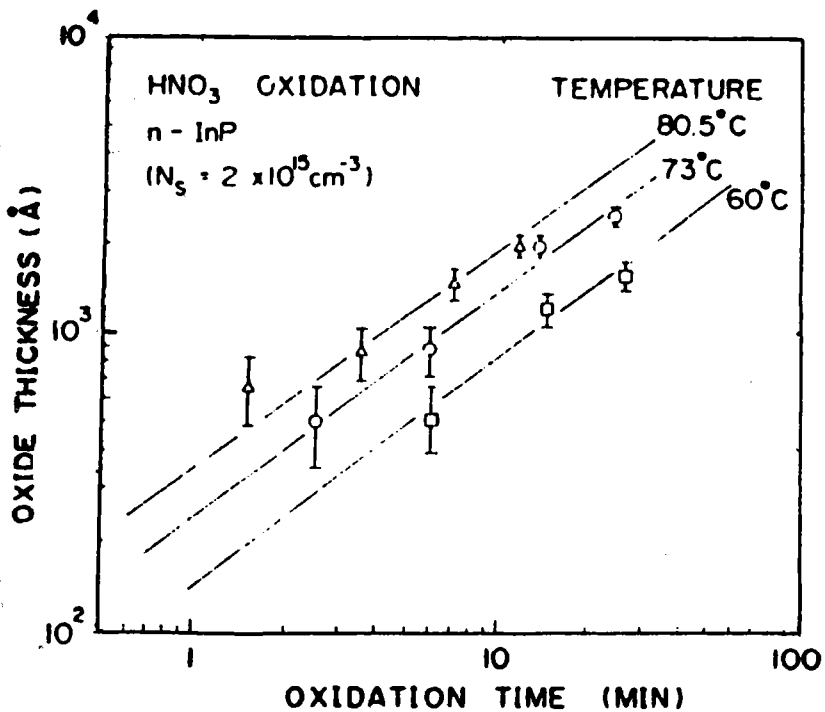


Fig.4-1 : Variation de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps d'oxydation à différentes températures de l'acide HNO₃ [ref. 4.9]

IV.2.2. Oxydation en phase vapeur :

Des plaquettes d'InP du même substrat qu'en IV.2.1 sont placées dans un réacteur en verre et dans un four à température régulée [fig. 4-2]. L'acide nitrique vapeur est introduit dans le réacteur à une température de 200 °C par un flux d'azote [6cm³/min] passant à travers l'acide nitrique pur maintenu à 83 °C. C. Michel et al [4.8] montrent que le processus d'oxydation est contrôlé par la variation de la température et le temps d'exposition de l'échantillon à l'acide nitrique.

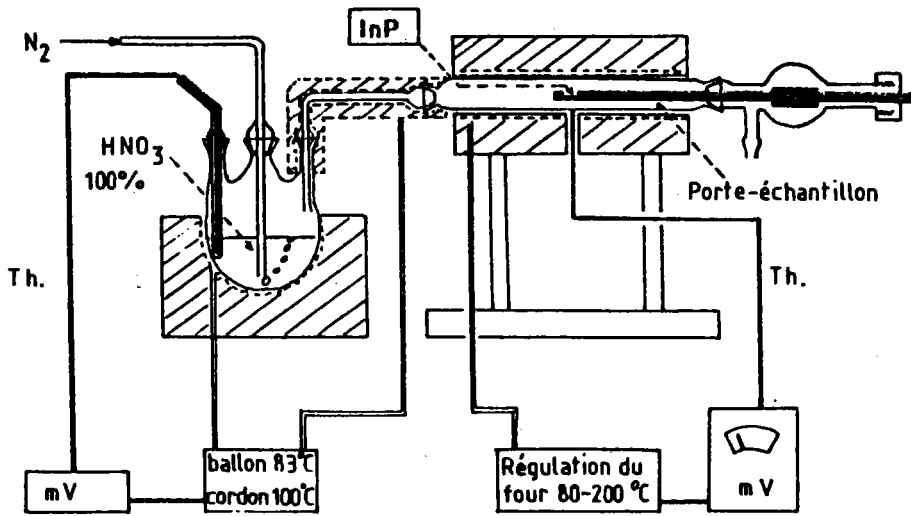


Fig.4-2 : Réacteur d'oxydation chimique en phase vapeur.

IV.2.3. Préparation des structures :

Les plaquettes oxydées sont rincées à l'eau désionisée puis à l'alcool éthylique absolu et placées sous vide en même temps qu'un échantillon du même cristal traité à l'acide HCl 20% mais non oxydé qui permet de fabriquer des diodes Schottky de référence. Une électrode de grille est obtenue après évaporation d'Or à une pression de 1 à $5 \cdot 10^{-6}$ torr. Un échantillon de chaque type de structures a été recuit à 280 °C pendant une minute dans un mélange de H₂-N₂ (10% H₂ - 90% N₂).

La qualité des diodes fabriquées est évaluée par leurs caractéristiques J-V représentées sur les figures (4-3(a), (b)).

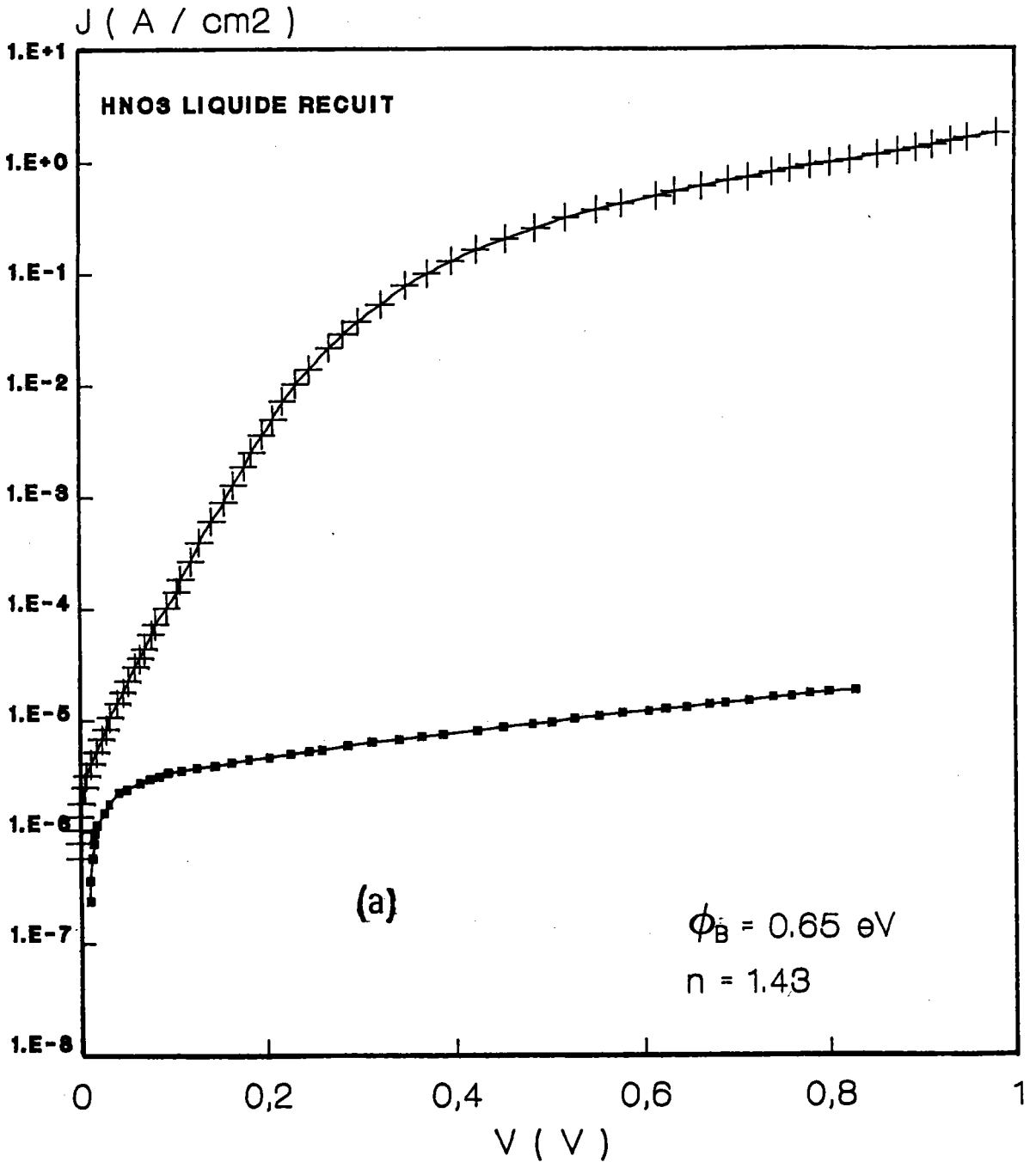


Fig.4-3(a) : Courbes J-V des structures MIS recuites formées dans HNO₃ en phase liquide.

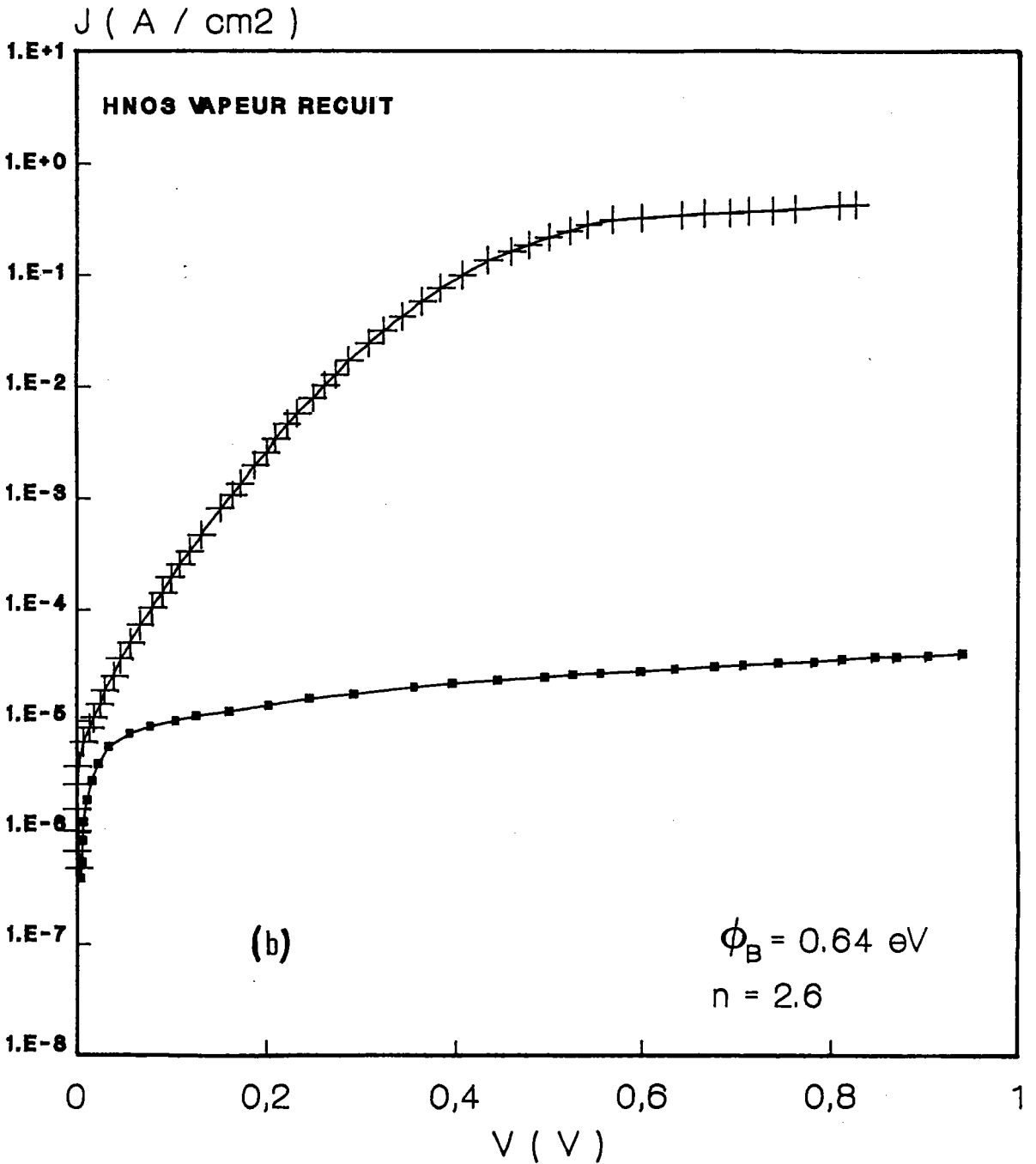


Fig.4-3(b) : Courbes J-V des structures MIS recuites formées dans HNO₃ en phase vapeur.

IV.3. CARACTERISATION DES STRUCTURES:

Les structures obtenues Au-InP et Au-oxyde natif-InP, avant et après recuit ont été caractérisées par la technique DLTS que nous avons décrite dans le chapitre II.

Les conditions de mesure [V_R , V_m , t_p] sont choisies à partir des courbes C-V et de l'étude de la variation des amplitudes des signaux DLTS en fonction de la hauteur et la largeur du pulse d'excitation.

IV.3.1. Résultats obtenus sur la structure Au-InP:

Afin d'étudier la structure recuite [INSAR] Au-InP, les conditions de mesure DLTS ont été fixées. $V_R = -1$ V, $V_m = 0$ V. La saturation de l'amplitude du signal DLTS est obtenue à une largeur d'impulsion $t_p \geq 20$ ms à basse température ($T < 180$ K) et uniquement pour $t_p \geq 1$ ms pour les températures $T > 180$ K comme le montre la figure 4.4(a).

La figure 4.4(b) représente deux spectres DLTS typiques obtenus sur la structure Au-InP. Les spectres obtenus entre 80 et 270 K présentent 5 pics discrets repérés par T_1 , T_3 , T_{4A} , T_{4B} , T_5 . Un pic supplémentaire appelé T_2 apparaît à des températures intermédiaires entre T_1 et T_3 dans les structures oxydées. Le pic T_{4A} apparaît dans des conditions particulières dépendant de la largeur d'impulsion du paramètre t_1 .

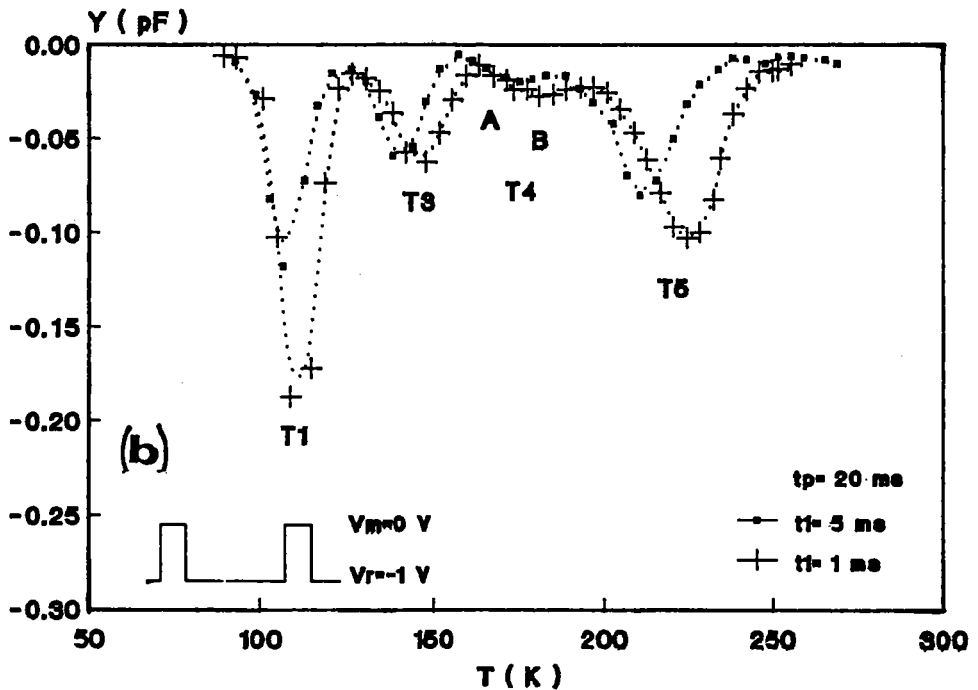
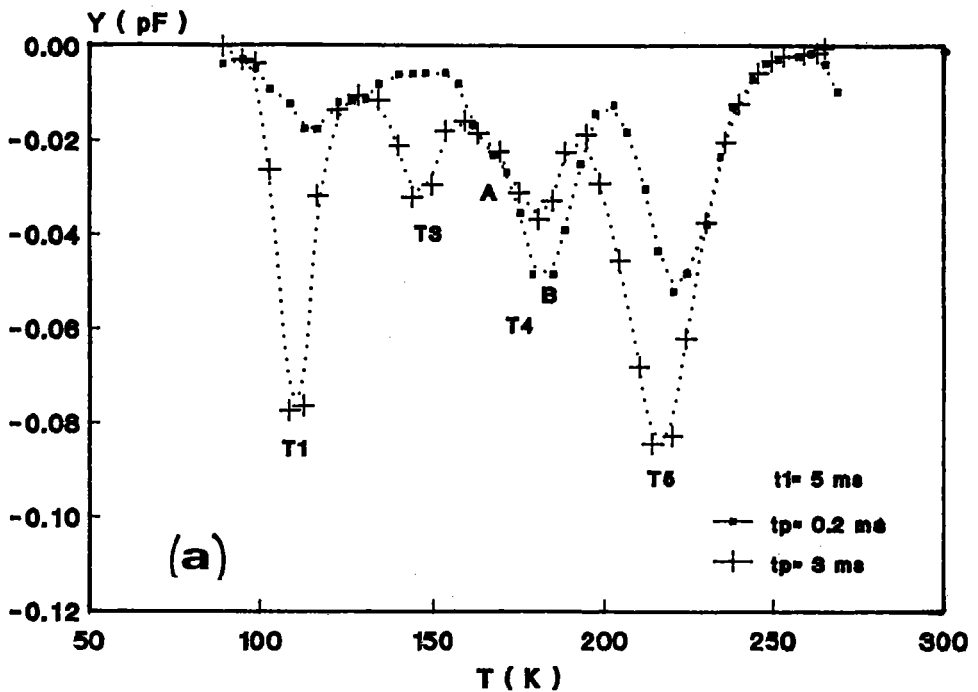


Fig.4-4 : Spectre DLTS typiques obtenus sur les structures Au-InP à: a) différentes largeurs d'impulsion de remplissage, b) différentes fenêtres de vitesse d'émission.

Le diagramme d'Arrhénius est représenté sur la figure(4-5).

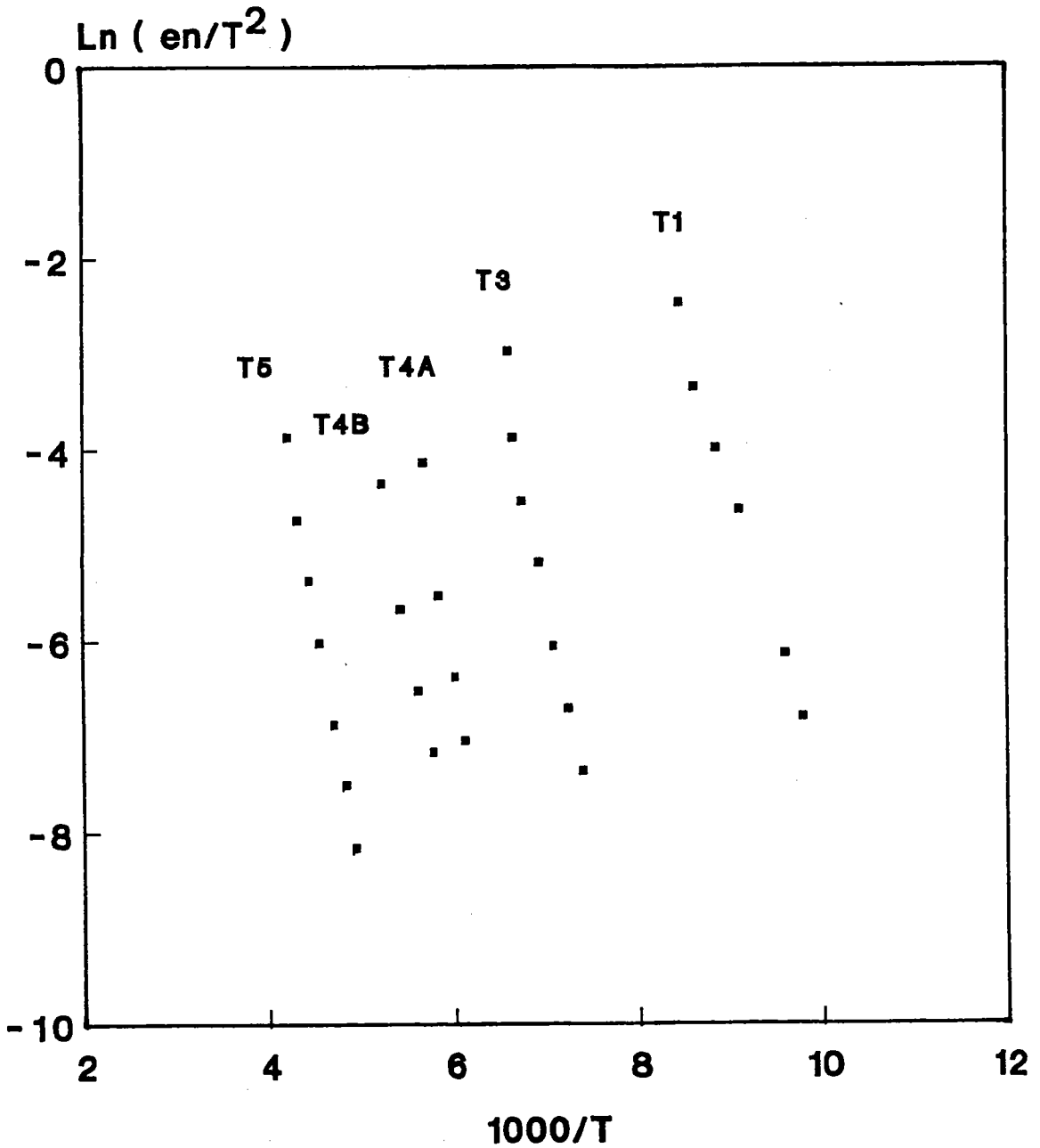


Fig.4-5 : Diagrammes d'Arrhénius des pièges observés sur la structure Au-InP.

Les énergies d'activation apparentes ΔE_a et les sections efficaces de capture σ_∞ déduites du diagramme d'Arrhénius ainsi que les concentrations des défauts sont résumés dans le tableau 4.1.

| | T1 | T3 | T4A | T4B | T5 |
|------------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
| ΔE_a (eV) | 0.25 | 0.38 | 0.47 | 0.38 | 0.47 |
| σ_∞ (cm ²) | 9.4* 10 ⁻¹² | 9.9* 10 ⁻¹¹ | 1.2* 10 ⁻⁹ | 4* 10 ⁻¹³ | 6.6* 10 ⁻¹³ |
| N_T (cm ⁻³) | 1.1* 10 ¹³ | 8.3* 10 ¹² | 1.86* 10 ¹² | 2.5* 10 ¹² | 6.9* 10 ¹² |

tableau 4.1

D'Après le tableau 4.1 et la figure (4-4(b)) qui représente les spectres DLTS obtenus pour différentes vitesses d'émission, deux anomalies peuvent être constatées:

a) la variation de la hauteur du pic DLTS avec la fenêtre de vitesse d'émission c'est à dire avec le retard initial t_1 comme on peut le voir sur les figures (4-6(a), (b), (c)) pour les niveaux T₁, T₃, T₅.

b) Les sections efficaces de capture sont anormalement élevées (10^{-12} - 10^{-9} cm²) .

On peut remarquer également que les concentrations des défauts sont en général inférieures à 1% de N_D .

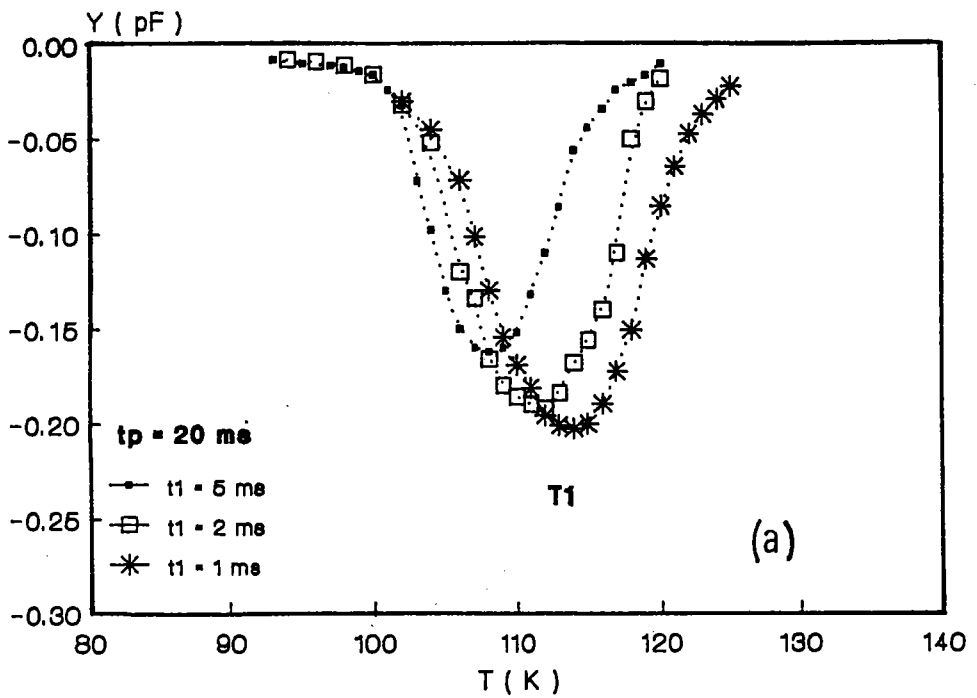


Fig.4-6(a):Variation de l'amplitude du pic DLTS avec la fenêtre de vitesse d'émission pour le niveau T1.

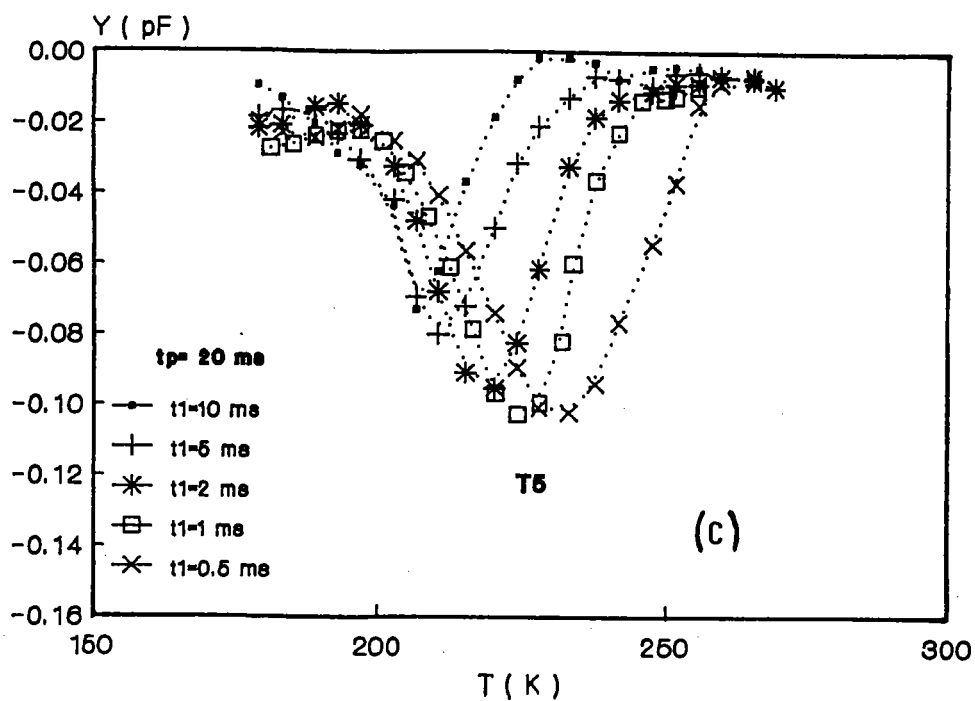
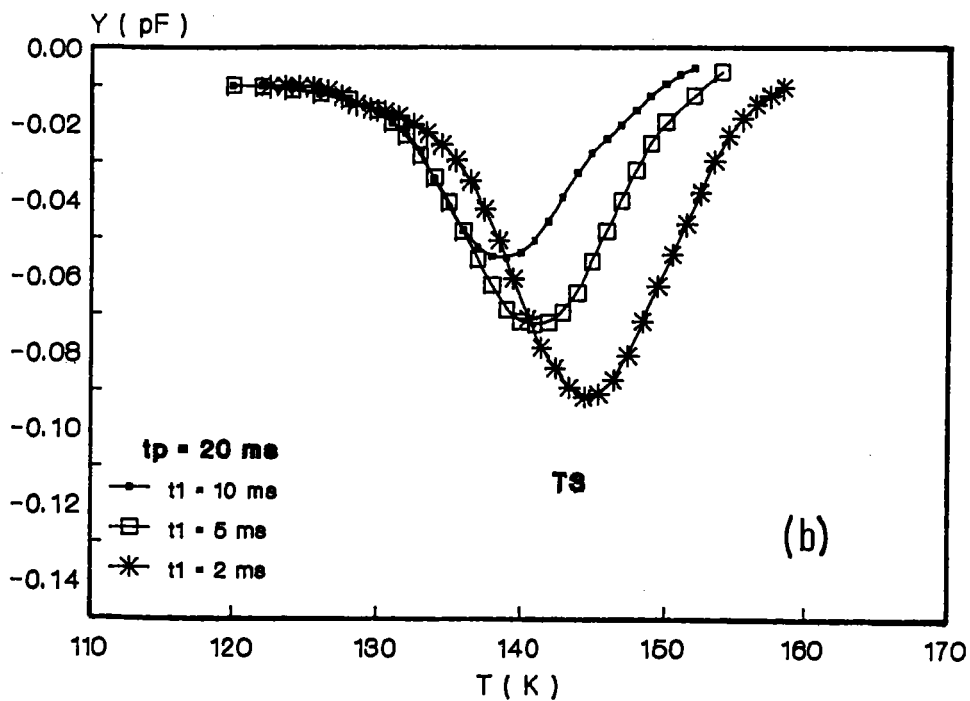


Fig.4-6(b,c):Variation de l'amplitude du pic DLTS avec la fenêtre de vitesse d'émission pour les niveaux T3 et T5.

IV.3.2 Résultats obtenus sur les structures Au-oxyde natif-InP:

Des spectres DLTS ont été obtenus sur les structures oxydées par HNO_3 en phase liquide et en phase vapeur avant [INCA] et après recuit [INCAR]. On remarque que la saturation du signal DLTS se produit dans les mêmes conditions que pour la structure non oxydée, c'est à dire le signal DLTS est maximal pour une largeur du pulse d'excitation $t_p \geq 20$ ms pour les températures $< 180\text{K}$ et uniquement pour $t_p \geq 1$ ms pour les températures $> 180\text{K}$. Les comportements des spectres DLTS mesurés à différentes largeurs et hauteurs d'impulsion se reproduisent dans toutes les structures, par conséquent nous étudierons uniquement un type de spectres, par exemple ceux observés sur les structures oxydées dans HNO_3 vapeur avant recuit représentées sur les figures (4-7(a),(b)).

Sur les spectres DLTS des figures 4-7(a), un décalage de la position du pic vers les basses températures est observé quand t_p augmente, c'est à dire quand les pièges se remplissent davantage. Cette constatation apparaît clairement sur les pics T_1 , T_3 et T_5 . Sur les spectres enregistrés à différentes hauteurs d'impulsion V_m dans les mêmes conditions de polarisation V_R et largeur d'impulsion t_p on note les caractéristiques suivantes:

1) Un léger déplacement de la position des pics T_1 , T_3 et T_5 vers les basses températures. En ce qui concerne le niveau T_{4B} , la position du maximum ne semble pas être modifiée en fonction de V_m .

2) L'amplitude du signal DLTS qui apparaît à des températures supérieures à 250K augmente quand V_m et t_p augmentent.

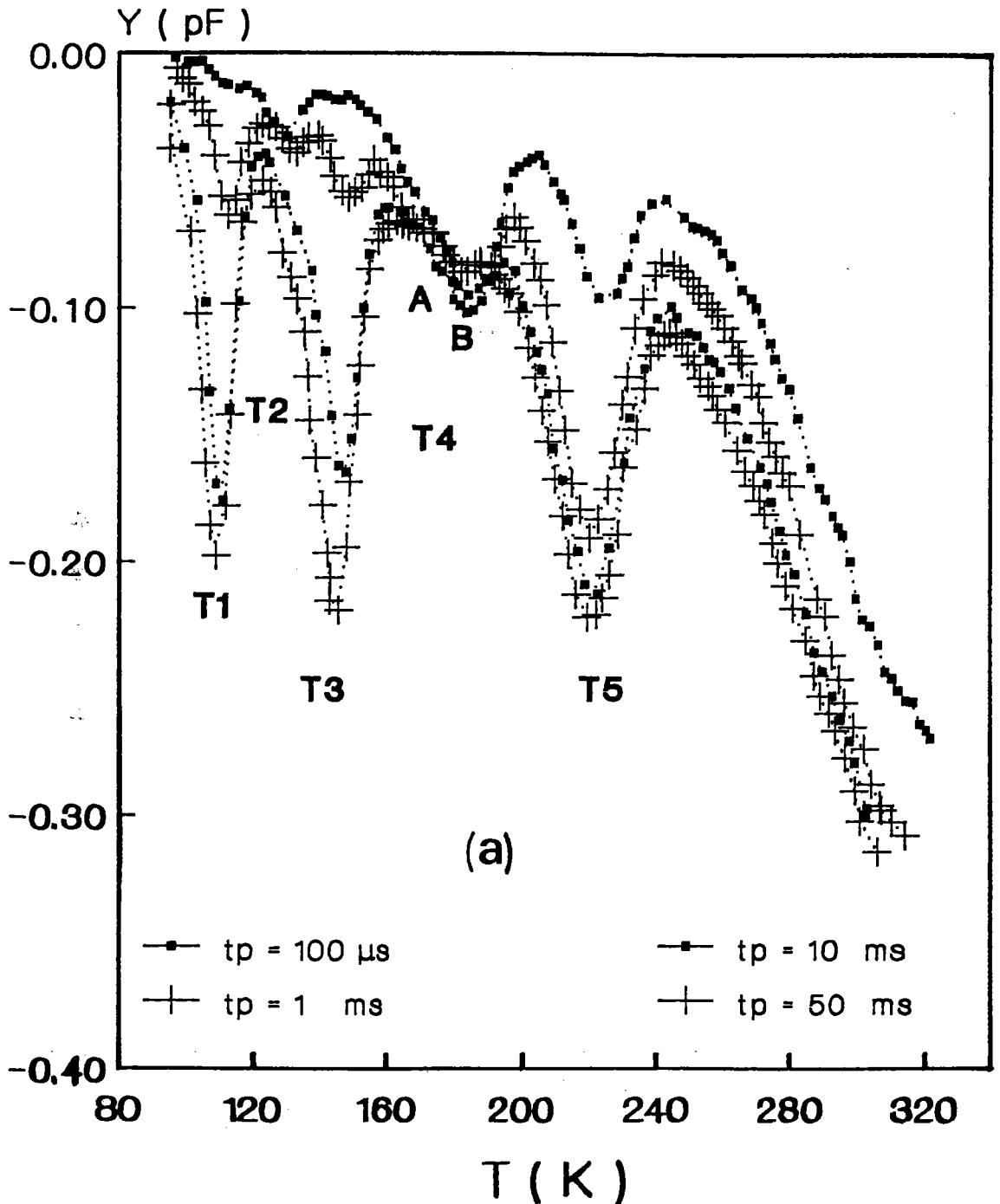


Fig.4-7(a): Spectres DLTS obtenus sur la structure oxydée HNO_3 vapeur avant recuit à différentes largeurs d'impulsion.

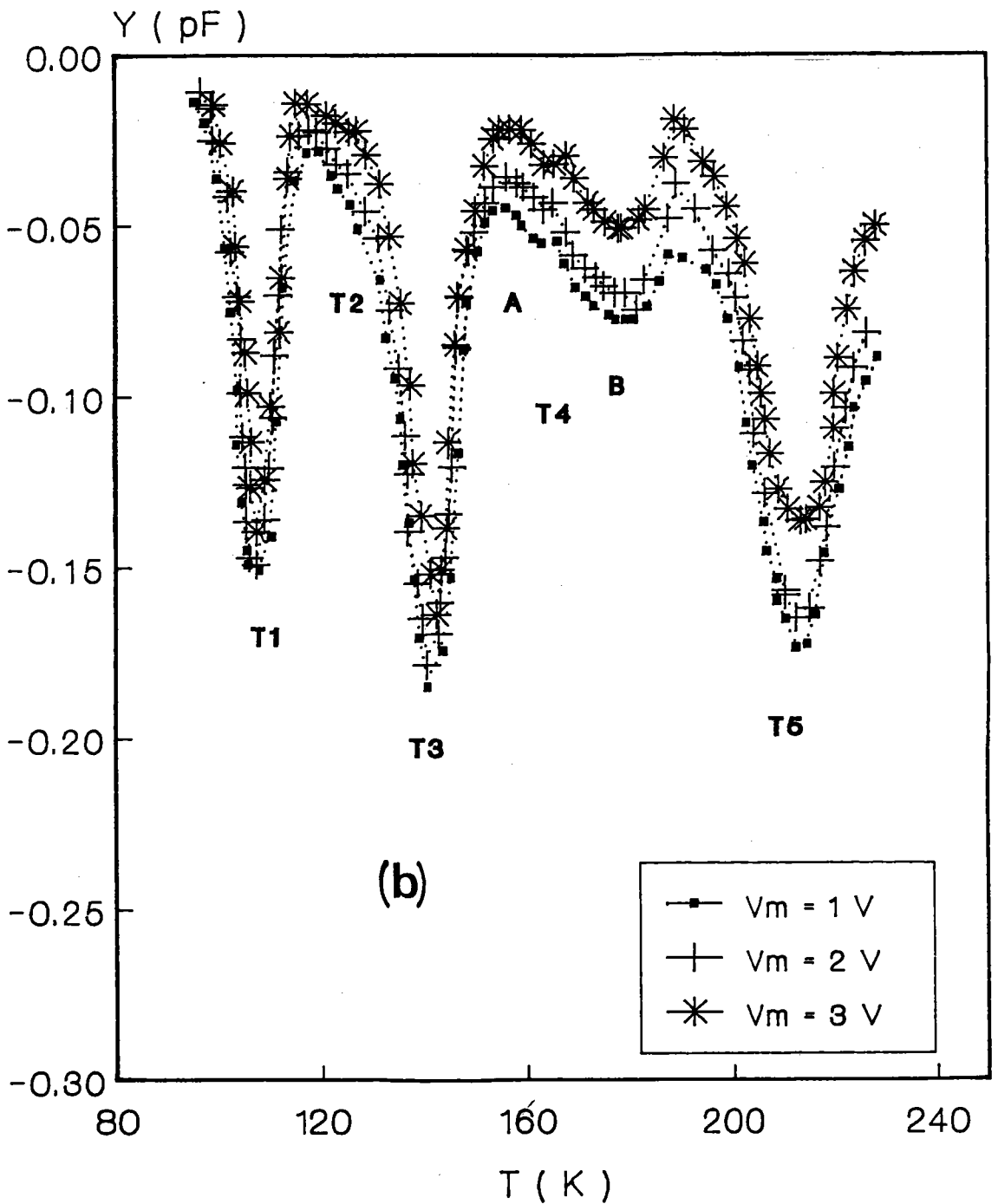


Fig.4-7(b): Spectres DLTS obtenus sur la structure oxydée HNO_3 vapeur avant recuit à différentes hauteurs d'impulsion.

Les figures (4-8(a),(b)) représentent les spectres obtenus entre 80K et 290K, pour les structures suivantes:

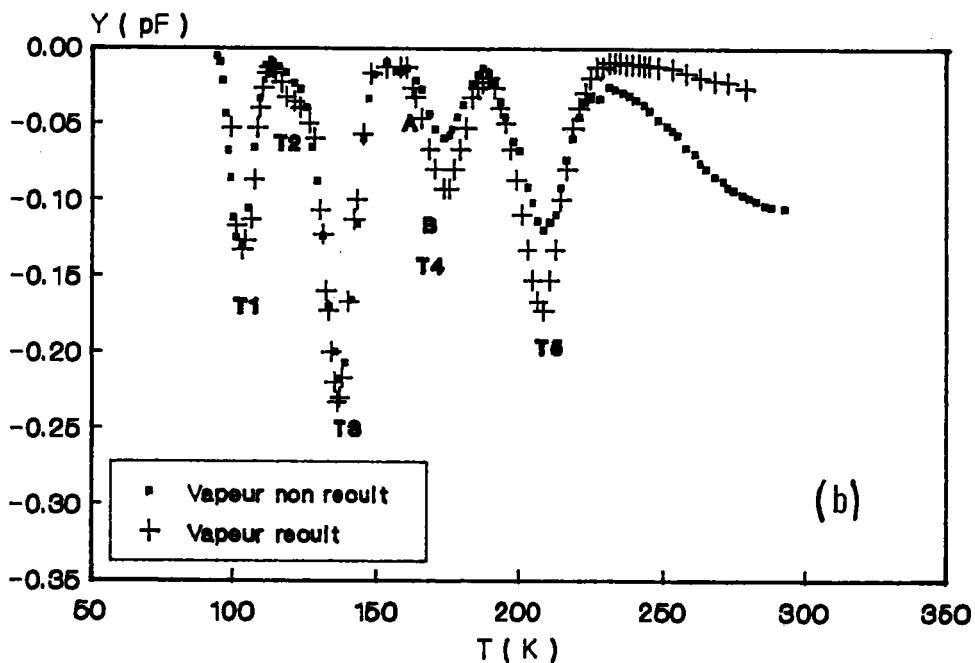
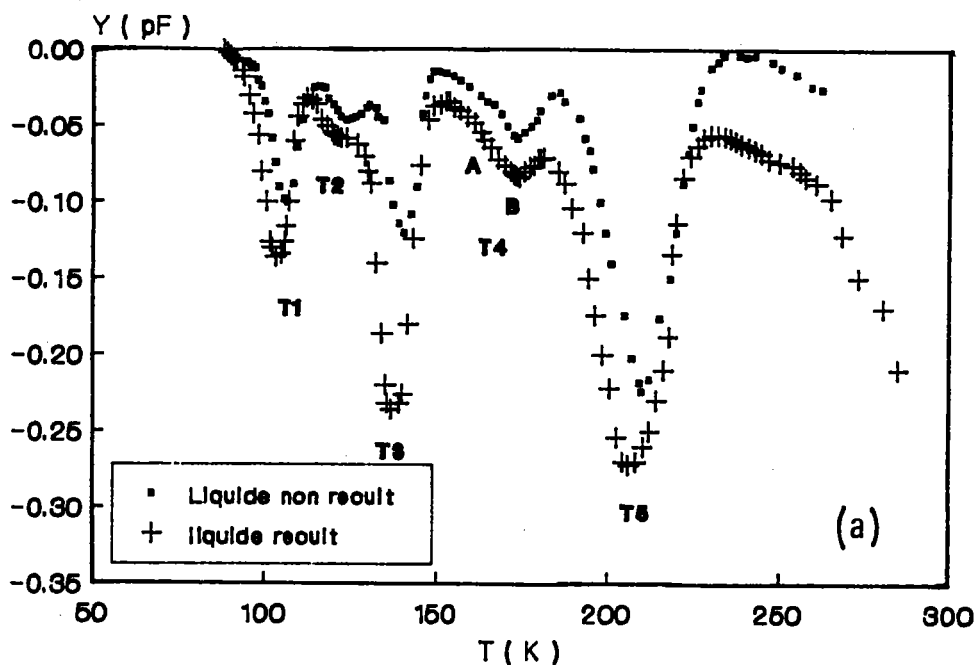


Fig.4-8 : Spectres DLTS typiques obtenus sur des structures Au-oxyde natif-InP, avant et après recuit de type A, formées dans HNO_3 en phase: a) liquide, b) vapeur.

- Oxydation HNO_3 liquide avant et après recuit.
- Oxydation HNO_3 vapeur avant et après recuit.

Ces spectres présentent six pics discrets T_1 , T_2 , T_3 , T_{4A} , T_{4B} et T_5 . Le pic T_2 , absent dans la Schottky, apparaît dans les structures oxydées en phase liquide avant recuit, son amplitude augmente légèrement après recuit de la structure. Cependant sa concentration est faible avant et après recuit dans la structure oxydée en phase vapeur.

Le pic T_{4A} apparaît dans des conditions précises de largeurs d'impulsion de paramètre t_1 . Son apparition est claire pour $t_p < 3\text{ms}$ voire 1ms et t_1 faible 1ms par exemple, et se trouve absorbé par le pic T_{4B} quand la largeur de l'impulsion t_p augmente, 20ms par exemple. Dans la suite nous étudions uniquement le pic T_{4B} .

L'amplitude des pics T_1 , T_3 et T_5 augmente quand le retard initial t_1 diminue de 20ms à 2ms . Cette variation change de sens, l'amplitude diminuant pour $t_1 \leq 1\text{ms}$.

Les figures (4-9(a),(b)) montrent les diagrammes d'Arrhénius des pics DLTS obtenus dans les structures oxydées en phase liquide et vapeur avant et Après recuit.

Les énergies d'activation et les sections efficaces de capture calculées à partir des courbes d'Arrhénius et les concentrations des défauts calculées à partir des spectres mesurées sont rassemblées dans les tableaux 4.2 et 4.3.

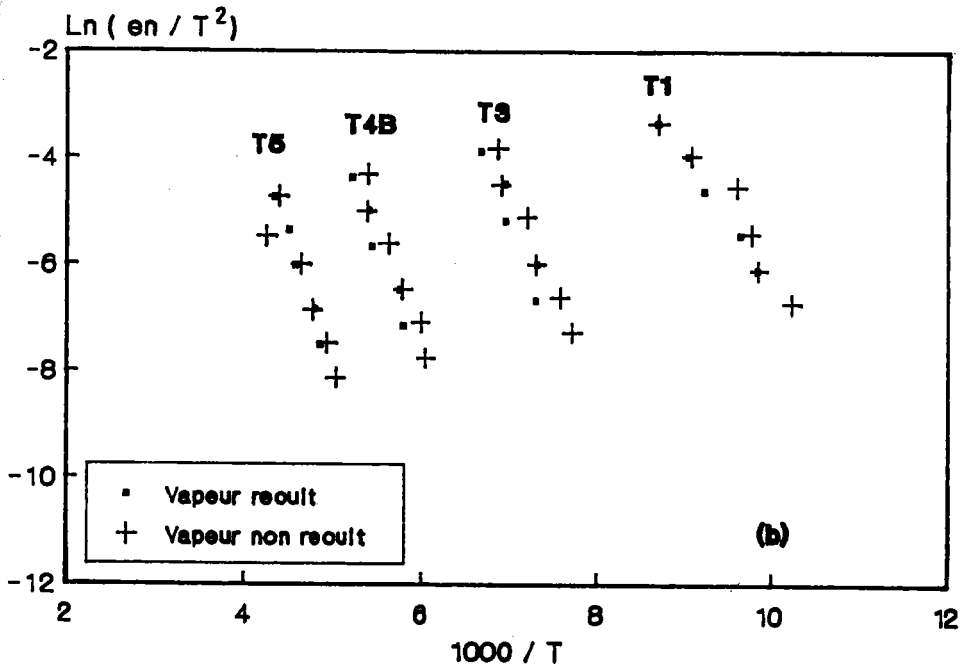
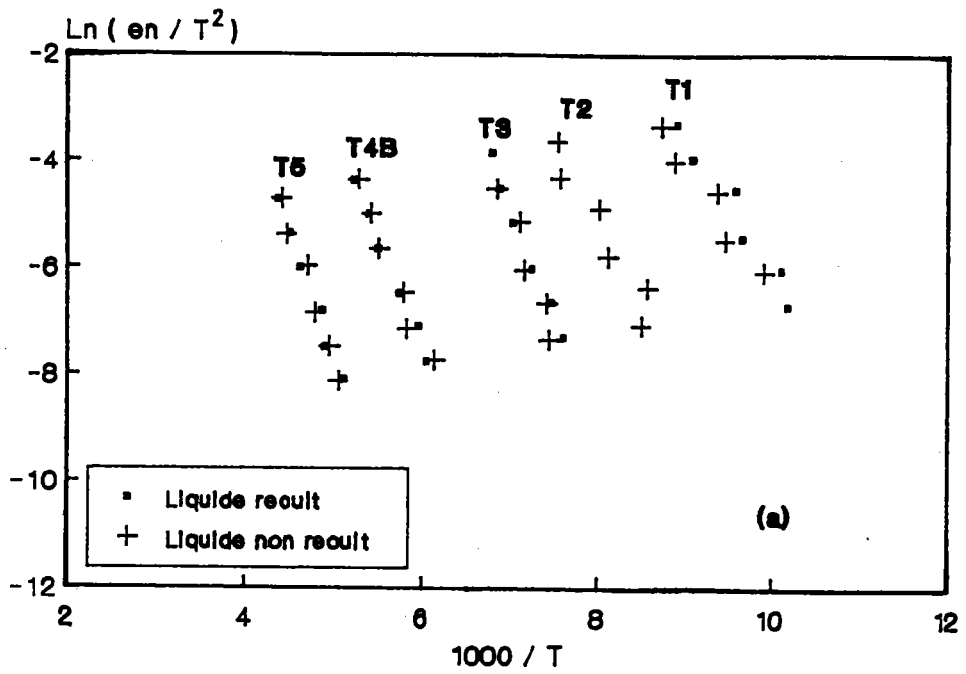


Fig.4-9: Diagramme d'Arrhénus des pièges observés sur les structures oxydées en phase : a) liquide, b) vapeur.

| | | | T ₁ | T ₂ | T ₃ | T _{4A} | T _{4B} | T ₅ |
|---------------------------------|------------|---|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|---------------------------|---------------------------|
| H N O 3 | NON REC | N_{T_3} (cm ⁻³) | 1.2* 10 ¹³ | 4.5* 10 ¹² | 1.12* 10 ¹³ | - | 1.06* 10 ¹³ | 2.09* 10 ¹³ |
| | | ΔE_a (ev) | 0.22 | 0.23 | 0.37 | - | 0.31 | 0.41 |
| L I Q U I D E | UIT REC | σ_{∞} (cm ²) | 5.2* 10 ⁻¹³ | 4.5* 10 ⁻¹⁴ | 1.6* 10 ⁻¹⁰ | - | 4.7* 10 ⁻¹⁵ | 2.4* 10 ⁻¹⁴ |
| | | N_{T_3} (cm ⁻³) | 1.55* 10 ¹³ | 4.8* 10 ¹² | 2.03* 10 ¹³ | - | 1.44* 10 ¹³ | 2.63* 10 ¹³ |
| | UIT | ΔE_a (ev) | 0.22 | | 0.33 | - | 0.31 | 0.41 |
| | | σ_{∞} (cm ²) | 1.0* 10 ⁻¹² | | 1.3* 10 ⁻¹¹ | - | 4.7* 10 ⁻¹⁵ | 2.4* 10 ⁻¹⁴ |

tableau 4.2

| | | | T ₁ | T ₂ | T ₃ | T _{4A} | T _{4B} | T ₅ |
|--|---|--------------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|---------------------------|---------------------------|
| H N O 3 V A P E U R | N O N R E C U I T | N_{T_3} (cm ⁻³) | 1.84* 10 ¹³ | 1.69* 10 ¹² | 2.22* 10 ¹³ | - | 9.73* 10 ¹² | 1.7* 10 ¹³ |
| | | ΔE_a (ev) | 0.22 | - | 0.33 | - | 0.35 | 0.41 |
| | | σ_{O_2} (cm ²) | 1.5* 10 ⁻¹² | - | 3.2* 10 ⁻¹² | - | 4.7* 10 ⁻¹⁵ | 4.3* 10 ⁻¹⁴ |
| | R E C U I T | N_{T_3} (cm ⁻³) | 1.32* 10 ¹³ | 1.39* 10 ¹² | 1.81* 10 ¹³ | - | 7.4* 10 ¹² | 1.43* 10 ¹³ |
| | | ΔE_a (ev) | 0.21 | - | 0.32 | - | 0.35 | 0.41 |
| | | σ_{O_2} (cm ²) | 3.0* 10 ⁻¹³ | - | 4.1* 10 ⁻¹² | - | 8.0* 10 ⁻¹⁴ | 4.3* 10 ⁻¹⁴ |

tableau 4.3

Les spectres à des températures supérieures à 300K présentent un pic large, qui sera noté T_6 comme on peut le voir sur les figures (4-10(a),(b)).

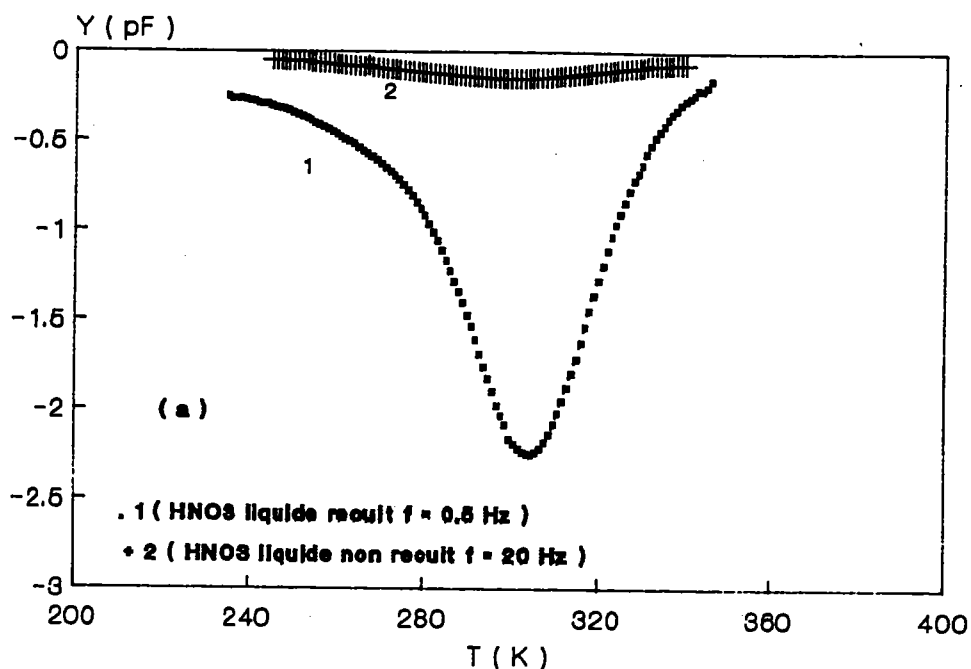


Fig.4-10(a): Pic DLTS T_6 qui apparaît sur les structures oxydées dans HNO_3 en phase liquide.

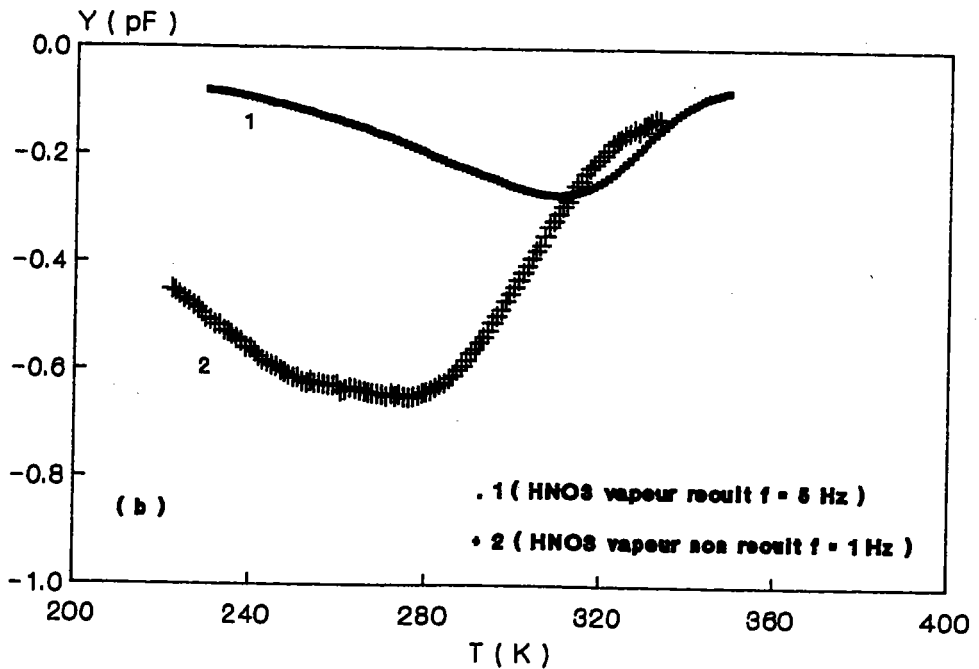


Fig.4-10(b): Pic DLTS T_6 qui apparaît sur les structures oxydées dans HNO₃ en phase vapeur.

Le comportement de ce pic et son apparition à haute température montrent qu'il est dû à des états d'interface à constantes de temps élevées, ou à des pièges dans l'oxyde. Il sera interprété comme un pic d'états d'interface dont la densité $N_{SS}(E)$ peut être déduite du spectre DLTS mesuré.

En utilisant la méthode de calcul des spectres d'états d'interface décrite dans le paragraphe II.3.7.2 du chapitre

II, nous pouvons calculer $N_{SS}(E_C-E)$; cependant le calcul de l'abscisse E_C-E nécessite la connaissance de la section efficace de capture, on en obtient une valeur approchée à partir des diagrammes d'Arrhénius du pic large (figure 4-11(a) et (b)), le tableau 4.4 résume les résultats.

| | ΔE_a | $\sigma_{\infty}(\text{cm}^2)$ |
|--------------------|--------------|--------------------------------|
| Liquide non recuit | 0.75 | $5.4 \cdot 10^{-12}$ |
| liquide recuit | 0.86 | $2.4 \cdot 10^{-10}$ |
| vapeur non recuit | 0.62 | $5 \cdot 10^{-14}$ |
| vapeur recuit | 0.31 | $5.5 \cdot 10^{-20}$ |

tableau 4.4

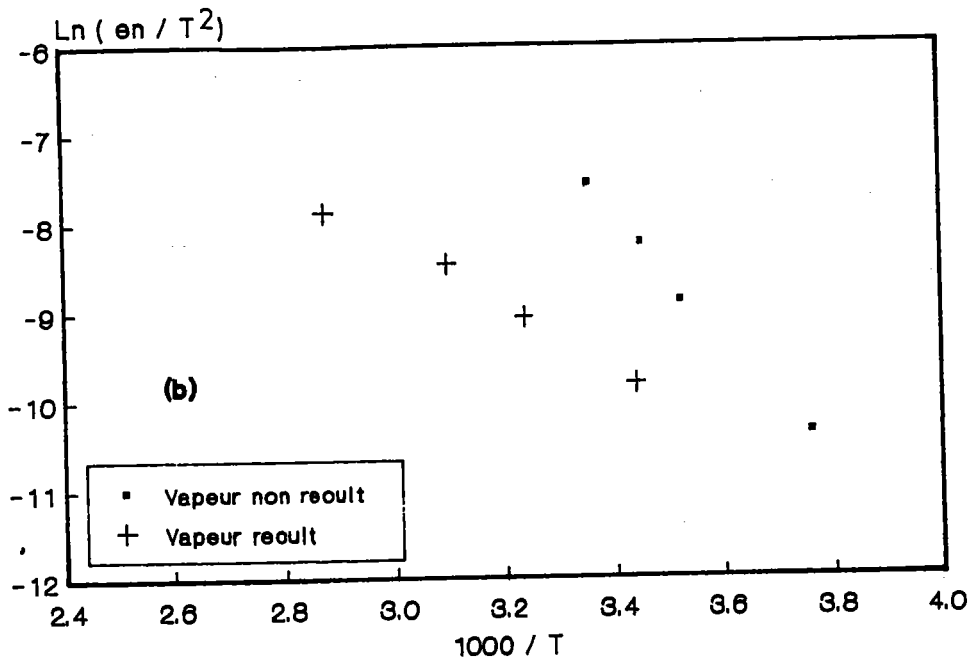
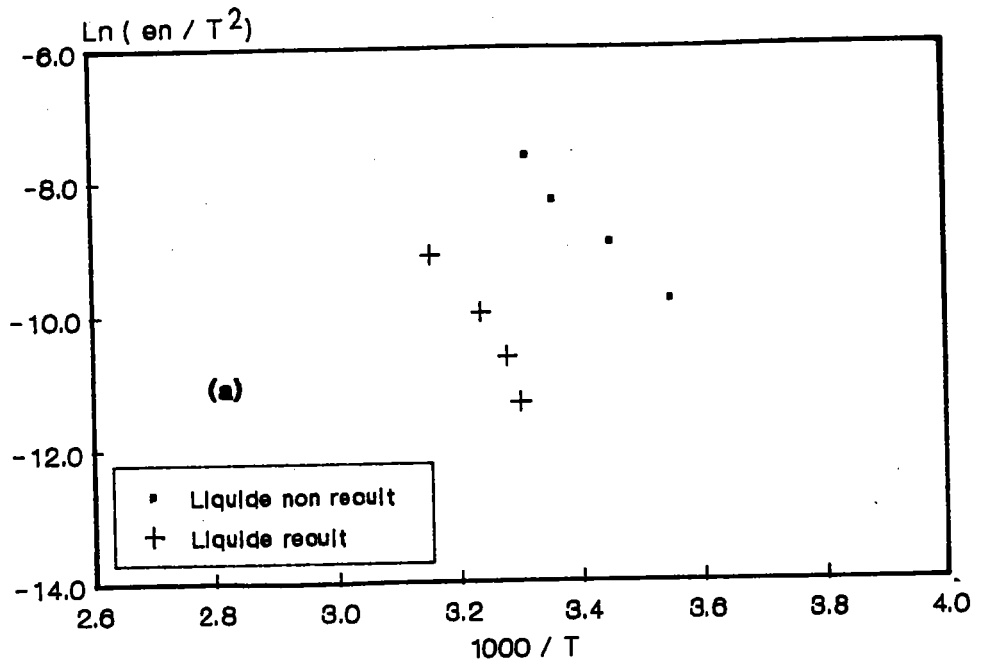


Fig.4-11: diagramme d'Arrhénus du niveau T_6 , a) phase liquide, b) phase vapeur.

On remarque que les énergies d'activation correspondant au T_6 observé sur les structures oxydées en phase liquide sont élevées par rapport à celles mesurées sur les structures oxydées en phase vapeur. Les niveaux d'énergies provenant de l'oxydation en phase liquide sont situés dans la moitié inférieure du gap, et ceux observés après oxydation en phase vapeur sont situés dans la moitié supérieure du gap. Il s'agit en fait d'états supposés à l'interface et qui peuvent être également localisés dans l'oxyde, à une profondeur moyenne différente suivant les traitements.

Les valeurs des sections efficaces de capture calculées après oxydation dans l'acide nitrique vapeur sont faibles comparativement à celles obtenues dans les structures oxydées dans HNO_3 liquide.

Les courbes $N_{SS}(E_C-E)$ approchées par le calcul de la distribution continue sont représentées sur les figures(4-12(a) et (b)).

On constate que la densité d'états d'interface N_{SS} du niveau T_6 est beaucoup plus faible après oxydation en phase vapeur qu'en phase liquide.

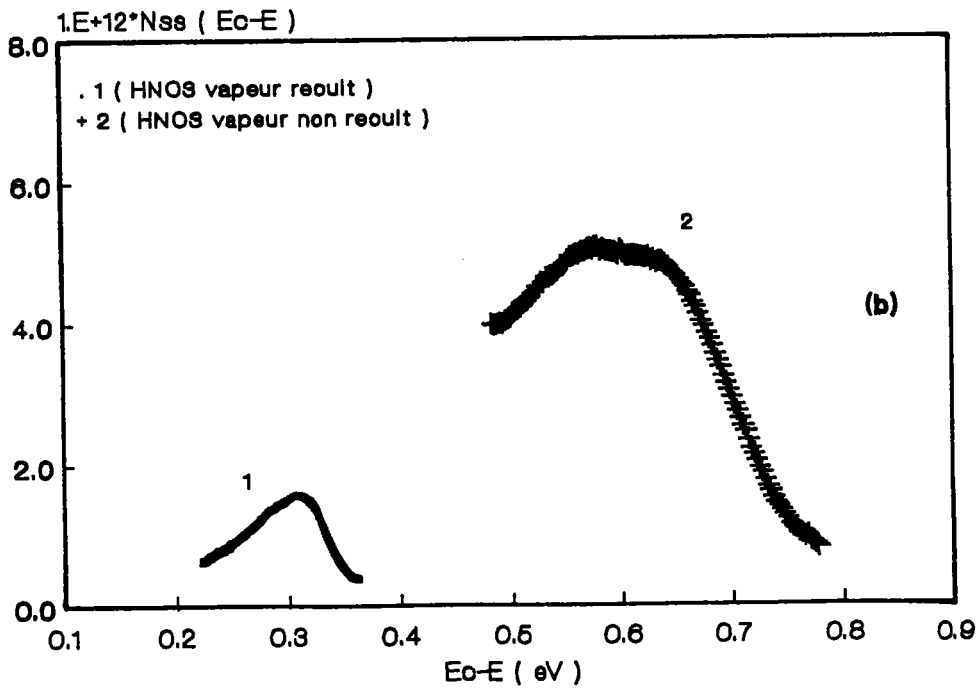
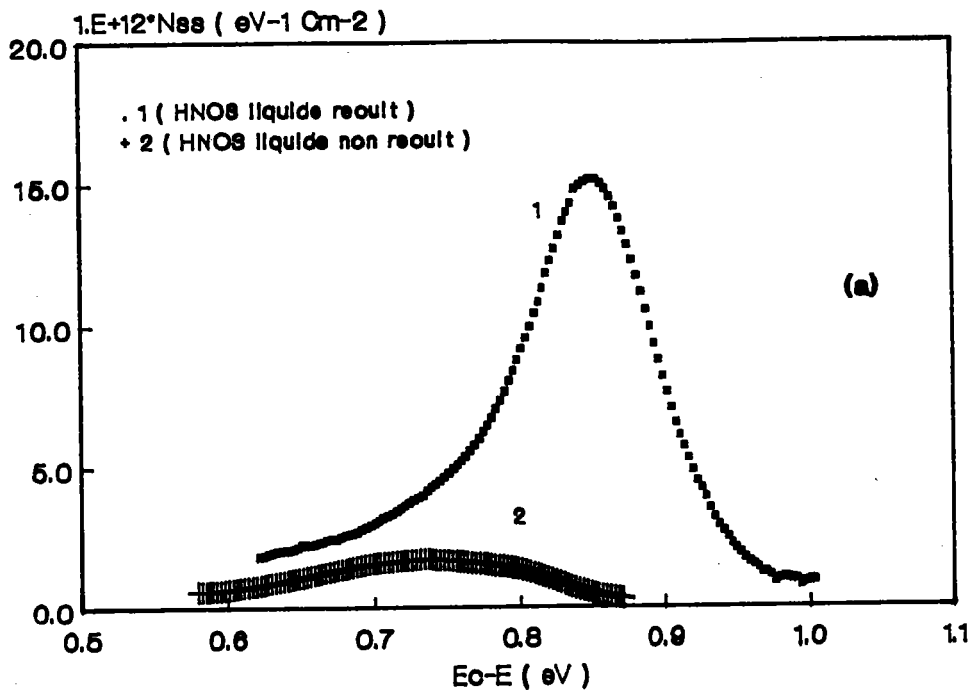


Fig.4-12: Spectres d'états d'interface calculés pour le pic T₆, a) liquide, b) vapeur.

L'allure de la distribution d'états d'interface de ce niveau T_6 suggère les remarques suivantes:

- La densité d'états d'interface dans les structures oxydées en phase liquide avant recuit, varie peu en énergie et elle est faible relativement à celle des structures recuites. Elle présente un large extrémum au milieu de la bande interdite.

- La faible variation de $N_{SS}(E_C-E)$ est également observée sur les structures recuites après oxydation dans HNO_3 en phase vapeur. Le spectre présente une allure moins large que celle observée précédemment sur les structures non recuites oxydées en phase liquide, avec un pic à 0.3 eV en dessous de la bande de conduction.

Dans ces deux premiers cas la densité $N_{SS}(E)$ est inférieure à $3 \cdot 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

- Le spectre $N_{SS}(E_C-E)$ de la structure recuite après oxydation en phase liquide présente un maximum dans la moitié inférieure de la bande interdite et sa valeur est six fois plus grande qu'avant recuit.

- La densité d'états d'interface avant recuit de la structure oxydée dans HNO_3 vapeur, est le double que celle mesurée après recuit et présente un maximum large au milieu du gap.

Le pic d'états d'interface, pour les structures HNO_3 vapeur recuite est fortement décalé vers les faibles énergies de 0.60 à 0.3 eV, la section de capture a été également modifiée

puisqu'elle varie de $5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ à $5.5 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ après le recuit.

IV.3.2.1 Effet de l'oxydation :

La présence d'un oxyde natif sur InP après un traitement dans l'acide nitrique en phase liquide et en phase vapeur influe surtout sur les concentrations des défauts et plus particulièrement pour le niveau T_2 qui apparaît après oxydation.

L'influence de l'oxydation sur les concentrations est résumée dans le tableau 4.5, dans lequel on a reporté les facteurs multiplicatifs par rapport à la structure Schottky.

| | T1 | T3 | T4B | T5 |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|
| Schottky | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Liquide non recuit | 1.1 | 1.3 | 4.2 | 3 |
| Vapeur non recuit | 1.7 | 2.7 | 3.9 | 2.5 |

tableau 4.5

Les énergies d'activation et les sections efficaces de capture de chaque niveau sont voisines après oxydation et

semblent être indépendantes du mode d'oxydation.

Nos structures sont stables et les spectres DLTS restent inchangés en fonction du temps, aucune modification n'est apparue après 12 mois. H.Ricard et al [4.10] ont fait une étude similaire, la surface de leurs structures a été traitée dans une solution d'éthanol HF(49%) et une solution de Br-méthanol 0.3%, ils observent un seul niveau dont l'énergie d'activation apparente est $\Delta E_a = 0.4$ eV et la section efficace de capture $\sigma_n = 3.7 \cdot 10^{-14}$ cm², mais deux mois plus tard, les spectres DLTS observés ont changé et ils observent la création d'autres défauts liés à la dégradation de la structure.

V.3.2.2 Effet des traitements thermiques :

Trois types de traitements thermiques ont été effectués :

TYPE A : Recuit des structures oxydées en phase liquide et en phase vapeur à 280 °C pendant une minute dans un mélange de H₂-N₂ (10% H₂ et 90% N₂).

TYPE B : Traitement thermique de la structure Au-InP à 350°C pendant 15 min sous une pression 10⁻² torr de N₂.

TYPE C : Le substrat d'InP est chauffé avant la réalisation de la structure pendant 15 min à une température de 350°C sous une pression 10⁻² torr de N₂. On procède ensuite à l'oxydation dans l'acide nitrique en phase liquide selon la méthode décrite dans le paragraphe IV.1.1. Ce traitement a pour but de faire partir de la surface des atomes de phosphore.

Effet des traitements de type A :

Les figures (4-8(a) et (b)) montrent l'effet du recuit de type A sur les spectres DLTS. Ce traitement diminue la concentration des défauts pour tous les niveaux dans le cas de l'oxydation dans HNO_3 en phase vapeur, mais il l'augmente dans les structures oxydées en phase liquide. Les résultats sont résumés dans le tableau 4.6.

| | T1 | T3 | T4B | T5 |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|
| Schottky | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Liquide non recuit | 1.1 | 1.3 | 4.2 | 3 |
| Liquide recuit | 1.4 | 2.4 | 5.8 | 3.8 |
| Vapeur non recuit | 1.7 | 2.7 | 3.9 | 2.5 |
| Vapeur recuit | 1.2 | 2.2 | 3 | 2 |

tableau 4.6

Sur la figure (4-8(a)) on remarque un décalage vers les basses températures de la position des pics T_1 , T_2 , T_3 et T_5 après recuit de la structure oxydée en phase liquide. Après recuit des structures oxydées en phase vapeur, un faible décalage apparaît sur le niveau T_5 comme on peut le voir sur

la figure (4-8(b)).

Effet des traitements de type B :

Le recuit des structures dans les conditions B augmente les concentrations des niveaux T_1 , T_3 et T_5 mais celle de T_{4B} diminue. Le tableau 4.7 rassemble les résultats.

| | T1 | T3 | T4B | T5 |
|---------------------------|-----|------|------|------|
| Schottky | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Schottky après traitement | 1.3 | 1.17 | 0.65 | 1.07 |

tableau 4.7

Un décalage vers les basses températures est également observé sur les niveaux T_1 et T_5 comme on peut le voir sur la figure (4-13).

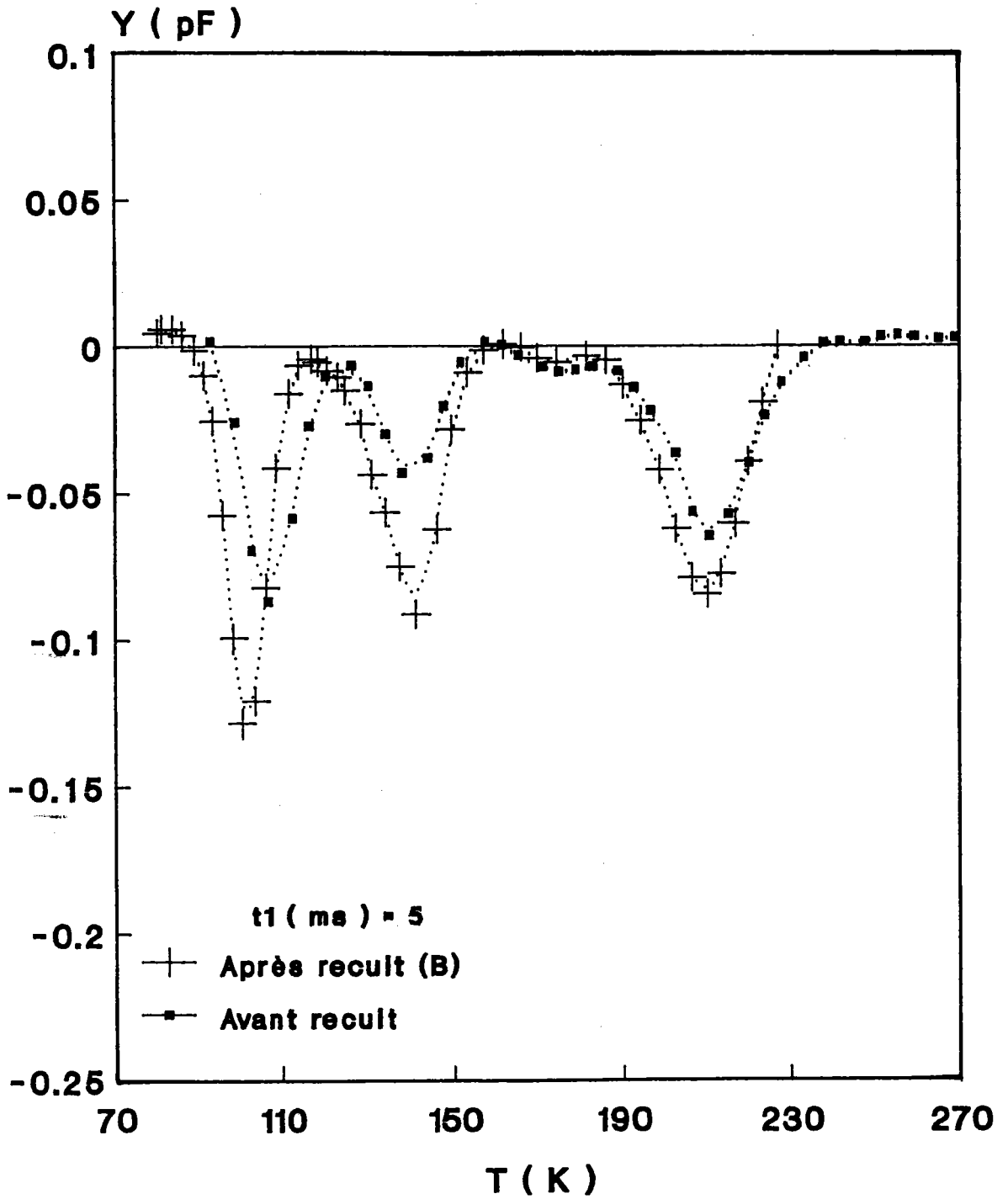


Fig.4-13: Spectres DLTS observés sur la structure Au-InP avant et après recuit de type B.

Effet des traitements thermiques de type C :

Ce traitement thermique fait disparaître le niveau T_2 qui est mis en évidence dans les structures oxydées dans HNO_3 . Les concentrations des niveaux T_1 et T_5 augmentent mais celles de T_3 et T_{4B} diminuent. Les résultats sont reportés dans le tableau 4.8.

| | T1 | T3 | T4B | T5 |
|------------------------------------|------|-----|------|------|
| Schottky | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Liquide avant recuit | 1.1 | 1.3 | 4.2 | 3 |
| Liquide après traitement de type c | 2.65 | 1.1 | 1.73 | 3.84 |

tableau 4.8

Un léger déplacement vers les basses températures des niveaux T_1 et T_5 est observé comme le montre la figure (4-14).

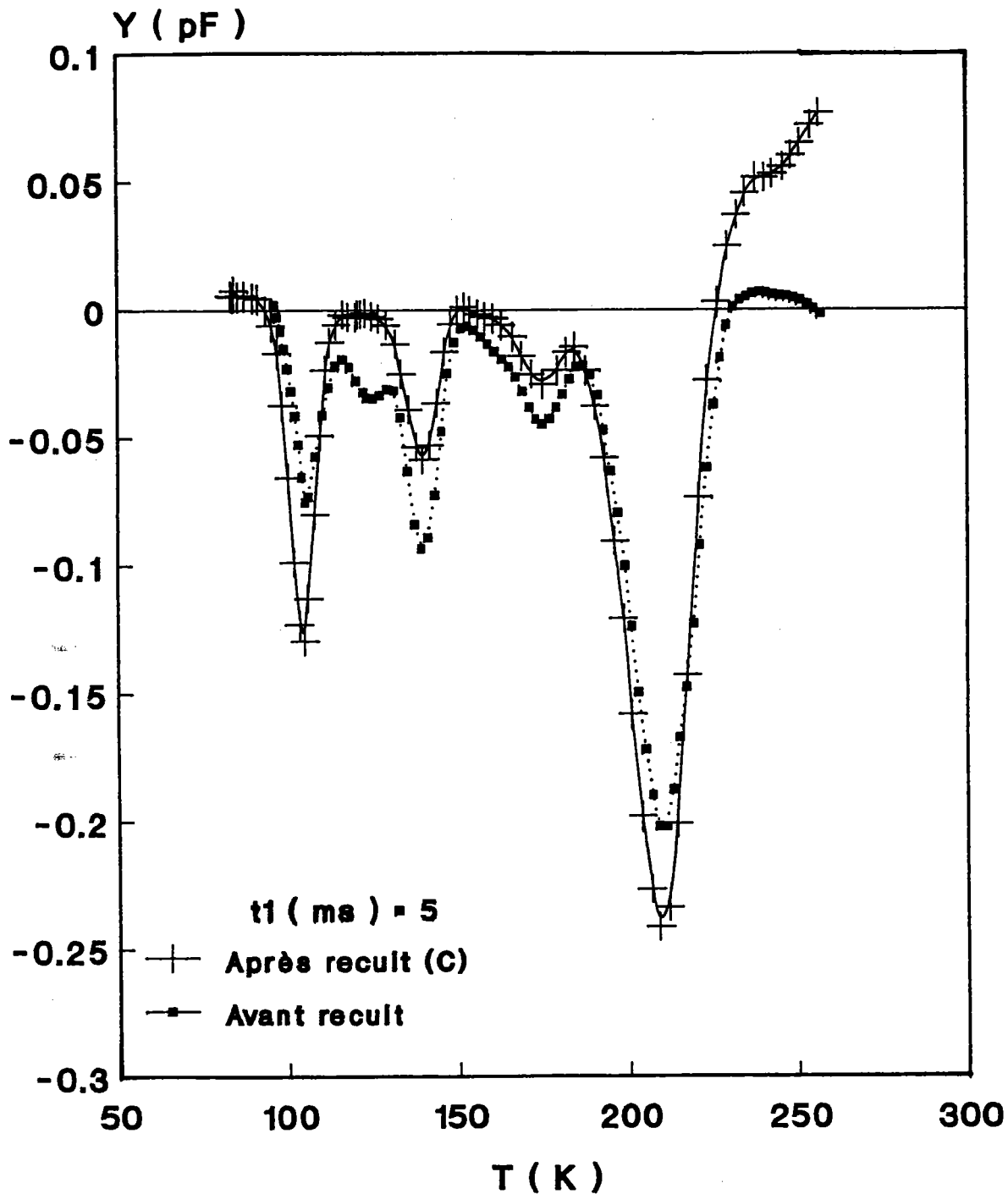


Fig.4-14: Spectre DLTS observé sur la structure oxydée en phase liquide avant et après recuit de type C.

IV.4 MODELISATION DES PICS DLTS

Dans les spectres DLTS observés sur l'ensemble des structures Au-InP et Au-oxyde natif-InP, ainsi que sur les structures étudiées dans le chapitre III, on constate que l'amplitude du pic, qui devrait être constante, varie avec la fenêtre de vitesse d'émission.

L'exploitation classique de ces spectres met en évidence une deuxième anomalie:

- les sections efficaces de capture sont très élevées (10^{-12} - 10^{-10} cm²) pour tous les niveaux.

Ces constatations conduisent à analyser en détail les pics T₁, T₃ et T₅ observés sur la Schottky.

Dans les conditions habituelles, cas où le transitoire de capacité C(t) exponentiel, le signal DLTS Y s'écrit:

$$Y = - \frac{N_T C_0}{2 N_D} [\exp(-e_n t_1) - \exp(-e_n t_2)] \quad (1)$$

L'amplitude maximale du signal DLTS, dépend uniquement du rapport t_2/t_1 qui est fixe (11.5 dans notre cas).

Une telle variation a été noté également par M.Takikawa et M.Ozeki[4.12] sur le centre DX dans GaAs, pour lequel une dépendance en T^{-2} de l'amplitude du pic est observée empiriquement.

Pour expliquer ces anomalies trois hypothèses peuvent être envisagées:

1) la capacité C_0 varie avec la température et / ou

2) les sections efficaces de capture varient avec la température et / ou

3) le transitoire de capacité est multiexponentiel.

Dans ce qui suit nous allons étudier étape par étape l'influence de chaque hypothèse sur les résultats expérimentaux observés.

IV.4.1 Etude de l'influence de variation de la capacité C_0 sur les spectres DLTS :

La capacité de repos C_0 de la jonction Au-InP sous tension V_R ($C(V_R)$) varie avec la température comme le montre la figure (4-15). Cette variation est observée pour toutes les structures quelque soit la nature de l'oxyde formé ou déposé sur le substrat d'InP.

La variation de la capacité C_0 avec la température n'explique pas l'augmentation de la hauteur du pic DLTS avec la fenêtre de vitesse d'émission. La position du pic en température pour différents t_1 est retrouvée mais l'amplitude maximale du pic varie peu avec le retard initial t_1 .

Une détermination rigoureuse de cinétique de capture est nécessaire.

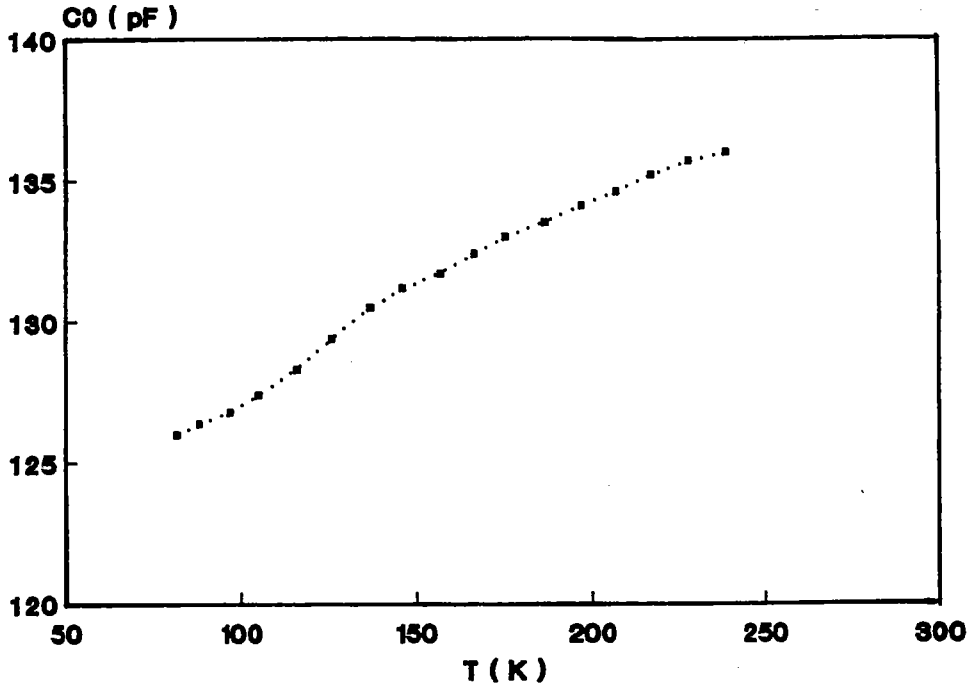


Fig.4-15: Variation de la capacité de repos C_0 de la structure Au-InP en fonction de la température.

IV.4.2 Etude de l'influence de la variation des sections efficaces de capture avec la température sur les spectres DLTS:

Nous allons étudier l'influence des sections de capture des porteurs libres sur les spectres DLTS. Pour mesurer les paramètres de capture, la technique proposée par Henry et al[4.13], détaillée dans le chapitre II, est utilisée.

Le signal DLTS pour une capture incomplète est donnée par :

$$\Delta C(t_p) = \Delta C_{\max} [1 - \exp(-t_p / \tau_c)] \quad (2)$$

où ΔC_{\max} est le maximum de variation de la capacité dû au

remplissage complet des pièges.

Les figures (4-4(a)) et (4-7(b)) montrent une série de spectres, obtenus à différents t_p .

Pour chaque niveau nous avons calculé uniquement la constante de temps correspondant au pic DLTS et ceci pour plusieurs fenêtre de vitesse d'émission.

La pente de la courbe $\ln(1 - \Delta C(t_p) / \Delta C_{\max})$ en fonction de t_p , donne la constante de temps τ_c , d'où la section efficace de capture à différentes températures, déduite de la relation

$$\tau_c = \frac{1}{n \sigma_n V_{th}}, \text{ où } n \text{ est supposée égale à } N_D.$$

Ce calcul a été réalisé sur les pièges à électrons T_1 , T_3 et T_5 . La faible amplitude des niveaux T_{4A} et T_{4B} rend difficile l'extraction des paramètres de capture.

Les figures (4-16(a), (b) et (c)) montrent la variation de la constante de temps avec la température pour les niveaux T_1 , T_3 et T_5 .

Les pentes des droites déterminent les constantes de temps et par conséquent les sections efficaces de capture σ_n sont obtenues à différentes températures par les niveaux T_1 , T_3 et T_5 .

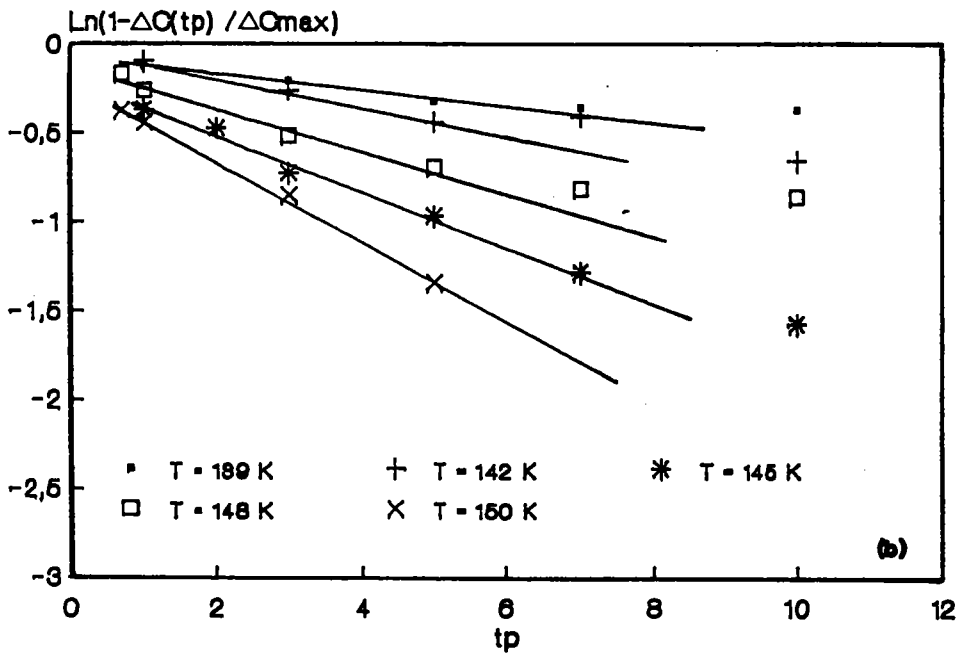
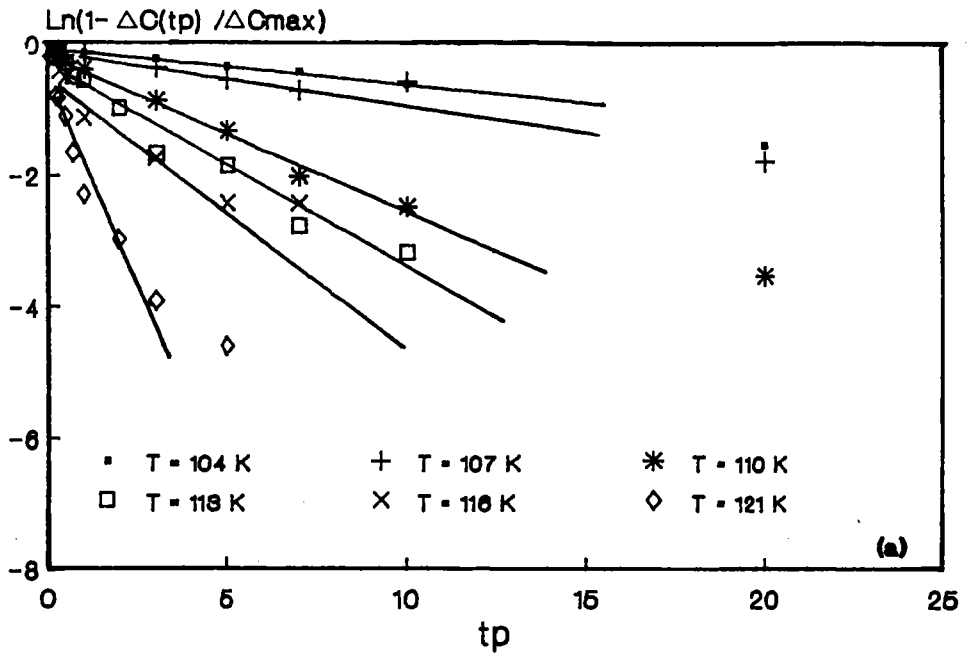


Fig.4-16(a,b): Tracé de $\text{Ln}(1 - \Delta C(t_p) / \Delta C_{\text{max}})$ en fonction de t_p pour les niveaux T_1 et T_3 observés sur la Schottky Au-InP.

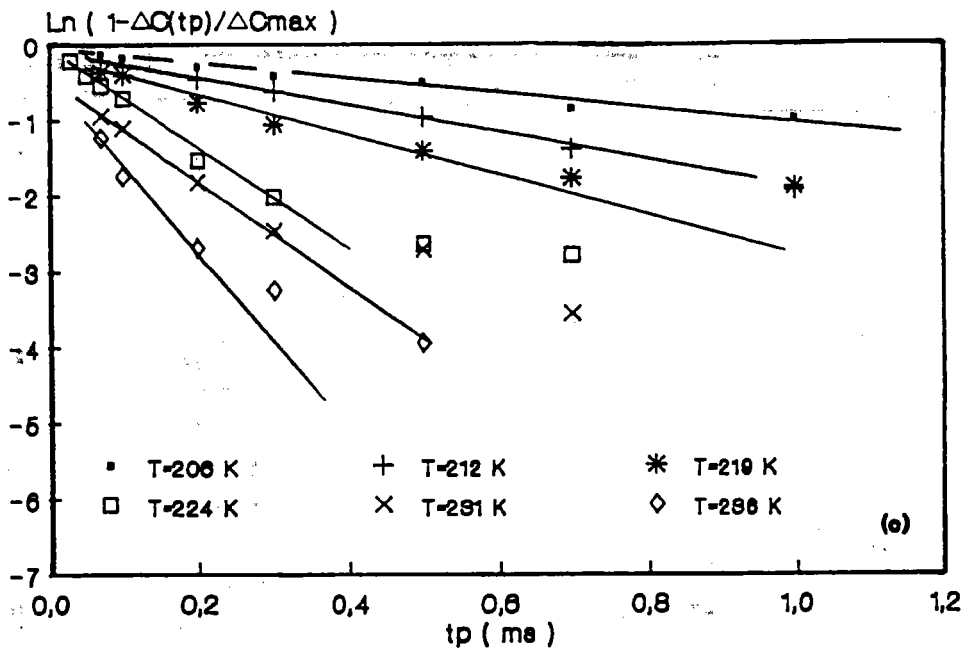


Fig.4-16(c): Tracé de $\text{Ln}(1 - \Delta C(t_p)/\Delta C_{\text{max}})$ en fonction de t_p pour les niveaux T_5 observé sur la Schottky Au-InP.

Les sections de capture mesurées par cette méthode sont faibles, de l'ordre de 10^{-20} cm^2 . Ces ordres de grandeurs sont similaire à ceux observées dans la littérature en surface ou en volume du semi-conducteur par Ogura et al [4.14], Mc Afee et al [4.15] et Majerfeld et al [4.16].

Les mesures sur silicium montrent souvent que les sections de capture diminuent quand on se rapproche des bandes des porteurs [4.17]. Par conséquent les très faibles valeurs de σ_n mesurées peuvent être acceptables. Elle peuvent correspondre soit à des pièges localisés à l'interface avec forte relaxation de réseau par émission multiphonons, soit à des états situés dans l'oxyde natif avec des sections de capture

dépendantes de la distance de l'interface. Or ces niveaux sont aussi observés sur la Schottky et un léger décalage de la position du pic DLTS en fonction de V_m est observé sur les structures oxydées comme on peut le voir par exemple sur la figure (4-8(b)). En conséquence nous pouvons les supposer localisés à l'interface. Les différences entre les faibles valeurs des sections de capture σ_n mesurées par cette méthode et déduites des diagrammes d'Arrhénius par analyse de Lang, peuvent être expliquées par la variation en température de la section de capture suivant la relation [3]:

$$\sigma_n = \sigma_\infty \exp \left(-\frac{q\Delta E_\sigma}{kT} \right) \quad (3)$$

On observe que les sections de capture des niveaux T_1 , T_2 et T_5 varient fortement avec la température comme le montre la figure (4-17) conformément au modèle de Henry et al [4.3] correspondant au processus d'émission multiphonons. Ce phénomène a été observé pour plusieurs niveaux profonds dans GaAs et GaP [4.13] et dans l'InP [4.14,4.15,4.16].

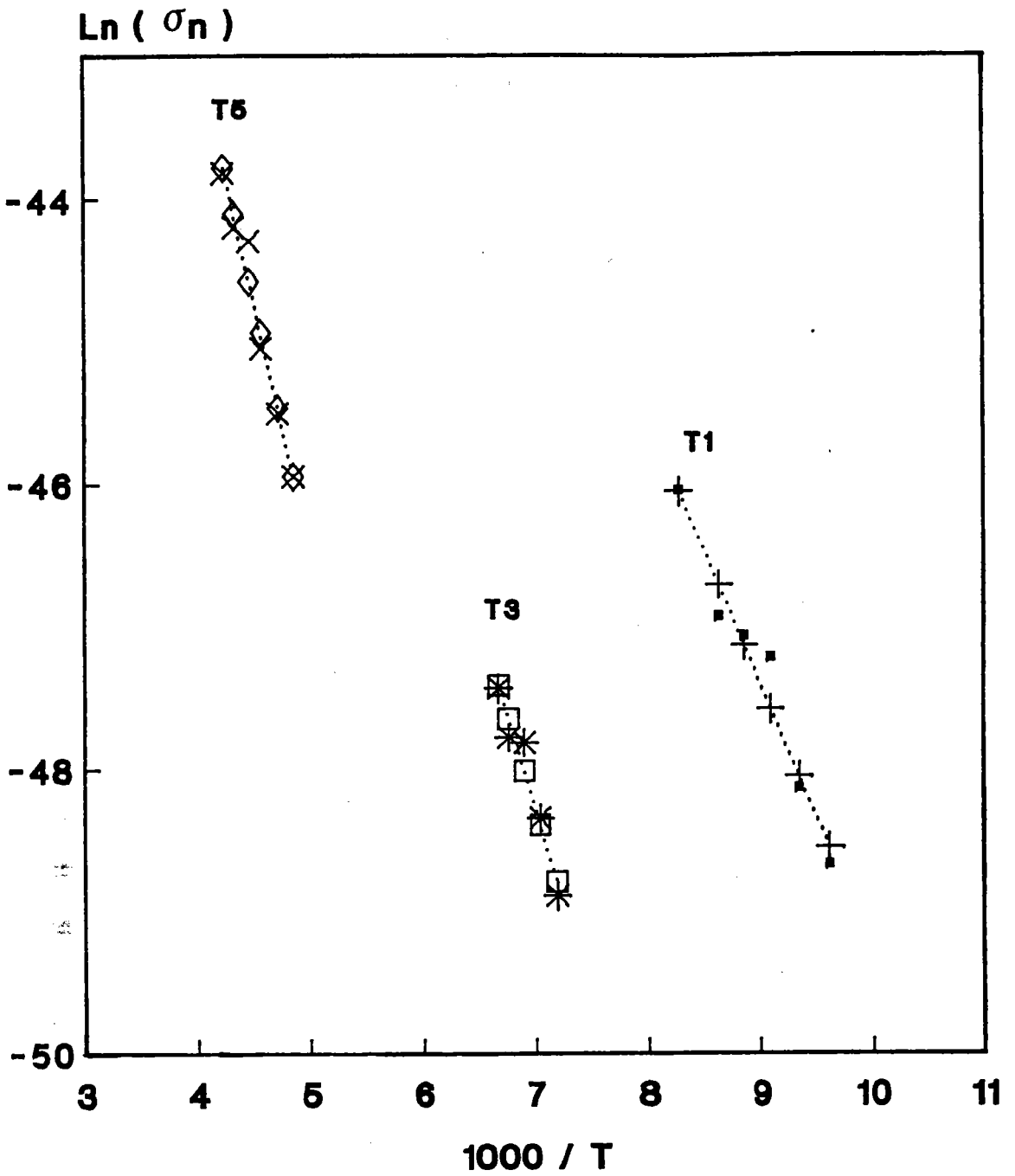


Fig.4-17: Diagramme d'Arrhénius $\text{Ln}(\sigma_n)$ en fonction de $1000/T$ pour les pièges T1, T3 et T5. Les résultats (σ_∞, E_σ) sont résumés dans le tableau 4.10.

A partir des diagrammes d'Arrhénius $\ln(\sigma_n)$ en fonction de $1000/T$ représentés sur la figure (4-17), on déduit la section efficace de capture σ_∞ et l'énergie ΔE_σ . Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.9 pour les niveaux T₁, T₃ et T₅.

| | T1 | T3 | T5 |
|------------------------------------|----------------------|--------------------|----------------------|
| ΔE_a (eV) | 0.25 | 0.38 | 0.47 |
| ΔE_σ (eV) | 0.18 | 0.30 | 0.30 |
| ΔE_1 (eV) | 0.07 | 0.08 | 0.17 |
| σ_∞ (cm ²) | $6.5 \cdot 10^{-13}$ | $6 \cdot 10^{-13}$ | $3.6 \cdot 10^{-13}$ |

tableau 4.9

Ce calcul a été étendu aux structures oxydées en phase vapeur avant recuit pour les niveaux T₁ et T₃. Les résultats sont résumés dans le tableau 4.10.

| | T1 | T3 |
|------------------------------------|----------------------|----------------------|
| ΔE_a (eV) | 0.22 | 0.33 |
| ΔE_σ (eV) | 0.15 | 0.24 |
| ΔE_1 (eV) | 0.07 | 0.09 |
| σ_∞ (cm ²) | $1.3 \cdot 10^{-14}$ | $2.3 \cdot 10^{-13}$ |

tableau 4.10

On constate que les valeurs expérimentales des sections efficaces de capture σ_∞ déduites de ce modèle de capture sont voisines des valeurs trouvées par l'analyse de Lang [4.11]. Les fortes valeurs de ΔE_σ obtenues montrent que les pièges à électrons T_1 , T_3 et T_5 sont localisés au voisinage de l'interface avec une relaxation de réseau relativement importante.

Des tableaux 4.9 et 4.10, on remarque que les énergies de liaison calculées pour les niveaux T_1 et T_3 sur la Schottky et sur la structure Au-oxyde HNO₃ vapeur-InP(n) avant recuit sont pratiquement identiques.

Nos résultats peuvent être comparés à ceux trouvés dans la

littérature qui sont résumés dans le tableau 4.11.

| Cris- -tal | Niveau | ΔE_a (ev) | σ_n (cm ²) | σ_∞ (cm ²) | ΔE_σ (ev) | Ref |
|---------------|--------|-------------------|-------------------------------|------------------------------------|---------------------------|--------|
| MOCVD InP | MOE1 | 0.37±.01 | 3.1E-18 | 1.18E-13 | 0.19 | [4.14] |
| | MOE2 | 0.53±.01 | 6.1E-20 | 4.2E-12 | 0.38 | |
| | MOE3 | 0.60±.01 | 8.8E-19 | 4.3E-15 | 0.25 | |
| LEC InP | | 0.37 | 1.2E-18 | 1.1E-13 | 0.20 | [4.14] |
| | | 0.59 | 1.4E-18 | 8.6E-15 | 0.25 | |
| VPE InP | | 0.59 | | 3.4E-15 | 0.39 | [4.16] |

Tableau 4.11

On constate que les énergies ΔE_σ calculées par ces auteurs sont de l'ordre de grandeur de ce que nous avons trouvé.

La simulation du signal DLTS, pour les niveaux T_1 , T_3 et T_5 définie par la relation (2), en utilisant les résultats obtenus qui sont résumés dans le tableau 4.9 et en tenant compte de la variation de la capacité de repos C_0 avec la température, montre que l'amplitude du pic DLTS calculée pour différentes fenêtres de vitesse d'émission, ne suit pas la

variation observée expérimentalement comme le montrent les figures (4-18(a),(b) et (c)), cependant le décalage des pics en température correspond à celui observé expérimentalement.

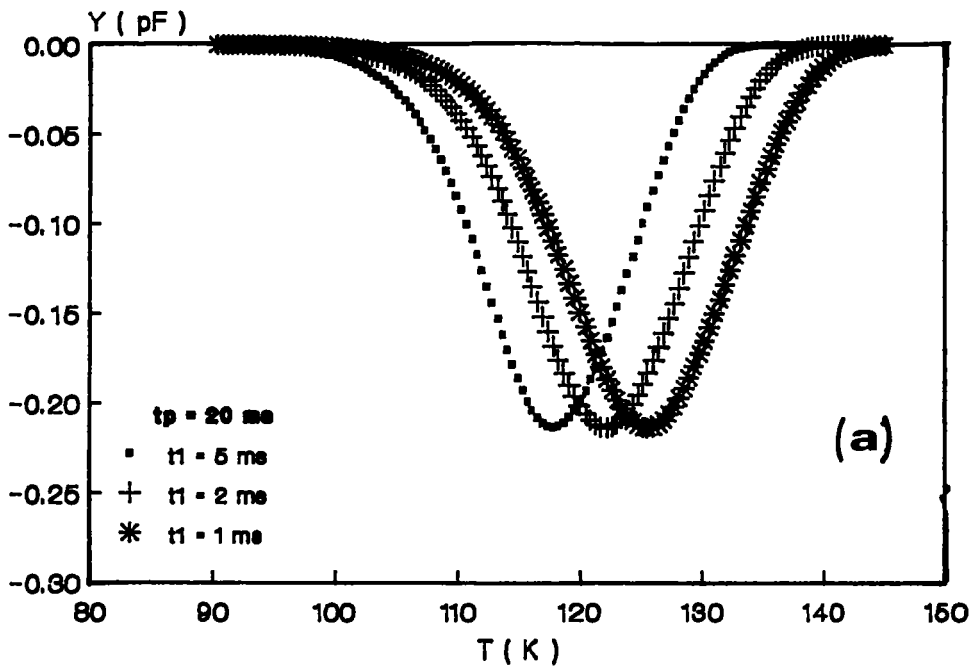


Fig.4-18(a): Simulation du spectre DLTS pour le niveau T_1 en utilisant l'équation 2 avec les résultats du tableau 4.10.

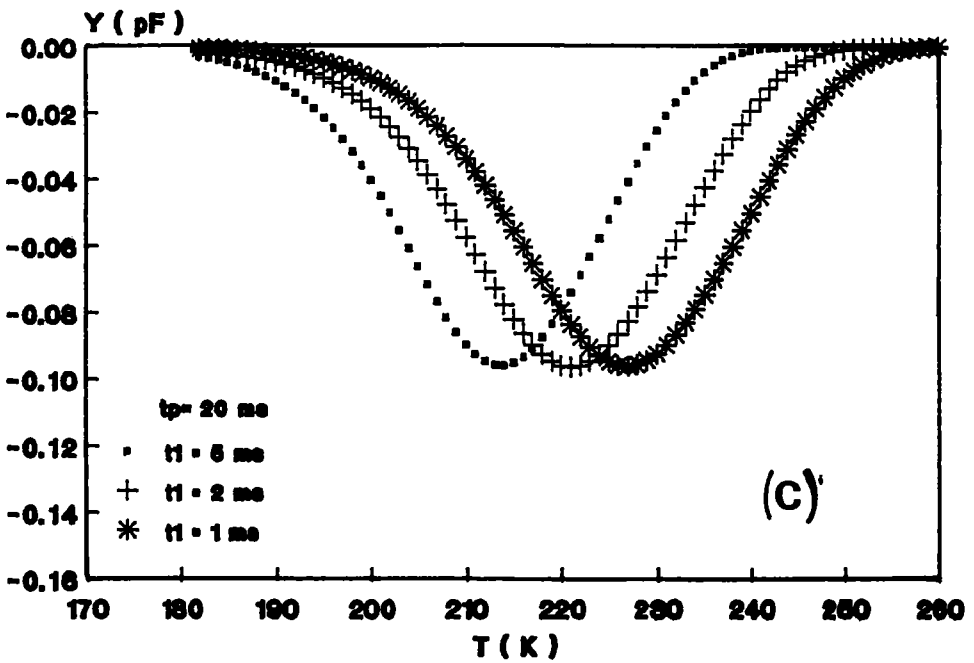
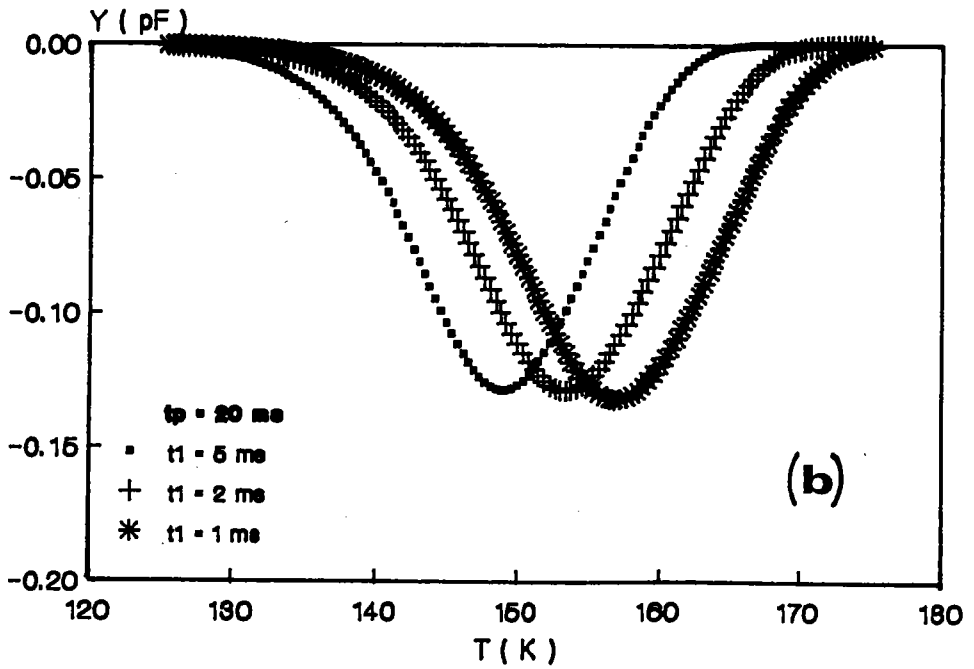


Fig.4-18(b,c): Simulation du spectre DLTS pour les niveaux T_3 et T_5 en utilisant l'équation 2 avec les résultats du tableau 4.10.

Ces résultats n'expliquent pas le comportement anormal de la variation de la hauteur du pic DLTS en fonction de la fenêtre de vitesse d'émission. Une cinétique de capture qui fait intervenir la somme de deux contributions exponentielles doit être envisagée. A.Zylbersztejn [4.18] a mis en évidence dans GaAs(n) la présence de deux composantes l'une rapide et l'autre lente mais sans extraire les paramètres physiques. Nous supposons donc l'existence de deux niveaux pièges sans interaction entre eux et nous essayons de mettre en évidence leur présence en analysant le transitoire de capacité en fonction du temps à différentes températures.

V.4.3 Etude des spectres DLTS avec des transitoires multiexponentiels :

V.4.3.1 Analyse des transitoires de capacité :

Le transitoire de capacité est obtenu après vidage des pièges et émission des électrons vers la bande de conduction. Dans l'hypothèse où deux niveaux pièges sont présents, à un instant t , les densités d'occupation des deux niveaux sont données par:

$$n_{T1}(t) = N_{T1} \{ 1 - \exp(-\sigma_1 V_{th} n t_p) \} \exp(-t/\tau_1) \quad (4)$$

$$n_{T2}(t) = N_{T2} \{ 1 - \exp(-\sigma_2 V_{th} n t_p) \} \exp(-t/\tau_2) \quad (5)$$

Où N_1, N_2 sont les densités des deux pièges, τ_1, τ_2 les

constantes de temps d'émission des électrons, σ_1 , σ_2 les sections efficaces de capture. On suppose que les concentrations N_1 et N_2 sont faibles devant la concentration des donneurs N_D , la capacité $C(t)$ à un instant t peut être approchée par la relation :

$$C(t) = C_0 \left\{ 1 + (N_{T1}^+(t) + N_{T2}^+(t)) / 2N_D \right\} \quad (6)$$

Où C_0 est la capacité de repos sous tension V_R .

$$N_{T1}^+(t) = N_2 \{ 1 - \exp(-\sigma_{\infty} V_{th} n t_p) \} [1 - \exp(-t/\tau_1)] \quad (7)$$

$$N_{T2}^+(t) = N_2 \{ 1 - \exp(-\sigma_{\infty} V_{th} n t_p) \} [1 - \exp(-t/\tau_2)] \quad (8)$$

$$\Delta C(t) = C(t) - C(0) = \sum_{i=1}^2 C_i (1 - \exp(-t/\tau_i)) \quad (9)$$

où
$$C_i = \frac{C_0 N_{Ti}}{2N_D} \{ 1 - \exp(-\sigma_i V_{th} n t_p) \} \quad (10)$$

Les composantes C_1 et C_2 et les constantes de temps τ_1 et τ_2 sont déterminées par une optimisation au sens des moindres carrés, mais la convergence vers le résultat dépend des valeurs initiales à donner au paramètres C_1 , C_2 , τ_1 et τ_2 . La méthode exposée dans la référence [4.19] est utilisée pour la détermination approchée des paramètres, qui constitueront les valeurs initiales à injecter dans le programme d'optimisation.

Les figures (4-19(a), (b), (d) et (c)) montrent les résultats d'analyse des transitoires de capacité mesurés par

la contribution de deux composantes exponentielles à différentes températures. Sur le même graphique, nous avons représenté le transitoire mesuré et celui calculé d'après la relation (9) en utilisant les paramètres C_1 , C_2 , τ_1 et τ_2 déduits par optimisation.

L'accord entre le transitoire expérimental et calculé confirme l'hypothèse de l'existence de deux niveaux pour lesquels une décomposition a été entreprise pour extraire les paramètres caractéristiques de chaque pic.

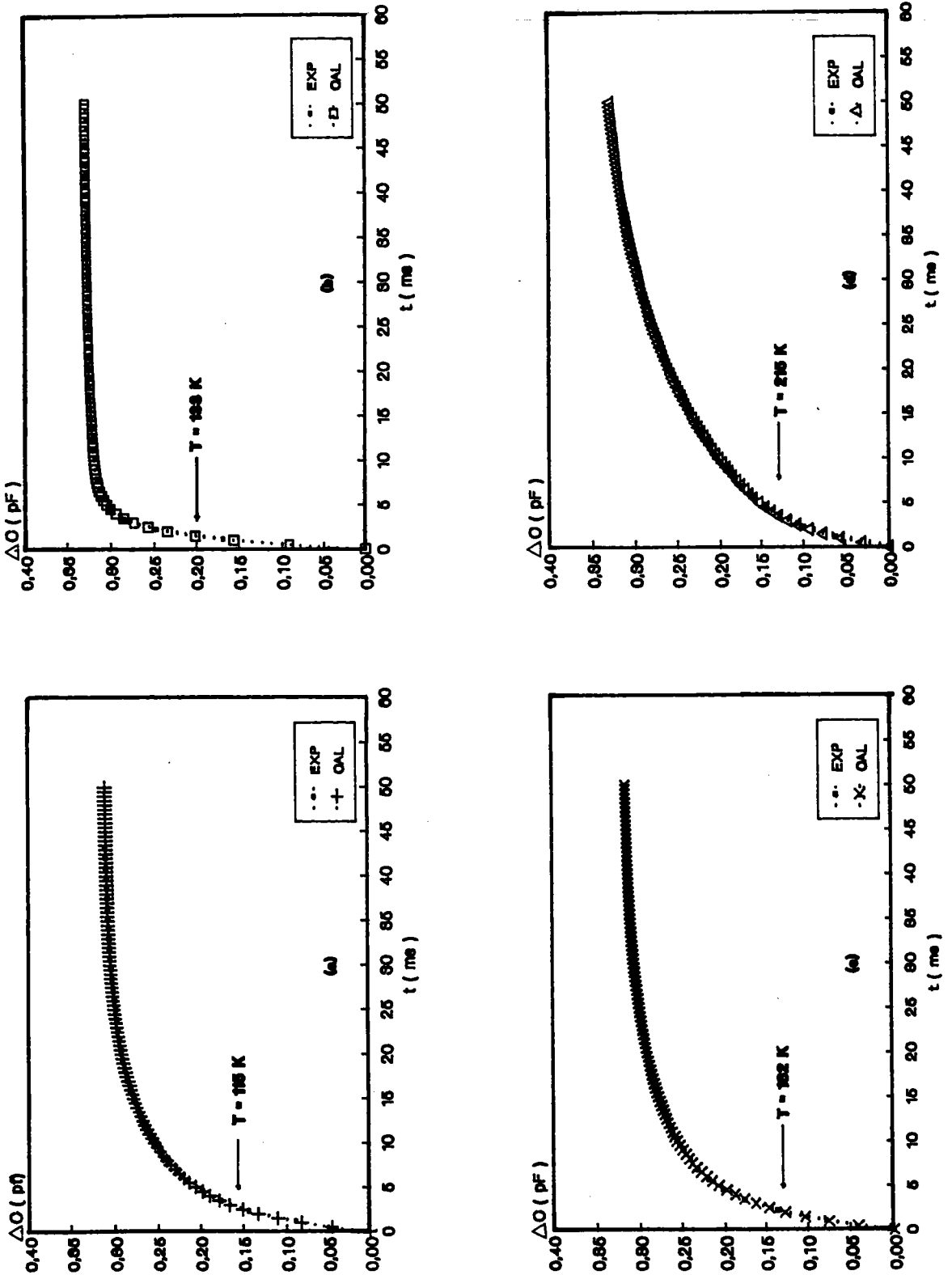


Fig.4.19: Décomposition du transitoire de capacité en deux contributions exponentielles à différentes températures.

V.4.3.2 Décomposition des pics DLTS :

La mise en évidence à la contribution au transitoire de capacité de deux composantes, nécessite la détermination des paramètres caractéristiques ΔE_1 , ΔE_2 , σ_1 , σ_2 , N_1 , N_2 . La méthode décrite dans le chapitre II est utilisée. Les étapes de calcul seront exposées en détail dans l'annexe.

Les figures (4-20(a), (b) et (c)) montrent la décomposition des pics T_1 , T_3 et T_5 , en deux composantes ainsi que le signal reconstruit à partir de leur somme et le signal expérimental mesuré. L'accord entre le spectre expérimental et la somme des composantes est très bon, démontrant la validité du modèle utilisé.

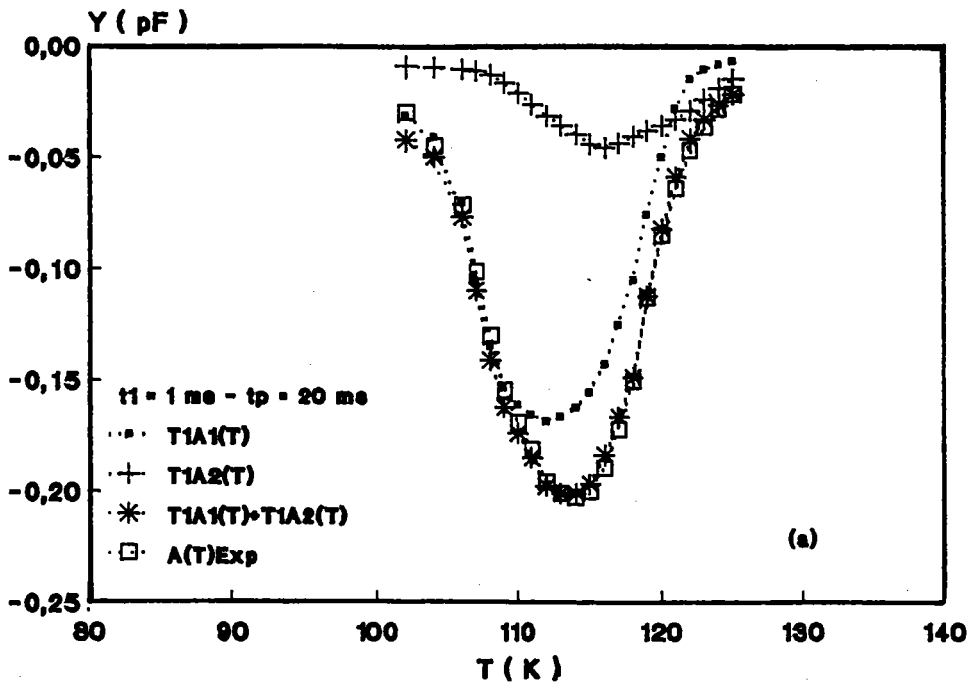


Fig.4-20(a): Décomposition en deux composantes du pic DLTS T_1 , leur somme ainsi que le résultat expérimental.

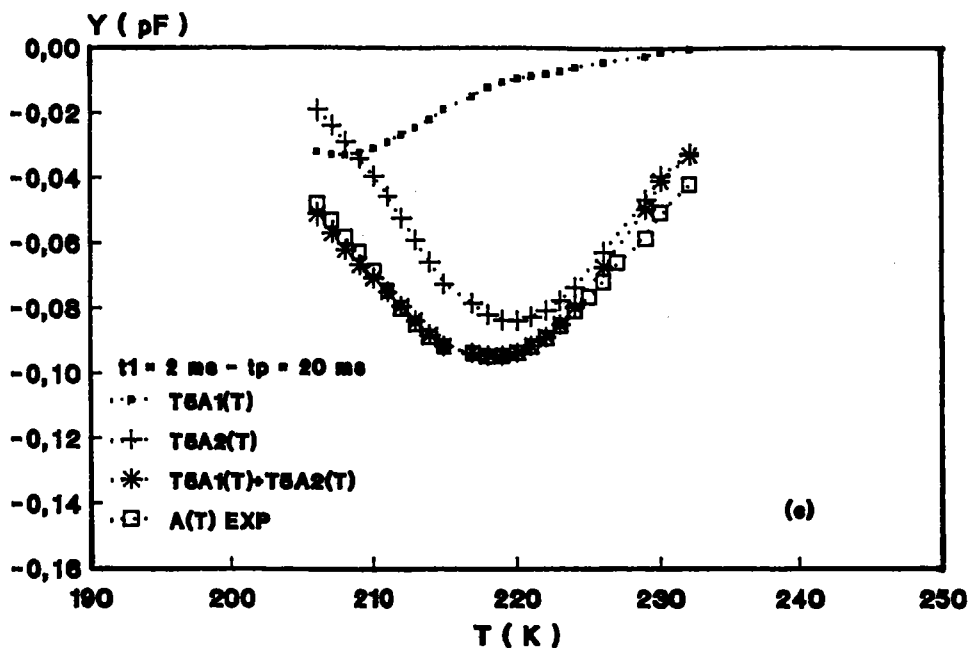
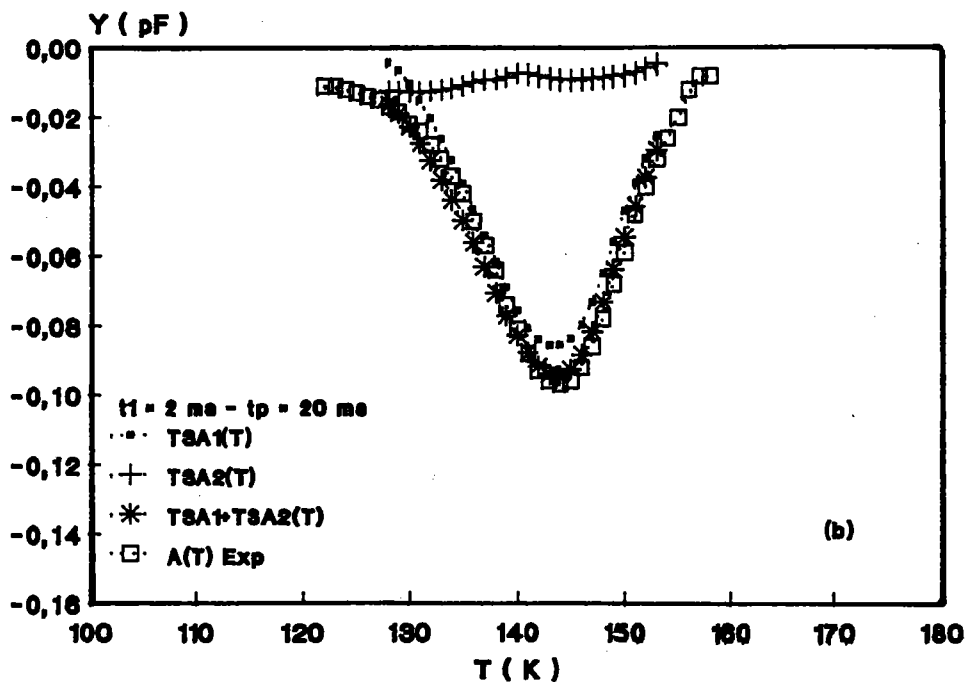


Fig.4-20(b,c): Décomposition en deux composantes des pics DLTS T_3 et T_5 , leur somme ainsi que le résultat expérimental.

Les figures (5-21(a), (b) et (c)) montrent la variation des vitesses d'émission $B_i(t)$ en fonction de la température.

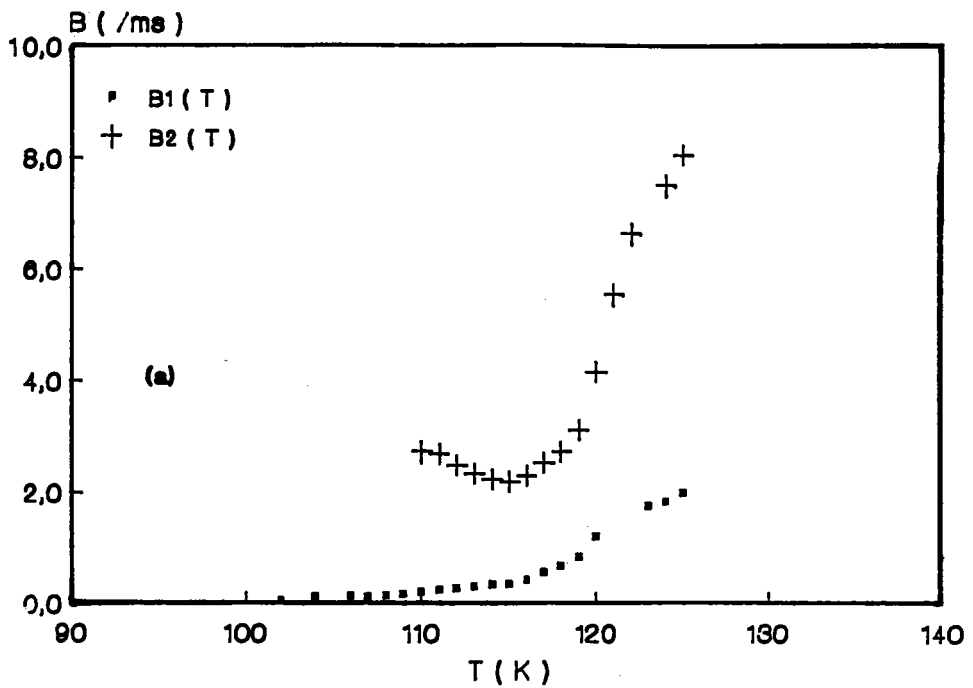


Fig.4-21(a): Variation en température des termes de capture B_1 et B_2 calculés après décomposition du niveau T_1 .

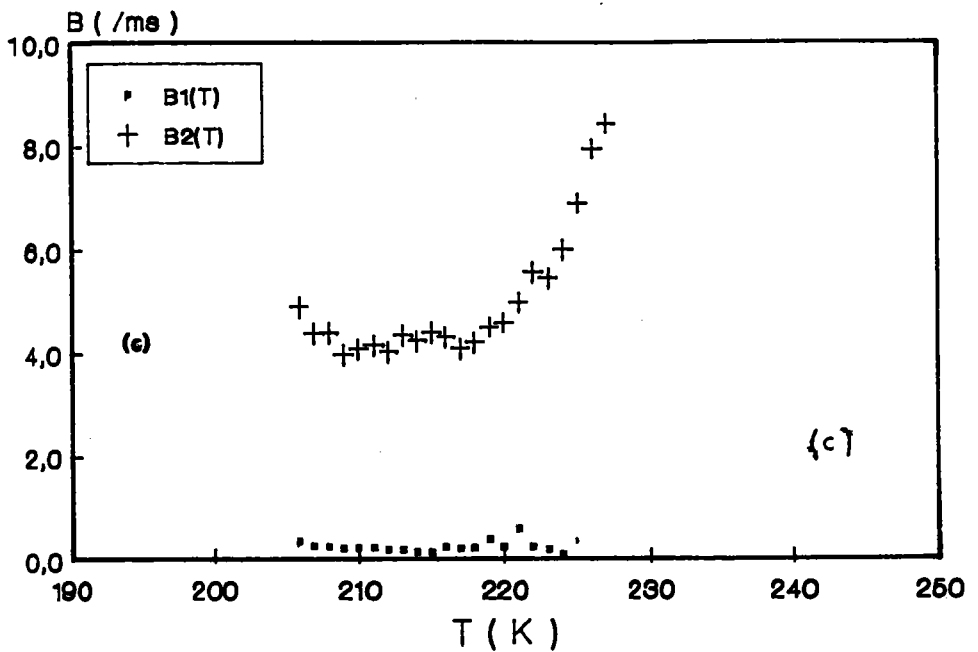
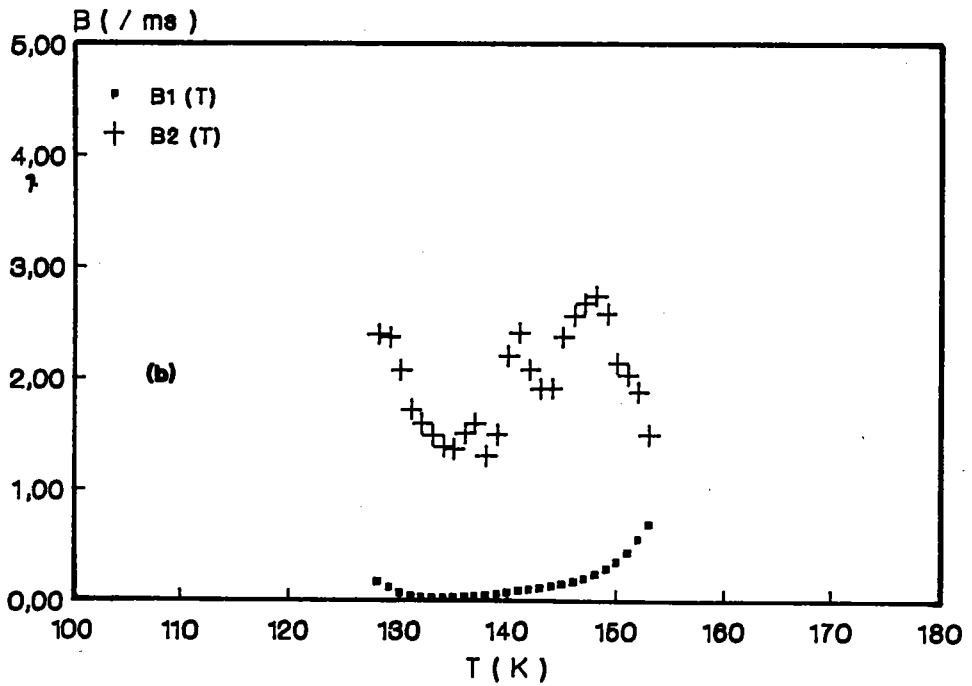


Fig.4-21(b,c): Variation en température des termes de capture B_1 et B_2 calculés après décomposition des niveaux T_3 et T_5 .

Les figures (4-22(a), (b) et (c)) montrent la variation des sections efficaces de capture déduites des vitesses d'émission $B_i(t)$. Les sections efficaces de capture mesurées sont faibles, de l'ordre de 10^{-20} cm² et suivent le modèle exponentiel ($\sigma_n = \sigma_\infty \exp(-\Delta E_0/kT)$) correspondant à l'émission multiphonons qui est mis en évidence expérimentalement et surtout pour les composantes (T_1A_1 , T_1A_2 , T_3A_1 et T_5A_2), qui par conséquent peuvent être associées à des pièges localisés à l'interface avec une forte relaxation du réseau. Pour les composantes d'amplitude faibles et compte tenu des erreurs expérimentales, on ne peut pas conclure sur la validité du modèle d'émission multiphonons. Nous prenons donc la valeur moyenne pour les sections de capture.

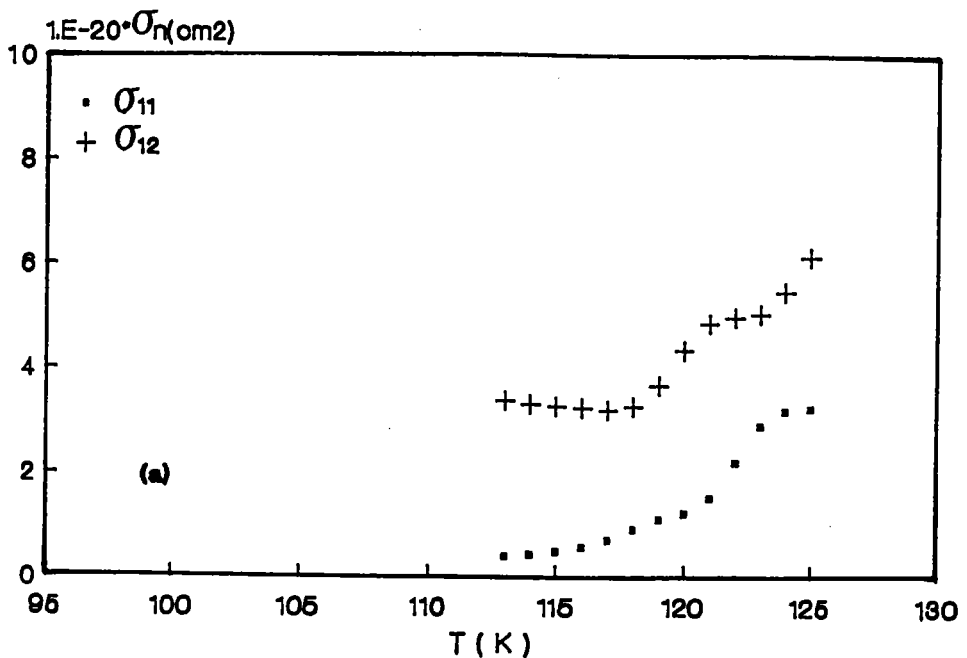


Fig.4.22(a): Variation en température de la section efficace de capture de chaque composante pour le niveau T_1 .

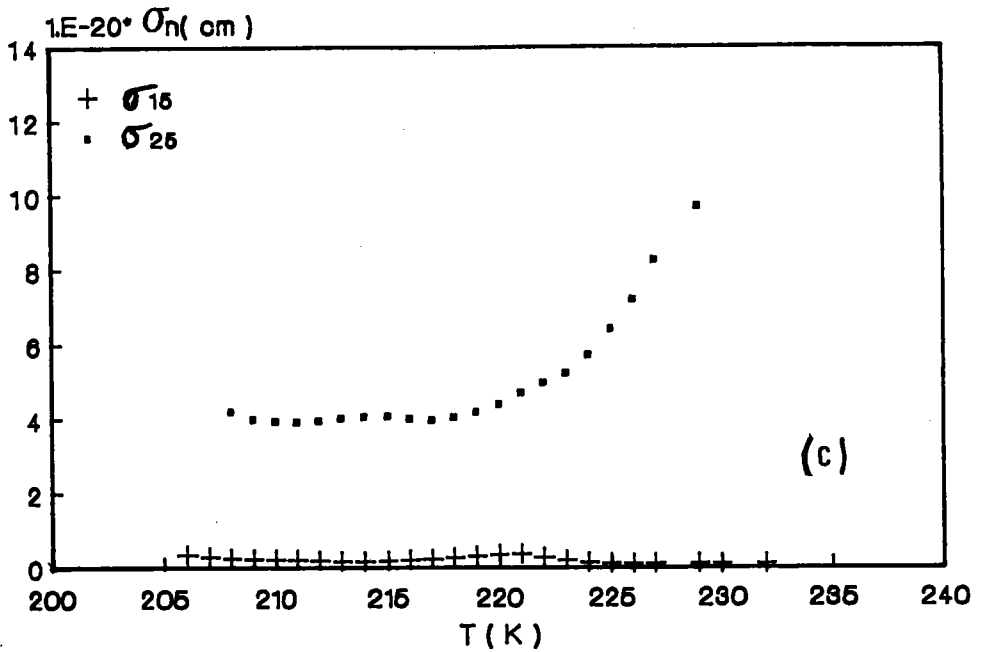
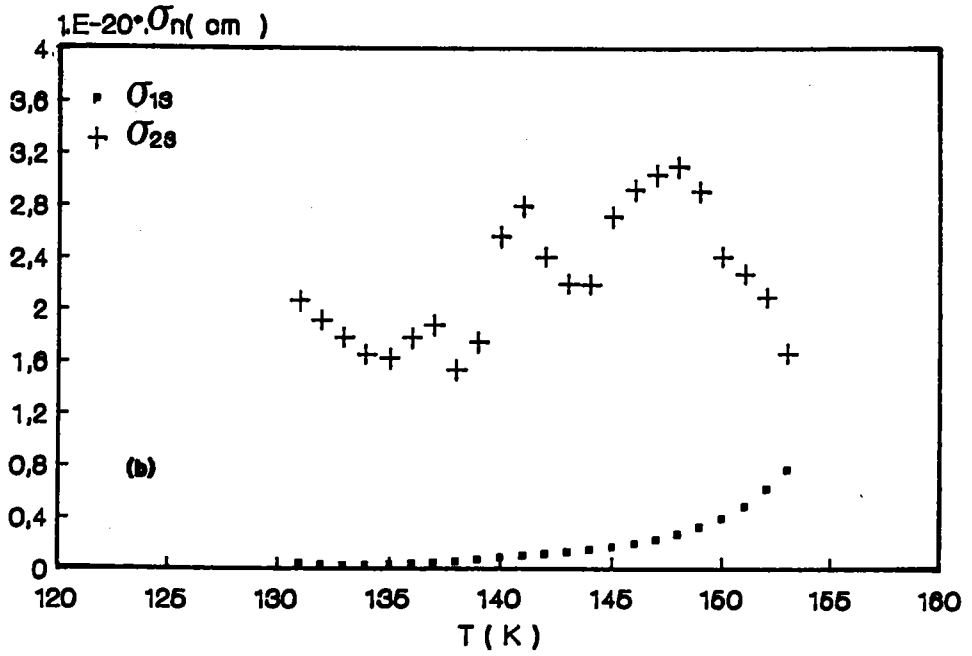


Fig.4.22(b,c): Variation en température de la section efficace de capture de chaque composante pour les niveaux T_3 et T_5 .

Les paramètres physiques sont rassemblés dans le tableau 4.12.

| | | $N_T(\text{cm}^{-3})$ | $\Delta E_1(\text{eV})$ | $\Delta E_\sigma(\text{eV})$ | $\sigma_\infty(\text{cm}^2)$ |
|----|------|-----------------------|-------------------------|------------------------------|------------------------------|
| T1 | T1A1 | 1.1×10^{13} | 0.04 | 0.16 | 7×10^{-14} |
| | T1A2 | 3×10^{12} | 0.06 | 0.19 | 3.6×10^{-12} |
| T3 | T3A1 | 5.8×10^{12} | 0.05 | 0.26 | 2.5×10^{-12} |
| | T3A2 | 8.7×10^{11} | 0.08 | 0 | 2.5×10^{-20} |
| T5 | T5A1 | 2×10^{12} | 0.10 | 0 | 2.5×10^{-21} |
| | T5A2 | 5×10^{12} | 0.16 | 0.32 | 1.1×10^{-12} |

tableau 4.12

Les sections efficaces de capture σ_∞ et les énergies d'activation ΔE_a calculées pour les composantes dominantes sont voisines des valeurs trouvées dans l'hypothèse où le signal est exponentiel (voir tableau 4.9). Les énergies de liaison déduites sont faibles (voir tableaux 4.9, 4.10 et

4.12) et la contribution de ΔE_{σ} dans l'énergie d'activation apparente calculée d'après le tracé d'Arrhénius ΔE_a est importante.

Les figures (4-23(a),(b)), (4-24(a),(b)), (4-25(a),(b)) montrent la comparaison entre les spectres DLTS calculés en tenant compte des paramètres du tableau 4.12 et obtenus expérimentalement à différents t_1 et t_p pour les niveaux T_1 , T_3 et T_5 respectivement.

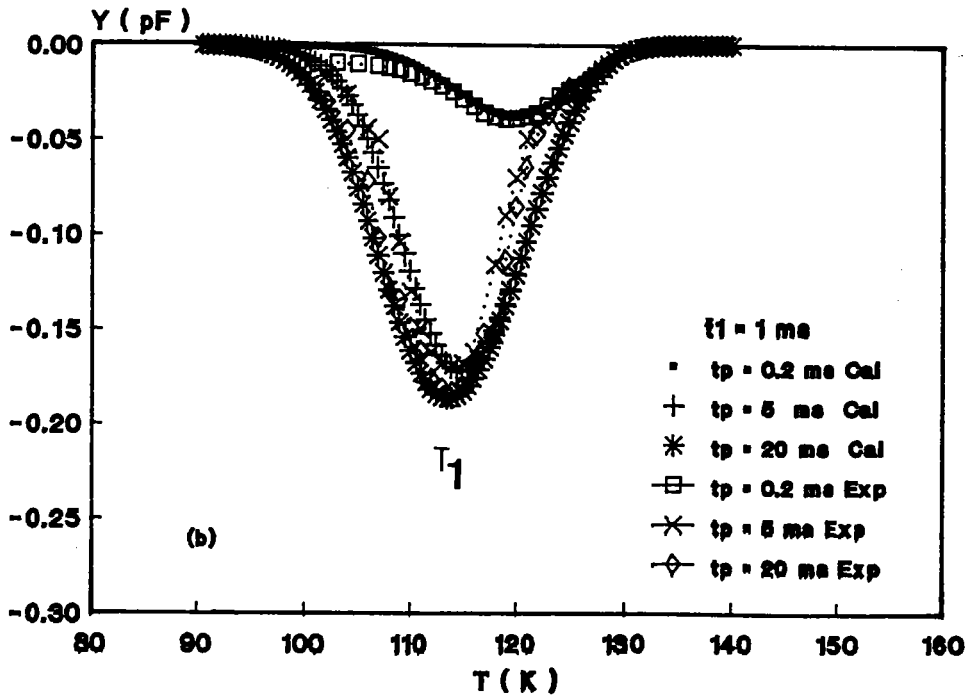
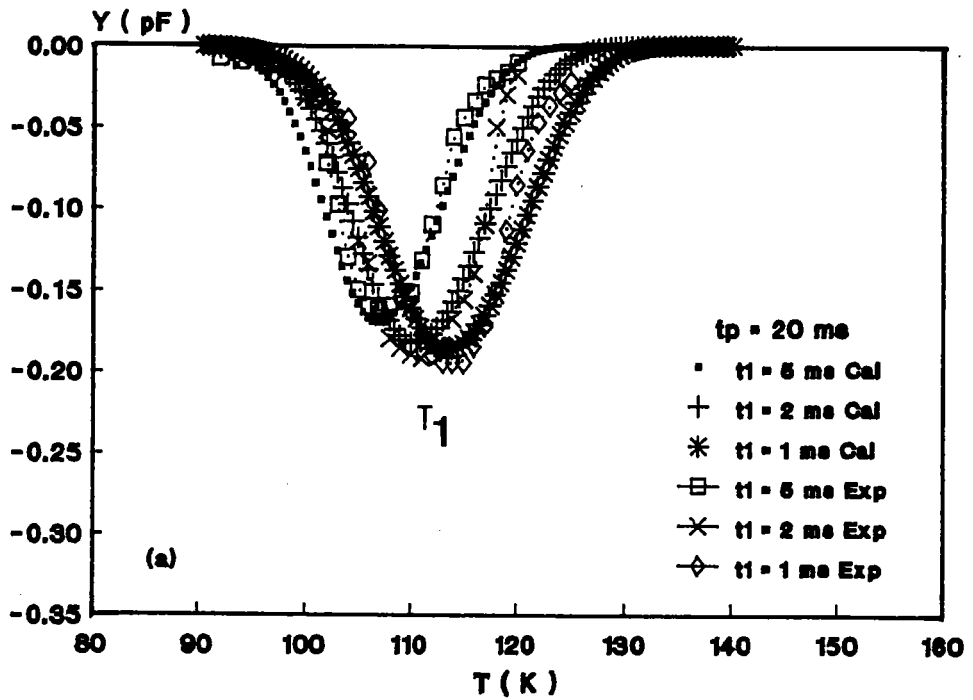


Fig.4-23: Spectres DLTS mesurés sur la structure Au-InP pour le niveau T_1 et calculés d'après la relation (11) en utilisant les résultats résumés dans le tableau 4.13 pour différentes a) t_1 , b) t_p .

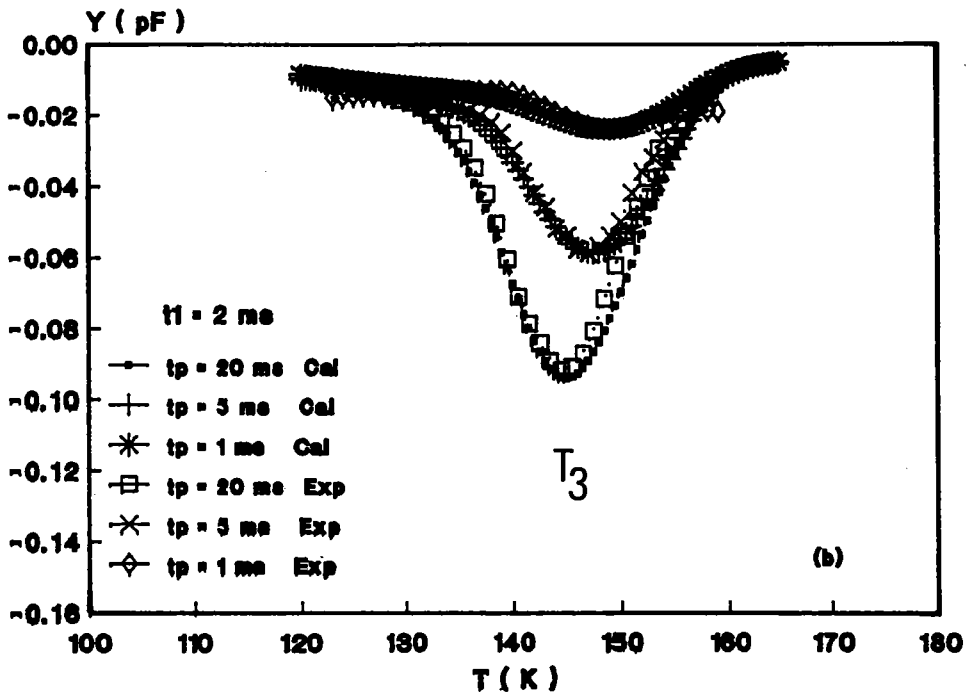
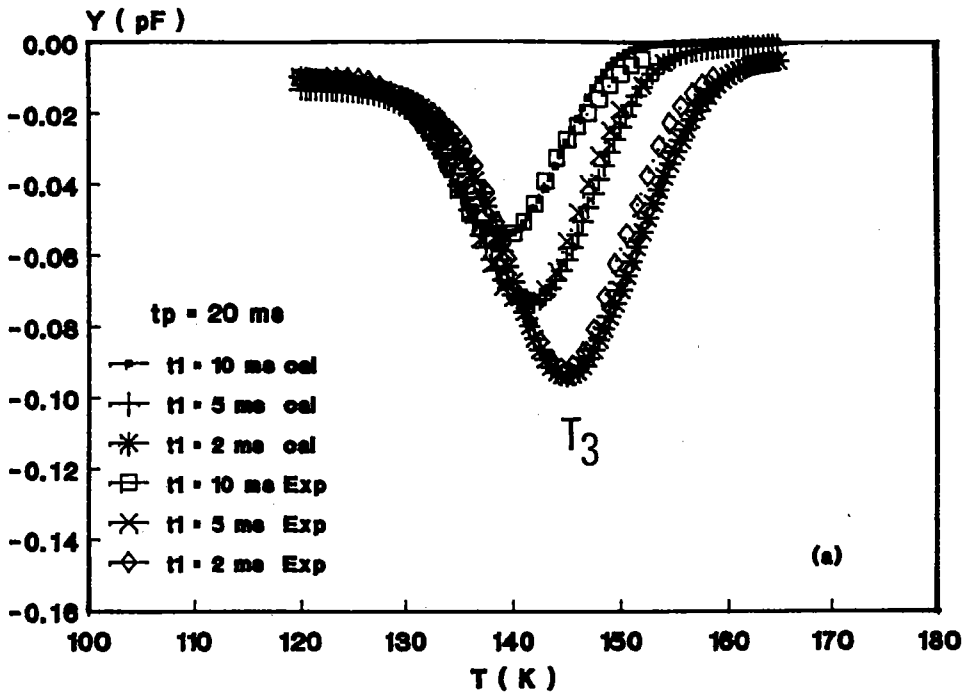


Fig.4-24: Spectres DLTS mesurés sur la structure Au-InP pour le niveau T_3 et calculés d'après la relation (11) en utilisant les résultats résumés dans le tableau 4.13 pour différents : a) t_1 , b) t_p .

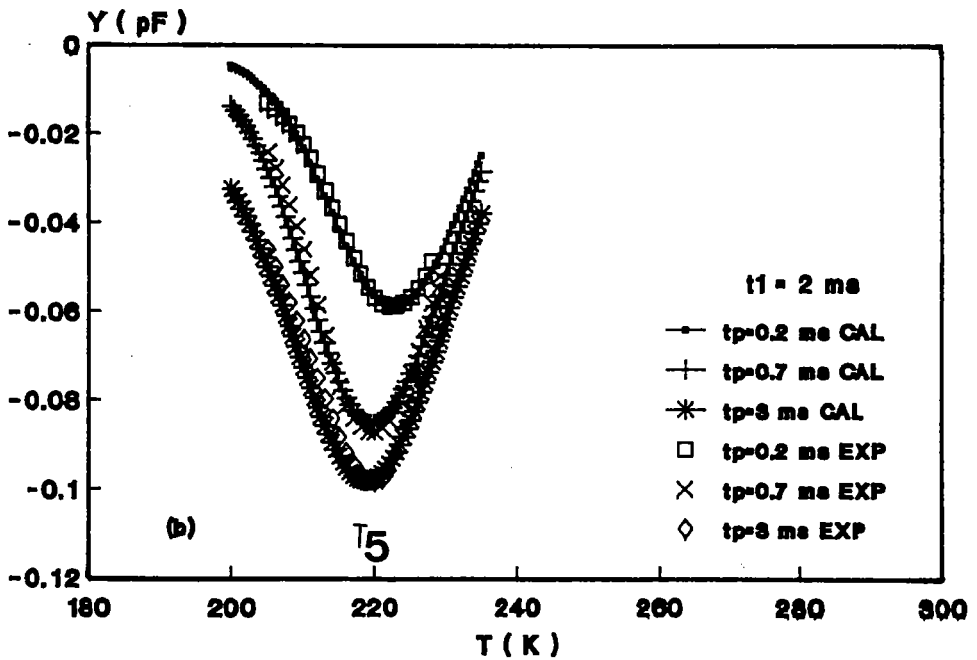
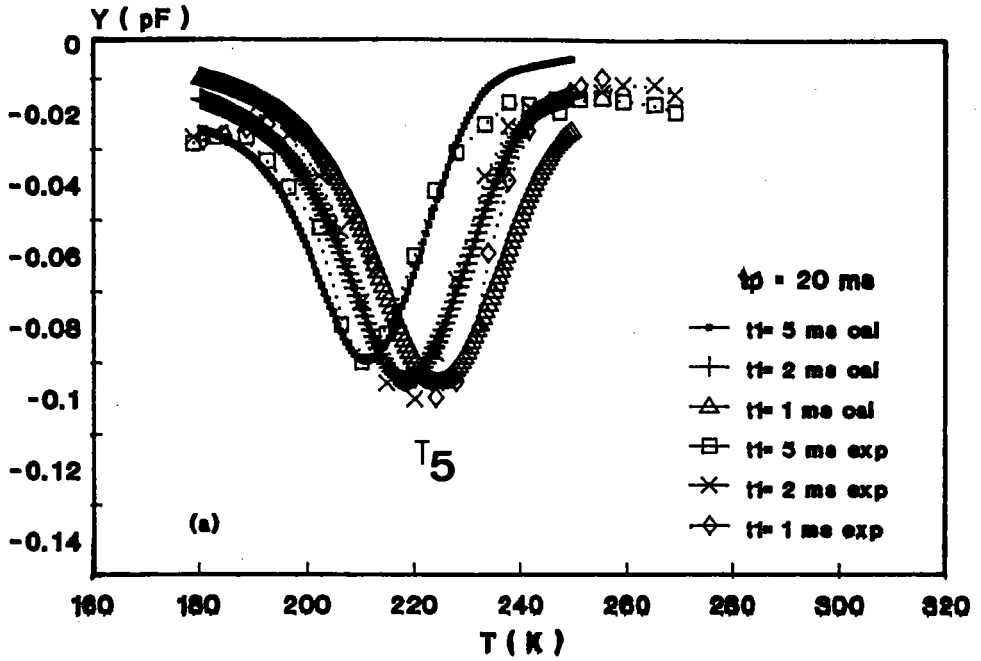


Fig.4-25: Spectres DLTS mesurés sur la structure Au-InP pour le niveau T_5 et calculés d'après la relation (11) en utilisant les résultats résumés dans le tableau 4.13 pour différents : a) t_1 , b) t_p .

L'accord entre le modèle à deux niveaux et les résultats expérimentaux est très bon pour l'ensemble des niveaux.

La variation des amplitudes des pics DLTS avec la fenêtre de vitesse d'émission est retrouvée avec ce modèle comme on peut le voir sur ces figures.

IV.5. ANALYSE ET DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS :

Nous allons présenter et analyser les résultats que nous avons obtenus sur chaque défaut en les comparant aux résultats de la littérature, tout en gardant un esprit critique concernant la nature physique des défauts et leur localisation. Notre discussion sera basée sur les résultats obtenus après oxydation et sur les traitements thermiques effectués sur les structures et le substrat d'InP. Les niveaux profonds publiés dans la littérature sur l'InP obtenus par différentes méthodes de croissance LEC, VPE, LPE ont été recensés dans le tableau 2.1 du chapitre II. Ils sont répertoriés selon leur profondeur énergétique dans la bande interdite E_C-E_T , obtenue à partir de l'énergie d'activation apparente déduites des diagrammes d'Arrhénius. En fait le terme ΔE_a calculé peut comprendre deux termes, l'énergie de liaison ΔE_1 et un autre terme ΔE_σ qui provient de la section de capture activée par la température si l'émission est assistée par un mécanisme multiphonons. Il faut d'autre part préciser que les résultats de la littérature concernant les énergies d'activation et les sections efficaces de capture sont déduits des pics DLTS sans analyse détaillée des

transitoires de capacité, à savoir si le comportement est exponentiel ou multiexponentiel. En effet, un pic DLTS qui apparait dans le spectre peut être la résultante de la réponse de deux centres pièges à caractéristiques voisines en énergie et sections de capture. L'analyse habituelle par les diagrammes d'Arrhénius permet à chaque pic dans le spectre DLTS d'être caractérisé par une énergie d'activation ΔE_a et une section efficace de capture σ_{∞} , or une caractérisation fine peut montrer que si un pic résulte d'un transitoire multiexponentiel l'erreur sur la valeur de l'énergie d'activation apparente peut être considérable.

Nous avons analysé les pics DLTS observés sur nos structures de deux manières différentes:

1) Analyse classique par la méthode de Lang, en supposant que chaque pic observé est discret est unique, cette hypothèse est basée sur le fait que l'allure est gaussienne et les points expérimentaux reportés sur les diagrammes d'Arrhénius sont alignés. Cependant les anomalies qui sont apparues et analysées dans le paragraphe précédent nous conduisent à une caractérisation plus fine des pics DLTS observés.

2) Analyse de chaque pic comme étant la résultante de deux composantes, et extraction des paramètres caractéristiques de chacune d'elles concernant les énergies de liaison et la loi de variation des sections efficace de capture avec la température.

Les résultats que nous avons obtenus d'après analyse de Lang peuvent être comparés à ceux de la littérature.

Cependant, pour les niveaux qui résultent de la décomposition des pics DLTS en deux composantes, la comparaison n'a pas été possible, car nous ne disposons actuellement que de très peu de résultats de la littérature sur les structures à base d'InP qui séparent les contributions énergie de liaison et énergie d'activation de la capture.

NIVEAU T_1 :

Le piège à électrons T_1 est observé sur les structures sans oxydes ou oxydées dans HNO_3 en phase liquide et en phase vapeur dans la plage de température 100-120 K suivant la fenêtre de vitesse d'émission utilisée. Ce centre est situé à une profondeur $E_C - E_T = 0.25$ eV avec une section de capture σ_∞ de l'ordre de 10^{-12} cm^2 . Ce niveau peut être comparé au niveau IE5 évoqué par Brémond [4.20] sur les cristaux d'InP LEC, au niveau F de Wada et al [4.21], au centre Y de Tapster [4.22], au piège P1 de Lim et al [4.23] et aussi à celui observé par Ricard et al sur des structures oxydées dans HNO_3 en phase liquide sur des cristaux LEC non volontairement dopés. Cependant, par comparaison de la signature de T_1 à celles des niveaux cités, T_1 se rapproche des niveaux IE5 et Y comme le montre la figure (4-26)

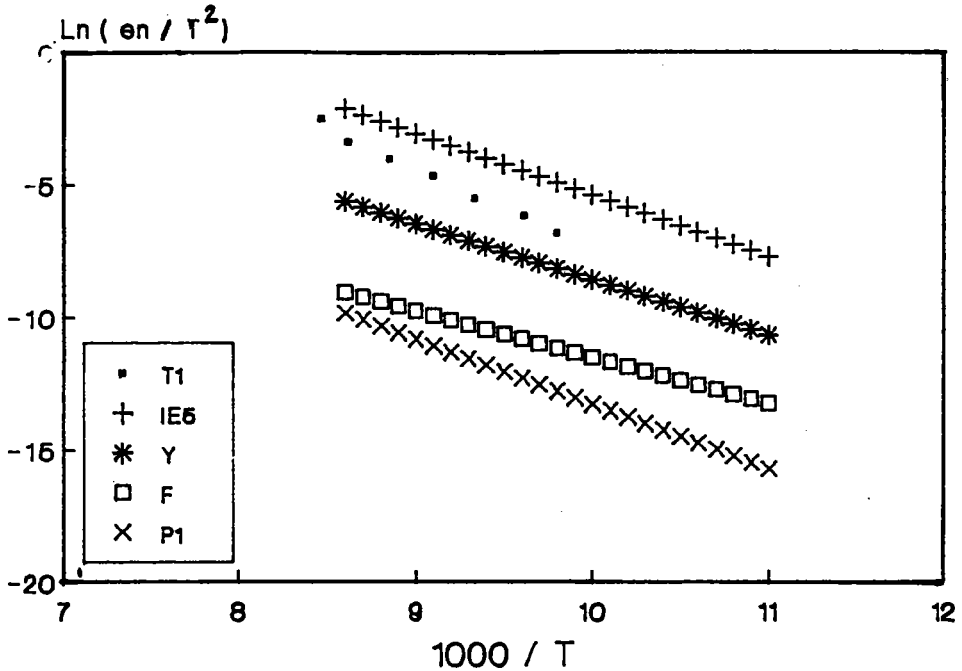


Fig.4.26: Comparaison de la signature du niveau T_1 observé sur la structure Au-InP et celle des niveaux IE5 de Brémond, Y de Tapster, F de Wada et P_1 de Lim.

Les calculs faites par Allen et al [4.24,4.25] montrent que des défauts associés aux lacunes de phosphore sont des niveaux proche du bord de la bande de conduction. Ces mêmes calculs ainsi que ceux de Srivastava [4.26] prévoient que les lacunes de phosphore occupées par l'oxygène induites lors des traitements de surface donnent lieu également à des niveaux superficiels.

Newman et al [4.27] montrent que le blocage du niveau de Fermi dû à l'oxygène peut être attribué à un niveau dans l'oxyde natif sur la surface d'InP. A partir des spectres de photoémission un blocage du niveau de Fermi est observé [4.28] entre 0.1-0.3 eV en dessous de la bande de conduction et

coincide avec la formation de l'oxyde d'indium. Ces auteurs supposent que la position du niveau de Fermi à 0.1 eV en dessous de la bande de conduction observé uniquement pour InP(n) exposé à des larges doses d'oxygène est un niveau donneur associé à un défaut dans l'oxyde plutôt qu'un défaut natif lié au substrat d'InP. Le niveau de Fermi à l'interface de InP(n) (100) avec un oxyde natif dû à l'exposition à l'air après le traitement de la surface est trouvé à 0.1 eV sous le minimum de la bande de conduction et coincide avec le niveau donneur attribué à l'oxyde d'indium.

Spicer et al [4.29,4.30] attribuent l'état situé à $E_C - E_T = 0.15$ eV à des lacunes d'indium.

Nos résultats concernant le niveau T_1 peuvent être résumés par:

- Il apparait sur la Schottky et sur les structures oxydées. L'oxydation semble influencer uniquement sur la concentration du défaut.

- L'énergie d'activation apparente et les sections de capture calculées à partir de l'analyse à un seul niveau sont voisines sur la Schottky et sur les structures oxydées.

- La position du pic varie quand la hauteur d'impulsion V_m augmente.

- L'effet des traitements thermiques de type B et C se traduit par une augmentation de l'amplitude du signal DLTS. A des températures supérieures à 350 °C les atomes de phosphore partent en créant des lacunes dans le réseau cristallin et les

pics DLTS associés seront modifiés.

- Un décalage de la position du pic vers les basses températures est observé après les traitements de type B et C.

- Dans le cas des recuits de structures (type B), les atomes de phosphore déplacés peuvent être accumulés à l'interface et les lacunes créées peuvent être occupées par l'oxygène qui existait dans l'oxyde natif, mais dans le cas du recuit du substrat, des lacunes de phosphore sont créées qui seront occupées ou non par l'oxygène pendant l'oxydation.

- Ce niveau peut être décomposé en deux composantes liées à des niveaux superficiels ($\Delta E_{T1} = 0.04 \text{ eV}$ - $\Delta E_{T2} = 0.06 \text{ eV}$) dont les sections efficaces de capture sont faibles, de l'ordre de 10^{-20} cm^2 , et suivent le modèle d'émission multiphonons ($\sigma_n = \sigma_\infty \exp\left[-\frac{q\Delta E_\sigma}{kT}\right]$) avec une forte relaxation du réseau ($\Delta E_{\sigma 1} = 0.16 \text{ eV}$ - $\Delta E_{\sigma 2} = 0.19 \text{ eV}$).

Le décalage observé après les traitements thermiques pourrait s'expliquer par le fait que le niveau T_1 résulte de la réponse de plusieurs composantes, dont l'une est favorisée par le traitement.

Nos résultats après analyse à un seul niveau sont en accord avec les calculs de Srivastava et Allen, ce défaut pourrait être une lacune de phosphore ou une lacune de phosphore occupée par l'oxygène introduit lors des traitements de la surface.

Les mêmes calculs d'Allen prévoient que les lacunes de phosphore doublement chargées sont proches de la bande de

conduction et il explique le niveau donneur superficiel V_p par une résonance profonde. Pour ce type de défaut, les électrons peuvent être répartis jusqu'à la bande de conduction et peuvent sauter sur le défaut doublement chargé situé à $E_C - E \approx 0.1$ eV.

La décomposition du niveau T_1 en deux composantes T_1A_1 et T_1A_2 donne à chaque température deux valeurs de constantes de temps et de sections de capture, par exemple à $T=115K$:

$$\tau_{n1} = 2.77 \text{ ms}$$

$$\sigma_{11} = 4.6 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$$

$$\tau_{n2} = 0.4 \text{ ms}$$

$$\sigma_{12} = 3.15 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$$

On remarque que τ_{n1} et σ_{11} sont de l'ordre de grandeur des valeurs proposées par Van Vechten [4.31, 4.32, 4.33] à la cinquième réaction (voir chapitre I), lors du saut dans la lacune de phosphore et l'occupation du site par un atome d'indium. Les constantes de temps correspondants aux autres réactions sont faibles, bien inférieures aux valeurs que nous étions en mesure d'observer. La constante de temps τ_{n2} et la section de capture σ_{12} associées à la deuxième composante ne coïncident avec aucune valeur proposée par ces réactions. Le défaut T_1 pourrait, par conséquent, être un défaut complexe lié à la lacune du phosphore, à trois états de charges.

Les sections efficaces de capture varient avec la température selon la loi ($\sigma_n = \sigma_\infty \exp\left[-\frac{q\Delta E_\sigma}{kT}\right]$) qui correspond au mécanisme d'émission multiphonons. Les valeurs des termes d'énergie ΔE_σ liées à la capture sont élevées, qui correspondent à une forte relaxation du réseau.

Avec les résultats que nous avons obtenus nous proposons un diagramme de configuration qualitatif pour ce niveau T_1 .

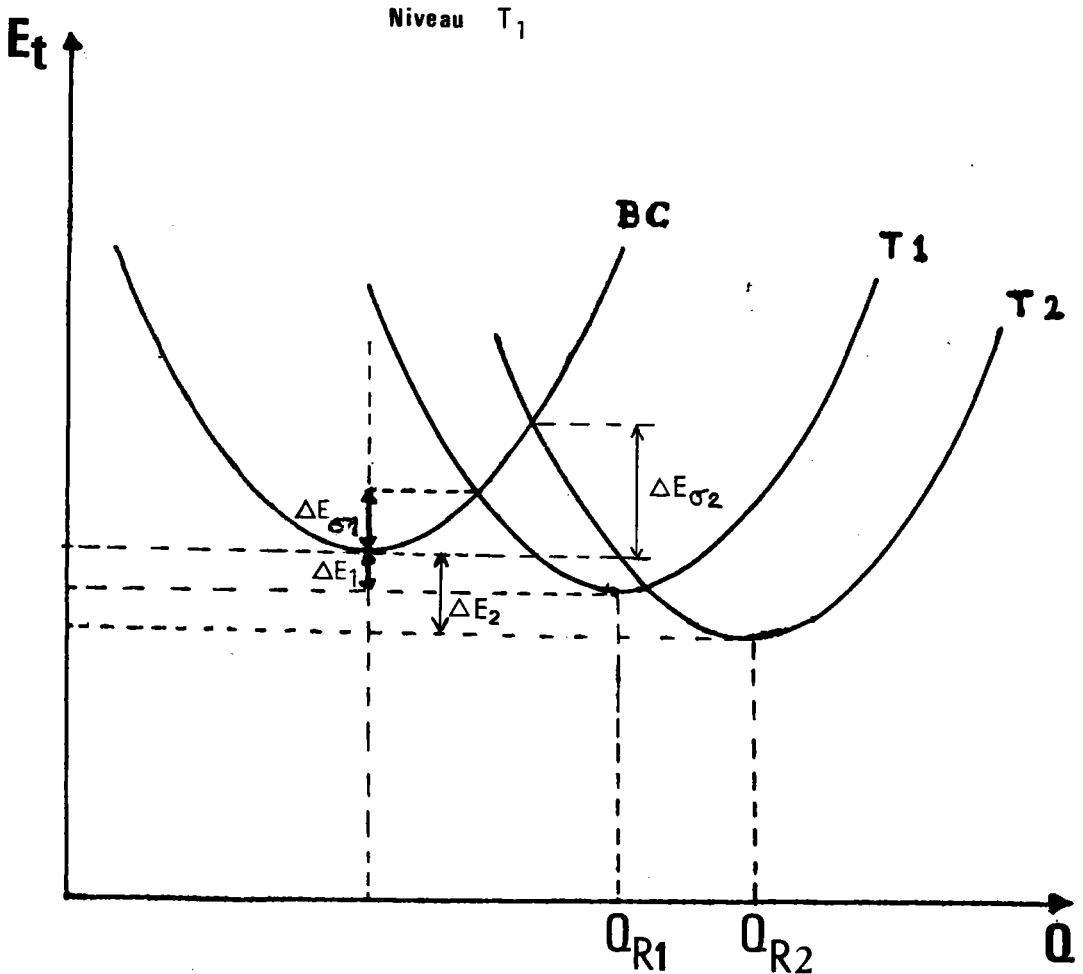


Fig.4-27: Diagramme de configuration proposé pour le niveau T_1 .

NIVEAU T_2 :

Le niveau T_2 absent sur la Schottky, apparaît dans la plage de température de 110 à 130K après oxydation dans l'acide nitrique, son apparition devient claire dans les structures oxydées en phase liquide.

Ce niveau disparaît après traitement thermique type C comme

on peut le voir sur la figure (4-14). Cette observation peut laisser supposer que les défauts créés volontairement par recuit du substrat à 350°C pendant 15 minutes compensent ceux créés par l'oxydation en phase liquide. Sa concentration est faible dans les structures oxydées en phase vapeur, l'oxydation s'effectuait à des températures relativement élevées qui impliquent l'absence d'eau durant le processus d'oxydation.

Ce comportement peut être analysé en liaison avec les études XPS entreprises sur des structures analogues [4.34] qui ont mis en évidence l'apparition et la disparition du pic OH sur les échantillons oxydés en phase liquide.

Le signal concernant ce niveau est faible, l'analyse détaillée n'a pas pu être entreprise conformément au modèle utilisé pour les autres centres. L'hypothèse du lien de ce pic avec les radicaux OH reste plausible.

NIVEAU T₃ :

Le défaut T₃ est présent dans toutes les structures MS et MS oxydées. Ce niveau peut être comparé au MOE1 de Ogura et [4.14], à E₂ de Mc Afee et al [4.15], au niveau 2 de Warren et al [4.36] et aux P₁, P₂, P₇ de Lim et al [4.23]. Par comparaison des signatures de ces pics reportés sur la figure (4-28), T₃ se rapproche beaucoup de E₂.

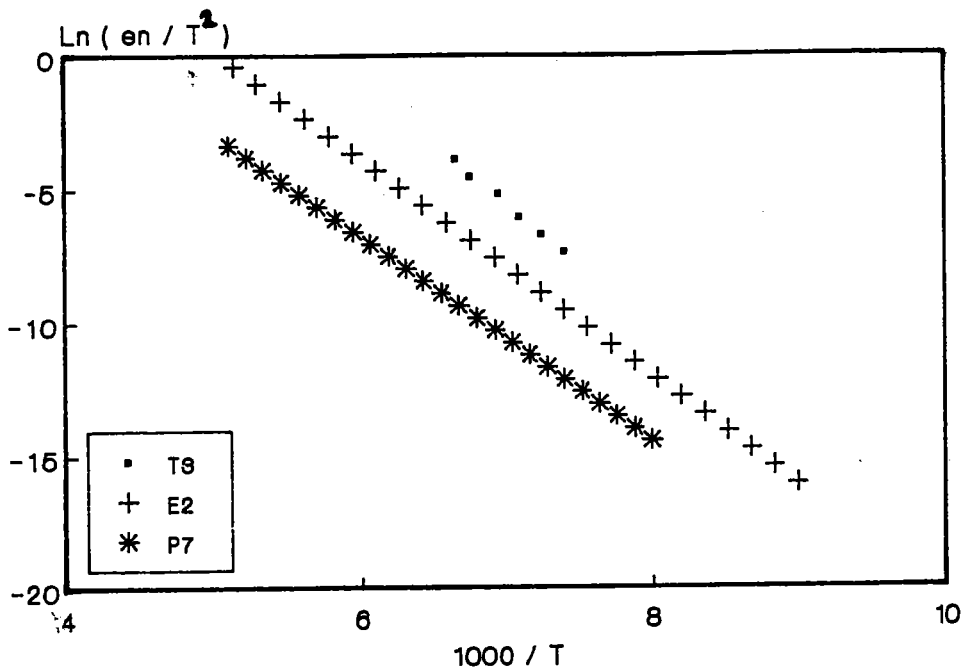


Fig.4.28: Comparaison de la signature du niveau T_3 observé sur la structure Au-InP et celle des niveaux E2 de Mc Afee et P7 de Lim.

Mc Afee et al attribuent le niveau E₂ à des lacunes d'indium ou au phosphore en interstitiel P_i ou à des défauts antisites type phosphore en site d'indium P_{IN} ou l'indium en site impureté.

Selon Spicer et al, les lacunes de phosphore créent des niveaux dans la plage 0.4-0.5 eV en dessous de la bande de conduction, mais les calculs d'Allen et al prévoient des défauts antisites, indium en site phosphore In_p, à $E_C - E = 0.4$ eV et le phosphore en site indium, P_{IN}, à 0.45 eV.

Les caractéristiques du niveau T_3 sont les suivantes :

- La concentration augmente après oxydation et recuit de type A.
- Elle augmente également après recuit de type B.
- N_T diminue après oxydation du substrat d'InP qui a subit un traitement thermique de type C.
- La position du pic varie quand la hauteur d'impulsion V_m augmente, comportement caractéristique des états d'interface.

Des résultats D'XPS [4.36] ont montré que la composition de l'oxyde HNO_3 est constante suivant l'épaisseur. L'évolution de la concentration suit celle du pic O_{1s} obtenu sur des structures analogues, à 532.3eV caractéristiques des phosphates condensées $In(PO_3)_x$, impliquant une concentration élevée de phosphore.

Le pic T_3 est décomposable en deux composantes dont les énergies sont proches de la bande de conduction (voir tableau). Les constantes de temps et les sections de capture calculées à $T=145K$ sont:

$$\begin{array}{ll} \tau_{n1}=7ms & \sigma_{n1}=1.66*10^{-21}cm^2 \\ \tau_{n2}=0.6ms & \sigma_{n2}=2.50*10^{-20}cm^2 \end{array}$$

Les valeurs de la constante de temps et de la section de capture calculées pour la composante dominante T_{3A1} , sont voisines de celles calculées par Van Vechten pour la dernière réaction (voir paragraphe I.2.3.5), mais les valeurs τ_{n2} et

σ_{n2} correspondant à la composante faible sont différentes et l'erreur est plus importante sur la section de capture que sur la constante de temps.

Nos résultats sont en accord avec les calculs de Van Vechten. Ce niveau pourrait être associé à un défaut complexe lié à une réaction avec la lacune de phosphore impliquant un atome d'indium qui occupe le site phosphore et libère ainsi une lacune d'indium. Il peut s'agir aussi d'un atome de phosphore en interstitiel.

L'émission multiphonons est mise en évidence par la variation exponentielle de la section efficace de capture correspondant à la composante dominante. Les valeurs trouvées de ΔE_G et σ_∞ sont voisines de celles trouvées dans l'hypothèse à un seul niveau. Pour la composante à amplitude faible on ne peut pas conclure sur la variation exponentielle des sections efficaces de capture, donc nous la supposons constante. Comme dans le cas de T_1 , nous proposons un diagramme de configuration qualitatif représenté sur la figure(4-29).

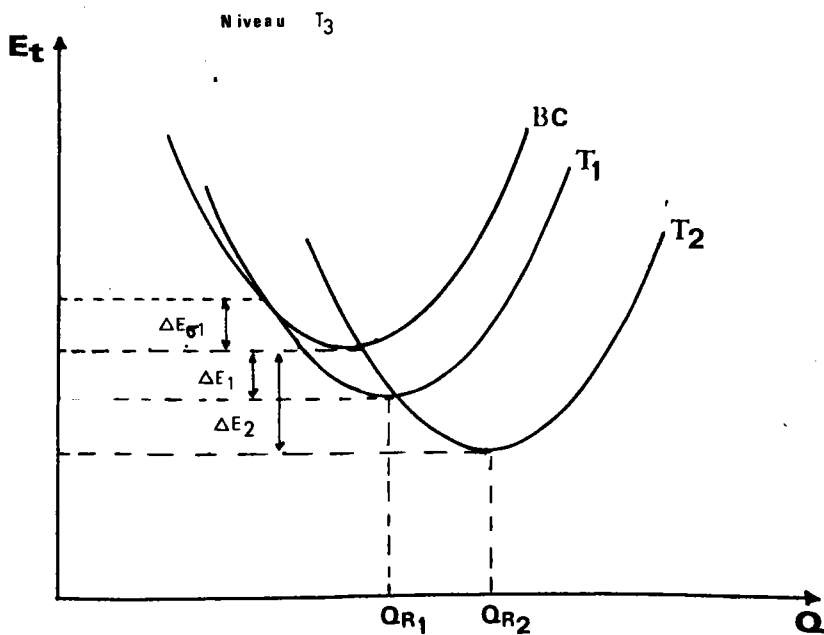


Fig.4.29: Diagramme de configuration proposé pour le niveau T_3 .

Niveau T_4 :

Dans la plage de température 150-190 K apparaît un pic appelé T_4 à faible concentration. Dans des conditions expérimentales particulières de largeur d'impulsion et de t_1 , T_4 se décompose en deux pics T_{4A} et T_{4B} . Le signal DLTS correspondant à T_{4A} est faible et dans la plupart des cas se trouve noyé dans T_{4B} , on ne peut pas conclure sur son comportement ni sur son origine physique. Nous étudierons uniquement le pic T_{4B} .

Ce niveau peut être analysé en comparaison avec les

résultats de la littérature, surtout le niveau P₇ de Lim et al, MOE1 de Ogura et al, A de Inuis hi et al et B₁ de Iliadis comme le montre la figure (4-30).

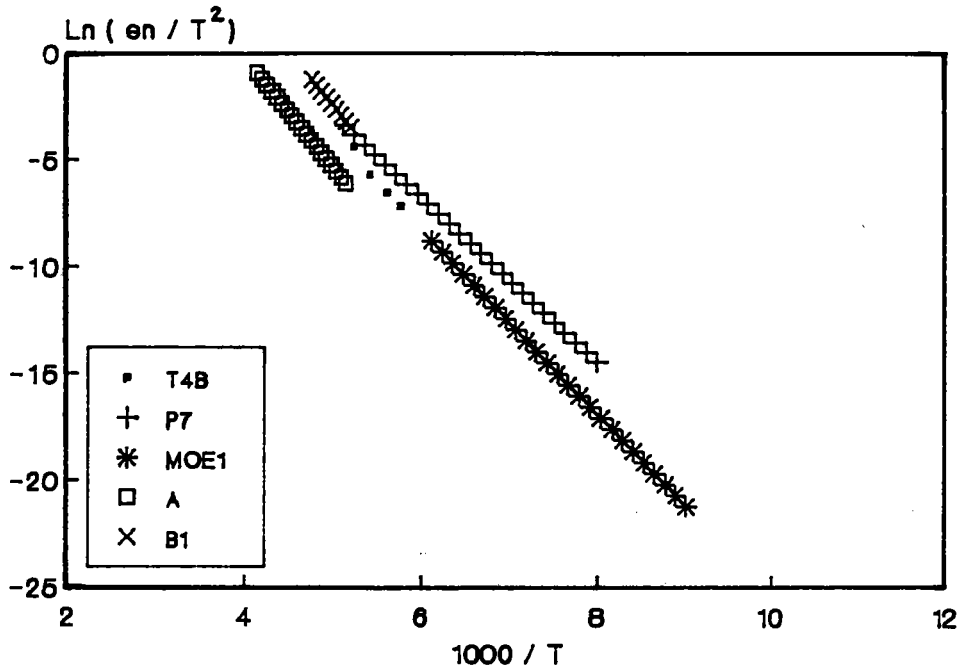


Fig.4.30: Comparaison de la signature du niveau T_{4B} observé sur la structure Au-InP et celle des niveaux P₇ de Lim, MOE1 de Ogura, A de Inuis hi et B₁ de I liadis.

Le niveau T_{4B} a les caractéristiques suivantes:

- La concentration augmente après oxydation de la structure.
- Les traitements de type B et C diminuent sa concentration.
- La position du pic ne semble pas varier avec la hauteur

d'impulsion V_m . Ce pic peut être associé à un défaut dans l'oxyde ou à un piège dans le volume du semi-conducteur près de l'interface qui est influencé par oxydation.

Newman et al expliquent le blocage du niveau de Fermi dans la plage 0.1-0.3 eV par la présence d'oxygène qui induit un niveau dans l'oxyde natif sur la surface d'InP.

Les résultats actuels ne permettent pas de le localiser ni de connaître sa nature physique. Son origine semble être lié à la présence d'oxygène.

Niveau T_5 :

Le défaut T_5 observé sur toutes les structures étudiées a des caractéristiques voisines de celles des niveaux suivants :

E de Wada et al [4.21], E_5 de Yamazoe et al [4.38], T de White et al [5.39], IE_3 de Bremond, niveau 1 de Ricard et al, A de Inuishi et al [4.40] et aussi du niveau que nous avons observé sur les structures oxydées en plasma RF, comme le montre la figure (4-31).

Wada attribue le niveau E observé à la présence d'un défaut natif ou l'incorporation des défauts résiduels. Yamazoe associe E_5 à un défaut complexe avec la lacune de phosphore.

Certains auteurs [4.27] ont observé que le blocage du niveau de Fermi dans la plage 0.3 - 0.55 eV en dessous de la bande de conduction apparaissait pendant le traitement de la surface et que sa position ne dépendait pas de l'épaisseur du métal.

Spicer et al rendent les lacunes de phosphore responsables du blocage du niveau de Fermi à 0.45 ev.

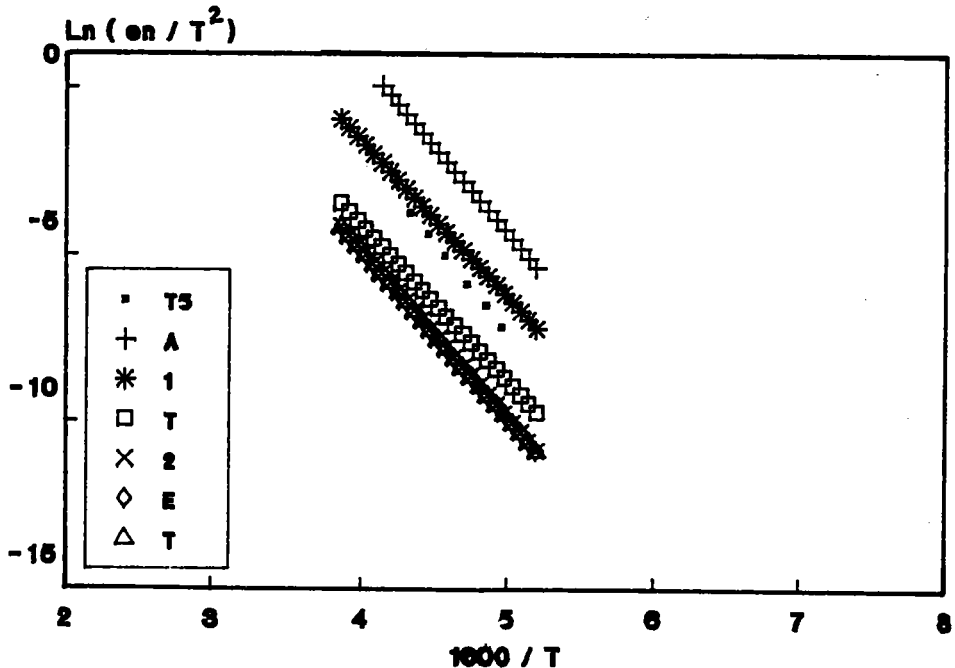


Fig.4.31: Comparaison de la signature du niveau T₅ et celle des niveaux A de Inuis hi, 1 de Ricard, T de White, E de Wada et le niveau 2 de Warren.

Cependant, les calculs de R.E.Allen et Srivastava contredisent ces résultats et prévoient que les niveaux d'énergie générés par la formation de ces lacunes de phosphore sont proches de la bande de conduction. K.Kin chen et ses collaborateurs [4.37] suggèrent après étude de la nature physique des défauts près de la surface d'InP par la photoémission, que le niveau donneur dû à la lacune de

phosphore est superficiel, résultat compatible avec les calculs précédent

Les résultats expérimentaux obtenus caractérisant le niveau T_5 sont identiques à ceux du niveau T_1 cité précédemment.

Le niveau T_5 semble être dû à des états d'interface car la position du pic change avec la hauteur d'impulsion V_m .

L'oxydation influe sur la concentration du défaut, et l'effet des traitements thermiques reste faible.

Ce niveau peut être associé à un défaut lié à la lacune de phosphore [Vp] selon le modèle (UDM) de Spicer ou à un atome de phosphore en interstitiel, ou à des défauts antisites phosphore en site indium ou à des défauts complexes avec la lacune de phosphore et l'oxygène. Ce défaut peut posséder plusieurs états de charges, car on peut extraire deux composantes T_{5A_1} et T_{5A_2} caractérisées par leur position $\Delta E_{T_1}=0.1$ eV et $\Delta E_{T_2}=0.16$ eV. Les constantes de temps et les sections de capture à la température 217K sont:

$$\tau_{51} = 1.7 \text{ ms} \qquad \sigma_{51} = 5.4 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$$

$$\tau_{52} = 0.22 \text{ ms} \qquad \sigma_{52} = 4.18 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$$

De ces valeurs, la même remarque pour les niveaux T_1 et T_3 sera émise concernant la comparaison des constantes de temps et des sections efficaces de capture des deux composantes obtenues avec celles calculées par Van Vechten. Par conséquent, T_5 peut être associé à un défaut lié à la lacune de phosphore [Vp] à plusieurs états de charges, trois au

minimum. La section de capture de la composante T_5A_1 semble être constante, mais celle du niveau T_5A_2 varie selon le modèle exponentiel dû à l'émission multiphonons avec forte relaxation du réseau ($\Delta E_0 = 0.32$ eV). On remarque que ΔE_0 et σ_∞ calculées pour la composante dominante sont proches des valeurs obtenues en supposant que le pic observé est unique.

Les valeurs d'énergie obtenues et la relaxation du réseau remarquée sont représentés par le diagramme de configuration schématisé sur la figure (4-32)

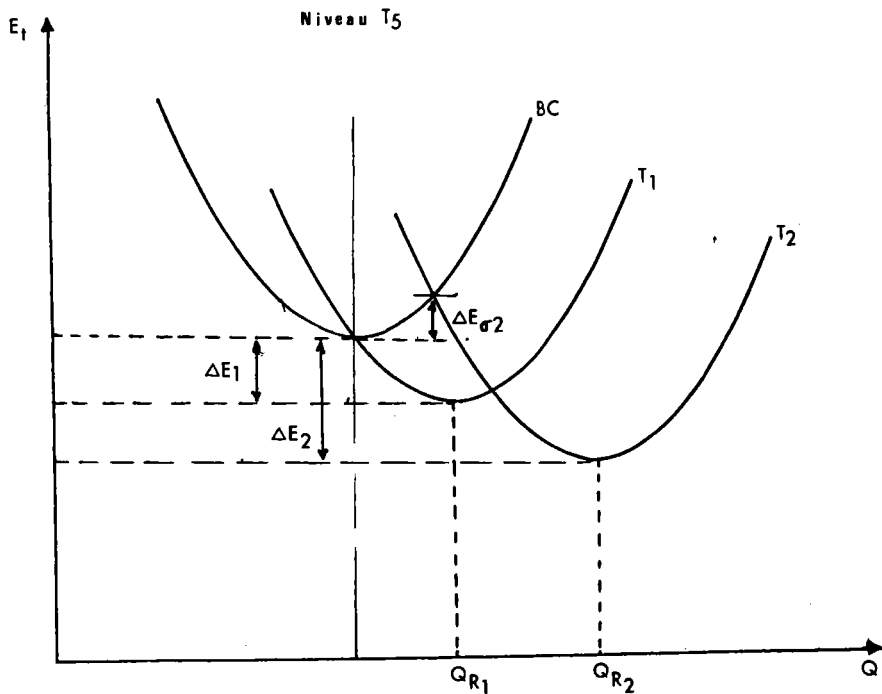


Fig.4.32: Diagramme de configuration proposé pour le niveau T_5 .

IV.5 CONCLUSION

Dans ce chapitre une étude comparative des modes d'oxydation dans HNO_3 en phase liquide et en phase vapeur a été entreprise.

Nous avons montré que l'oxydation chimique native laisse à l'interface moins de défauts que l'oxydation en plasma RF. Les structures étudiés sont stables et les spectres DLTS restent inchangés après 12 mois. Des écarts sont apparus entre les spectres DLTS observés et les résultats obtenus par la méthode classique de Lang. Une caractérisation fine des pics DLTS s'est avérée nécessaire. Le comportement multiexponentiel du transitoire, démontré à différentes températures, a conduit à une décomposition des pics DLTS en deux composantes. Les lois de variation des sections efficaces de capture ont été trouvées pour chaque composante et l'émission multiphonons est mise en évidence expérimentalement par la variation des section de capture selon la loi exponentielle, ceci surtout pour les composantes dominantes.

A partir des résultats obtenus, des diagrammes de configuration ont été proposés pour expliquer le comportement observé des défauts, pour lesquels une origine physique a été suggérée.

L'accord entre les résultats expérimentaux et les spectres DLTS calculés à partir du modèle à deux composantes est très bon et les anomalies observées sont parfaitement expliquées.

REFERENCES

- [4.1] J.S. Barrera et R.J. Archer, IEEE Trans. Electron Dev. ED-22, 1023 (1975).
- [4.2] B.R. Pruniaux et A.C. Adams, J. Appl. Phys. 43, 1980 (1972).
- [4.3] K.P. Pande, IEEE Trans Electron Dev. ED-27, 631 (1980).
- [4.4] S. Loualiche, H. L'haridon, A. Le Corre, D. Lecrosnier, M. Salvi et P.N. Favennec, Appl. phys. lett. 52, 540 (1980).
- [4.5] O. Wada et A. Majerfeld, Electron. Lett. 14, 125 (1978).
- [4.6] C. Michel, P.H. Nguyen, S. Ravelet et N.T. Linh, J. Phys. D: Appl. Phys., 14 (1981) 1331-42.
- [4.7] C. Michel, J.M. Guillot, B. Lepley, N. Dupont-Pavlovsky and K. Karnicka-Moscika, J. Phys. D: Appl. Phys., 16 (1983) 2229-37.
- [4.8] C. Michel, B. Lepley, B. Bouchikhi et S. Ravelet, Revue Phys. Appl. 18 (1983) 745-749.
- [4.9] O. Wada, A. Majerfeld et P.N. Robson, Solid State Electron. Vol. 25 N°5 (1982) pp.381-387.
- [4.10] H. Ricard, G. Couturier, A. Chaouki et A.S. Barrière, J. Appl. Phys. 62 (3857) 1987.
- [4.11] D.V. Lang, J. Appl. Phys., 45 (3023) 1974.
- [4.12] M. Takakiwa et M. Ozeki, in "Defect and properties of semiconductors: Defect Engineering, Edited by J. Chikawa, K. Sumino and K. Wada" pp. 133-140. Tokyo 1987.
- [4.13] C.H. Henry et D.V. Lang, Phys. Rev. B 15, 989 (1977).
- [4.14] M. Ogura, M. Mizuta, N. Hase et H. Kukimoto, Jap. J. Appl. Phys. 22, 658 (1983).
- [5.15] S.R. Mac Afee, F. Capasso, D.V. Lang, A. Hutchinson et W.A. Bonner, J. Appl. Phys. 52, 6158 (1981).

- [4.16] A. Majerfeld, O. Wada et A.N.M.M. Choudhury, Appl. Phys. Lett. 33, 6158 (1978).
- [4.17] M. Schultz et E. Klawnsmann, Appl. Phys. Lett. 18, 169 (1978).
- [4.18] A. Zylbersztejn, Appl. Phys. Lett. 33, 200 (1978).
- [4.19] B. Lepley, P.H.Nguyen, J.Bottin et S.Ravelet, Workshop on the II-VI solar cells, Montpellier France 17-19 septembre 1979.
- [4.20] G. Brémond, Thèse INSA Lyon 1981.
- [4.21] O. Wada, A. Majerfeld et A.N.M.M. Choudhury, J. Appl. Phys. 51 (1), 429 (1980).
- [4.22] P.R. Tapster, J. Phys. C: Solid State Phys. 16, 4173 (1983).
- [4.23] H. Lim, G. Sagnes, G. Bastide et M. Rouzeyere, J. Appl. Phys. 53, 3317 (1982).
- [4.24] R.E. Allen, O.F. Sankey et J.D. Dow, Surface Science 168, 376 (1986).
- [4.25] J.D. Dow et R.E. Allen, J. Vac. Sci. Technol. 20 (3), 659 (1982).
- [4.26] G.P. Srivastava, semi insulating III-V materials, Nottingham England avril 1980 (Shiva, nottingham, 1980)p296-298.
- [4.27] N. Newman, W.E. Spicer, T. Kendelewicz et I Lindau, J. Vac. Sci. Technol. B4 (4), 931 (1986).
- [4.28] K.A. Bertenes, T. Kendelewicz, R.S. List, M.D. Williams, I. Lindau et W.E. Spicer, J. Vac. Sci. Technol. A4, 1424 (1986).
- [4.29] W.E. Spicer, P.W. Chye, P.R. Skeath, C.Y. Su et I.Lindau, J.Vac.Sci.Technol. 16(5),1422 (1979).

- [4.30] W.E. Spicer, I. Lindau, P. Skeath et C.Y. Su, J. Vac. Sci. Technol. 17 (5), 1019 (1980).
- [4.31] J.A. Van Vechten et J.F.Wager, J.Appl.Phys. 57,1956(1984).
- [4.32] M.T. Juang, J.F. Wager et J.A. Van Vechten, J. Electrochem. Soc. 135, 2019 (1988).
- [4.33] M.T. Juang, J.F. Wager et J.A. Van Vechten, J. Electrochem. Soc. 135, 2023 (1988).
- [4.34] C.Michel et J.J.Ehrhardt Electon.lett.18,305(1982)
- [4.35] C. Warren, K. Reinhardt, A. Singh, Y.S. Lee et W.A. Anderson, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 104, 491 (1988).
- [4.36] G. Hollinger, J. Joseph, Y. Robach, E. Bergignat, B. Commere, P. Viktorovich et M. Froment, J. Vac. Sci. Technol. B5 (4), 1108 (1987).
- [4.37] K. Ken Chin, R. Cao, T. Kendelewicz, K. Miyano, J.J. Yeh, I. Lindau et W.E. Spicer, Phys.Rev.B36, 5914 (1987).
- [4.38] Y. Yamazoe, Y. Sasai, T. Nishino et Y.Yamakawa, Jap.J.Appl.Phys.20,347(1981)
- [4.39] A.White, A.J.Grant et B.day, electron.lett. 14,409(1978)
- [4.40] M.Inuishi et B.W.Wessel, Thin solid films 103,141(1983)
- [4.41] M.S Daw et D.L. Smith, J.vac.sci.technol. 17(5),1028(1980)
- [4.42] M. BROUSSEAU
 " Défauts ponctuels dans les semiconducteurs " les éditions de physique, Paris, 1988.
- [4.43] S.M.SZE
 " Physics of semiconductor devices " Wil ey, New York, 1981.

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

La connaissance de la distribution en énergie des défauts ainsi que leur localisation, à l'interface entre l'InP et son oxyde natif, dans l'isolant, ou dans le volume du semi-conducteur, était le but principal de ce travail de thèse.

Pour bien cerner les défauts qui proviennent d'origine diverses:

- Défauts de la stoechiométrie superficielle, se traduisant par exemple par des lacunes de phosphore.

- Défauts liés au traitement de surface préliminaire à l'oxydation.

- Défauts liés à l'oxyde natif résiduel non enlevé par le traitement de désoxydation initial.

- Défauts liés au processus d'oxydation, par exemple au bombardements ioniques lors de l'immersion de l'échantillon dans un plasma.

- Défauts internes à l'oxyde et proche de l'interface, en interaction avec le semi-conducteur,

nous avons analysé par la spectroscopie capacitive DLTS différentes interfaces entre l'InP et les oxydes natifs formés en plasma RF ou par voie chimique dans HNO_3 en phase liquide et en phase vapeur.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé les structures MIS-InP obtenues après oxydation en plasma RF d'oxygène réalisées par la technique bicouche sur différents substrats (MCP-CNET) afin de déterminer les paramètres de l'interface .

Nous avons montré que le défaut qui apparaît à $E_C - E_t = 0.46 \text{ eV}$ est indépendant du type de cristal .

Nous avons observé sur ces structures un blocage du niveau de Fermi pour les tensions comprises entre -0.4 et -1 V , qui correspond à $E_C - E_F = 0.5 \pm 0.05 \text{ eV}$.

Les densités d'états d'interfaces obtenus sur les échantillons étudiés sont de l'ordre de $10^{-13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$, valeur très élevée, obtenue malgré l'optimisation des paramètres d'oxydation en plasma RF. Ceci montre les limitations de la technique et l'orientation vers des procédés d'oxydation en plasma à plus faible énergie et en particulier vers les méthodes de plasma multipolaire dont l'étude est en cours.

Les résultats expérimentaux obtenus ne permettent pas de préciser la nature physique exacte ainsi que la localisation du (ou des) défaut(s) observé(s) à l'interface ou dans l'oxyde natif.

Dans la deuxième partie , nous avons étudié par la DLTS :

- Les effets des modes d'oxydation par voie chimique dans l'acide nitrique en phase liquide ou en phase vapeur en les comparant à la structure non oxydée.

- Les effets de traitements thermiques .

Les spectres mesurés sur toutes les structures présentent des pics discrets entre 80 K et 290 K et un pic large apparaît à haute température sur les structures oxydées.

Les concentrations des défauts observés sont en général inférieures à 1% du dopage résiduel.

- La présence de l'oxyde natif sur l'InP après traitement dans HNO_3 en phase liquide et en phase vapeur influe surtout sur les concentrations de défauts et particulièrement pour le niveau T_2 qui apparaît après oxydation .

- Le traitement thermique de type A (structure recuite à $T=280$ °C), diminue les concentrations des défauts pour tous les niveaux dans le cas de l'oxydation en phase vapeur, mais il l'augmente dans les structures oxydées en phase liquide.

- Le traitement thermique de type C (substrat chauffé à $T=350$ °C avant oxydation) fait disparaître le niveau T_2 .

Les spectres DLTS font apparaître deux anomalies:

- L'amplitude des pics DLTS, qui normalement devrait rester constante, varie avec la vitesse d'émission. Ce comportement est observé sur toutes les structures que nous avons étudié sur tous les pics.

- Les sections efficaces de capture déduites de l'exploitation des spectres par la méthode de Lang sont relativement élevées.

Pour expliquer ces résultats, nous avons envisagé trois hypothèses:

- 1) La capacité $[C(V_R)]$ varie avec la température
- 2) Les sections de capture dépendent de la température
- 3) Le transitoire est multiexponentiel

Nous avons montré que :

Les deux premières hypothèses ne peuvent pas expliquer les spectres expérimentaux observés.

La présence de deux composantes dans le transitoire de capacité $C(t)$ a été mise en évidence à différentes températures. La décomposition des pics DLTS a été entreprise.

Le modèle à deux composantes que nous avons proposés avec les lois de variation des sections efficaces de capture déduites expérimentalement pour chaque composantes explique parfaitement les spectres DLTS mesurés pour différentes conditions expérimentales.

Le processus d'émission multiphonon a été montré expérimentalement surtout dans les composantes dominantes après décomposition. Des diagrammes de configuration ont été proposés pour modéliser chaque défaut.

A partir des effets de l'oxydation, des traitements thermiques, des résultats après décomposition des pics et de l'analyse comparative avec les résultats publiés nous avons suggéré des origines physiques possible pour ces niveaux qui

demeurent fortement associés à des défauts natifs en surface de l'InP, liés ou non à la présence d'oxygène sous forme de défauts complexes.

Pour aller plus loin dans la connaissance de l'origine des défauts et la compréhension des mécanismes de leur interaction, une étude de la physico - chimie de la surface s'avérerait nécessaire en relation avec la spectroscopie DLTS qui a montré ici ses capacités au niveau de la finesse de l'analyse des défauts à l'interface oxyde natif InP.

Et aussi pour mieux cerner la compréhension des mécanismes de capture, il serait judicieux de faire une étude similaire sur des substrats d'origine différentes.

ANNEXE

ANALYSE DES TRANSITOIRES DE CAPACITE ET DES PICS DLTS PAR DEUX
COMPOSANTES EXPONENTIELLES.

L'analyse de Lang [A.1] des spectres DLTS suppose que le transitoire de capacité est exponentiel. La variation de l'amplitude des pics DLTS avec la fenêtre de vitesse d'émission et les valeurs élevées des sections efficaces de capture mesurées ($10^{-12} - 10^{-10} \text{ cm}^2$), permettent d'envisager la nature multiexponentielle du transitoire. On se limite à l'analyse du transitoire par deux composantes exponentielles.

La capacité de la structure MS à un instant t est donnée par:

$$C(t) = C_0 \left\{ 1 + \frac{n_{T1}^+(t) + n_{T2}^+(t)}{2N_D} \right\} \quad (1)$$

avec

$$n_{Ti}^+(t) = N_i (1 - \exp(-n\sigma_i V_{th} t_p)) \{ 1 - \exp(-t/\tau_i) \} \quad (2)$$

où $i = 1, 2$

Le transitoire de capacité est exprimé par:

$$\Delta C(t) = C(t) - C(0) = \sum_{i=1}^2 C_i (1 - \exp(-t/\tau_i)) \quad (3)$$

$$\text{où } C_i = \frac{C_0 N_{Ti}}{2N_D} \{ 1 - \exp(-\sigma_i V_{th} n t_p) \} \quad (4)$$

Le signal DLTS résultant de ce transitoire est donné par:

$$\Delta C(T, t_p) = A_i(T) \{ 1 - \exp(-B_i(T) * t_p) \} \quad (5)$$

où A_i est le signal DLTS habituel.

$$A_i(T) = - \frac{C_0 N_{Ti}}{2 N_D} [\exp(-t_1 / \tau_i) - \exp(-t_2 / \tau_i)] \quad (6)$$

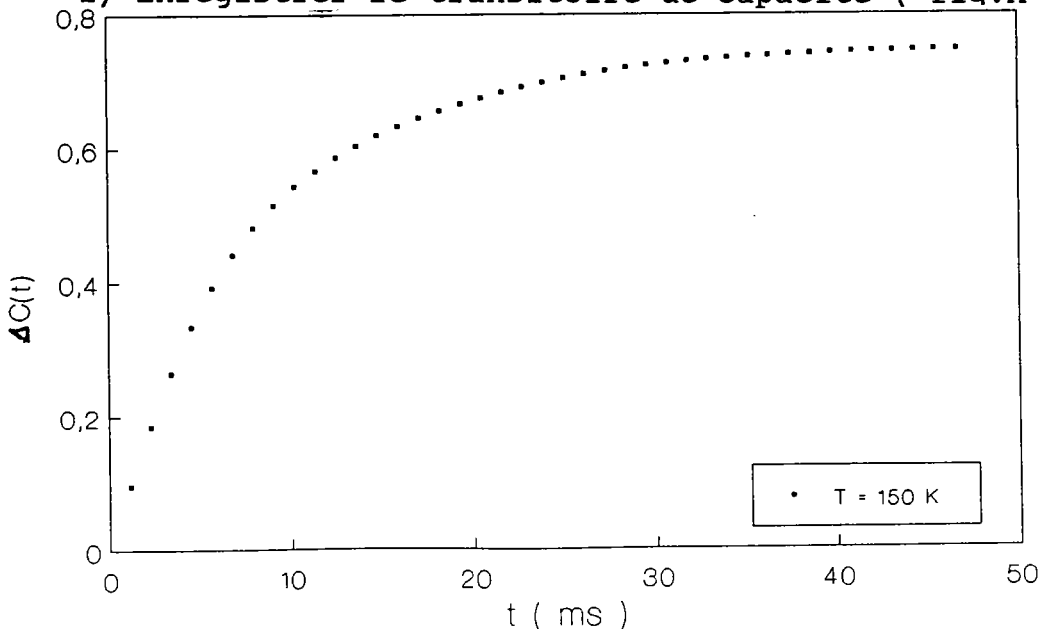
$$B_i(T) = n \sigma_i V_{th} \quad (7)$$

Le problème est de déterminer les composantes C_i est les constantes de temps τ_i du transitoire de capacité, ainsi que les paramètres A_i est B_i est par conséquent E_i , N_i et σ_i .

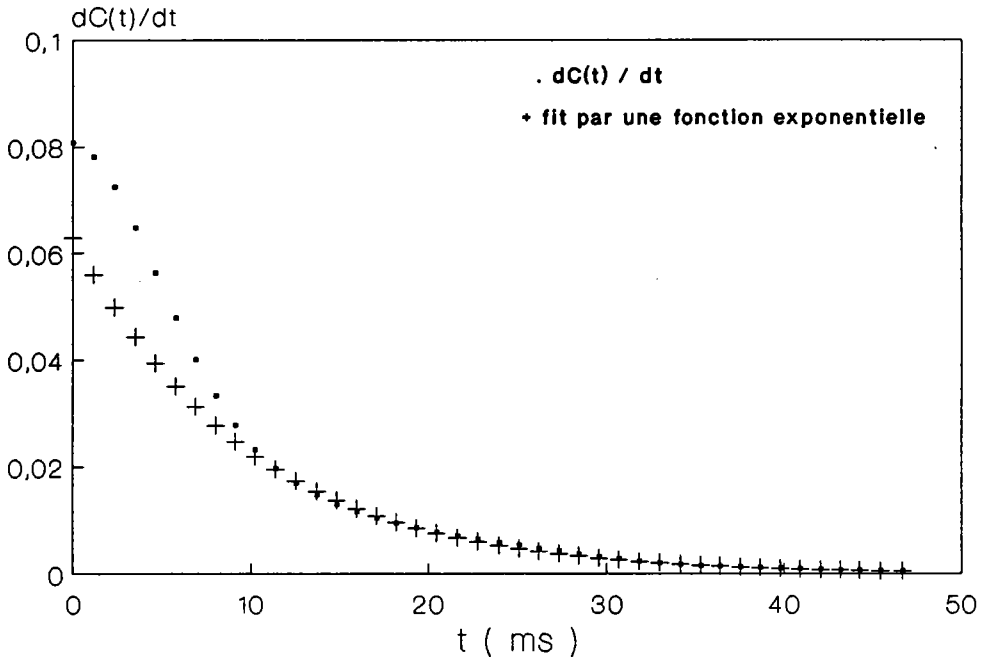
A.I DETERMINATION DES PARAMETRES C_i et τ_i :

Les paramètres C_i et τ_i sont déduites à partir d'une optimisation au sens des moindres carrées en utilisant la relation 3, cependant la convergence vers le résultat dépend des valeurs initiales à donner aux paramètres C_1 , C_2 , τ_1 et τ_2 . Pour déterminer ces paramètres, nous avons procédé de la manière suivante:

1) Enregistrer le transitoire de capacité (fig.A-1).



2) Calcul de la dérivée du transitoire de capacité par rapport au temps (fig.A-2).



La dérivée de l'équation (3) s'écrit:

$$d C(t)/dt = \sum (A_i/\tau_i) \exp(-t/\tau_i) \quad (8)$$

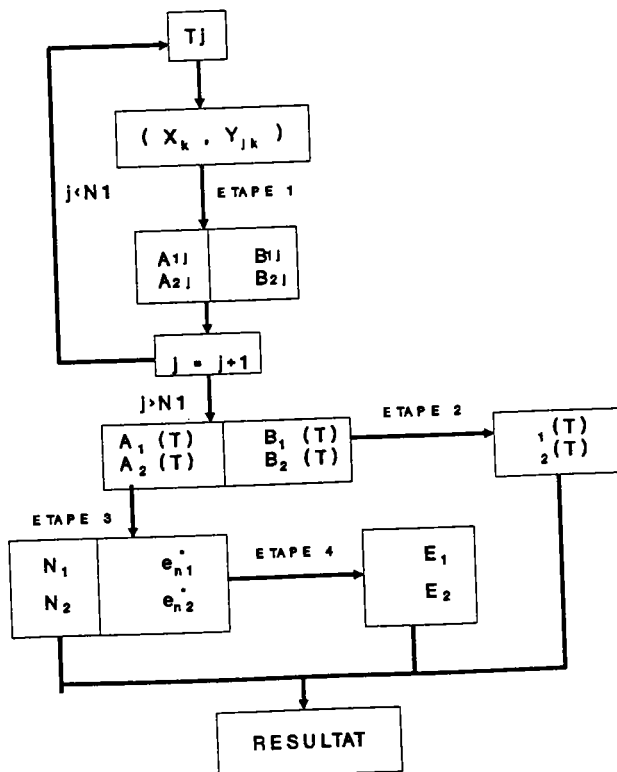
supposons que $\tau_1 < \tau_2$, pour $t > \tau_2$, le signal sera approché à une seule exponentielle à grande constante de temps. Par une régression on déduit C_2 et τ_2 (fig.A-2). Par soustraction on déduit la contribution de la deuxième exponentielle.

Par une régression linéaire, C_1 et τ_1 peuvent être déduites.

3) Les valeurs approchées des paramètres C_1 , C_2 , τ_1 et τ_2 , seront les valeurs initiales à injecter dans le programme d'optimisation d'où extraction de C_1 , C_2 , τ_1 et τ_2 .

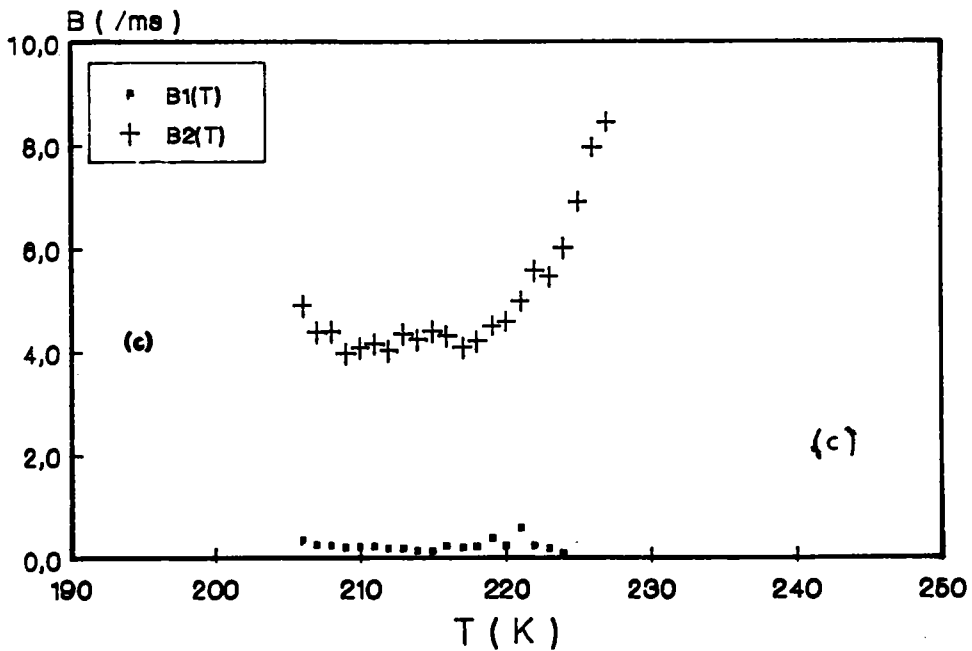
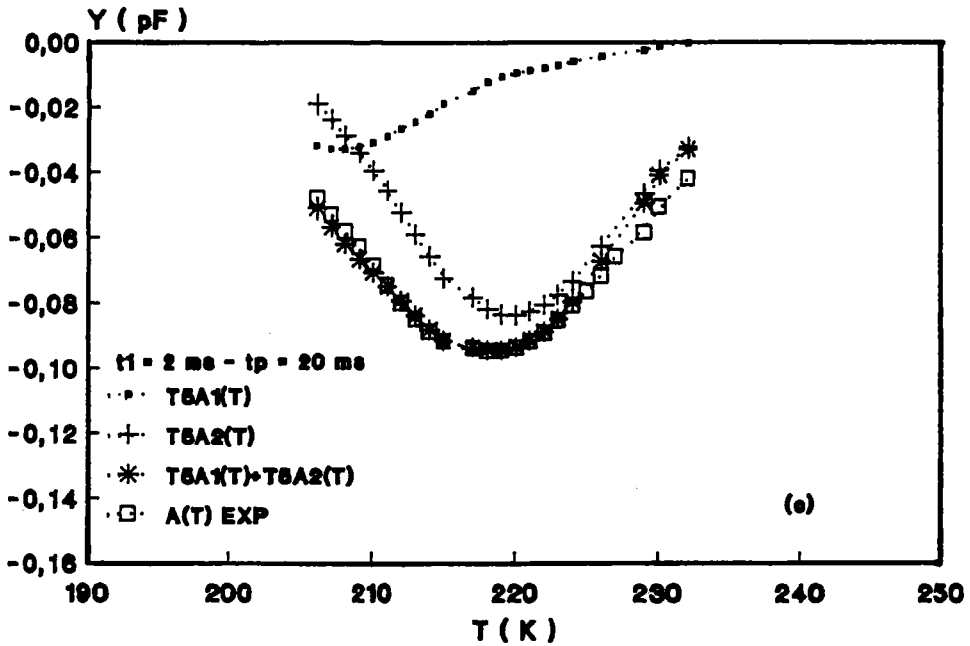
A.II DECOMPOSITION DES PICS ET DETERMINATION DE E_i , σ_i et N_i .

Dans le cas des transitoires à deux composantes exponentielles, le signal DLTS est donné par la relation (5). Pour une fenêtre de vitesse d'émission fixe, à une température donnée T_j , le signal DLTS Y_j en fonction de la largeur d'impulsion suit la même loi que celle du transitoire de capacité. La détermination des paramètres E_i , σ_i et N_i est résumée dans l'organigramme suivant:



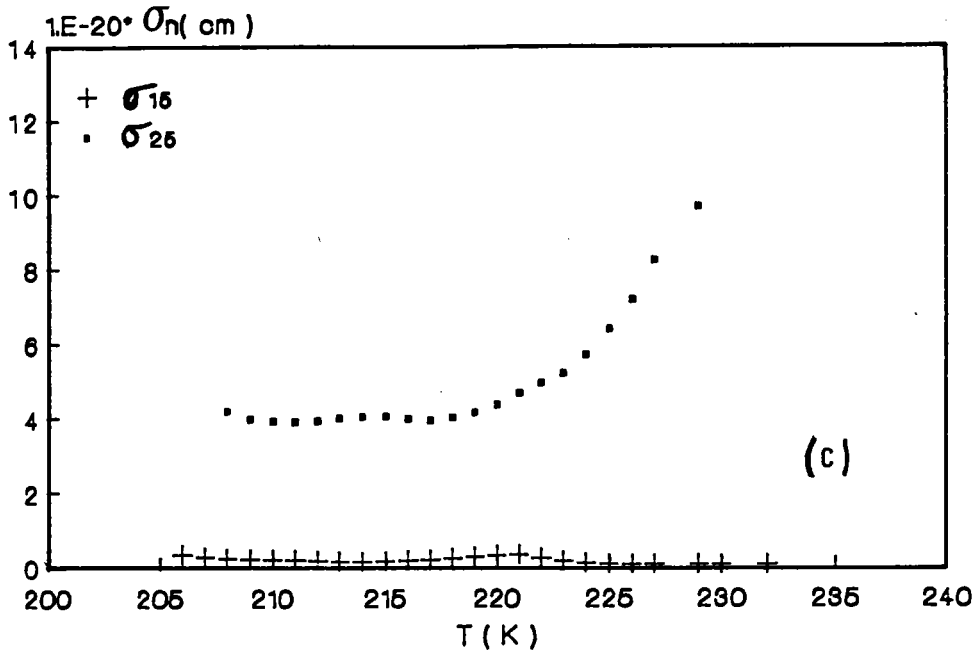
Etape 1: A_{1j} , A_{2j} , B_{1j} et B_{2j} sont obtenues par la même méthode exposée en A.I en utilisant la relation 5.

Les figures A-3 et A-4. montrent $A_{1,2}(T)$ et $B_{1,2}(T)$.



Etape 2: Connaissons $B_{1,2}(T)$, à partir de la relation 7,

$\sigma_{1,2}(T)$ peuvent être déduites (fig.A-5).



Etape 3: De l'amplitude des pics de $A_1(T)$ et $A_2(T)$, N_1 et N_2 peuvent être calculées en connaissant la concentration des donneurs N_D et la capacité de repos C_0 par la relation $N_T = (2.76 \cdot N_D \cdot C_{\max}) / C_0$.

Etape 4: La position des pics T_1^* et T_2^* étant connues $E_{1,2}$ peuvent être déduites connaissant les sections efficaces de captures à ces températures.

RESUME

La connaissance de la distribution en énergie des défauts ainsi que leur localisation, à l'interface entre le phosphore d'indium et son oxyde natif, dans l'isolant ou dans le volume du semi-conducteur, était le but principal de ce travail de thèse qui peut être résumé en trois points:

1) Analyse par spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS) à l'interface oxyde natif-InP formé en plasma RF.

2) Etude par la DLTS:

- Des effets des modes d'oxydation par voie chimique dans l'acide nitrique en phase liquide et en phase vapeur en les comparant à la structure non oxydée.

- Des effets des traitements thermiques.

3) Résultats :

- Les spectres DLTS mesurés sur toutes les structures présentent des pics discrets entre 80K et 300K et un pic large apparaissant à haute température. Ces spectres font apparaître des anomalies. Pour les expliquer, un modèle à deux composantes incluant les lois de variation des sections efficaces de capture déduites expérimentalement et correspondant au mécanisme d'émission multiphonons est proposé. Ce modèle reproduit parfaitement les spectres observés.

- Des diagrammes de configuration ont été utilisés pour modéliser les défauts.

- Des origines physiques ont été suggérées pour les défauts observés.

ABSTRACT

The topic of this thesis was to investigate the energy distribution of defects, their localisation at the interface between indium phosphide and its native oxide, inside the oxide or in the bulk of the semiconductor.

The results can be summarized in three points:

1) Analysis by deep level transient spectroscopy (DLTS) of RF plasma native oxide -InP interface.

2) Study by DLTS of the:

- Effect of chemical oxidation with liquid or vapour phase nitric acid and comparison with non oxidized structures.

- Effect of heat treatments.

3) Results:

- DLTS spectra measured on all structures show discret peaks between 80K and 300K and a wide peak which appears at high temperature. Some anomalies appears on these spectra.

A two component model, including the variation of the capture cross section deduced from experiment and which correspond to a multiphonon emission process is proposed. This model fits all experimental DLTS spectra with a good accuracy.

- The configuration diagram is used to modelize the defects.

- A physical origin is proposed for the observed defects.