#### Université de Montréal

Caractérisation électrique des niveaux profonds et étude de la passivation par le soufre du phosphure d'indium

par

Jean-François Boucher Département de physique Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la faculté des études supérieures

en vue de l'obtention du grade de

Maître ès sciences (M.Sc.)

en physique

Février 1998



©Jean-François Boucher, 1998

Université de Montréei

QC 3 US4 1998

1998 U.010

#### 1847

Jean-François Bouchar

Département de physique

Feculté des arts et des sciences

Mémoira présenté à la faculté des études supérieures en vue de l'obtention du grade de

Maltreien sciences (M.So.)

an physique

Travelar 1994



Clann-Prancet's Boughur, 1996

#### Université de Montréal

Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

Caractérisation électrique des niveaux profonds et étude de la passivation par le soufre du phosphure d'indium

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

fichard Leonelli Lohert Cochrane Julin L. Brehmer

Mémoire accepté le :

#### SOMMAIRE

Deux thèmes sont abordés dans ce mémoire : la caractérisation électrique des niveaux profonds et la passivation par le soufre du phosphure d'indium. Tout au long de cet ouvrage, nous présentons en parallèle ces deux éléments en tentant, lorsque c'est possible, de tisser des liens entre les deux. Au départ, nous motivons ce travail en définissant la nature et les causes des niveaux profonds dans le volume d'un semiconducteur. Nous élaborons aussi sur les états d'interface entre un semi-conducteur et un autre milieu. La physique des jonctions Schottky et des méthodes de caractérisation électrique du courant par rapport à la tension (courant-tension) et de la relaxation capacitive isotherme est présentée. On discute ensuite du processus de la passivation et de sa mise en évidence par des mesures de spectroscopie des photo-électrons émis sous bombardement de rayons-x. La description des méthodes de fabrication des dispositifs, pn et Schottky, et des montages expérimentaux, courant-tension et relaxation capacitive isotherme, suit. Nous présentons alors les résultats obtenus dans le cadre de la passivation, qui nous ont permis d'établir la présence de liaisons In-S, et ceux obtenus lors de la caractérisation électrique, où nous avons trouvé un total de cinq pièges, dont deux à trous et trois à électrons. Finalement, une étude de la littérature nous permet de valider notre analyse.

#### REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier sincèrement mon directeur de recherche, le docteur Robert W. Cochrane pour toute l'aide qu'il m'a apporté au niveau scientifique et pédagogique d'abord, mais aussi au niveau humain où il a su démontrer beaucoup de disponibilité et de patience. Je le remercie également pour le soutien financier qu'il m'a apporté.

Je remercie aussi tous les membres du groupe des couches minces qui ont contribué à la réalisation de ce travail, soit en me fournissant du matériel, du temps d'utilisation de certains équipements ou encore pour les nombreuses discussions enrichissantes. En particulier, je remercie John Brebner, Jacques Lajoie, Remo Mazut, Suzie Poulin et Germain Rinfret.

Aussi, j'aimerais souligner l'apport non négligeable de mes parents, qui m'ont appuyé tout au long de ce travail et, bien sur, celui de ma fiancée, Julie, qui n'a jamais cessé de m'encourager et qui a été d'une grande aide pour la langue écrite.

Finalement, je remercie mon employeur actuel qui a fait en sorte que je demeure dans un milieu de recherche stimulant pour toute la fin de la rédaction de ce mémoire.

### TABLE DES MATIERES

SOMMAIRE	
REMERCIEMENTS	iv
LISTE DES FIGURES	viii
LISTE DES TABLEAUX	xi
LISTE DES SYMBOLES	xii

the second s	
INTRODUCTION	

# Chapitre 1 : DE LA PHYSIQUE DES DISPOSITIFS AUX MESURES ÉLECTRIQUES UNE APPROCHE THÉORIQUE

1.1 Contacts entre un métal et un semi-conducteur	7
1.1.1 Jonction Schottky	9
1.1.2 Contact ohmique	15
1.1.3 États d'interface et hauteur de la barrière	17
1.2 Les mesures électriques	20
1.2.1 Les caractéristiques courant-tension	20
1.2.2. Les mesures de la capacitance par rapport	
à la tension appliquée	22
1.2.3 Mesures transitoires de la relaxation capacitive isotherme	26

## Chapitre 2 : ASPECTS EXPÉRIMENTAUX

2.1 La passivation
2.1.1 Les procédures de passivation
2.1.2 Mise en évidence par la méthode XPS35
2.2 Fabrication des jonctions p <sup>*</sup> n et Schottky
2.2.1 Les jonctions p⁺n37
2.2.2 Les jonctions Schottky41
2.2.3 Les appareils utilisés41
2.3 Les montages expérimentaux pour les mesures électriques42
2.3.1 Les mesures courant-tension43
2.3.2 Les mesures de la capacitance par rapport à la tension
et celles de la relaxation capacitive isotherme44
2.3.2.1 Les échantillons et le signal appliqué44
2.3.2.2 La préamplification et la mesure de la variation capacitive46
2.3.2.3 Le contrôle de la température et la structure
du porte-échantillon47
2.3.2.4 L'automatisation et les contrôles complémentaires48

## Chapitre 3 : ANALYSE ET DISCUSSION

3.1 La passivation	50
3.2 Les jonctions p⁺n	60
3.2.1 Les dispositifs p⁺n	60
3.2.2 Les caractéristiques courant-tension	61

	vii
3.2.3 Dispositifs n⁺p	
3.2.4 L'étude des pièges	67
3.3 Les contacts Schottky	69
3.3.1 Les dispositifs obtenus	74
3.3.2 Les caractéristiques courant-te	nsion75
3.3.3 L'étude des pièges	
3.4 Discussion	
3.4.1 La passivation et le recuit	90
3.4.2 L'étude des pièges	
3.4.2.1 Les jonctions p⁺n	
3.4.2.2 Les jonctions Schottky	,

CONCLUSION	
CONCLUSION	

	98
BIBLIOGRAPHIE	

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 :	Barrière de potentiel entre un métal et un semi-conducteur9
Figure 2 :	Jonction Schottky issue d'un semi-conducteur de type n mis en contact avec un métal choisi tel que $e\phi_m > e\phi_{s/m}$ 10
Figure 3 :	Polarisation directe d'un contact entre un métal et un semi-conducteur de type n tel que $e\phi_m > e\phi_{s/m}$ 13
Figure 4 :	Polarisation inverse d'un contact Schottky entre un métal et un semi-conducteur de type n tel que $e\phi_m > e\phi_{s/m}$ 13
Figure 5 :	Jonction Schottky d'un semi-conducteur de type p en contact avec un métal choisi tel que $e\phi_m < e\phi_{s/m}$ 14
Figure 6 :	Polarisation directe d'un contact entre un métal et un semi-conducteur de type p tel que $e\phi_m < e\phi_{s/m}$ 14
Figure 7 :	Polarisation inverse d'un contact Schottky entre un métal et un semi-conducteur de type p tel que $e\phi_m < e\phi_{s/m}$ 15
Figure 8 :	Contact ohmique d'un semi-conducteur de type p avec un métal choisi tel que $e\phi_m > e\phi_{s/m}$ 16
Figure 9 :	Contact ohmique entre un semi-conducteur de type n et un métal choisi tel que $e\phi_m < e\phi_{s/m}$ 17
Figure 10 :	Représentation d'un niveau profond donneur dans un semi-conducteur de type n en contact avec un métal choisi tel que e $\phi_m > e \phi_{s/m}$ 22
Figure 11 :	Impulsion de tension appliquée à la jonction et variation de la capacitance en l'absence de niveaux profonds27
Figure 12 :	Changements survenant dans la zone de déplétion d'un semi-conducteur de type n possédant un niveau profond donneur lors d'un saut de potentiel de V <sub>2</sub> à V <sub>1</sub> 28
Figure 13 :	Retour à l'équilibre du niveau profond du semi-conducteur de type n29
Figure 14 :	Variation typique de la capacitance causée par un piège majoritaire32
Figure15 :	Représentation graphique des dispositifs p⁺n de structure MESA39

viii

Figure 16:	Genèse des signaux d'entrée et de sortie pour le système de mesure de la capacitance45
Figure 17:	Schéma de la boucle de rétroaction du système de mesure de la capacitance47
Figure 18 :	Spectre de survol XPS d'une surface d'InP passivée au soufre55
Figure 19a)	Spectre à haute résolution XPS du pic In 3d 5/2 d'une surface d'InP passivée au soufre56
Figure 19b)	: Spectre à haute résolution XPS du pic P 2p d'une surface d'InP passivée au soufre57
Figure 20 :	Spectre à haute résolution XPS du pic In 3d 5/2 d'une surface d'InP passivée au soufre puis soumise à une attaque chimique58
Figure 21 :	Spectre de survol XPS à 90 degrée d'une surface d'InP passivée au soufre59
Figure 22 :	Caractéristiques courant-tension de la diode 6 de l'échantillon A9F 295 avant et après le recuit65
Figure 23 :	Courbe typique de la relaxation capacitive isotherme de la diode 170
Figure 24 :	Analyse d'Arrhénius du piège 1 de la diode 171
Figure 25 :	Courbe typique du phénomène non-classique observé72
Figure 26 :	Analyse d'Arrhénius du premier piège de la diode 673
Figure 27:	Caractéristique courant-tension du dispositif 3 du morceau de p-InP passivé76
Figure 28 :	Schéma de bande probable du dispositif avec deux contact Schottky77
Figure 29 :	Relaxation capacitive isotherme du piège A à différentes températures83
Figure 30 :	Analyse par régression linéaire du piège A de la diode 3 à 230 K84
Figure 31 :	Analyse d'Arrhénius du piège A85
Figure 32 :	Analyse d'Arrhénius du piège B86
Figure 33 :	Analyses d'Arrhénius superposés des pièges A,B,,B, et C87

ix

Figure 34 :	Superposition des analyses d'Arrhénius des pièges E et F88
Figure 35 :	Analyse d'Arrhénius du piège D89

s,

### LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 :	Concentration relative des éléments chimiques à la surface des échantillons	52
Tableau 2 :	Traitements subis par les échantillons lors de l'étude de la passivation	54
Tableau 3 :	Influence du traitement thermique sur les caractéristiques de redressement et le courant de fuite des diodes du morceau 1 de l'échantillon A9F 2956	\$2
Tableau 4 :	Influence du traitement thermique sur les caractéristiques de redressement et le courant de fuite des diodes du morceau 2 de l'échantillon A9F 2956	33
Tableau 5 :	Caractéristiques de redressement des contacts Au / p-InP	77
Tableau 6:	Phénomènes observés sur la diode Schottky 37	'9

#### LISTE DES SYMBOLES

- A=S : Surface de la jonction
- A\*: Constante de Richardson
- C : Capacitance de la jonction
- D<sub>s</sub>: Densité d'états d'interface
- e=q : Charge élémentaire
- e<sub>n</sub>: Taux d'émission
- $e\phi$ : Travail de sortie
- $e_{\chi}$ : Affinité électronique
- E<sub>a</sub>: Énergie d'activation
- E<sub>b</sub>: Hauteur de la barrière
- E<sub>F</sub>: Niveau de Fermi
- $E_g$ : Énergie de la bande interdite
- E<sub>1</sub>: Énergie de liaison des électrons
- E(x) : Champ électrique dans la jonction
- hv: Énergie des photons
- J : Densité de courant
- Q: Charge totale
- n(x) : Concentration de niveaux profonds
- N<sub>d</sub>: Concentration de niveaux peu profonds donneurs
- $\rho(\mathbf{x})$ : Densité de charge
- $\tau$ : Constante de temps liée à l'émission
- $V_d$ : Tension de diffusion
- V(x): Potentiel en x
- W: Largeur de la zone de déplétion

Suffixe

- m : Métal
- s/c : Semi-conducteur

#### INTRODUCTION

La micro-électronique est omniprésente dans la réalité d'aujourd'hui. Elle a mené à d'innombrables recherches sur les propriétés des semi-conducteurs et à l'obtention de nouveaux matériaux. Dès 1910, Thiel et Koelsch signalent avoir réalisé un composé III-V qui se révèle être du phosphure d'indium. Il faut cependant attendre les années 50 pour que Blum et al. rapportent pour la première fois l'effet semi-conducteur d'un composé III-V<sup>(1)</sup>. Pendant ce temps, toute une industrie se développe autour des technologies à base de silicium. Avec la fin des années 60 et l'apparition des communications par fibres optiques, les recherches se multiplient sur les semiconducteurs III-V, dont le phosphure d'indium. En effet, ce dernier, ainsi que ses composés ternaires et quaternaires possèdent une bande interdite à transition directe dont l'énergie se prête bien à l'émission de photons dont les longueurs d'ondes correspondent à des minima d'atténuation dans les fibres optiques.

Ce mémoire constitue un apport supplémentaire dans la connaissances des propriétés de ce matériau. Nous avons tenté dans ce travail, de caractériser par la méthode de la relaxation capacitive isotherme ( rci), les niveaux profonds trouvés dans différents substrat d'InP. Pour ce faire, nous avons dû réaliser des dispositifs p<sup>+</sup>n et Schottky. Nous avons également tenté de voir les effets de la passivation par le soufre sur les dispositifs. Le mémoire se divise en trois chapitres. Le premier traite des aspects théoriques de l'étude. Le second décrit le volet expérimental alors que dans le

dernier chapitre, nous procédons à l'analyse, la discussion et l'interprétation des résultats obtenus.

Voyons maintenant les motivations de cette recherche. Les semi-conducteurs III-V sont des cristaux constitués d'atomes appartenant aux colonnes III et V du tableau périodique. Ces éléments exhibent une structure de type zincblende. En réalité, un cristal parfait n'existe pas et on observe toujours la présence d'un nombre considérable de défauts, définis comme étant des bris dans la périodicité du réseau cristallin. Ces défauts engendrent souvent la présence d'états d'énergie dans la bande interdite du semi-conducteur. On classe ces états d'énergie en deux catégories. Pour la première catégorie, on parle de niveaux peu profonds, qui sont situés entre le niveau de Fermi et la bande de conduction pour un semi-conducteur de type n et entre le niveau de Fermi et la bande de valence pour un semi-conducteur de type p. Pour ce qui est de la seconde catégorie, on parle de niveaux profonds, qui sont situés entre le niveau de Fermi et la bande de valence pour un semi-conducteur de type n et entre le niveau de Fermi et la bande de conduction pour un semi-conducteur de type p. Notons dès maintenant que la présence de niveaux peu profonds n'entraîne généralement que de faibles perturbations du potentiel électronique du semi-conducteur alors que les niveaux profonds induisent de fortes perturbations très localisées. Les défauts agissent alors sur les porteurs libres ce qui peut détériorer les caractéristiques électriques et optiques des dispositifs. Portons tout particulièrement attention aux phénomènes de capture et d'émission des porteurs libres au voisinage des défauts. Dans ce contexte, les défauts, où plutôt les états d'énergie qu'ils induisent dans la bande interdite du semi-conducteur, prennent le nom de piège. Lorsqu'un piège interagit avec des électrons, il est dit donneur, alors que si il interagit avec des trous, il est dit accepteur. De plus, on le qualifie de majoritaire lorsqu'il piège les porteurs majoritaires et de minoritaire lorsqu'il piège les porteurs minoritaires. Notons enfin que les phénomènes liés aux changements d'état de charge des niveaux profonds sont généralement plus lents que ceux impliquant des porteurs libres.

Il existe des causes extrinsèques à ces défauts, dues à la présence d'impuretés dans le cristal, et des causes intrinsèques<sup>(2)</sup>. Ces dernières engendrent des défauts de trois types distincts soit des défauts ponctuels, linéaires (dislocation) et de plans (défauts d'empilement). On appelle une lacune un défaut causé par l'absence d'un atome de son site régulier. Lorsqu'un atome est à un endroit différent de l'un de ses sites réguliers dans le cristal, on est en présence d'un défaut appelé interstitiel. Notons qu'il existe des défauts interstitiels intrinsèques et extrinsèques, ces derniers étant dus à la présence d'impuretés. D'autre part, lorsqu'un cristal est composé de deux sous-réseau dans l'autre sous-réseau crée un antisite. Finalement, lorsque deux ou plusieurs défauts ponctuels interagissent ensemble, on est en présence de défauts dits complexes. Par exemple, une lacune située près d'un défaut interstitiel est un défaut complexe, communément appelé une paire de Frenkel.

Au niveau théorique, plusieurs méthodes ont été utilisées afin de décrire les paramètres généraux des défauts et en particulier l'énergie d'activation des états d'énergie engendrés. Ce mémoire se voulant être le fruit d'une recherche expérimentale, nous allons, sans nous y attarder, mentionner quelques méthodes théoriques importantes servant à expliquer la physique des défauts<sup>(2)</sup>. Parmi celles-ci, on utilise la théorie de la masse effective dans le cadre de l'étude des niveaux peu profonds. Pour ce qui est des niveaux profonds, il existe des méthodes dites perturbatives comme celle de la matrice séculaire et celle des déterminants. Il existe également des méthodes non-perturbatives dont le modèle de la molécule - défaut ainsi que la théorie étendue de Huckel. On remarque finalement depuis quelques années la réapparition des fonctions de Green dans l'étude des défauts.

Les états électroniques dus à l'interface entre un semi-conducteur et un autre milieu sont également importants, surtout lorsqu'ils sont situés dans la bande interdite du semi-conducteur<sup>(3,4)</sup>. Il peuvent, à l'instar des défauts de volume, piéger les porteurs de charge et jouer le rôle de pièges ou de centres de recombinaison. Par conséquent, la présence de tels états risque de modifier la courbure des bandes d'énergie au voisinage de l'interface. On définit le potentiel de surface comme étant la barrière de potentiel que doit franchir un électron pour atteindre la surface à partir du volume. Il y a généralement deux catégories d'états d'interface: les états d'interface intrinsèques et extrinsèques. Les états d'interface intrinsèques sont causés par la rupture de la périodicité du réseau à l'interface. Ces états d'interface peuvent être des états de Tamm, qui sont des solutions à l'équation de Schrodinger à l'interface entre le semiconducteur et le vide, mais ils peuvent également résulter de la présence de liaisons pendantes ou bien du phénomène de reconstruction à l'interface. L'ensemble de

4

ces phénomènes entraîne la présence d'états électroniques différents de ceux du volume. Pour ce qui est des états de surface de nature extrinsèque, une des principales causes est la contamination de la surface du semi-conducteur par adsorption d'atomes différents de ceux du substrat. Un exemple typique est l'oxydation de la surface d'un semi-conducteur à l'interface entre l'atmosphère et le semi-conducteur. Dans ce cas, on dit habituellement que la surface est recouverte d'un oxyde natif. De même, on peut considérer l'interface entre deux solides différents. A travers les quelques À représentant la largeur de l'interface, outre un changement total de périodicité (structure cristalline, paramètre de maille), il peut y avoir formation de nouvelles espèces chimiques à l'interface. Notons enfin que dans une hétérostructure, un matériau peut induire des états électroniques dans l'autre matériau dû à l'étalement de ses fonctions d'ondes.

Le phosphure d'indium est reconnu comme ayant une surface très réactive lorsqu'il est en contact avec l'air. En effet, à moins de travailler sous des conditions d'ultravide (< 10<sup>-10</sup> Torr), la surface est toujours contaminée et ce, quelques fractions de seconde à peine après l'exposition du semi-conducteur à l'atmosphère ambiante. Les principaux types de contaminants sont les divers oxydes qui se forment à la surface, comme par exemple l'InPO<sub>4</sub> et le P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ces couches d'oxyde peuvent atteindre une épaisseur de quelques dizaines d'Å, modifiant ainsi les propriétés de transport électronique près de la surface. Afin de minimiser cet effet, la présence de certains états d'interface ainsi que la perte de phosphore, on peut passiver la surface par le soufre. A cette fin, la méthode utilisée vise à avoir à la surface de l'échantillon, une monocouche de soufre. Chaque atome de soufre est alors lié à un ou plusieurs atomes d'indium par des liens covalents, comblant ainsi toutes les liaisons pendantes de la surface d'InP.

## <u>Chapitre 1 : DE LA PHYSIQUE DES DISPOSITIFS AUX MESURES ÉLECTRIQUES :</u> <u>UNE APPROCHE THÉORIQUE</u>

Parmi les différentes méthodes expérimentales employées au cours de cette étude, celles qui nous révèlent la présence de niveaux profonds et leurs caractéristiques physiques utilisent les propriétés électroniques des semi-conducteurs. Par conséquent, nous avons dû réaliser des dispositifs électriques permettant l'application de différences de potentiel et l'injection de porteurs de charge au travers des échantillons. Ce chapitre explique les éléments de base pour la compréhension physique de jonctions simples ainsi que les fondements théoriques de quelques méthodes de mesures électriques.

#### 1.1 Contacts entre un métal et un semi-conducteur

Les dispositifs utilisés ont été réalisés par le dépôt de couches métalliques à la surface d'échantillons d'InP. Lorsque les contacts entre métaux et semi-conducteurs sont redresseurs, ils sont appelés des contacts Schottky, alors que s'ils sont conducteurs dans les deux directions, ils prennent le nom de contacts ohmiques. Les diodes Schottky comprennent la présence d'un contact Schottky sur une des deux faces de l'échantillon et d'un contact ohmique sur l'autre face.

Aux jonctions p<sup>+</sup>n (n<sup>+</sup>p), dont la partie la plus dopée présente une structure de bande ayant des propriétés de transport électronique similaires à celle d'un métal, on associe le même comportement électrique que celui des jonctions Schottky. Au départ, nous en avons fabriqué à des fins de comparaison entre les deux types de structures et aussi pour raffiner les procédés. La fabrication de ces dispositifs consiste en la déposition de contacts ohmiques de part et d'autre d'un échantillon.

Afin de pouvoir expliquer le comportement physique de tels dispositifs électriques, présentons d'abord quelques définitions de base:

Niveau du vide N.V.: Il s'agit de l'énergie potentielle d'un électron dans le vide au voisinage d'un solide.

<u>Travail de sortie e  $\Phi$ </u>: Il se définit comme le travail qu'il faut fournir à un électron pour élever son énergie à partir du niveau de Fermi  $E_F$  d'un solide jusqu'au niveau du vide.

<u>Affinité électronique eχ</u>: Pour un semi-conducteur, ou en général pour un isolant, elle représente l'énergie nécessaire pour élever l'énergie d'un électron du bas de la bande de conduction jusqu'au niveau du vide.

Considérons maintenant un métal et un semi-conducteur séparés par un espace de largeur infinitésimale tels que présentés à la figure 1. Afin de passer du métal au semi-conducteur et de pouvoir ainsi participer à la conduction, un électron doit franchir une barrière de potentiel d'énergie  $E_b$ . Elle résulte de la différence entre le travail de sortie du métal et l'affinité électronique du semi-conducteur et sa représentation mathématique prend le nom de la relation de Schottky-Mott<sup>(3)</sup>:

$$E_{b} = e\phi_{m} - e\chi(1)$$

D'une part, le travail de sortie caractérise très bien un métal puisque le niveau de Fermi de ce dernier demeure constant en énergie. D'autre part, l'affinité électronique définit bien un semi-conducteur: dans ce cas, le niveau de Fermi varie en fonction des niveaux peu profonds qu'il contient et donc du nombre de porteurs de charge libres. Le niveau d'énergie du bas de la bande de conduction du semi-conducteur reste fixe et donc l'affinité électronique est une constante propre à chaque semi-conducteur.



Figure 1 : Barrière de potentiel entre un métal et un semi-conducteur

#### 1.1.1 Jonction Schottky<sup>(4)</sup>

Dans cette section, nous expliquons la physique du transport de charge au travers d'une jonction Schottky. On retrouve deux sortes de jonctions redresseuses de courant, déterminées par le type de semi-conducteur en présence et la différence des travaux de sortie du semi-conducteur et du métal.

Considérons un semi-conducteur de type n mis en contact avec un métal choisi de telle sorte que  $e\phi_m > e\phi_{s/c}$  comme l'illustre la figure 2.



**Figure 2 :** Jonction Schottky issue d'un semi-conducteur de type n mis en contact avec un métal choisi tel que  $e\phi_m > e\phi_{s/m}$ 

Les niveaux de Fermi des deux matériaux s'alignent en même temps que le système atteint l'équilibre thermodynamique et les électrons du semi-conducteur qui sont près de l'interface diffusent dans le métal afin de minimiser leur énergie. La distribution de charges causée par la diffusion donne naissance à un champ électrique entre le métal et le semi-conducteur qui, à l'équilibre thermodynamique, contrebalance la diffusion. Du coté du métal il y a accumulation de charges alors que du coté du semi-conducteur, il y a déficit de charges. Le manque d'électron de ce coté du contact, constituant une zone dépourvue ou de déplétion, entraîne localement la courbure des bandes d'énergie vers le haut étant donné que le niveau de Fermi est fixe et que la position de celui-ci par rapport aux bandes de valence et de conduction dépend de la

densité totale de porteurs de charge. Notons de plus qu'étant donné la différence entre les densités de porteurs du métal  $(10^{22} \text{ cm}^{-3})$  et du semi-conducteur  $(10^{15} \text{ à } 10^{19} \text{ cm}^{-3})$ , la zone de charge d'espace s'étend beaucoup plus dans ce dernier que la zone d'accumulation de charge dans le métal. On définit la tension de diffusion V<sub>d</sub> comme étant:

$$eV_d = e\phi_m - e\phi_{s/c} \qquad (2)$$

En polarisant le métal positivement par rapport au semi-conducteur, tel que représenté à la figure 3, nous quittons la situation d'équilibre thermodynamique. L'énergie des électrons de conduction du métal diminue, ce qui entraîne un comportement similaire du niveau de Fermi et donc du niveau du vide. Ce dernier, devant être continu dans l'espace, on assiste à une diminution de l'énergie des bandes du semi-conducteur à l'interface entre le métal et le semi-conducteur. On peut également comprendre le phénomène en considérant que la différence de potentiel appliquée est dans le sens inverse de la tension de diffusion. La courbure des bandes du semi-conducteur s'abaissant, la barrière de potentiel dans la direction semi-conducteur vers métal diminue également. Plus d'électrons franchissent alors la barrière de potentiel du semi-conducteur vers le métal. On voit apparaître un courant net allant du métal vers le semi-conducteur.

La figure 4 montre le schéma de bande du même dispositif, polarisé cette fois dans la direction inverse. La courbure des bandes du semi-conducteur augmente en même temps que la barrière de potentiel qui s'opposait à la diffusion des électrons du semi-conducteur vers le métal. La barrière de potentiel dans la direction métal vers semi-conducteur reste quant à elle constante. Lorsque la tension appliquée au métal est négative, étant donné que la barrière de potentiel dans la direction semi-conducteur vers métal augmente, moins d'électrons peuvent passer du semi-conducteur vers le métal et on a un courant net dans la direction semi-conducteur vers métal. Il est à noter que ce courant est beaucoup plus faible que celui induit par une polarisation directe.

Considérons maintenant un semi-conducteur de type p mis en contact avec un métal choisi de telle sorte que  $e\Phi_m < e\Phi_{s/c}$ . En raison du travail de sortie moins élevé du métal, les électrons de celui-ci diffusent vers le semi-conducteur afin de minimiser leur énergie. Ils se recombinent aux trous, entraînant la formation d'une zone de déplétion dans le semi-conducteur et la courbure de ses bandes d'énergie vers le bas. Au même moment, une tension de diffusion due à la distribution de charges se crée aux bords de la zone de déplétion, arrêtant la diffusion. Les figures 5, 6 et 7 présentent les schémas de bandes de la jonction à l'équilibre, sous polarisation directe et sous polarisation inverse.

Lorsque l'on polarise le métal positivement par rapport au semi-conducteur, on quitte la situation d'équilibre thermodynamique et le niveau de Fermi du métal descend par rapport à celui du semi-conducteur. Au niveau de l'interface, la distribution de charges restant à peu près la même, on voit les bandes se courber davantage et la tension de diffusion augmenter. Il en résulte une augmentation de la barrière de potentiel que les trous ont à franchir afin de participer à la conduction.



**Figure 3 :** Polarisation directe d'un contact entre un métal et un semi-conducteur de type n tel que  $e\phi_m > e\phi_{s/m}$ 



Figure 4 : Polarisation inverse d'un contact Schottky entre un métal et un semiconducteur de type n tel que  $e\phi_m > e\phi_{s/m}$ 



Figure 5 : Jonction Schottky d'un semi-conducteur de type p en contact avec un métal choisi tel que  $e\phi_m < e\phi_{s/m}$ 



Figure 6 : Polarisation directe d'un contact entre un métal et un semi-conducteur de type p tel que  $e\phi_m < e\phi_{s/m}$ 



**Figure 7 :** Polarisation inverse d'un contact Schottky entre un métal et un semiconducteur de type p tel que  $e\phi_m < e\phi_{s/c}$ 

A l'opposé, en polarisant le métal négativement par rapport au semi-conducteur, on augmente le niveau de Fermi du métal par rapport à celui du semi-conducteur, ce qui induit une diminution de la courbure des bandes, de la tension de diffusion et donc de la barrière de potentiel vue par les trous. Pour les mêmes raisons que précédemment, le courant induit par l'application d'une différence de potentiel dans ce sens sera beaucoup plus grand.

#### 1.1.2 Contact ohmique<sup>(4)</sup>

Dans le cas où le contact métal semi-conducteur n'est pas redresseur et qu'il laisse circuler le courant, on l'appelle un contact ohmique. Considérons un semi-

conducteur de type p et un métal où  $e\Phi_m > e\Phi_{s/c}$  tel qu'illustré à la figure 8. Les électrons du semi-conducteur près de l'interface diffusent dans le métal jusqu'à ce que le champ électrique engendré vienne contrer la tension de diffusion. Par conséquent, il y a de nouveau courbure des bandes vers le haut. De plus, les porteurs majoritaires sont des trous. On aura donc une situation d'accumulation de trous près de l'interface du coté du semi-conducteur. Puisqu'il n'y a plus de zone dépourvue, lorsque l'on polarise le contact, la tension appliquée n'est plus répartie uniquement au niveau de la zone de charge d'espace mais sur tout le semi-conducteur. La chute ohmique dans le dispositif est maintenant due uniquement à la chute ohmique dans le semi-conducteur. Il en est de même pour un semi-conducteur de type n et où  $e\Phi_m < e\Phi_{s/c}$  comme le montre la figure 9.



**Figure 8 :** Contact ohmique d'un semi-conducteur de type p avec un métal choisi tel que  $e\phi_m > e\phi_{s/c}$ 



**Figure 9 :** Contact ohmique entre un semi-conducteur de type n et un métal choisi tel que  $e\phi_m < e\phi_{s/c}$ 

#### 1.1.3 États d'interface et hauteur de la barrière

Mesurée expérimentalement, la hauteur de la barrière de potentiel diffère souvent de la valeur donnée par la relation de Schottky-Mott. De nombreux modèles tentent d'expliquer qualitativement et quantitativement cette situation<sup>(3)</sup>. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer ceux de Bardeen, de Heine, de Bennet et Duke, de Freouf et Woudall, puis finalement celui de Spicer, Wieder et Williams. Ces modèles reposent essentiellement sur l'idée qu'une part importante du transfert de charge servant à établir l'équilibre thermodynamique entre le métal et le semi-conducteur provient des états d'interface. Les différences principales entre ces modèles résident dans la nature de ces états. Nous dérivons ici<sup>(3)</sup> une expression permettant de trouver la densité d'états d'interface indépendamment de la cause de ces derniers.

Nous partons avec deux définitions importantes:

**<u>Pinning</u>**: Le niveau de Fermi est dit *pinné* lorsque la hauteur de la barrière ne varie pas en fonction du travail de sortie du métal i.e. lorsque pour différents métaux, la valeur  $E_B$  reste la même.

<u>Niveau neutre de charge  $\Phi_0$ :</u> Il s'agit du niveau d'énergie en dessous duquel les états d'interface doivent être remplis pour qu'il y ait neutralité électrique à l'interface, du coté du semi-conducteur. C'est l'équivalent du niveau de Fermi à l'interface.

Considérons un semi-conducteur de type n et postulons l'existence d'une couche de largeur  $\delta$  entre le métal et le semi-conducteur qui contient une densité d'états d'interface accepteur  $D_s$ . De plus, supposons les états d'interface tous situés du coté du semi-conducteur. A l'équilibre thermodynamique, on doit avoir neutralité électrique :

$$Q_m + Q_{sc} + Q_\delta = 0 \qquad (3)$$

où les Q représentent les quantités de charges accumulées respectivement dans le métal, le semi-conducteur et l'interface. D'après la définition du niveau neutre de charge, la quantité de charge s'exprime :

$$Q_{\delta} = -qD_{\delta}((E_g - \Phi_{\theta}) - E_b) \quad (4)$$

où  $E_b$  est la hauteur totale de la barrière et où l'on a fixé arbitrairement l'énergie de la bande de valence à zéro. D'autre part, étant donné que  $Q_m$  et  $Q_{sc}$  s'accumulent aux cotés opposés de l'interface, on peut écrire que la barrière d'énergie due a l'interface est :

$$\Delta = \Phi_m - \chi_{sc} - E_b \qquad (5)$$

En négligeant la charge du semi-conducteur dans la région de l'interface, on peut trouver le champ électrique à ce niveau grâce à la loi de Gauss et déduire que :

$$\Delta = \frac{Q_s \delta}{\varepsilon_i \varepsilon_0} \qquad (6)$$

En combinant les trois équations précédentes, on trouve

$$E_b = C(\Phi_m - \chi_{sc}) + (1 - C)(E_g - \Phi_0)$$
(7)

où

$$C = \frac{\varepsilon_i \varepsilon_0}{\varepsilon_i \varepsilon_0 + q D_s \delta}$$
(8)

Deux cas limites se présentent. Dans le cas où la densité d'états d'interface est nulle, la hauteur de la barrière se ramène à l'expression de Schottky-Mott:

$$E_b = \Phi_m - \chi_{sc} \qquad (9)$$

Lorsque, à l'opposé, la densité d'états d'interface devient très grande, la hauteur de la barrière ne dépend presque plus du travail de sortie du métal et le niveau de Fermi est *pinné* :

$$E_b \approx E_g - \Phi_0 \qquad (10)$$

On mesure ici toute l'importance d'éliminer le plus grand nombre possible d'états d'interface afin d'avoir un contrôle sur la hauteur de la barrière du contact entre un métal et un semi-conducteur. Ceci est particulièrement important, par exemple, pour les contacts ohmiques où l'on veut que la hauteur de la barrière soit la plus petite possible, et pour les MESFET où le contrôle du transistor dépend directement de la tension appliquée à la jonction Schottky.

#### 1.2 Les mesures électriques

Dans cette section, nous développons les aspects théoriques utiles pour la compréhension et l'interprétation des mesures électriques effectuées sur les diodes p<sup>+</sup>n et Schottky. Nous débutons par les mesures courant-tension, suivies de celles de la capacitance par rapport à la tension pour terminer par les méthodes *deep level transient spectroscopy (DLTS)* et de la relaxation capacitive isotherme (rci).

#### 1.2.1 Les caractéristiques courant-tension

La principale contribution au courant induit lorsque l'on polarise un contact entre un métal et un semi-conducteur est l'émission thermoélectronique<sup>(4)</sup>. Le principe de base de l'émission thermoélectronique dans un tel contact réside dans le fait qu'à une température non nulle, l'énergie thermique peut permettre à certains électrons de franchir la barrière de potentiel de la jonction. A l'équilibre, la densité totale de courant étant nulle, on a:

$$J_{m \to sc} = J_{sc \to m} = A^* T^2 \exp(-\frac{E_b}{kT}) \qquad (11)$$

On peut exprimer la barrière de potentiel de la manière suivante:

$$E_b = e\phi_m - e\chi = e\phi_b + e\phi_f \qquad (12)$$

où e $\phi_b$  est la barrière de potentiel pour les électrons du semi-conducteur, de type n, qui veulent entrer dans le métal et  $e\phi_f = E_c - E_F$ .

En combinant les deux équations précédentes, on obtient :

$$J = A^* T^2 \exp(-\frac{e\phi_f}{kT}) \exp(-\frac{e\phi_b}{kT}) \quad (13)$$

Comme on l'a expliqué précédemment, en polarisant une structure dont le semi-

conducteur est de type n et où e $\phi_m > e\phi_{s/c}$  en tension directe, le courant selon le sens semi-conducteur vers métal augmente alors que dans le sens métal vers semi-conducteur, il reste constant. Les électrons passent donc en plus grande quantité du semi-conducteur vers le métal, créant un courant net direct qui est donné par :

$$J = J_{sc \to m} - J_{m \to sc} = J_{s_e} \exp(\frac{eV}{kT} - 1) \text{ ou } J_{s_e} = eN_d \left(\frac{kT}{2\pi m_e}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(-\frac{eV_d}{kT})$$
(14)

Le courant augmente alors de façon exponentielle avec la tension appliquée.

Dans le cas où l'on polarise la diode en tension inverse, la barrière de potentiel demeure inchangée dans le sens métal vers semi-conducteur alors qu'elle augmente dans le sens semi-conducteur vers métal. Le courant est cependant très faible ( $\approx$  -J<sub>es</sub>).

Expérimentalement, on mesure la quantité  $\phi_b$  en partant de la caractéristique courant tension et en traçant le logarithme népérien du courant par rapport à la tension appliquée. La pente de la partie linéaire et l'ordonnée à l'origine de cette courbe permettent d'extraire la valeur recherchée

Il est à noter que l'émission thermoélectronique n'est pas la seule contribution au courant traversant une jonction Schottky. Citons par exemple le courant tunnel comme une des autres contributions. En fait, on mesure à quelle point le courant total est dû à l'émission thermoélectronique par une quantité n, appelée le facteur d'idéalité, que l'on peut à nouveau extraire par la même méthode que précédemment, nommément à partir de la relation:

$$\ln I = \ln(JS) = \ln\left\{A^*ST^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{K_BT}\right)\left\{\exp\left(\frac{qV}{nK_BT}\right) - 1\right\}\right\}$$
(15)

## 1.2.2. Les mesures de la capacitance par rapport à la tension appliquée<sup>(5)</sup>

La présence d'une zone de déplétion dans un semi-conducteur entraîne des comportements physiques comparables à ceux d'un condensateur. Nous nous intéressons donc à la mesure de la capacitance de la jonction. Considérons le cas d'un semi-conducteur de type n tel que  $e\Phi_m > e\Phi_{s/c}$ . Négligeons les états d'interface tout en tenant compte de la présence d'un niveau profond donneur tel que reproduit par le schéma de bande de la figure 10.



**Figure 10 :** Représentation d'un niveau profond donneur dans un semi-conducteur de type n en contact avec un métal choisi tel que  $e\phi_m > e\phi_{s/m}$ 

Comme il a été mentionné à la section 1.1.1, la zone de charge d'espace du semi-conducteur est beaucoup plus étendue que celle du métal. Soit *W* la largeur totale de la zone de déplétion du semi-conducteur dopé n à une concentration  $N_d(x)$ , et *z* l'intersection entre le niveau profond de densité n(x) et le niveau de Fermi tel qu'indiqué

à la figure 10. On constate immédiatement que W > z. A l'équilibre, les états d'énergie issus des niveaux profonds situés au dessus du niveau de Fermi étant ionisés, la densité de charge  $\rho(x)$  dans la zone de déplétion du semi-conducteur est:

$$\rho(x) = N_d(x) + n(x) \quad \text{lorsque } 0 < x < z.$$

$$\rho(x) = N_d(x) \quad \text{lorsque } z < x < W. \quad (16)$$

$$\rho(x) = 0 \quad \text{ailleurs.}$$

Afin de trouver le champ électrique et le potentiel dans la zone dépourvue, nous intégrons l'équation de Poisson:

$$\frac{d^2 V(x)}{dx^2} = \frac{e\rho(x)}{\varepsilon_s}$$
(17)

où V(x) est le potentiel électrique au point x.

Dans la région neutre du semi-conducteur, lorsque x > W, le champ électrique est nul et le potentiel est constant. Par conséquent, on intègre à l'intérieur de la zone de déplétion pour x > 0, où les bornes d'intégration sont telles que la continuité du champ électrique est vérifiée à x = W:

$$\frac{dV(x)}{dx} = -E(x) = \frac{e}{\varepsilon} \int_{x}^{w} \rho(x') dx$$
 (18)

En intégrant une seconde fois, on trouve le potentiel électrique dans la région considérée:

$$V(x) = V(0) - \int_{0}^{x} E(x')d'x.$$
 (19)
Or, la tension de diffusion est définie comme:

$$V_d = e \phi_m - e \phi_{s/c} = V(x = W) - V(x = 0)$$
(20)

et donc

$$V_d = \int_0^w E(x) dx. \qquad (21)$$

que l'on peut développer :

$$V_{d} = \frac{e}{\varepsilon} \left[ W \int_{0}^{w} N_{d}(x) dx - \int_{0}^{w} dx \int_{0}^{x} N_{d}(x') d'x + Z \int_{0}^{z} n(x) dx - \int_{0}^{z} dx \int_{0}^{x} n(x') d'x \right]$$
(22)

Notons qu'à l'application d'une différence de potentiel entre le métal et le semiconducteur la barrière de potentiel pour les électrons du semi-conducteur change. Elle devient  $V_d + V$  et les valeurs de *z* et de *W* varient en conséquence.

Considérons maintenant la capacité de la jonction. Une variation de la tension appliquée va entraîner un changement de la largeur de la zone de déplétion, ce qui induira à son tour une variation de la charge totale développée aux bords de la zone dépourvue du semi-conducteur. On introduit l'idée de la capacité différentielle qui est définie comme la variation de la charge par rapport à la variation de la tension :

$$C(V) = \frac{dQ}{dV} \quad (23)$$

La charge développée dans le semi-conducteur est égale à la charge présente dans la zone de déplétion:

$$Q_{sc} = Q_m = eA \left[ \int_{0}^{w} N_d(x) dx + \int_{0}^{z} n(x) dx \right]$$
 (24)

où *A* est la surface de la jonction. Cependant, la réponse des niveaux profonds à une variation de la tension est beaucoup plus lente que celle des porteurs libres associés aux niveaux peu profonds. En prenant une mesure différentielle de la capacitance par rapport à un voltage ayant une fréquence suffisamment élevée (quelques kHz) autour d'un signal de base, on peut négliger les changements d'états de charge des niveaux profonds. Dans ce cas:

$$C(V) = \frac{dQ}{dV} = eAN_d(W)\frac{dW}{dV}.$$
 (25)

Cette équation nous renseigne également sur la variation de la largeur de la zone de déplétion en fonction de la tension. Toujours en considérant que la variation de tension est assez rapide pour qu'il n'y ait aucun changement de *z*, on aura après transformation de l'expression de  $V_d$ :

$$dV = \frac{e}{\varepsilon} W N_d(W) dW.$$
 (26)

ďoù

$$\frac{dW}{dV} = \frac{\varepsilon}{eW N_d(W)}.$$
 (27)

et donc

$$C = \frac{\varepsilon A}{W}.$$
 (28)

A partir des relations (25) et (28), on trouve :

$$N_d(W) = \frac{2}{e\varepsilon A^2} \left[ \frac{d(\frac{1}{C^2})}{dV} \right]^{-1}$$
(29)

Par conséquent, une mesure de la capacitance à une fréquence suffisamment élevée permet de déterminer la concentration de niveaux peu profonds, c'est-à-dire la concentration nette de dopants.

# 1.2.3 Mesures transitoires de la relaxation capacitive isotherme<sup>(5)</sup>

L'idée de base de ces mesures transitoires consiste à appliquer une impulsion de tension à une jonction Schottky ou une jonction p<sup>+</sup>n, polarisée de façon à avoir une zone de déplétion dans le semi-conducteur et à étudier la variation de la capacitance par rapport au temps. L'amplitude de la variation capacitive liée à un piège nous renseigne sur sa densité alors que la dépendance temporelle de la capacitance nous permet de calculer son énergie d'activation.

Comme dans le section précédente, on considère une jonction entre un métal et un semi-conducteur de type n telle que  $e\Phi_m > e\Phi_s$  contenant un niveau profond donneur. Dans un premier temps, nous procédons à l'étude qualitative pour poursuivre avec l'analyse quantitative.

Appliquons à la jonction une impulsion telle que celle représentée sur la figure 11. En l'absence de niveaux profonds, on obtiendrait une variation de la capacitance de la même forme que l'impulsion puisque la réponse des porteurs libres est quasi instantanée, ceux-ci provenant soit d'une injection de charges ou bien de l'ionisation des niveaux peu profonds.



Figure 11 : Impulsion de tension appliquée à la jonction et variation de la capacitance en l'absence de niveaux profonds

Voyons les modifications apportées à la réponse capacitive de la jonction par la présence d'états profonds. Étant donné qu'il s'agit de niveaux profonds donneurs, ceuxci peuvent s'ioniser soit en émettant un électron ou bien soit en piégeant un trou. Ils retournent à l'état neutre en piégeant un électron ou en émettant un trou. Considérons la figure 12.

Lorsque la tension passe brusquement de V<sub>2</sub> à V<sub>1</sub> (V<sub>1</sub>>V<sub>2</sub>), la courbure des bandes diminue. W passe d'une valeur initiale W<sub>2</sub> à une valeur temporaire W<sub>1</sub>, les électrons libres envahissent quasi instantanément la région comprise entre W<sub>2</sub> et W<sub>1</sub> et z passe de z<sub>2</sub> à z<sub>1</sub>. Les états profonds se trouvant nouvellement sous le niveau de Fermi ont tendance à vouloir devenir neutres en capturant des électrons puisque l'on peut supposer que le mécanisme dominant soit la capture d'électrons. En effet, le semiconducteur étant de type n, beaucoup d'électrons sont alors disponibles. On choisit la durée de l'impulsion électrique de sorte qu'elle soit assez longue pour que tous les niveaux profonds soient comblés.



**Figure 12 :** Changements survenant dans la zone de déplétion d'un semi-conducteur de type n possédant un niveau profond donneur lors d'un saut de potentiel de  $V_2$  à  $V_1$ 

Lorsque la tension retourne à V<sub>2</sub> tel qu'illustré à la figure 13, les bandes d'énergie se courbent à nouveau plus fortement, haussant au dessus du niveau de Fermi plusieurs états profonds. Les largeurs W et z, quand à elles, reviennent à W<sub>2</sub> et  $z_2$ .

Les charges libres réagissent aussitôt en évacuant la zone de charge d'espace jusqu'à W =  $W_2$ . Les niveaux profonds sont beaucoup plus lents à répondre et causent une baisse de la capacitance en dessous de sa valeur à l'équilibre. Ils s'ionisent en émettant des électrons et la capacitance rejoint graduellement sa valeur d'équilibre. Cette hypothèse est justifiée par le fait qu'il n'y a pratiquement pas de trous disponibles. En effet, il s'agit d'un semi-conducteur de type n et de plus, le champ électrique dans la zone considérée les chasseraient.



Figure 13 : Retour à l'équilibre du niveau profond du semi-conducteur de type n

Quantitativement, l'intérêt du processus d'ionisation des niveaux profonds par émission d'électrons vient du fait que la probabilité d'émission est reliée à l'énergie d'activation du piège par l'expression suivante qui donne le taux d'émission<sup>(6)</sup>:

$$e_n = A_n \exp(\frac{-E_a}{kT}).$$
 (30)

Voyons comment l'amplitude du signal capacitif est liée à la densité d'états profonds. Entre  $z_1$  et  $z_2$ , à polarisation constante, le nombre de pièges ionisés augmente avec *z*.

Pour garder la même polarisation, W doit varier de -dW:

$$dV = n(z)zdz - N_d(W)WdW = 0$$
(31)

ďoù

$$dW = \frac{n(z)zdz}{N_d(W)W}.$$
 (32)

Supposons maintenant que  $\Delta C \ll C$  afin de négliger les variations de W et intégrons de  $z_1 = z_1$  à  $z_2 = z$ :

$$n(z) = 2 N_d(W) W^2 \frac{\Delta C(0)}{C} [z^2 - z_1^2]^{-1}$$
(33)

La variation de la capacitance est donc directement proportionnelle à la densité d'états profonds ionisés. D'autre part, on peut montrer<sup>(5)</sup> que le nombre de pièges ionisés en fonction du temps, lors du retour à l'équilibre, peut s'exprimer de la façon suivante :

$$n(z,t) = n(z,o) \exp\left(\frac{t}{\tau}\right)$$
(34)

où

$$\tau = \frac{1}{e_n}$$
(35)

On a finalement que

$$\Delta C(t) \propto \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) = \Delta C(0) \exp(\frac{-t}{\tau}).$$
(36)

Étant donné que  $e_n$  est une fonction exponentielle de 1/kT, on tire l'énergie d'activation des pièges par une analyse d'Arrhénius c'est à dire  $ln(e_n/T^2)$  vs. 1/kT ou l'on tient compte de la dépendance en  $T^2$  du taux d'émission. La figure 14 présente une courbe typique de la variation de la capacitance par rapport au temps.

Il existe aujourd'hui en pratique plusieurs méthodes expérimentales basées sur les deux suivantes: la DLTS (deep level transient spectroscopy) appelée aussi fenêtre dans le temps et la méthode de la relaxation capacitive isotherme.

Pour ce qui est de la technique de la fenêtre dans le temps<sup>(6)</sup>, on mesure à une température donnée, la capacitance à deux temps différents  $t_1$  et  $t_2$ . Dépendant des choix de  $t_1$  et  $t_2$ , il y a une température  $T_0$  pour laquelle la différence  $C(t_1) - C(t_2)$  est maximale pour une forme exponentielle de la transitoire telle qu'exprimée par l'équation précédente. On trouve à  $T_0$ :

$$\tau_0 = \frac{t_2 - t_1}{\ln(\frac{t_2}{t_1})}$$
(37)

En répétant avec des temps différents  $t_1$  et  $t_{2}$  on trouve une série de couple  $(T_0, \tau_0)$  à partir desquels se fait l'analyse d'Arrhénius.

Pour la relaxation capacitive isotherme, on regarde explicitement, à température fixe, la dépendance temporelle de  $\Delta C$ . On peut alors mesurer le temps de relaxation  $\tau$ . On répète la procédure à différentes températures et on déduit l'énergie d'activation en effectuant une analyse d'Arrhénius comme dans le cas précédent.

Finalement, afin d'obtenir une bonne approximation de la concentration d'un piège, on extraie des courbes de la relaxation capacitive isotherme la valeur  $\Delta C$  que l'on insère dans l'équation<sup>(6)</sup> :

$$\frac{n(z)}{N_d} = -2\frac{\Delta C}{C_{\text{max}}}$$
(38)



Figure 14 : Variation typique de la capacitance causée par un piège majoritaire

# Chapitre 2 : ASPECTS EXPÉRIMENTAUX

Dans ce chapitre, nous discutons les différents aspects expérimentaux de ce travail. Après avoir passé en revue la technique de passivation, nous décrivons les étapes de la fabrication des dispositifs électriques. Nous terminons par la description des montages expérimentaux servant à la caractérisation électrique.

#### 2.1 La passivation

La méthode de passivation au soufre de la surface mis au point pour le phosphure d'indium s'inspire de celle utilisée pour l'arséniure de gallium<sup>(7)</sup>. Dans un premier temps, nous décrivons en détail la procédure de passivation pour ensuite expliquer comment nous avons mis en évidence la présence du soufre à la surface de l'échantillon et les différentes liaisons chimiques existantes.

# 2.1.1 Les procédures de passivation

Les procédures utilisées pour la passivation ressemblent à celles utilisées par Ye Tao<sup>(8,9)</sup>. La différence principale entre ces dernières et celles que nous avons mis en oeuvre met en cause le facteur temps. En effet, nous avons varié la durée de contact entre les échantillons et la solution sulphurée comme nous le verrons plus loin. Voici maintenant les principales étapes du processus de passivation.

On débute l'expérimentation par un dégraissage standard, nécessitant l'utilisation de trois solvants chauffés à une température de 45 °C, soit le

trichloroéthylène, l'acétone et le propanol. Les échantillons trempent cinq minutes dans chaque solution et sont rincés à l'eau désionisée (12 M $\Omega$ ) pendant dix minutes entre chaque opération.

L'étape suivante consiste en l'attaque chimique qui a pour but d'enlever les oxydes à la surface. Les échantillons trempent dans une solution formée d'acide hydrofluorydrique (HF), d'acide chlorhydrique et d'eau désionisée dans les proportions 1:1:4 pour une période de deux minutes. Notons qu'il faut attendre que la solution refroidisse à la température de la pièce avant d'y tremper les échantillons puisque la réaction chimique découlant du mélange des trois produits énumérés plus haut est exothermique. On rince à nouveau à l'eau désionisée. On évite l'exposition des échantillons avec l'air entre l'attaque chimique et l'immersion dans la solution sulfurée. Pour ce faire, on laisse une mince pellicule de solution acide lors du transfert des échantillons jusqu'à l'eau désionisée.

L'étape principale dans le processus de passivation consiste à immerger les échantillons dans une solution de sulfure d'ammonium (20% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub>). Le transfert des échantillons de l'eau désionisée à cette solution demande les précautions citées précédemment quant au contact avec l'air. La solution sulfurée est portée à une température de 70 °C et elle est exposée à la lumière directe d'une lampe au tungstène de 100 W placée verticalement à une distance de 10 cm. La durée du processus varie de 15 à 40 minutes. Cette étape est suivie d'un rinçage à l'eau courante désionisée pendant dix minutes. On sèche finalement les échantillons par le biais d'un jet d'azote purifiée.

# 2.1.2 Mise en évidence par la méthode XPS

Afin de vérifier si la méthode de passivation décrite précédemment produit les résultats escomptés, à savoir le dépôt d'une seule couche de soufre à la surface des échantillons, nous avons utilisé la méthode expérimentale de spectroscopie des photoélectrons émis sous bombardement de rayons-X (XPS). Dans cette section, nous expliquons d'abord brièvement les principes de base de cette méthode expérimentale, puis nous discutons comment on doit la modifier afin d'avoir des renseignements sur la composition chimique directement à la surface des échantillons. Nous terminons par une brève description technique de l'appareil utilisé.

Afin d'obtenir un spectre XPS, on bombarde l'échantillon étudié avec un faisceau de rayons X monoénergétique. On mesure, à l'aide d'un spectromètre, l'énergie cinétique des photo-électrons émis. On peut relier l'énergie cinétique des photo-électrons à leur énergie d'ionisation lorsqu'ils étaient partie intégrante de l'atome auquel ils ont été arrachés par l'équation :

$$E_c = hv - E_l - \phi_s \tag{39}$$

où  $E_c$ ,  $h\nu$ ,  $E_l$  et  $\phi_s$  représentent respectivement l'énergie cinétique des photo-électrons émis, l'énergie des photons incidents, l'énergie de liaison des électrons d'une couche atomique d'un atome de la cible et finalement  $\phi_s$ , le travail de sortie de l'échantillon qui est mis au même potentiel que le spectromètre.

En bâtissant un graphique du nombre d'électrons détectés en fonction de l'énergie de liaison, on obtient un spectre à partir duquel on peut, en théorie, détecter

pics qui lui sont propres, correspondant à diverses couches électroniques. On obtient des informations grâce à la hauteur, l'aire et la séparation en énergie des pics. Cette dernière quantité peut, de plus, nous informer sur la nature des liaisons entre deux ou plusieurs éléments chimiques.

Le libre parcours moyen des photo-électrons fait en sorte que cette méthode expérimentale sonde les 50-100 premiers Å à partir de la surface d'un solide. Par ailleurs, si on désire obtenir des informations quand à la localisation des éléments chimiques selon la profondeur à partir de la surface, on procède à un balayage angulaire du détecteur. Lorsque l'axe du spectromètre est dirigé selon la normale à la surface, les électrons proviennent approximativement des 100 premiers Å à partir de la surface. À mesure que l'axe du spectromètre se fait de plus en plus rasant par rapport à la surface, les électrons détectés, toujours contraints à un libre parcours moyen de 100 Å proviennent de plus en plus de la surface de l'échantillon. On peut donc, en mesurant à plusieurs angles différents, déceler les différences de composition chimique entre le volume et la surface.

Il arrive également que certains matériaux isolants ou semi-isolants, comme certains échantillons utilisés d'InP, se chargent localement sous l'influence du faisceau de rayons-x. En effet, les électrons arrachés ne sont que partiellement remplacés, créant un régime permanent où la surface de l'échantillon n'est plus au même potentiel que le spectromètre. Pour contrer cet effet, on envoie à la surface de l'échantillon un faisceau d'électrons à basse énergie.

Pour terminer cette section, décrivons l'appareillage utilisé pour ces mesures. Le

système, situé à l'École Polytechnique de Montréal est un VG ESCALAB 3MKII, doté d'un spectromètre PHI-5500 XPS. Ce dernier fonctionne avec une source de rayons-X AI Kα dont l'énergie des photons est de 1486.6 eV. La référence utilisée pour toutes les mesures a été le pic correspondant à la couche électronique 1S du carbone à 85 eV. La résolution fournit par le spectromètre est d'environ 0.6 eV.

# 2.2 Fabrication des jonctions p<sup>+</sup>n et Schottky

Afin de pouvoir étudier les échantillons par des méthodes électriques, il faut pouvoir injecter des porteurs de charge et appliquer une différence de potentiel. Pour brancher les diverses connexions provenant des appareils de mesures, on dépose des contacts métalliques sur les échantillons d'InP. Ils sont de deux types : le premier, le contact ohmique permet de passer du milieu extérieur, celui des fils électriques et des connexions, à celui des échantillons avec une différence de potentiel minimale. Le second, le contact Schottky, exploite justement la différence de potentiel entre le milieu extérieur et l'échantillon. Dans ce qui suit, nous expliquons comment fabriquer ces deux types de contact sur le phosphure d'indium et nous décrivons les appareils utilisés à cette fin.

# 2.2.1 Les jonctions p<sup>+</sup>n

Dans le cas d'une jonction p<sup>\*</sup>n, nous voulons exploiter les propriétés de la barrière de potentiel de l'échantillon déjà présente. Nous n'avons qu'à ajouter de part et d'autre de la jonction des contacts ohmiques. Il est à noter que les contacts ohmiques

sur l'InP de type n sont relativement aisés à réaliser ce qui n'est pas le cas sur l'InP de type p. Par contre, dans le cas où il s'agit d'InP de type p<sup>+</sup>, il y a une grande quantité de porteurs de charge et cette partie de l'échantillon se comporte à bien des égards comme un conducteur. Suite au dépôt de contacts ohmiques et aux traitements que nous faisons subir aux jonctions p<sup>+</sup>n, nous obtenons des structures dites MESA. Le processus de fabrication comporte trois principales étapes soit le dépôt du contact arrière, le dépôt des contacts avants et l'attaque MESA. La figure 15 fournit une représentation schématique du dispositif.

Avant de déposer le contact arrière, on procède à un dégraissage standard des échantillons en les plongeant successivement dans des solutions de trichloroéthane, d'acétone et de propanol pendant cinq minutes pour chaque solvant. Les températures des solutions sont respectivement la température ambiante pour le premier solvant, et 40°C pour les deux derniers. Entre chaque étape, on rince les échantillons à l'eau désionisée à la température ambiante pendant dix minutes. On procède ensuite à l'attaque chimique pour 30 secondes dans une solution formée d'acide sulfurique, de peroxyde d'hydrogène et d'eau désionisée dans les proportions 4:1:1, suivi d'un rinçage à l'eau désionisée pendant dix minutes. La température des solutions pour les deux dernières étapes est celle de la pièce.

Les échantillons sont ensuite séchés par un jet d'azote purifiée, puis introduits rapidement dans le système à vide servant à la déposition par faisceau d'électrons. On dépose alors 1500 Å d'un alliage d'Au-Ge(88%-12%)/ Ni, où le poids du Ni représente 10% de celui de l'Au-Ge, à travers un masque dont l'orifice s'étend sur une bonne

fraction de la surface totale de l'échantillon. On rajoute par dessus l'alliage 500 à 1000 Å d'Au afin de protéger ce contact. Une fois l'échantillon refroidi et le système à vide remis à la pression ambiante, on retire l'échantillon et on recouvre le contact arrière de résine photorésistante pour le protéger des manipulations futures. On procède alors au recuit de l'échantillon à une température de 120 °C pendant 20 minutes afin que la résine durcisse.



Figure15: Représentation graphique des dispositifs p<sup>+</sup>n de structure MESA

Avant de déposer les contacts avants, on effectue à nouveau une attaque chimique identique à la première, suivie d'un rinçage à l'eau désionisée à la température de la pièce pendant dix minutes. On sèche ensuite l'échantillon à l'aide d'un jet d'azote. On ne procède pas au dégraissage pour préserver la couche protectrice de résine qui est soluble dans plusieurs solvants. On dépose avec le protectrice de résine qui est soluble dans plusieurs solvants. On dépose avec le système à faisceau d'électrons 1500 Å d'Au-Ge/Ni à travers un masque comportant plusieurs trous circulaires de 1 mm de diamètre constituant autant de futures diodes.

L'attaque MESA est une attaque chimique visant à isoler électriquement les uns des autres les contacts avants de l'échantillon comme le montre la figure 15. Le contact arrière, protégé par la résine, reste intact. On choisit un mélange acide qui n'attaque que très peu l'Au-Ge/Ni tout en progressant rapidement dans l'InP. La couche épitaxiale est donc enlevée partout à l'exception du dessous des contacts avants. Pour ce faire, on trempe les échantillons dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide phosphorique dans les proportions 3:1 pendant un temps suffisant pour enlever la couche épitaxiale. Ce temps est calculé pour chaque échantillon d'InP de provenance différente à l'aide d'un appareil conçu spécialement pour mesurer les détails du profil d'une surface. Les échantillons sont à nouveau rincés à l'eau désionisée pendant 10 minutes puis séchés par un jet d'azote.

On enlève ensuite la résine recouvrant le contact arrière en trempant les échantillons dans l'acétone puis en les rinçant à l'eau désionisée. On procède finalement au recuit de l'échantillon à une température de 350 °C pendant 10 secondes. Ceci a pour effet d'homogénéiser les contacts et d'adoucir l'interface entre l'Au-Ge/ Ni et l'InP, provoquant l'interdiffusion entre les atomes métalliques et ceux du semi-conducteur.

Notons que dans le cas d'une jonction n<sup>+</sup>p, la démarche est similaire, en remplaçant toutefois l'alliage d'Au-Ge par un alliage d'Au-Zn.

# 2.2.2 Les jonctions Schottky

La procédure pour fabriquer les dispositifs Schottky ressemble beaucoup à celle de la fabrication des dispositifs p<sup>+</sup>n. Nous ne parlons donc dans cette section que des différences. Premièrement, on ne procède pas à l'attaque MESA. On n'a alors plus à protéger le contact arrière par la résine. Par ailleurs, on ne dépose plus de contact ohmique à l'avant de l'échantillon mais un contact Schottky. On change donc de métal lorsque l'on veut changer la hauteur de la barrière de potentiel. Par conséquent, la procédure pour les dépôts des contacts arrières et avant est identique.

Seul le choix des métaux pour le contact avant diffère. Dans notre cas, le métal utilisé pour les contacts Schottky est l'Au.

#### 2.2.3 Les appareils utilisés

Nous allons décrire brièvement quelques appareils et accessoires utilisés lors de la fabrication des dispositifs.

Les masques utilisés au cours du dépôt des différents contacts sont composés d'Al. Leur taille extérieure est de 2 cm par 2 cm pour une épaisseur d'environ 0.5 mm. Les orifices des masques servant aux contacts arrières mesurent en moyenne 0.8 cm par 0.8 cm alors que les nombreux trous que comportent les masques servant aux contacts avants ont un diamètre variant de 0.8 à 1 mm.

L'évaporateur ayant servi aux dépôt de métaux comprend deux composantes principales: un système à vide muni d'une pompe mécanique jumelée à une pompe à ensemble de creusets vers lesquels on peut, grâce à un électro-aimant, focaliser un faisceau d'électrons émis par un filament de cuivre dans lequel circule un courant. Les creusets, devant être soumis à de très hautes températures, sont fait en oxyde de carbone. C'est également dans ceux-ci que l'on forme l'alliage entre l'Au-Ge et le Ni.

L'appareil servant à mesurer le profil d'une surface, de marque Dektak, est muni d'une pointe fine qui repose avec une force constante sur la surface de l'échantillon. Ce dernier se déplace lentement sur un plateau et la variation de la position verticale de la pointe est traduite en signal électrique qui, à son tour, est traduit électroniquement en coordonnées spatiales sur un graphique dont les axes sont la hauteur et la distance de parcours.

Nous terminons cette section en parlant du four à recuit rapide. Il permet, sous une atmosphère contrôlée d'un mélange d'azote et d'hydrogène, de monter en température à un taux allant jusqu'à 250° C par seconde. Son double système de refroidissement à l'air et à l'eau permet une descente assez rapide. Ce système, contrôlé par ordinateur, permet de programmer des paliers précis. Enfin, un thermocouple monté sur une gaufre de silicium sur laquelle sont déposés les échantillons, assure le contrôle précis de la température.

# 2.3 Les montages expérimentaux pour les mesures électriques

Une fois réalisés les contacts ohmiques et Schottky sur les échantillons, on veut les relier à des fils électriques. Deux méthodes s'offrent à nous. La première, fragile et ne donnant pas de bons résultats dans notre cas, consiste à coller les fils électriques ne donnant pas de bons résultats dans notre cas, consiste à coller les fils électriques avec une peinture à base d'argent. Cette méthode a vite été abandonnée. La seconde méthode consiste à souder les fils à l'aide d'une station munie d'un système à ultrasons, après avoir collé les échantillons dans des boîtiers spéciaux plaqués d'or et munis de connexions électriques.

# 2.3.1 Les mesures courant-tension

Les mesures courant-tension ont été prises avec deux montages automatisés distincts : le premier montage comprend un appareil de marque SOLARTRON qui sert à produire la tension. La mesure du courant se fait avec un multimètre de marque KEITHLEY. Ces deux appareils sont interfacés via un bus IEEE 488 à un microordinateur PC muni d'un microprocesseur 486. Un programme écrit en turbo pascal pour Windows gère la prise des mesures. Nous avons réalisé ce montage au cours de cette recherche. Le second montage comprend un appareil HP 4145, de la compagnie Hewell Packard, servant à la fois à l'injection de la tension et à la mesure du courant. Il est interfacié via le protocole RS 232 à un PC. Une routine écrite en LOTUS 123 permet la prise des mesures de façon automatique. L'avantage de ce montage par rapport au premier réside dans le fait qu'il possède comme connexions terminales de fines pointe pouvant être placées directement sur les contacts ohmiques ou Schottky des échantillons. On peut alors plus facilement comparer les caractéristiques courant-tension en cours de procédé, nommément, avant et après le recuit.

# 2.3.2 Les mesures de la capacitance par rapport à la tension et celles de la relaxation capacitive isotherme

Les mesures de la capacitance en fonction de la tension et celles de la relaxation capacitive isotherme ( rci) ont été prises avec le montage expérimental qui a été réalisé par Yves Painchaud<sup>(5)</sup>. L'importance que la description de ce montage prend dans ce chapitre vient de sa complexité et de son rôle dans l'ensemble de cette recherche. Afin de prendre des mesures de la capacitance en régime permanent ou transitoire, à différentes températures, nous avions besoin d'un système capable d'accomplir les tâches suivantes: l'application aux bornes des échantillons d'un signal électrique formé d'une tension continue superposée à une tension alternative et la possibilité d'envoyer des impulsions carrées de durée contrôlée, la prise de mesures de très faibles variations du signal capacitif à des intervalles très rapprochés dans le temps, un contrôle très précis de la température sur une gamme variant de 100 K à 350 K, et enfin, la prise automatique des mesures. Dans cette section, nous décrivons le montage expérimental selon ces quatre conditions.

#### 2.3.2.1 Les échantillons et le signal appliqué

Les diodes étudiées, comme la plupart des composants électroniques, présentent une résistance et une capacitance interne. En appliquant à ces échantillons une tension inverse formée d'un signal continu superposé à un signal alternatif, on obtient un courant décomposable en une composante continue et deux composantes alternatives, soient la composante résistive et la composante capacitive. La partie continue du signal d'entrée est fournie par une des cartes internes du module de contrôle HP2240A, et peut prendre toutes les valeurs entre -10V et 10V par sauts de 5 mV. Une impulsion est générée par une variation rapide de la tension continue. La tension alternative, quand à elle, est produite par l'oscillateur interne de l'appareil Stanford Research Systems modèle DSP830. Cet appareil comprend d'ailleurs, comme nous le verrons plus tard, un amplificateur de détection synchrone à phase asservie (LOCK IN). La fréquence de mesures varie de 20 kHz à 40 kHz et l'amplitude du signal alternatif appliqué à l'échantillon est de l'ordre de 100 mV.

Les composantes continues et alternatives sont additionnées par une section de la boîte de contrôle du montage dont les détails sont présentés dans le mémoire de maîtrise d'Yves Painchaud<sup>(5)</sup>. La figure 16 illustre cette partie du montage.





# 2.3.2.2 La préamplification et la mesure de la variation capacitive

Le courant provenant de l'échantillon rentre tout de suite dans le préamplificateur. Celui-ci est placé spatialement le plus près possible du porteéchantillon afin d'éviter que n'apparaisse un trop grand bruit dû au câblage. Il offre également un choix d'amplification par des facteurs de 1,9 ou 100. Le signal est ensuite dirigé vers l'amplificateur LOCK IN. Ce dernier élimine la composante continue du courant, sépare la partie en phase de la partie hors phase et présente à sa sortie deux voltages proportionnels à chacune de ces parties. Une de ces tensions représente la résistance en parallèle avec la capacitance qui est donnée par l'autre tension. Cependant, un problème se pose. Pour avoir une mesure précise des faibles variations de la capacitance, il faudrait donner au LOCK IN un gain fort appréciable. Mais de plus fortes variations de la capacitance risqueraient de saturer les circuits électroniques de l'appareillage. On utilise alors une boucle de rétroaction. Le signal sortant du LOCK IN est dirigé vers un convertisseur tension-courant, faisant partie de la boîte de contrôle. Le courant sortant du convertisseur, presque identique à celui rentrant dans le LOCK IN, mais de signe contraire, est réinjecté au LOCK IN, créant un zéro virtuel à l'entrée de cet appareil. En utilisant des gains élevés, on obtient une grande sensibilité en ce qui concerne les faibles variations des signaux résistifs et capacitifs. De plus, le système est beaucoup plus rapide en raison des gains élevés. Un schéma du processus de la prise de mesure est fourni à la figure 17.





# 2.3.2.3 Le contrôle de la température et la structure du porte-échantillon

Les mesures de la rci devant se faire à température constante, et ce, sur une large gamme, nous devons donc avoir un contrôle précis de la température et la possibilité de la varier tout en atteignant l'équilibre thermique rapidement. Ceci est accompli par un contrôleur de température PID de marque LAKESHORE DRC91C. Celui-ci est relié à une sonde au platine et à des résistances au carbone dont on peut varier la puissance de chauffage. De cette façon, l'appareil permet une stabilisation rapide de la température sans dépassement démesuré. La sonde et les éléments chauffants sont placés à l'intérieur d'un porte-échantillon en cuivre qui agit comme conducteur thermique. Les échantillons ne sont séparés de la pièce de cuivre que par une mince lame de mica, un conducteur thermique mais un isolant électrique. Ce système est placé dans un cryostat à double paroi contenant deux chambres fermées. On introduit dans ces chambres un gaz d'échange, de l'He ou de l'azote à une pression de l'ordre de quelques Torrs. Les changements de température sont rendus possibles grâce aux éléments chauffants et l'azote liquide dans lequel on plonge le cryostat.

# 2.3.2.4 L'automatisation et les contrôles complémentaires

Sans une automatisation de la prise de mesure rci, l'expérimentation deviendrait impossible. La rapidité de la variation des signaux mesurés de même que le nombre de données prises à chaque mesure rendent l'ordinateur essentiel. Typiquement, on mesure au rythme d'un point à toutes les 5 ms pendant un intervalle de temps pouvant aller jusqu'à quelques secondes. L'automatisation du processus de la prise de mesure revêt deux aspects principaux: le contrôle des appareils de mesures et le traitement des données.

L'ordinateur communique avec les différents appareils de mesures via le standard de communication IEEE 488. Tous les programmes reliés à l'automatisation sont écrits en Turbo Pascal pour Windows. Le premier appareil contrôlé par l'ordinateur est l'amplificateur LOCK IN. Différents paramètres sont contrôlés, par exemple, la fréquence et l'amplitude de la tension alternative envoyée à la boîte de contrôle. On contrôle également les différents filtres et gains appliqués au signaux. Tous ces paramètres sont gardés en mémoire pour le traitement des données. L'ordinateur contrôle aussi le module HP2240A dans sa totalité. Ce dernier contient des cartes internes, en particulier une carte D/A dont on a parlé précédemment, qui sert notamment à produire la partie continue du signal d'entrée et une carte A/D, qui capte le signal final. Notons aussi que l'ordinateur contrôle une série d'amplificateurs programmables qui constituent la dernière étape avant le captage du signal par le module de contrôle. Par ailleurs, des routines ont été écrites pour le contrôleur de température sans toutefois avoir été intégrées pour cette étude .

L'ordinateur effectue le traitement des données à partir de tous les paramètres gardés en mémoire. Une interface graphique pour WINDOWS a été aménagée afin de permettre la présentation des résultats sous forme de graphe.

On peut augmenter le degré de contrôle et de précision du montage en ajoutant d'autres appareils. Il y a des panneaux manuels de résistances et de capacitances pouvant servir à créer des courants d'annulation à la sortie de l'échantillon qui éliminent la partie non transitoire du signal. Ceci sert à augmenter la sensibilité du système lors de la mesure des faibles variations du signal. Dans le même ordre d'idée, on peut programmer des décalages à ajouter dans la boucle de rétroaction.

#### Chapitre 3 : ANALYSE ET DISCUSSION

Après avoir passé en revue la théorie sous-jacente et les outils expérimentaux utilisés dans les deux chapitres précédents, nous touchons au vif du sujet. Le chapitre est divisé en quatre parties : les trois premières présentent les résultats et l'analyse des mesures expérimentales effectuées en ce qui concerne la passivation et les propriétés électroniques des diodes p<sup>+</sup>n et Schottky. Une discussion finale, mettant en perspective les résultats obtenus avec ceux d'autres groupes de recherche, conclue le chapitre.

## 3.1 La passivation

On peut diviser les lots d'échantillons passivés en deux catégories. La première comprend les échantillons qui ont été passivés dans le seul but de l'étude de la passivation. Ils ont été sondés par la méthode XPS. La seconde catégorie comprend une série d'échantillons passivés, provenant de différents substrats, qui ont servi à la fabrication de dispositifs électriques. Dans cette section, nous ne traitons que des échantillons appartenant à la première catégorie.

Les premiers échantillons passivés proviennent d'un substrat d'InP (100) semiisolant dopé au Fe. Afin de tenir compte des contraintes expérimentales du système XPS quant à la largeur et à la focalisation du faisceau de rayons-x, mais aussi de tirer profit du fait que l'on puisse introduire jusqu'à six échantillons à la fois dans la chambre d'analyse, trois morceaux d'InP d'environ un cm<sup>2</sup> de surface chacun ont été clivés de la gaufre. La procédure employée lors des premières tentatives de passivation ne diffère que très peu de celle décrite dans le chapitre précédent. En fait, c'est suite à ces premiers essais que l'on a pu établir avec précision la procédure de passivation qui nous a semblé optimale.

Il apparaît important de mentionner quelques unes des difficultés expérimentales survenues lors des toutes premières tentatives de passivation : le contrôle de la température de la solution sulphurée s'est révélé difficile au départ, cette dernière variant entre 60 et 75 °C pendant le processus. De plus, la lampe utilisée fut placée sur le côté et non directement au dessus du bêcher. Finalement, entre l'attaque chimique et l'immersion des échantillons dans la solution sulphurée, nous soupçonnons l'occurence de contact direct entre l'InP et l'atmosphère ambiante.

Les temps d'immersion des trois premiers échantillons passivés furent respectivement de 15, 30 et 45 minutes. Ils furent introduits dans la chambre à vide de l'appareil XPS environ 15 à 20 minutes après la passivation. Les spectres de survol nous révèlent la présence d'une quantité appréciable d'oxygène et de carbone à la surface comme le montre la figure 18 où l'on peut voir les pics représentatifs des niveaux 1s de ces deux éléments aux côtés des pics principaux attribuables aux éléments In et P. Des spectres à plus haute résolution ont été pris individuellement pour chacun des éléments suivants: O, C, P, In, S. La figure 19, a) et b), montre ceux de l'In et du P. Chacun d'entre eux présente un décalage en énergie par rapport à l'élément pur. Ce décalage est représentatif de la liaison In-P. La liaison In-S est visible à la figure 19 a). Bien que l'on ne puisse déceler avec certitude la présence d'oxydes de phosphore, des décalages attribuables à des liaisons entre l'O et le P sont

clairement visibles à la figure 19 b).

Une analyse quantitative des résultats de ces mesures nous a permis de calculer les concentrations atomiques des éléments chimiques susmentionnés pour les 50 à 100 premiers Å à partir de la surface d'InP. Le tableau 1 résume ces résultats qui semblent confirmer la présence de concentrations relativement importantes d'oxygène et de carbone bien que ces deux éléments soient situés essentiellement à la surface des échantillons comme on va le voir plus loin. Notons que l'analyse quantitative présentée dans les tableaux de cette section nous donne une bonne idée de la variation des concentration à 10% près.

Échantillon	Temps de trempage	In	Р	S	0	С
#1	15 min	36%	28%	5%	9%	22%
#2	30 min	35%	24%	18%	8%	16%
#3	45 min	22%	22%	16%	11%	23%

**Tableau 1 :** Concentration relative des éléments chimiques à la surface des échantillons

Nous avons effectué plusieurs autres séances de passivation. Nous nous attardons à l'une d'entre elle qui, étant donnée l'abondance des résultats obtenus, nous a permis par la suite de passer à une autre étape de cette recherche. Lors de cette manipulation, la passivation a porté sur six morceaux d'InP provenant du même substrat d'InP dopé au Fe. Le but de cette expérimentation était multiple. Dans un premier temps, il s'agissait de raffiner la technique de passivation en variant à nouveau le temps d'immersion de l'échantillon dans la solution sulfurée. Il s'agissait également de voir, à des fins d'économie de matériel, si une simple attaque chimique suffisait à enlever le soufre laissé à la surface par la passivation. Finalement, des mesures prises à quatre angles différents, soient 0, 30, 60 et tout près de 90 degrés par rapport à la normale de la surface de l'échantillon devaient nous permettre de situer spatialement les principaux éléments chimiques. Les traitements subis par les morceaux d'InP sont résumés dans le tableau 2

Notons qu'au cours de cette manipulation, nous avons insisté sur les conditions de propreté des échantillons en augmentant les temps d'immersion dans les solvants pour le dégraissage et dans l'acide pour l'attaque chimique par un facteur de 2 à 3.

Pour ce qui est de l'effet de l'attaque chimique sur des échantillons passivés antérieurement, il n'est pas clair qu'elle élimine toute trace de passivation même si le survol de l'échantillon 1 ne révèle pas la présence de soufre. Notons pour un survol la faible résolution de la mesure. La figure 20, quand à elle, montre le pic d'In 3d 5/2 de l'échantillon 1. En la comparant avec la figure 19 a), on remarque la présence d'une composante que l'on attribuait antérieurement à la liaison In-S. Il est donc difficile de dire dans quelle mesure l'attaque chimique enlève le soufre de la surface.

L'analyse angulaire des échantillons passivés nous révèle que l'O et le C sont localisés principalement à la surface. En effet, l'accroissement de la hauteur relative des pics d'O et de C par rapport à celui d'In, lorsque l'angle entre le détecteur et la normale à la surface augmente, nous l'indique. Cette situation est illustrée par la figure 21 où sont montrés les survols de l'échantillon 6 à des angles du détecteur par rapport

Échantillon	Passivé antérieurement	Attaque chimique	Passivation	Temps
1	oui	oui	non	
2	oui	oui	oui	15 min
3	oui	oui	oui	25 min
4	non	oui	non	20 min
5	non	oui	oui	30 min
6	non	oui	oui	30 min

à la normale de 0 et 90 degrés. Le soufre se localiserait donc plutôt entre l'InP et les contaminants.

Tableau 2 : Traitements subis par les échantillons lors de l'étude de la passivation

Finalement, on note une bonne reproductibilité des résultats, c'est-à-dire la présence des mêmes pics aux mêmes énergies, en ce qui concerne les échantillons passivés, ce qui corrobore les tendances générales.

Nous tentons ici de présenter une synthèse des résultats obtenus lors de cette étude de la passivation. L'analyse XPS des échantillons passivés ne permet pas de conclure hors de tout doute en l'obtention des résultats structurels souhaités, à savoir la formation d'une monocouche de soufre établissant des liaisons simples In-S. L'analyse des pics des principaux éléments constituant la surface, soit ceux de l'In, du P, du S, de l'O et du C, laisse croire qu'il existe une quantité appréciable d'oxydes ainsi qu'une multitude de composés chimiques contenant du carbone, créés lors du contact entre le









au soufre Figure 19 b): Spectre à haute résolution XPS du pic P 2p d'une surface d'InP passivée





passivée au soufre puis soumis à une attaque chimique Figure 20 : Spectre à haute résolution XPS du pic In 3d 5/2 d'une surface d'InP




substrat et l'air ambiant. Cependant, comme semble l'indiquer l'analyse angulaire par XPS, la passivation jouerait toutefois un rôle limitatif ou de bloquage dans la formation d'oxydes natifs et le dépôt d'hydrocarbures contenus dans l'atmosphère. En effet, la plus grande concentration de soufre est localisée entre le substrat d'InP et les grandes concentrations de carbone et d'oxygène. De plus, on décèle la présence de liaisons In-S. On peut donc suggérer que le soufre comble au moins partiellement les liaisons pendantes d'In.

### 3.2 Les jonctions p<sup>+</sup>n

Dans cette section, nous présentons et nous procédons à l'analyse des résultats expérimentaux les plus importants obtenus à partir des jonctions p<sup>+</sup>n. Nous énonçons d'abord certains paramètres expérimentaux s'appliquant lors de la fabrication et qui différent quelque peu de ce qui a été présenté au chapitre 2. Nous discutons ensuite des caractéristiques courant-tension des dispositifs obtenus. Nous poursuivons par une digression sur les dispositifs pn<sup>+</sup> pour terminer par l'étude des niveaux profonds des dispositifs p<sup>+</sup>n par la mesure de la relaxation capacitive isotherme.

### 3.2.1 Les dispositifs p<sup>+</sup>n

Parmi toutes les tentatives effectuées en vue d'obtenir des diodes p<sup>+</sup>n, nous avons choisi de présenter celle dont les dispositifs offrent les meilleures caractéristiques électriques. Comme point de départ, nous avons obtenu de l'école Polytechnique de Montréal un morceau de semi-conducteur provenant de la gaufre d'InP A9F 295, une croissance épitaxiale de type p fortement dopée au zinc obtenue par MOCVD sur un substrat de type n dont le dopage est d'environ 4x10<sup>15</sup> atomes par cm<sup>3</sup>. Ce matériel nous a fourni le meilleur rendement de diodes fonctionnelles et les comportements électriques des jonctions les plus performants. Bien que la méthode générale de fabrication des dispositifs soit décrite dans le chapitre traitant des aspects les paramètres quelques variations dans précisons expérimentaux. nous expérimentaux par rapport à celle-ci : pour ce qui est du contact arrière, un peu plus de 1200 Å d'Au-Ge/ Ni suivi de 900 Å d'Au ont été déposés. La pression du système à vide atteignait 3x10<sup>-7</sup> Torr avant l'évaporation et 2x10<sup>-5</sup> Torr pendant l'évaporation. Quand aux contacts avants, 1400 Å d'Au-Ge/Ni et 900 Å d'Au ont été déposés. Dans ce cas, la pression était de 3x10<sup>-6</sup> Torr avant l'évaporation. Nous avons procédé au traitement de deux morceaux de la gaufre A9F 295 en même temps. Au total, 12 diodes ont été obtenues du premier et 19 du second. Chaque morceau a ensuite été clivé en deux parties, une des moitiés de chacun devant subir un recuit thermique rapide.

#### 3.2.2 Les caractéristiques courant-tension

On a mesuré les caractéristiques courant-tension de toutes les diodes obtenues. Pour ce qui est des parties recuites, nous avons pris des mesures avant et après le traitement thermique. Les tableaux 3 et 4 résument pour les deux morceaux traités de l'échantillon A9F 295 les attributs suivants de chaque diode: l'occurrence du recuit thermique (i.e. si elle fait partie de la portion recuite de ce morceau), la présence d'un effet redresseur avant et après le recuit (Av. R. et Ap. R.), de même que les densités de courant de fuite en A/cm<sup>2</sup> avant et après le recuit. Ces courants de fuite sont donnés à - 0.5V puisque cette valeur représente une tension inverse appliquée typique lors de l'étude par la relaxation capacitive isotherme.

Échantillon A9F295-1 # diode	Recuit	Redresseur Av. R.	Redresseur Ap. R	Courant de fuite Av. R. A/cm²	Courant de fuite Ap. R. A/cm²
1	oui	oui	oui	1.1x10 <sup>-3</sup>	1.1x10 <sup>-3</sup>
2	oui	oui	oui	3.5x10⁻⁵	7.4x10 <sup>-4</sup>
3	non	oui	<u>1</u>	1.2x10 <sup>-3</sup>	-
4	non	oui	-	9.7x10⁻⁵	-
5	oui	oui	oui	7.1x10 <sup>-7</sup>	7.1x10 <sup>-6</sup>
6	oui	oui	oui	2.2x10 <sup>-6</sup>	8.2x10 <sup>-7</sup>
7	non	oui	-	1.4x10 <sup>-3</sup>	-
8	non	oui	-	3.9x10 <sup>-4</sup>	-
9	oui	non	non	_	-
10	oui	non	non	-	-
11	non	oui	-	2.2x10 <sup>-3</sup>	12
12	non	oui		5.1x10 <sup>-5</sup>	

 Tableau 3 : Influence du traitement thermique sur les caractéristiques de redressement

 et le courant de fuite des diodes du morceau 1 de l'échantillon A9F 295

			1		1
Échantillon A9F295-2 # Diode	Recuit	Redresseur Av. R.	Redresseur Ap. R	Courant de fuite Av. R. A/cm²	Courant de fuite Ap. R. A/cm²
1	non	oui	-	6.4x10 <sup>-4</sup>	
2	oui	oui	non	5x10⁴	
3	oui	oui	médiocre	6.7x10 <sup>-5</sup>	7.4x10 <sup>-4</sup>
4	non	oui		2.4x10 <sup>-₄</sup>	
5	oui	oui	non	1.5x10 <sup>-₄</sup>	-
6	non	oui	-	6.2x10⁻⁵	
7	oui	oui	non	4.9x10 <sup>-5</sup>	
8	non	oui	-	1.6x10-₄	
9	non	oui		1.4x10 <sup>-4</sup>	
10	non	oui		3.7x10⁻⁵	
11	oui	oui	non	6.1x10⁻⁵	-
12	non	non	-	5.1x10⁻⁵	
13	non	oui		1.4x10 <sup>-4</sup>	-
14	non	oui	_	3x10 <sup>-5</sup>	
15	non	oui	-	3.8x10 <sup>-5</sup>	
16	oui	oui	médiocre	1x10 <sup>-3</sup>	3.3x10 <sup>-3</sup>
17	non	oui	-	2.6x10 <sup>-3</sup>	-
18	non	oui	-		
19	-	_	-	-	-

 Tableau 4 : Influence du traitement thermique sur les caractéristiques de redressement

 et le courant de fuite des diodes du morceau 2 de l'échantillon A9F 295

En procédant à l'analyse de ces données, nous notons que les morceaux traités offrent un bon rendement de diodes fonctionnelles, soit respectivement, 83% et 94% pour les morceaux 1 et 2 avant le recuit. Ces proportions tombent à 67% et à 0% pour les diodes ayant subi le recuit. Par diode fonctionnelle, nous entendons un dispositif ayant un comportement redresseur comme l'illustre la figure 22 où est représentée la caractéristique courant-tension à la température de la pièce de la diode 6 du morceau 1 avant et après le recuit.

On remarque des variations de plusieurs ordres de grandeur dans le courant de fuite des diodes pour un même morceau. Celui-ci varie de 10<sup>-7</sup> à 10<sup>-3</sup> A/cm<sup>2</sup> pour les diodes de l'échantillon 1 et de 10<sup>-5</sup> à 10<sup>-3</sup> A/cm<sup>2</sup> pour celles de l'échantillon 2. Ces différences résultent probablement de la non homogénéité au niveau des contacts avants. En effet, on peut penser qu'il y a des différences dans l'adhésion entre les différents contacts. Une des causes possibles est que le nettoyage avant le dépôt ait été imparfait. Pour ce qui est de la variation du courant de fuite pour les diodes avant et après le recuit, elle est d'environ d'un ordre de grandeur mais la petite quantité de diodes obtenues ne nous permet pas de conclure hors de tout doute en une tendance générale quand à l'effet du recuit. Une possibilité est qu'avant le recuit, les porteurs de charge bâtissant le courant inverse aient été partiellement bloqués par les barrières de potentiel au niveau des contacts ohmiques. Ces dernières auraient été abaissées comme résultat du recuit. Nous suggérons qu'un ensemble statistique plus grand nous aurait fourni des différences notables en ce qui concerne les propriétés électriques des







diodes issues des parties recuites et non recuites d'un même morceau de même qu'entre les différents morceaux. En effet, à l'époque où ont été réalisés ces dispositifs, les paramètres expérimentaux du four à recuit rapide n'étaient pas tous contrôlés. En particulier, nous avons assisté à des dépassements de la température maximale fixée près d'un des points eutectiques de l'alliage métallique Au-Ge/Ni avec l'InP près de 360°C et à des plateaux de température non constants.

### 3.2.3 Dispositifs n<sup>\*</sup>p

En suivant l'ordre chronologique de cette recherche, nous avons tout d'abord tenté de fabriquer des diodes pn<sup>+</sup>. Une raison importante qui nous a incité à débuter par ces dispositifs était la disponibilité immédiate de ce type de matériel. Nous nous sommes butés au problème qu'est celui de réaliser des contacts ohmiques sur de l'InP de type p, ces derniers étant la plupart du temps nettement redresseurs. Nous avons également utilisé comme alliage pour les contacts ohmiques l'Au-Ge/ Ni et non l'Au-Zn, souvent utilisé pour l'InP de type p. L'exercice s'est toutefois avéré fort utile, et ce, à plusieurs niveaux. D'abord, nous avons acquis l'expérience nécessaire dans les procédés menant à la confection de contacts ohmiques. Ensuite, nous avons pu entrevoir, sans faire de recherches plus poussées, l'influence de l'effet redresseur de ces contacts sur le comportement global du dispositif. Ceci s'est également révélé utile pour l'analyse des jonctions Schottky réalisées comme nous le verrons plus loin.

Finalement, seul un très faible nombre de ces diodes ont présenté des

caractéristiques de redressement visibles directement par les mesures courant-tension. De plus, le courant de fuite étant trop grand, il fut impossible de poursuivre par une étude des niveaux profonds de ces dispositifs.

### 3.2.4 L'étude des pièges

L'énergie d'activation des pièges a été trouvée par la méthode de la relaxation capacitive isotherme où on a mesuré, à des températures successives, les taux d'émission à partir des constantes de temps des courbes exponentielles. L'amplitude de la variation capacitive nous a permis également d'estimer la concentration des pièges. Une analyse d'erreurs par la méthode du lissage des moindres carrés<sup>(10)</sup> a été effectuée pour chacune des courbes transitoires lors de la détermination des taux d'émission . On a procédé à une nouvelle analyse par lissage pondéré des moindres carrés<sup>(11)</sup> pour le calcul de l'énergie d'activation à partir de ces mêmes taux d'émission.

Parmi les diodes p<sup>+</sup>n obtenues dont nous avons présenté plus haut la caractéristique courant-tension de l'une d'entre elle, seules celles présentant le courant de fuite le plus faible ont été étudiées par la relaxation capacitive isotherme, à savoir, les diodes 1, 4 et 6 issues de la partie recuite du morceaux 1 de l'échantillon A9F 295.

Lors de l'étude de la diode 1, nous avons pu mettre en évidence quantitativement un seul piège majoritaire, avec une énergie d'activation de  $0.45 \pm 0.10$  eV et une concentration de  $6x10^{14}$  atomes par cm<sup>3</sup>, que l'on nomme le piège #1. Ce dernier a été observé sur l'intervalle de température variant entre 147.5 K et 151.5 K pour des tensions d'équilibre et d'impulsion de -250 mV et -100 mV, respectivement. La

durée de l'impulsion était de 20 ms. Les figures 23 et 24 illustrent un exemple de la variation capacitive à 147.5 K et l'analyse d'Arrhénius de ce piège. L'erreur importante sur l'énergie d'activation est probablement due au faible intervalle de température. Nous avons également observé d'autres phénomènes transitoires à des températures proches de celle de la pièce mais le bruit, combiné à la faible amplitude du signal capacitif, a fait en sorte qu'il fut impossible de procéder à une analyse quantitative. Ces limites expérimentales s'appliquent également à tous les phénomènes de la diode 4.

Dans le cas de la diode 6, deux principaux phénomènes ont été observés : le premier, qui ne suit pas un comportement classique, survient sur un large intervalle de température allant de 100 K à 200 K et pour une très grande impulsion de tension, de l'ordre de 1 V. Une courbe typique de ce phénomène où la variation de la capacitance ne varie que très peu par rapport à la température est présentée à la figure 25. Deux hypothèses distinctes permettent de l'expliquer: la première hypothèse veut que ce comportement soit dû à un phénomêne de capture. En effet, la hausse marquée de la capacitance suite à l'impulsion résulterait d'un rétrécissement de la zone de déplétion et donc d'une augmentation subite de la densité de charge positive. Deux processus peuvent induire un tel effet, soit une émission d'électrons ou bien une capture de trous. Dans le premier cas, le retour à l'équilibre se produirait par une capture d'électrons provenant du courant de fuite. Le second cas semble plus probable du fait que la structure p<sup>+</sup>n en polarisation directe injecte une grande quantité de trous dans la région n de la zone de déplétion. Le retour à l'équilibre pourrait s'effectuer de deux façons dont l'une consisterait en une émission de trous, ce qui semble peu probable étant donné la faible dépendance du signal capacitif avec la température, et l'autre, en une capture d'électrons provenant d'un courant de fuite non négligeable. La seconde hypothèse, plus probable, visant à expliquer le phénomène observé se base sur le fait que l'impulsion appliquée est considérable et qu'un sens positif de la variation capacitive nous porte toujours à considérer la possibilité qu'elle puisse être due aux amplificateurs du montage expérimental. En effet, lorsque l'on utilise certains amplificateurs à des gains insuffisamment élevés, on provoque une augmentation du temps de réponse. Comme résultat observable, le signal provient du temps de réponse.

L'autre phénomène résulte de l'étude de la variation transitoire de la capacitance sur l'intervalle de température situé entre 195 et 235 K. On a sondé ce piège avec des impulsions allant de -300 à -600 mV et de -300 à -550 mV. On a trouvé un piège majoritaire dont l'énergie d'activation est  $0.24 \pm 0.02$  eV et dont la concentration est  $5x10^{12}$  atomes par cm<sup>3</sup>. La figure 26 illustre l'analyse d'Arrhénius de ce piège où sont superposés les taux d'émission issus de la mesure avec les deux hauteurs d'impulsion utilisées.

### 3.3 Les contacts Schottky

Le texte s'articule d'une façon similaire à celle de la section précédente. La présentation des caractéristiques de redressement suit la description des dispositifs nous ayant donné les meilleurs résultats. Nous terminons par l'étude des niveaux profonds.



Figure 23: Courbe typique de la relaxation capacitive isotherme de la diode 1



### Énergie d'activation Sans pondération: 0.51 +- 0.04eV Pondération: 0.45 +- 0.10eV



Figure 24: Analyse d'Arrhenius du piège de la diode 1



### Phénomène non-classique



Figure 25: Courbe typique du phénomène non-classique observé



Figure 26: Analyse d'Arrhénius du premier piège de la diode 6

### 3.3.1 Les dispositifs obtenus

Comme il arrive fréquemment dans le cadre des études expérimentales, les premières diodes Schottky fabriquées n'ont offert que de piètres performances. Sans tracer l'historique de tous les essais ratés, qui servirent néanmoins à améliorer les techniques de fabrication, nous limitons la discussion aux réussites offrant les résultats les plus probants. Il s'agit de la dernière série d'échantillons réalisés.

Nous avons dans ce cas tenté de produire des dispositifs Schottky à partir de trois substrats différents: le premier est un substrat semi-isolant d'InP dopé au Fe produit par la compagnie ATONET. Les deux autres substrats d'InP, dopés de type n et p à des concentrations respectives de 4x10<sup>15</sup> et de 6x10<sup>16</sup> atomes par cm<sup>3</sup>, proviennent de la compagnie CRISMATEC. Nous avons clivé un morceau de chacun de ces substrats. Les faces arrières de ces trois morceaux ont d'abord été traitées en même temps, à l'exception du recuit rapide, pour des raisons pratiques dues aux limites de l'appareil. Bien que ces procédés aient été décrit au chapitre 2, mentionnons que les contacts métalliques arrières ont été formés de 1200 Å d'Au-Ge/ Ni recouverts par 600 Å d'Au et que la pression du système à vide juste avant la déposition s'élevait à environ 8x10<sup>-6</sup> Torr. Avant de procéder au dépôt du contact métallique avant, nous avons scindé en deux tous les morceaux et nous avons passivé la moitié de chacun. Pour les contacts avants, 1100 Å d'Au ont été déposés à travers des masques contenant des orifices circulaires de 1 mm de diamètre pour tous les morceaux d'InP lors du même processus de déposition.

Notons que lors de la soudure ultrasonique des fils d'or sur les contacts avants, il

semble y avoir eu un manque d'adhésion pour les échantillons non-passivés. En effet, la métallisation semblait vouloir se détacher du substrat à l'application du fil d'or.

### 3.3.2 Les caractéristiques courant-tension

Les caractéristiques courant-tension des dispositifs issus du substrat d'InP semiisolant montrent que ce dernier semble totalement isolant ou que les barrières de potentiel issues des deux contacts métalliques sont très hautes, ne laissant passer aucun courant mesurable, quelque soit la tension appliquée. Les contacts des dispositifs provenant du substrat de type n, quant à eux, sont ohmiques et les appareils de mesures se saturent rapidement par l'afflux trop important de porteurs de charge. En fait, seuls les dispositifs provenant du morceau passivé d'InP de type p présentent des caractéristiques de redressement intéressantes. A la figure 27, on montre la courbe courant-tension d'un tel dispositif, celui possédant le courant de fuite le plus faible. Ce dispositif est en fait constitué de deux diodes tête-bêche, l'une issue du contact Au-Ge/ Ni p-InP et l'autre du contact Au p-InP. La figure 28 présente le schéma de bande probable d'un tel dispositif où  $eV_{d_1}$   $e\phi_m$  et  $e\phi_{s|c}$  représentent la tension de diffusion, les travaux de sortie des métaux et celui du semi-conducteur.

Parmi les 12 dispositifs réalisés sur la moitié passivée du morceau de p-InP, neuf suivent le comportement physique décrit précédemment. Le tableau 5 résume les caractéristiques électriques des contacts Schottky Au p-InP de ces neuf diodes, i.e. le facteur d'idéalité, la hauteur de la barrière ainsi que le courant de fuite sous une polarisation inverse de 0.75 V.



### Caractéristique courant-tension







Figure 28 : Schéma de bande probable du dispositif avec deux contact Schottky

Diode #	Facteur d'idéalité	Hauteur de la barrière en eV	Courant de fuite en A/cm <sup>2</sup>
1	1.58	0.85	4.8x10 <sup>-6</sup>
2	1.62	0.86	4.5x10 <sup>-6</sup>
3	1.58	0.88	1.8x10 <sup>-6</sup>
4	1.66	0.85	9.4x10 <sup>-6</sup>
5	2.05	0.81	1.3x10 <sup>-5</sup>
6	2.52	0.82	1.5x10 <sup>-5</sup>
7	2.96	0.84	1.9x10 <sup>-5</sup>
8	3.04	0.83	1.4x10 <sup>-5</sup>
9	2.11	0.86	3.2x10 <sup>-6</sup>

Tableau 5 : Caractéristiques de redressement des contacts Au / p-InP

### 3.3.3 L'étude des pièges

Parmi les dispositifs Schottky fabriqués à partir du substrat de type p, nous avons choisi de présenter les résultats de la diode 3, qui présentait le courant de fuite minimal et dont nous avons parlé précédemment. Nous avons étudié systématiquement cette diode sur un intervalle de température allant de 100 à 335 K et pour des tensions d'équilibre et d'impulsion couvrant toute la gamme de voltage située entre -750 et 750 mV. Notons que les impulsions de tension furent envoyées autant du plus haut potentiel vers le plus bas que dans le sens inverse. Ce faisant, nous gardions toujours à l'esprit la structure du dispositif, qui est composé de deux contacts Schottky de part et d'autre du substrat. N'oublions pas que le substrat est de type p et que les porteurs majoritaires sont des trous. Aussi, afin de créer une zone de déplétion sous le contact avant, nous devons polariser un contact métal semi-conducteur dans le sens direct.

En survolant toute la gamme de températures et de tensions susmentionnées, nous avons identifié rapidement plusieurs phénomènes transitoires. Chacun de ceux-ci a ensuite été étudié de façon plus approfondie. Le tableau 6 résume l'ensemble de ces résultats. La colonne intitulée type indique la forme de l'exponentielle, à savoir si elle tend vers une valeur maximale M, ou minimale m. Pour des diodes classiques, cela nous instruit sur la nature du piège, majoritaire ou minoritaire.

Par la suite, nous présentons les résultats obtenus à partir de cet échantillon tout en tentant un regroupement autour de phénomènes plus larges.

Piège A: Nous débutons par l'étude de ce piège puisqu'il présente une grande variation de capacitance et un bruit minimal ce qui a facilité la prise des mesures. En effet, l'amplitude de la variation de la capacitance passe de 1 pF à presque 5 pF avec la température, pour une capacitance totale de la diode de l'ordre de 175 pF. A suit également un comportement classique sur un large intervalle de température soit, de 230 à 295 K. Il se manifeste à des tensions d'équilibre et d'impulsion de -300 et -400 mV, respectivement, ce qui indique que nous sondons le contact arrière. Nous supposons qu'une tension appliquée supérieure à la tension de diffusion d'un des

Nom	Ea (eV)	Concentration Atomes par cm <sup>3</sup>	Туре	Intervalle de température (K)	V équilibre- V impulsion (mV.)
А	0.41 ±0.02	1-4x10 <sup>15</sup>	м	230-295	-300 à -400
B <sub>i</sub> B <sub>r</sub>	0.52 ±0.01 0.46 ±0.02	7x10 <sup>15</sup>	м	260-295	-400 à -600
с	0.45 ±0.04	1-6x10 <sup>14</sup>	м	265-295	250 à 450
D	0.38 ±0.01	4x10 <sup>14</sup>	м	170-205	500 à 250
E	0.33 ±0.13	2x10 <sup>14</sup>	m	275-295	500 à 300
F	0.36 ±0.02	1x10 <sup>15</sup>	m	260-295	-750 à -600

Tableau 6: Phénomènes observés sur la diode Schottky 3.

contacts fait en sorte que l'on ne sonde que la zone de déplétion de l'autre contact. Une analyse classique de ce niveau profond par la méthode de régression linéaire du logarithme népérien de la fonction du taux d'émission où du lissage numérique de l'exponentielle donne une énergie d'activation de  $0.40 \pm 0.01$  eV. La concentration de ce piège est de 1-4x10<sup>15</sup> atomes par cm<sup>3</sup>. La figure 29 illustre la relaxation capacitive isotherme de ce piège à différentes températures. La figure 30 montre l'analyse d'une des courbes précédentes effectuée par régression linéaire alors que la figure 31 présente l'analyse d'Arrhénius de ce piège.

Pièges B lent et B rapide: Nous avons observé un autre phénomène transitoire sous des conditions proches de celles qui nous ont permises de mesurer les caractéristiques du piège A, c'est à dire sur l'intervalle de température allant de 260 à 295 K et pour des tensions d'équilibre et d'impulsion de -400 et -600 mV, respectivement. A l'analyse, la forme transitoire de la capacitance se divise en une somme d'au moins deux exponentielles semblant avoir chacune leur propre constante de temps. Une analyse d'Arrhénius pour ces deux séries de taux d'émission donne un piège plus rapide, d'énergie d'activation 0.46  $\pm$  0.02 eV et un autre, plus lent à 0.52  $\pm$ 0.01 eV comme l'illustre la figure 32. En fait, les limites de la portion linéaire du logarithme de la partie rapide de la courbe de la relaxation capacitive isotherme apparaissaient imprécises alors que celles de l'autre portion semblaient beaucoup plus nettes. C'est ce qui nous a fait dire que la courbe de la relaxation capacitive isotherme pourrait être la somme de plus de deux exponentielles résultant en autant d'énergie d'activation. Une autre hypothèse est que le taux d'émission de ce piège dépende du champ électrique de la jonction, celui-ci variant lors du retour à l'équilibre thermodynamique. En ce sens, les pièges A et B pourraient être les mêmes mais vus sous des conditions différentes. La concentration du piège B est de 7x10<sup>15</sup> atomes par cm<sup>3</sup>.

**Piège C:** Sur l'intervalle de température variant entre 265 et 295 K et pour des tensions positives d'équilibre et d'impulsion de 250 et 450 mV, on trouve le piège C à  $0.45 \pm 0.04$  eV et avec une concentration de  $1-6\times10^{14}$  atomes par cm<sup>3</sup>. Notons que dans ce cas, l'impulsion électrique est appliquée dans le sens inverse par rapport à celle appliquée pour les pièges précédents et que la région de déplétion est située sous le contact d'Au.

**Pièges D:** Finalement, pour les phénomènes dont le sens de la variation capacitive correspond à des pièges majoritaires, nous avons trouvé un autre comportement transitoire dont l'analyse d'Arrhénius donne une énergie d'activation de  $0.38 \pm 0.01$  eV sur l'intervalle de température, plus froid, variant entre 170 et 205 K. Les tensions d'équilibre et d'impulsion de 500 et 250 mV indiquent à nouveau que la zone sondée est située du coté du contact d'Au. La concentration de ce piège est de  $4x10^{14}$  atomes par cm<sup>3</sup>.

**Pièges E et F:** Nous avons également mesuré deux phénomènes associés à la présence de pièges minoritaires. Le premier, E, apparaît à des températures variant entre 275 et 295 K et des tensions d'équilibre et d'impulsion de 500 et 300 mV. Il a une énergie d'activation de  $0.33 \pm 0.13$  eV et une concentration de  $2x10^{14}$  atomes par cm<sup>3</sup>. Quant au second, F, il est mis en évidence aux mêmes températures que celles de A, alors que les tensions appliquées sont de -750 à -600. Il a une énergie d'activation de  $0.36 \pm 0.02$  eV et une concentration de  $1x10^{15}$  atomes par cm<sup>3</sup>.

D'ici à la fin de cette section, nous allons poursuivre avec un regroupement des phénomènes observés basé sur les valeurs de l'énergie d'activation.

La figure 33 montre les analyses d'Arrhénius superposées des pièges A,B et C. Nous avons déjà discuté de la possibilité que A et B soient liés au même phénomène. Le fait que les points des différents pièges correspondant aux mêmes températures soient presque confondus, nous encourage dans cette direction. Les points de C sont également pratiquement confondus. Rappelons que pour ce piège, la région sondée est sous le contact arrière alors que celle des pièges A et B est sous le contact avant. La cause de ce piège devrait donc être commune aux deux régions situées sous les différents contacts.

La figure 34 quant à elle, montre les analyses d'Arrhénius des pièges E et F sur un même graphique. Nous sommes tenté d'associer E et F au même piège même s'ils se manifestent sous les contacts opposés. Le piège D, pour sa part, semble être associé à un phénomène distinct étant donné l'écart par rapport aux autres et aussi les températures auxquelles il se manifeste. La figure 35 nous montre son analyse d'Arrhénius.

82





Diode 3 V: -300 à -400 mV



# Régression linéaire du piège A



Figure 30: Analyse par régression linéaire du piège A de la diode 3 a 230 K



Phénomène A: Énergie d'activation Sans pondération: 0.45 +- 0.04eV Pondération:0.41 +- 0.02eV



Figure 31: Analyse d'Arrhénius du piège A



## Phénomène B(lent): 0.50 +-0.01eV. Phénomène B(rapide): 0.46 +-0.02eV.



Figure 32: Analyse d'Arrhénius du piège B











Phénomène D:Énergie d'activation Sans pondération: 0.38 +- 0.02eV Pondération:0.38 +- 0.01eV



Figure 35: Analyse d'Arrhénius du piège D

### 3.4 Discussion

Jusqu'à présent, dans ce chapitre, nous avons procédé à la présentation et à l'analyse des résultats expérimentaux de la passivation et des mesures électriques prises sur les diodes p<sup>+</sup>n et Schottky. Nous reprenons maintenant ces derniers avec le soucis de les mettre dans un cadre plus large, en soulignant les liens qui existent entre eux et en les comparant avec ceux trouvés par d'autres groupes de recherche. Nous suggérons également un certain nombre d'hypothèses. Nous élaborons d'abord sur la passivation et le recuit pour poursuivre avec une discussion sur la nature et les causes probables des pièges.

### 3.4.1 La passivation et le recuit

Nous avons remarqué à plusieurs reprises une différence dans l'adhésion des contacts métalliques entre les substrats passivés et non-passivés. Les contacts adhérent beaucoup plus sur une surface d'InP passivée. Lorsque la surface n'est pas passivée, les contacts métalliques semblent se soulever sous l'action de la pointe de la soudeuse à ultrasons. Dans le même ordre d'idée, on a également noté dans au moins un cas une amélioration de l'adhésion des contacts électriques à la suite du recuit. Il s'agit des diodes pn<sup>+</sup> de l'échantillon A4D-143. Par contre, on a remarqué de légers changements dans les propriétés électriques pour les dispositifs A9F-295 en ce sens que le courant de fuite augmente faiblement suite au recuit. Comme nous l'avons suggéré précédemment, ceci serait dû à l'interdiffusion atomique causée par le recuit, les contacts devenant plus ohmiques.

La passivation semble avoir un effet déterminant sur le transport électronique et donc sur les caractéristiques courant-tension des dispositifs Schottky. Comme il a été dit précédemment, seuls les dispositifs Schottky réalisés sur le substrat de p-InP ont produit des diodes. Mais un fait remarquable par rapport à ces dispositifs est que les seules diodes fonctionnelles proviennent des morceaux passivés de ce substrat. On constate que les propriétés électriques des diodes, courant de fuite, hauteur de la barrière et facteur d'idéalité sont dans l'ensemble tout à fait raisonnables et permettent l'étude par la relaxation capacitive isotherme. Les valeurs du facteur d'idéalité indiquent qu'une contribution principale au courant semble provenir de l'effet thermoélectronique.

Un survol récent de la littérature quand aux effets de la passivation par le soufre sur l'InP montre que les recherches ont été faites sur les propriétés structurelles de la surface passivée et sur les propriétés électroniques de l'interface entre l'InP passivé et un diélectrique comme le Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou le Si<sub>x</sub>N<sub>Y</sub>.

Les principaux résultats sont que l'on assiste à une reconstruction de la surface liée à la formation de liaisons In - S<sup>(7,12)</sup>. On note aussi la présence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Le soufre prendrait la place des atomes de phosphore sur une profondeur, à partir de la surface, allant jusqu'à 30 Å<sup>(13)</sup>. Cette couche assurerait une bonne stabilité thermique<sup>(14)</sup>, arrêtant la diffusion vers l'extérieur du phosphore, de même qu'une bonne résistance à l'oxydation. Finalement, lors de l'ajout d'un diélectrique, on assisterait à une diminution du nombre d'états d'interface<sup>(15)</sup>.

### 3.4.2 L'étude des pièges

Dans cette section, nous poussons plus loin l'étude sur les pièges et les autres phénomènes mettant en cause les porteurs de charge. Dû à l'abondance de la littérature portant sur les pièges trouvés sur l'InP de type n, nous commençons par parler des résultats obtenus à partir des jonctions p<sup>+</sup>n où la zone sondée est le coté n. Les travaux portant sur l'InP de type p se faisant un peu plus rares, nous poursuivons en tentant d'expliquer les résultats obtenus à partir des jonctions Schottky.

### 3.4.2.1 Les jonctions p<sup>+</sup>n

Les pièges trouvés pour l'InP de type n abondent dans la littérature. En parcourant la littérature, nous avons tenté d'identifier ceux ayant des énergies d'activation similaires à celles que nous avons mesuré. En ce qui concerne les jonctions p<sup>+</sup>n, rappelons que nous avons trouvé les pièges à électrons #1 et #2 avec des énergies d'activation de  $0.45 \pm 0.10$  eV et de  $0.24 \pm 0.02$  eV.

En ce qui concerne le premier piège, de nombreux groupes de recherche rapportent avoir mesuré des niveaux profonds accepteurs sur de l'InP de type n entre 0.40 et 0.49 eV<sup>(16-29)</sup>. Les hypothèses qui reviennent le plus souvent quant à l'origine de ce niveau profond sont les suivantes : il serait natif<sup>(16,18,24,26)</sup> et dû à des lacunes de phosphore<sup>(22,24,27)</sup>. La concentration et l'effet de ce défaut serait augmenté par le recuit<sup>(16,24,25)</sup>. Aussi, une des origines possibles de ce défaut natif pourrait être une des toutes premières étapes après la croissance du substrat, soit le sciage, qui laisserait des bris dans le réseau cristallin<sup>(17)</sup>. Finalement, deux groupes ont laissé entendre que

ce niveau profond interagit avec un autre minimum de la bande de conduction que celui le plus bas<sup>(16,20)</sup>.

En ce qui concerne le piège 2, des niveaux profonds dont l'énergie d'activation varie entre 0.18 eV et 0.30 eV ont également été mesurés<sup>(17,20,21,23,25,26,27,28,30,31,32,33)</sup>. Une des causes principales de l'apparition de ce défaut a été identifiée comme étant le recuit thermique<sup>(23,25)</sup>. Par ailleurs, un groupe l'associe comme étant le résultat de lacunes d'In<sup>(32)</sup> alors qu'un autre l'attribue à la diffusion de Zn<sup>(17)</sup>

En ce qui nous concerne, toutes ces hypothèses sont envisageables. En effet, tous les échantillons ont subi le recuit thermique et le Zn est utilisé dans les contacts métalliques.

### 3.4.2.2 Les jonctions Schottky

Les substrats d'InP de type p ont été moins étudiés que ceux de type n et bien moins de pièges à trous ont été rapportés. Ceci est peut-être dû à la difficulté de bâtir des contacts ohmiques avec l'InP de type p. Cependant, nous nous sommes rendu compte qu'il était possible de contourner d'une certaine manière cette difficulté en réalisant des dispositifs constitués de deux diodes Schottky tête-bêche avec des alliages et des surfaces de contacts métalliques différents.

Rappelons que nous avons identifié trois niveaux profonds distincts : un piège à électrons d'énergie 0.33 - 0.36 eV et deux niveaux profonds impliquant des trous dont les énergies d'activation sont de 0.41 - 0.52 eV et 0.38 eV.

Pour ce qui est du piège à électrons, on retrouve dans la littérature plusieurs pièges rapportés sur la gamme d'énergie de 0.32 - 0.38 eV<sup>(17,18,21,29,31,32,33)</sup>. Ce défaut semble être un défaut natif mais il pourrait également provenir de la diffusion de Zn<sup>(17)</sup> ou d'une lacune de phosphore<sup>(32,33)</sup>.

Pour ce qui est des niveaux profonds impliquant les trous, les références dans la littérature se font beaucoup plus rares. En fait, des niveaux profonds ont été observés à des énergies de 0.48 - 0.52 eV et 0.36 - 0.37 eV<sup>(34,35,36,37,38,39)</sup>. Ils ont tous deux été attribués à des excès de phosphore, des lacunes d'In ou à la présence de l'élément Zn, qui est présent au niveaux des deux contacts métalliques dans notre cas.

Nous observons que les pièges trouvés pour les deux types de dispositifs semblent provenir principalement de défauts natifs ou des procédés de fabrication, c'est à dire du recuit thermique et de la présence de Zn qui est également un dopant.

Notons finalement qu'il a été difficile de se baser sur la concentration des pièges puisque celle-ci varie beaucoup d'un groupe de recherche à l'autre.

#### CONCLUSION

Au cours de cette recherche, nous avons procédé à l'étude de la passivation par le soufre et à la caractérisation électrique des niveaux profonds du phosphure d'indium dans le volume.

La méthode de spectroscopie des photoélectrons émis par bombardement de rayons-x nous a permis de détecter la création de liens In-S à la surface des substrats de phosphure d'indium lors du processus de passivation. De plus, nous avons trouvé que cette espèce chimique serait située en dessous des éléments O et C, toujours présents à la surface des échantillons. Ceci nous a permis de conclure que durant la passivation, le soufre vient prendre la place du phosphore des couches supérieures du substrat. Les travaux de d'autres groupes de recherche cités précédemment convergent dans le même sens.

La mesure des niveaux profonds du phosphure d'indium nous a conduit à fabriquer des dispositifs électriques de natures différentes : des jonctions pn de structure MESA réalisées à partir de croissances épitaxiales où l'un des deux types de matériel est fortement dopé, et des jonctions Schottky réalisées à partir de substrats homogènes.

Les mesures courant-tension nous ont permis de constater que les diodes obtenues présentent des propriétés de transport électronique raisonnables, permettant la mesure de la relaxation capacitive isotherme.
Deux pièges à électrons ont été identifiés dans les dispositifs p\*n. Ils sont généralement associés à des lacunes de phosphore, d'indium ou à la présence de Zn.

En ce qui concerne les diodes Schottky réalisées sur des substrats de type p, trois pièges ont été trouvés, dont deux pièges à trous et un piège à électrons. Dans de la littérature, on les attribue généralement à la présence de zinc, à des lacunes ou des excès de phosphore, ou à une lacune d'indium. Dans tous les cas, le recuit jouerait un rôle significatif quant à la concentration de ces pièges.

Dans l'ensemble, nous avons couvert, quoique de façon séparée, les deux volets qui motivaient cette étude, à savoir la passivation par le soufre et la caractérisation électrique des niveaux profonds du phosphure d'indium. Au départ, ce travail revêtait un aspect exploratoire quant aux liens qui peuvent exister entre la passivation et les niveaux profonds. En cours de route, nous nous sommes rendus compte qu'il serait difficile de lier ces deux thèmes sans une étude approfondie sur la nature des phénomènes engendrés par la présence d'états d'interface. Cette tâche aurait débordée, par son ampleur, la durée d'un travail de maîtrise. Cependant, un fait remarquable est que les seules jonctions Schottky qui ont présenté les comportements de redressement escomptés ont été réalisées à partir de substrats passivés et que celles-ci présentent, de plus, une hauteur de la barrière appréciable. Une hypothèse veut que le soufre comble la plupart des liaisons pendantes, bloque l'interdiffusion entre le métal et le semi-conducteur, et empêche le pinning du niveau de Fermi causé par les états d'interface. L'interface pourrait également jouer le rôle d'une couche isolante, haussant ainsi la hauteur de la barrière. Finalement, une baisse du niveau d'états d'interface pourrait aussi résulter du fait que la passivation bloque la diffusion externe du phosphore lors des procédés impliquant une hausse de la température.

Ceci nous porte à réfléchir sur des futurs travaux de recherche qui tenteraient de répondre aux questions toujours plus nombreuses qui surgissent à chaque fois qu'un élément de réponse apparaît. Premièrement, une étude quantitative de la composition chimique à l'interface entre le phosphure d'indium et un dépôt métallique serait des plus indiquée. L'étude angulaire par XPS après le dépôt de seulement quelques Å de métal et des mesures par la méthode de spectroscopie des ions rétro-diffusés (RBS) pourraient éventuellement mener à l'établissement d'un procédé optimal de passivation par le soufre, ou encore, à la conclusion qu'une telle méthode n'est pas souhaitable. Dans le même ordre d'idée, des mesures de la capacitance par rapport au voltage pourraient nous instruire sur la densité d'états d'interface et sur la concentration de dopants dans cette région. Les mesures courant-tension prises pour différents métaux déposés pourraient nous éclairer sur les mécanismes du pinning du niveau de Fermi pour le phosphure d'indium alors que des mesures de la relaxation capacitive isotherme pourraient compléter l'étude par l'obtention des énergies d'activation, des sections efficaces et des profils de concentration des niveaux profonds aux abords de l'interface.

## BIBLIOGRAPHIE

(1) <u>Deep X-Centers in semiconductors, a state of the art approach</u>, edited by Sokrates T. Pantelides, 1992

(2) Ahmed Bensaada, <u>Analyse de la structure électronique des états profonds dans</u> <u>les semi-conducteurs III-V</u>, Mémoire d'examen pré-doctoral, département de physique, Université de Montréal, 1989

(3) E.H. Rhoderick, Metal Semiconductor Contacts

(4) Henri Matthieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques

(5) Yves Painchaud, <u>Étude des processus de piégeage et de dépiégeage dans le</u> <u>silicium cristallin par spectroscopie transitoire des niveaux profonds</u>, thèse de maîtrise, département de physique, Université de Montréal, 1988

(6) D.V. Lang, Deep-level transient spectroscopy : <u>A new method to characterize</u> traps in semiconductors, J. Appl. Phys, 45(7), p.3023 (1974)

(7) D. Gallet et G. Hollinger, <u>Chemical, structural, and electronic properties of sulfur-passivated InP(001) (2x1) surfaces treated with  $(NH_4)_2S_{x1}$  Appl. Phys. Lett. 62(9), p.982 (1993)</u>

(8) Y. Tao, <u>Sulfur passivation of InP(100) surfaces</u>, Thêse de doctorat, département. de génie physique, École polytechnique de Montréal, (1993)

(9) Chetlur S. Sundararaman, communication privée, (1994)

(10) Jean-M. Martel, Raymond Nadeau, Statistique en gestion et en économie

(11) Philip B. Bevington, Data reduction and error analysis for the physical sciences

(12) M. Shimomura, K. Naka, N. Sanada, Y. Suzuki, Y. Fukuda et P.J. Moller, <u>Surface structures and electronic states of H<sub>2</sub>S-treated InP(001)</u>, J. Appl. Phys. 79(8), p.4193 (1996)

(13) C.S. Sundararaman, S. Poulin, J.F. Currie et R. Leonelli, <u>The sulfur-passivated</u> <u>InP surface</u>, Can. J. Phys. 69, p.329 (1991)

(14) R. Iyer, R.R. Chang et D.L. Lile, <u>Sulfur as a surface passivation for InP</u>, Appl. Phys. Lett. 53(2), p.134 (1988)

(15) C.S. Sundaraman, P. Milhelich, R.A. Masut et J.F. Currie, <u>Conductance study of</u> <u>silicon nitride|InP capacitors with In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> interface control layer</u>, Appl. Phys. Lett. 64(17), p.2279 (1994)

(16) O. Wada, A. Majerfield et A.N.M.M. Choudury, <u>Interaction of deep-level traps</u> with the lowest and upper conduction minima in InP, J. Appl. Phys. 51(1), p.423 (1980)

(17) S.R. Mc Afee, F. Capasso, D.V. Lang, A Hutchinson et W.A. Bonner. <u>A study of deep level in bulk n-InP by transient spectroscopy</u>, J. Appl. Phys. 52(10) p.6158 (1981)

(18) M. Ogura, M. Mizuta, N. Haze et H. Kukimoto, <u>Deep levels in InP grown by</u> <u>MOCVD</u>, Jap. J. Appl. Phys. 22(4), p.658 (1983)

(19) M. Ogura, M. Mizuta, N. Haze et H. Kukimoto, <u>A study of deep levels in MOCVD-grown InP/Semi-Insulating InP Structure</u>, Jap. J. Appl. Phys., 23(1), p.79 (1984)

(20) P.R. Tapster, Emission and capture measurements on deep levels in InP,

(21) A. Telia, B. Lepley et C. Michel, <u>Experimental analysis of temperature</u> <u>dependence of deep-level capture cross-section properties at the Au oxidized InP</u> <u>interface</u>, J. Appl. Phys. 69(10), p.7159 (1991)

(22) Z.Q. Shi et W.A. Anderson, <u>Electroreflectance and deep-level transient</u> spectroscopy studies of metal/InP interfaces, J. Appl. Phys. 70(6), p.3137 (1991)

(23) A. Kalboussi, G. Marrakchi, G. Guillot, K. Kainosho et O. Oda, <u>Characterization</u> of deep level defects in thermally annealed Fe-doped semi-insulating InP by photoinduced current transient spectroscopy, Appl. Phys. Lett. 61(21), p.2583 (1992)

(24) G. Hirt, D. Wolf et G. Muller, <u>Quantitative study of the contribution of deep and</u> <u>shallow levels to the compensation mechanisms in annealed InP</u>, J. Appl. Phys. 74(9), p.5538 (1993)

(25) K. Kuriyama, K. Tomizawa, Mari Kashiwakura et K. Yokoyama, <u>Characterization</u> of deep level defects in thermally annealed Fe-doped semi-insulating InP by thermally stimulated current spectroscopy, J. Appl. Phys. 76(6) p.3552 (1994)

(26) M.V. Kalin, N.B. Pyshnaya et I.M. Tiginyanu, <u>Observation of an electron trap at  $E_c$ -0.41 eV in InP :Fe by a method of thermally stimulated currents</u>, Semiconductors 28(7) p.680 (1994)

(27) J.M. Marin, S. Garcia, I. Martil, G. Gonzalez-Dias, E. Castan et S. Duenas,

Deep-level transient spectroscopy and electrical characterization of ion-implanted p-n junctions into undoped InP, J. Appl. Phys. 78(9), p.5325 (1995)

(28) M. Benzohra, N. Medeghri-Rachedi et H. Hbib, <u>Simplex-Deep level transient</u> <u>spectroscopy : A new method to transcient capacitance signal processing</u>, Jpn. J. Appl. Phys. 35 Pt. 1 No 5A, p.2709 (1996)

(29) D. Landheer, G.H. Yousefi, J.B. Webb, R.W.M. Kwok et W.M. Lau, <u>Deep level</u> <u>transient</u> <u>spectroscopy</u> of <u>HF-cleaned</u> <u>and</u> <u>sulfur</u> <u>passivated</u> <u>InP</u> <u>metal/nitride/semiconductor structures</u>, submitted to Jpn. J. Appl. Phys., 1995

(30) M. Levinson, J.L. Benton, H. Temkin et L.C. Kimerling, <u>Defect states in electron</u> <u>bombarded n-InP</u>, Appl. Phys. Lett. 40(11), p.990 (1982)

(31) M.A.A. Pudensi, K. Mohammed, J.L. Merz, D. Kasemset et K.L. Hess, <u>Effects of growth temperature on optical and deep level spectroscopy of high quality InP grown by</u> <u>MOCVD</u>, J. Appl. Phys. 57(8) p.2788 (1985)

(32) T. Sugino, H. Ninomiya, T. Yamada, J. Shirafuji et K. Matsuda, <u>Creation and</u> <u>passivation of electron traps in n-InP treated with hydrogen plasma</u>, Appl. Phys. Lett. 60(10), p.1226 (1992)

(33) T. Hashizume, H. Hasegawa, R. Riemenschneider et H.L. Hartnagel, <u>Process-induced defects in InP caused by chemical vapor deposition of surface passivation dielectrics</u>, Jpn. J. Appl. Phys. 33, p.727(1994)

(34) A. Sibille et J.C. Bourgoin, <u>Electron irradiation induced deep levels in p-InP</u>, Appl. Phys. Lett. 41(10), p.956(1982)

(35) M. Yamaguchi et K. Ando, <u>Effects of impurities on radiation damage in InP</u>, J. Appl. Phys. 60(3), p.935(1986)

(36) A. Singh et W.A. Anderson, <u>Deep-level transient spectroscopy studies of near-surface hole and electron traps in Zn-doped InP using high barrier Yblp-InP Schottky</u> diodes, J. Appl. Phys. 64(8), p.3999(1988)

(37) C.C. Tin, P.A. Barnes et W.C. Neely, <u>Thermal and electric field induced defects</u> in InP metal-insulator-semiconductor structures, Appl. Phys. Lett. 53(20), p.1940(1988)

(38) A.A. Iliadis, S.C. Laih et E.A. Martin, <u>Deep levels in n-InP grown by molecular</u> beam epitaxy, Appl. Phys. Lett. 54(15), p.1436(1989)

(39) E.K. Kim, H.Y. Cho, J.H. Yoon, S.K. Min, Y.L. Jung et W.H. Lee, Deep levels in undoped bulk InP after rapid thermal annealing, J. Appl. Phys. 68(4), p.1665(1990)