

UNIVERSITE DE CONSTANTINE

INSTITUT DE PHYSIQUE

DEPARTEMENT D'ENERGETIQUE

THESE DE MAGISTER

ELABORATION ET CARACTERISATION DES CONTACTS METAL-SEMICONDUCTEUR

Al - Si

Présentée PAR :

Abdeslam HAOUAM

Devant Le JURY

Mr M. RAMRAM.	M. C . Universite Constantine	President
Mme. C. KENZAI	Prof. Universite Constantine	Promoteur
Mr. A. ZAMOUCHE	C . C. Universite Constantine	Promoteur
Mr. A. CHARI	M . C. Universite Constantine	Examinateur
Mr. V. GUEORGUIOU	M . C. Universite Constantine	Examinateur

CHAPTER ELEVEN

HAPITRE PREMIER

I.1 .Notion de contact Métal-semiconducteur

Dans ce chapitre, nous rappellerons les points importants concernant la théorie des contacts métal-semiconducteur.

Le couple métal-semiconducteur a fait l'objet de nombreuses études et depuis une dizaine d'années la théorie sur le transport des porteurs à la barrière marque le pas.

Par contre, les efforts de recherche sont surtout axés sur l'étude physico-chimique de l'interface pour comprendre les mécanismes de formation de la barrière. Ceci va permettre l'évolution de :

- La théorie de formation de la barrière.
- La technologie des diodes Schottky et contacts ohmiques.

Nous mentionnerons ces études physico-chimiques de l'interface métal-semiconducteur et nous examinerons l'influence:

- D'une couche d'oxyde à la surface du semiconducteur.
- De l'interdiffusion métal-silicium.

Sur les contacts Al-Si (n) et Al-Si (p) qui ont été le support de notre étude, nous ferons une synthèse des moyens technologiques mis en œuvre pour les réaliser, et des résultats obtenus.

Nous détaillerons par la suite les résultats publiés sur les recuits appliqués au contact métal-semiconducteur avant le dépôt et après pour alliage des contacts.

1.1.1. Formation de la barrière

Quand on met en contact un métal et un semi-conducteur, il se crée une discontinuité de potentiel en surface. La hauteur de barrière consécutive due à la mise en contact est donnée par l'expression :

$$\Phi_{bn} = \Phi_m - \chi_s$$

Φ_m : travail de sortie du métal.

χ_s : affinité électronique du semi-conducteur:

La hauteur de barrière ne dépend que des propriétés intrinsèques des deux matériaux mis en contact.

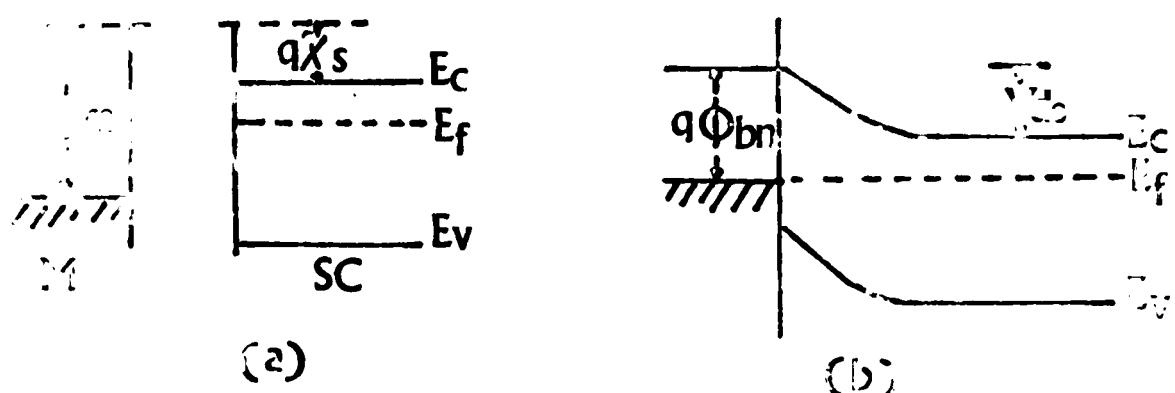


Fig 1.1. Diagramme idéal des bandes d'énergie d'un contact Métal-semiconducteur (n)
D'après la théorie de Schottky. Mott.

(a) avant et (b) après le contact.

En fait, cette situation idéale n'est jamais atteinte : (b)

i) L'éxistence d'une couche d'oxyde (10 à 20 Å d'épaisseur) à l'interface métal-semi-conducteur. [20].

ii) La présence d'états de surface proposés par Bardeen [20] pour expliquer les écarts existants entre la hauteur de barrière et la différence des travaux de sortie.

Ces états de surface peuvent prévenir des queues de la distribution électronique du métal dans le semiconducteur, des impuretés superficielles ou de la distorsion du réseau cristallin en surface.

iii) La présence possible de niveaux de pièges profonds à l'interdiffusion métal-semiconducteur intervenant lors des recuits effectués pour augmenter l'adhésion du métal et pour former le contact, ou encore provenant du matériau lui-même [12].

I.1.2. Contact réel. Rôle des états de surface

Le premier modèle tenant compte d'une couche d'oxyde intermédiaire a été donné par J. Bardeen [20] qui a en même temps mis en évidence l'importance d'états de surface localisés, distribués en énergie dans la bande interdite.

Lorsque ces états sont en densité importante ($D_s > 10^{13}$ atomes par cm^3) ils peuvent fixer la position du niveau de Fermi et par là même, la hauteur de barrière.

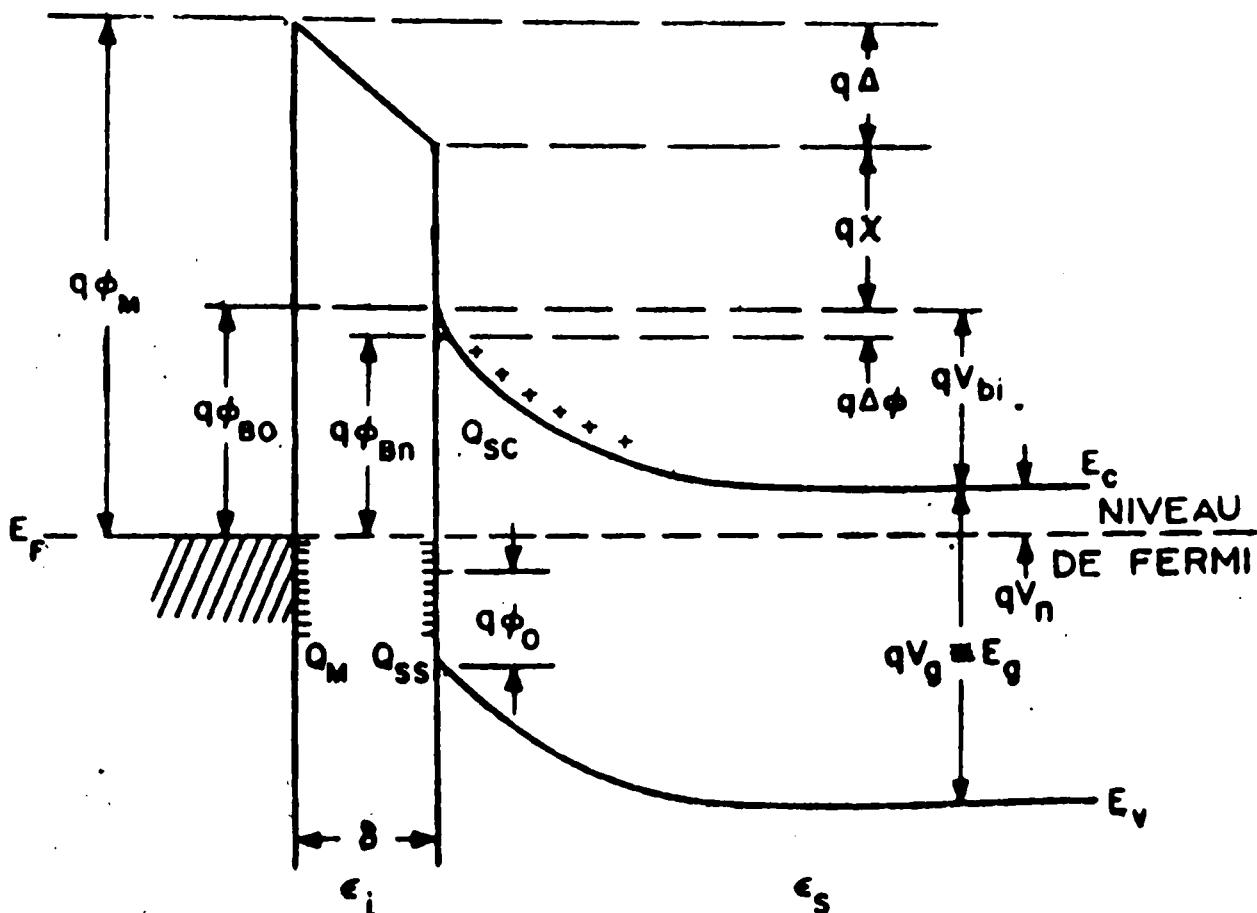


Diagramme énergétique des bandes dans un contact métal-semiconducteur type N en présence d'une zone interfaciale d'oxyde d'épaisseur δ
 Q_{SS} , Q_{SC} sont les densités d'états de surface et charge d'espace Q_0 , densité de charge sur le métal.

Figure 1.2. Diagramme des bandes d'énergie d'un Contact MS (n) réel.

L'expression de la hauteur de barrière est alors :

$$\Phi_{Bn} = \gamma (\Phi_m - \chi_s) + (1 - \gamma) (E_g - \Phi_0).$$

avec $\gamma = \epsilon_i / (\epsilon_i + q \delta D_s)$

Où ϕ_0 est le niveau caractéristique des états de surface (quand la surface est électriquement neutre, ils sont occupés jusqu'à ce niveau)

ϵ_i et δ sont respectivement la constante diélectrique et l'épaisseur de l'oxyde.

D_s: la densité d'états de surface.

La dépendance linéaire de ϕ_{bn} avec ϕ_m n'est plus vérifiée. Une étude systématique du rôle joué par les états d'interface (position énergétique densité, profondeur de pénétration) fait apparaître les résultats suivants [6].

i) Pour un semiconducteur de type donné, un ancrage du niveau de Fermi en fonction du travail de sortie du métal peut être obtenu aussi bien avec un état accepteur qu'avec un état donneur.

Si la densité d'état est suffisante, la barrière de surface prend une valeur telle que le niveau de Fermi vient se placer en surface au niveau de l'état.

ii) La densité et la profondeur de pénétration de l'état jouent un rôle similaire dans la définition quantitative des conditions d'ancrage du niveau de Fermi.

I.1.3. Formation et structure de l'interface

Lorsqu'on dépose le métal, les propriétés de la surface de départ, puis de l'interface en cours de formation évoluent jusqu'à ce que l'interface puisse être considérée comme stable. [4].

Cette évolution se fait en plusieurs étapes:

a) Phase diluée Durant cette phase la quantité du métal est faible pour donner un film métallique continu à la surface (recouvrement inférieur à une demi monocouche).

Les caractéristiques dépendent de l'interaction directe entre atomes et sites de surface au travers des données thermodynamiques (chaleur de condensation du métal, de cohésion du s/c) et d'autres paramètres (vitesse de dépôt, T°....).

C'est une phase importante, car elle induit déjà l'ancrage du niveau de Fermi.

b) Formation de la première monocouche

La quantité du métal déposé reste encore insuffisante pour que le dépôt présente des propriétés métalliques.

Les propriétés de l'interface sont liées à la structure de la couche métallique et des traitements thermiques éventuels.

Les effets de diffusion, d'électromigration sont importants durant cette phase.

c) Formation de l'interface

Les dépôts qui suivent contribuent à la formation de l'interface l'évolution des contraintes dues au désaccord du réseau fait que l'interface n'atteint une configuration quasi stable que lorsque le dépôt atteint plusieurs monocouches.

Cette stabilité peut évoluer à cause de la diffusion lente à température ambiante ou accélérée par traitements thermiques.

Si D_s est suffisement élevée pour que $q^2 \delta D_s \gg \epsilon$ \longrightarrow Modèle de Bardeen et une barrière indépendante du métal.

si $D_s \longrightarrow 0$ $\frac{d \phi_b}{d \phi_M} = 1 \longrightarrow$ Modèle de Schottky.

1.3. Modèles récents

D'autres modèles élaborés récemment ont été proposés par beaucoup de chercheurs, on ne fera que rappeler les résultats.

Si le modèle des défauts est supporté par des résultats expérimentaux, il existe en fait une série importante de contre-exemples qui font que sa représentativité à fort recouvrement mais aussi à faible recouvrement est contestée en particulier parce que.

- Pour un certain nombre de métaux, la barrière n'est pas établie lorsque le dépôt est inférieur à la monocouche.
- La croissance du film et l'apparition de ses propriétés métalliques se traduit par une possibilité de formation d'écran susceptible de modifier la répartition des charges entre le s/c et les états d'interface.
- Les barrières dans les diodes sont nettement modifiées par des réactions chimiques à l'interface.

Si D_s est suffisement élevée pour que $q^2 \delta D_s \gg \epsilon$ \longrightarrow Modèle de Bardeen et une barrière indépendante du métal.

$$\text{si } D_s \longrightarrow 0 \quad \frac{d \phi_b}{d \phi_M} = 1 \longrightarrow \text{Modèle de Schottky.}$$

1.3. Modèles récents

D'autres modèles élaborés récemment ont été proposés par beaucoup de chercheurs, on ne fera que rappeler les résultats.

Si le modèle des défauts est supporté par des résultats expérimentaux, il existe en fait une série importante de contre exemples qui font que sa représentativité à fort recouvrement mais aussi à faible recouvrement est contestée en particulier parce que.

- Pour un certain nombre de métaux, la barrière n'est pas établie lorsque le dépôt est inférieur à la monocouche.

- La croissance du film et l'apparition de ses propriétés métalliques se traduit par une possibilité de formation d'écran susceptible de modifier la répartition des charges entre le s/c et les états d'interface.

- Les barrières dans les diodes sont nettement modifiées par des réactions chimiques à l'interface.

I.4: CONTACT Al / Si .

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la variation de Φ_b à partir de valeurs idéales et sont discutés dans ce qui suit :

I.4.1. Interface Al/Si O₂

La réaction de l'aluminium avec le dioxyde de silicium produit une couche Al₂O₃ durant le traitement thermique sous atmosphère de gaz [3] la formation de cette couche conduit aux variations de Φ_b .

L'aluminium à l'interface Al/SiO₂ réagit avec l'oxygène pour former un composé Al₂O₃ et réduit ainsi la couche Si O₂. Un excès de Si se produira alors à l'interface.

On obtiendra à la suite de cette réaction une nouvelle structure de l'interface de la forme : Al - Al₂O₃ - Si - Si O₂

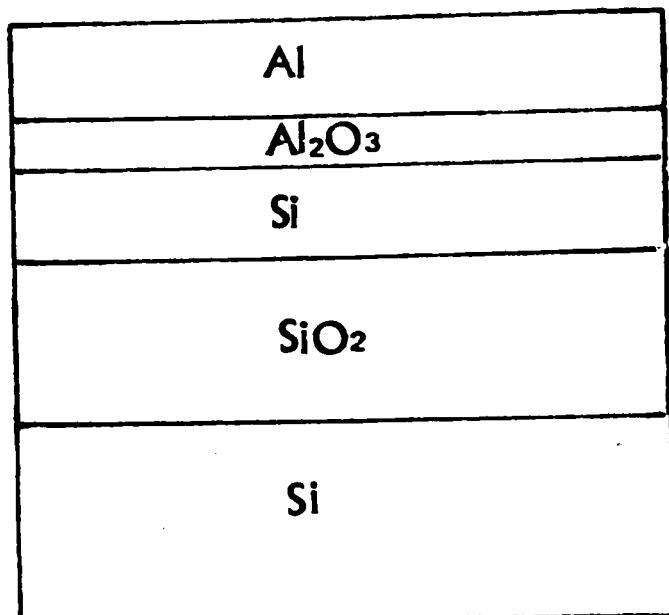


Fig. I-3: Structure du contact Al - Si

I.4.2. Interface Si / SiO_2

Les liaisons pendantes du silicium à l'interface Si/ SiO_2 sont passivées à l'hydrogène durant le traitement thermique sous atmosphère de gaz pour donner: $\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}$



L'atome d'hydrogène plus réactif que la molécule, sature facilement les liaisons pendantes.

On peut dire à la suite de résultats expérimentaux, que la barrière Φ_b est étroitement, liée à l'état de surface (épaisseur de la couche d'oxyde) et à l'orientation de la surface du semiconducteur.

ALCINWANDE [3] a montré que la hauteur de barrière (Φ_b) pour le silicium orienté (111) est plus élevée que pour le Si orienté (100)

1.5. REPARATION DE LA SURFACE

On vient d'examiner l'influence des couches d'oxyde natif ou rapportées, sur les caractéristiques du contact métal-semiconducteur.

Le paramètre qui conditionne cette interface en présence ou en absence d'oxyde natif est associé aux conditions d'élaboration des contacts.

Dans ce paragraphe, nous allons faire une brève synthèse des résultats parus dans la littérature concernant les conditions technologiques d'élaboration du contact.

Les différentes méthodes utilisées sont :

- Les nettoyages chimiques de surface.
- Les décapages ioniques .
- Les préparations particulières adaptées au jet moléculaire.
- Les recuits pendant et après la métallisation.

1.5.1. Nettoyage chimique

Ce type de nettoyage induit toujours une couche d'oxyde, dont la composition diffère suivant la solution d'attaque et influence les caractéristiques électriques du contact réalisé | 7 |

Il a été constaté une augmentation systématique de la barrière ϕ_b et une diminution du facteur d'idéalité n des échantillons traités par une solution d'acide nitrique et ensuite recuits à différentes températures.

I.5.2. Décapage ionique

Le décapage ionique, même associé à un recuit, donne une perturbation irréversible des caractéristiques électroniques du matériau dans la zone de surface, mise en évidence par l'étude des contacts Schottky réalisés sur ces surfaces [16, 17].

5.3. Préparation particulière de surface

La préparation de la surface par épitaxie par jets moléculaires permet d'obtenir une surface "propre" et d'excellentes caractéristiques du contact Schottky [8, 17] mais reste très délicate à mettre en oeuvre.

5.4. Traitement thermique

Le traitement thermique pendant ou après la métallisation favorise l'adhérence du métal et optimise les valeurs du facteur d'idéalité.

Plusieurs articles ont traité d'une manière détaillée une gamme de techniques de traitement thermiques sous atmosphère de gaz contrôlée ou par bombardement ionique des contacts Al/Si.

On observe dans le cas de l'aluminium, que les propriétés de redressement de ces contacts sont améliorés par un recuit post-évaporation dans une gamme de température comprise entre 300 et 400°C. [20, 21, 22, 23].

Il y a une évolution de la hauteur de barrière du contact Al-Si (n) en fonction de la température.

On peut considérer que le recuit apporte l'énergie nécessaire à la formation de liaisons chimiques ou pour de plus faibles

températures, permet la diffusion de la couche métallique à travers la zone d'interface constituée essentiellement d'oxyde résiduel.

I.6. MECANISMES DE TRANSPORT A UNE BARRIERE M.Sc.

Les propriétés de conduction d'un contact métal-semiconducteur sont déterminées par le mode de transport qui peut être :

(1) L'émission thermoionique d'électrons au dessus de la barrière (mécanisme prépondérant dans les diodes Schottky).

(2) L'émission thermoionique assistée par effet de champ d'électrons à travers le haut de la barrière.

(3) L'émission de champ ou passage par effet tunnel d'électrons à travers la barrière (prépondérant dans les contacts ohmiques).

(4) La recombinaison dans les zones de charge d'espace et neutre .

(5) L'émission thermoionique assistée par effet de champ et par pièges .

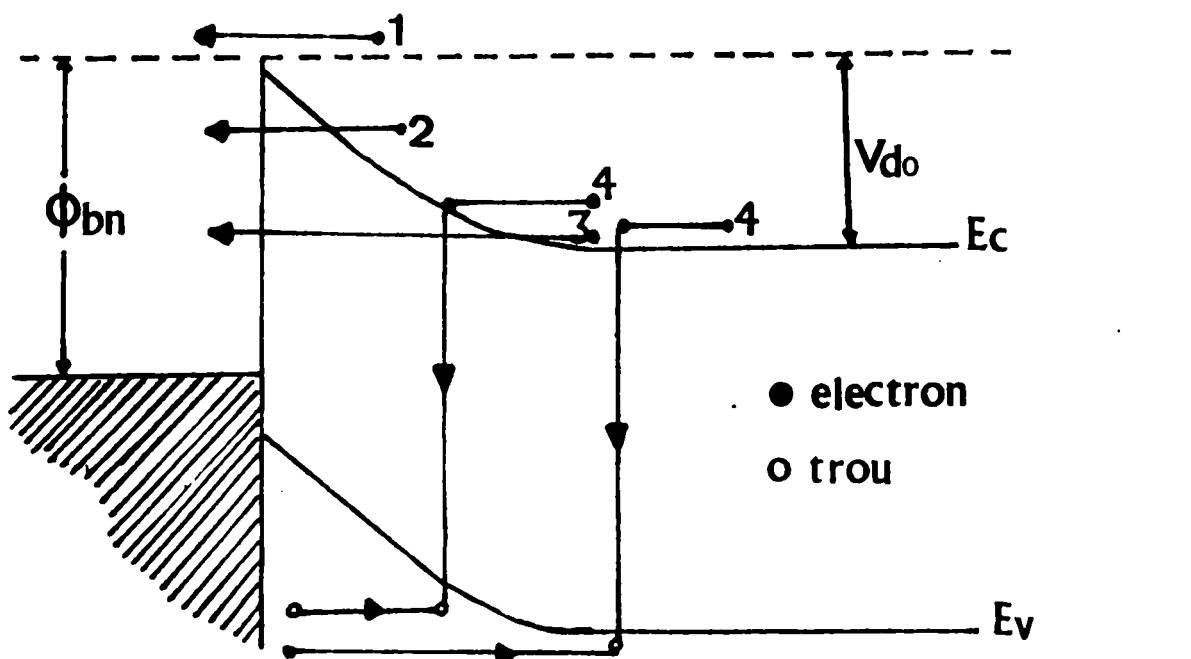


Figure I-4

La loi empirique qui régit le passage du courant dans une diode Schottky est de la forme:

$$J = J_s | \exp (qV/KT) - 1 | \quad (1)$$

où $J_s = A * T^2 \exp (-q\phi_{bn}/KT)$ (2)

Le dopage du semiconducteur peut modifier le mode de transport des porteurs à travers une structure métal-semiconducteur.

Quand le dopage augmente, la largeur de la zone de déplétion diminue et la barrière devient suffisement fine pour que les porteurs excités thermiquement puissent passer par effet tunnel près du haut de la barrière.

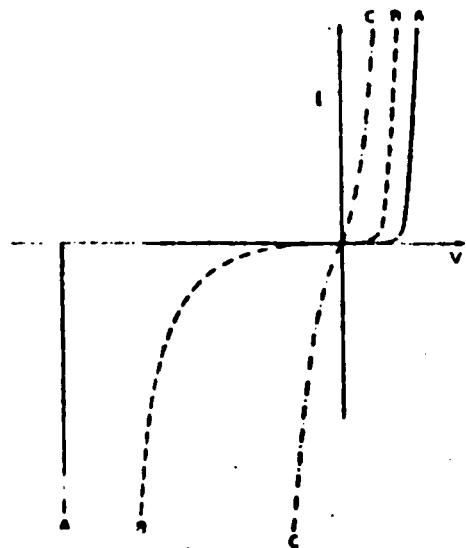
Figure 1.5

Caractéristique I-V pour des dopages:

A $N \leq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

B $N \approx 10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

C $N \geq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$



L'émission thermoionique et l'émission assistée par effet de champ peuvent coexister.

Une expression semi-empirique des caractéristiques I.V résultante est [23].

$$J = J_s \exp \left(\frac{qV}{nKT} \right) - \exp \left[\left(\frac{1}{n} - 1 \right) \frac{qV}{KT} \right] \quad (3)$$

où n : est le facteur d'idéalité: Il rend compte de la force image, de couches à l'interface et de l'effet tunnel.

Quand il est égal à l'unité on retrouve l'équation (1). Ainsi l'écart de n par rapport à l'unité peut être utilisé comme une mesure de la contribution relative de l'émission thermoionique assistée par effet de champ d'électrons au dessus de la barrière.

La relation courant-tension prédicta par l'équation (3) est donnée par la figure (I-6).

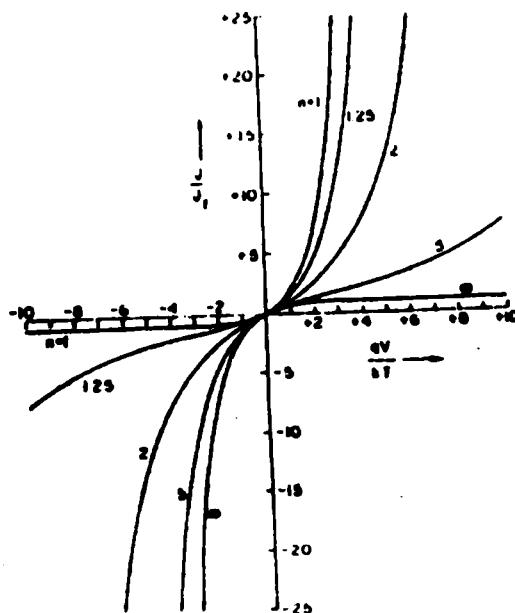


Figure I-6

Lors de la caractérisation de contacts réels, on a introduit le facteur n .

$$n = \frac{1}{\frac{\partial \ln J}{\partial V}} \quad (4)$$

Qui représente l'écart entre le comportement exponentiel d'une diode idéale définie selon la loi de la thermo émission et le comportement d'une diode réelle où l'interface métal - sc joue un rôle non négligeable.

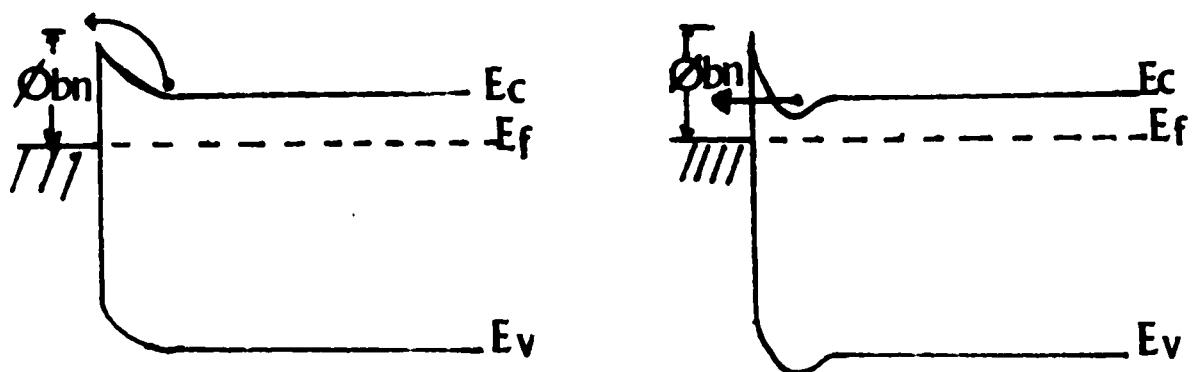
On peut aussi rendre compte des variations de la hauteur de barrière avec la polarisation, ce qui peut être justifié par la présence d'une couche d'oxyde.

I.6.2. Le contact ohmique.

Dans ce cas, on ne parle plus de hauteur de barrière ou de facteur d'idéalité, mais de résistance de contact définie par:

$$r_c = \left(\frac{\partial I}{\partial V} \right)^{-1}_{V=0} \quad (\Omega \text{ cm}^2)$$

La formation d'un contact ohmique repose sur l'obtention à la surface du s/c d'une couche fortement dopée qui favorise le passage des porteurs par effet tunnel.

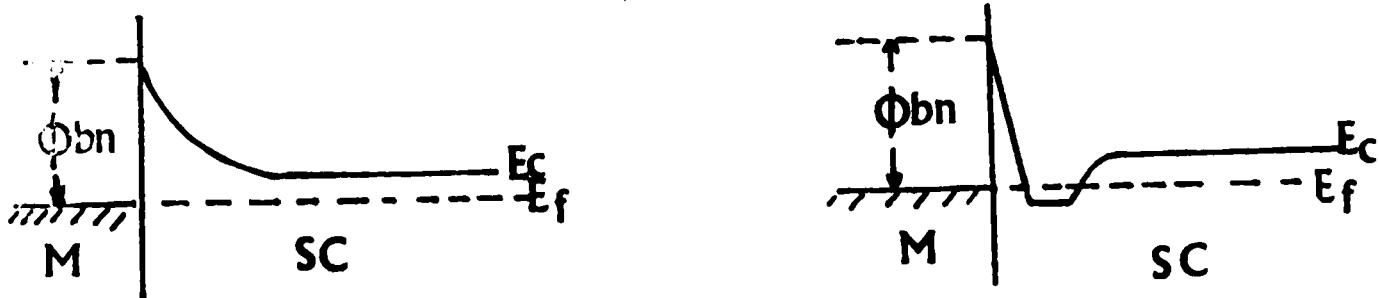


Cette couche fortement dopée peut être créée avant le dépôt métallique par diffusion, implantation ionique ou épitaxie.

Les techniques sont largement développées en technologie silicium . On encore après le dépôt du métal, par traitement thermique classique ou encore par recuit laser.

Ces méthodes permettent de faire diffuser l'un dans l'autre métal et semiconducteur , mais elles exigent que le métal soit un dopant du semiconducteur ou contienne l'élément agissant comme tel.

Le surdopage modifie le diagramme énergétique comme il est montré sur la figure qui suit.



Le semiconducteur devient dégénéré dans cette zone en même temps que la barrière s'amincit, ce qui favorise le passage des électrons par effet tunnel.

CHAPTER ELEVEN.

(C) H A P I T R E II

Dans ce chapitre, nous allons évoquer deux études comparatives concernant le contact métal- semiconducteur en général et les structures Al - Si en particulier. En premier lieu nous avons rassemblé les techniques expérimentales mises en oeuvre pour mener à bien notre étude.

Nous présenterons les modes de traitement de la surface du substrat (silicium) en insistant sur les critères de choix qui nous ont amené à proposer d'une part un traitement chimique de surface, un traitement thermique *in situ* sous atmosphère d'hydrogène; et d'autre part effectuer des recuits (classique et rapide) pour recristalliser la structure Al-Si. Nous donnerons le principe du recuit thermique rapide, réalisé au niveau du laboratoire de Physique.

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, l'étude des interfaces nécessite la mise en oeuvre de nombreuses méthodes de caractérisation .

Nous présenterons alors les diverses analyses, physico-chimique ainsi que la caractérisation électrique appliquée aux composants obtenus: les caractéristiques **IV** et **CV** pour les diodes Schottky et une méthode de mesure par extrapolation pour les contacts ohmiques.

II.1. 17 A PULVERISATION CATHODIQUE

17 a pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide. Il fonctionne à froid, en plasma luminescent, sous atmosphère de gaz sous pression de 10^{-3} à 1 torr. Il permet de déposer tous les types de matériaux simple ou composé.

II.1.1 Description

L'installation de pulvérisation comprend :

- Une enceinte de dépôt
- Un groupe de pompage
- Une armoire d'alimentation.

II.1.2. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement de la pulvérisation est donné en figure (II.1). Le matériau à déposer est introduit dans l'enceinte à vide sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimensions sensiblement égales à celles de l'échantillon à recouvrir .

Cette cible est fixée sur une électrode refroidie (la cathode), qu'on porte à une tension négative de 3 à 5 Kv.

Les substrats sont généralement portés par l'anode maintenue à la masse, disposée parallèlement à la cible à quelques centimètres.

Les gaz à basse pression (1 à 10^{-3} torr), sont ionisés par un champ électrique intense (crée par une tension continue appliquée entre les deux électrodes; la cible et l'échantillon).

Schéma synoptique du pulvérisateur cathodique

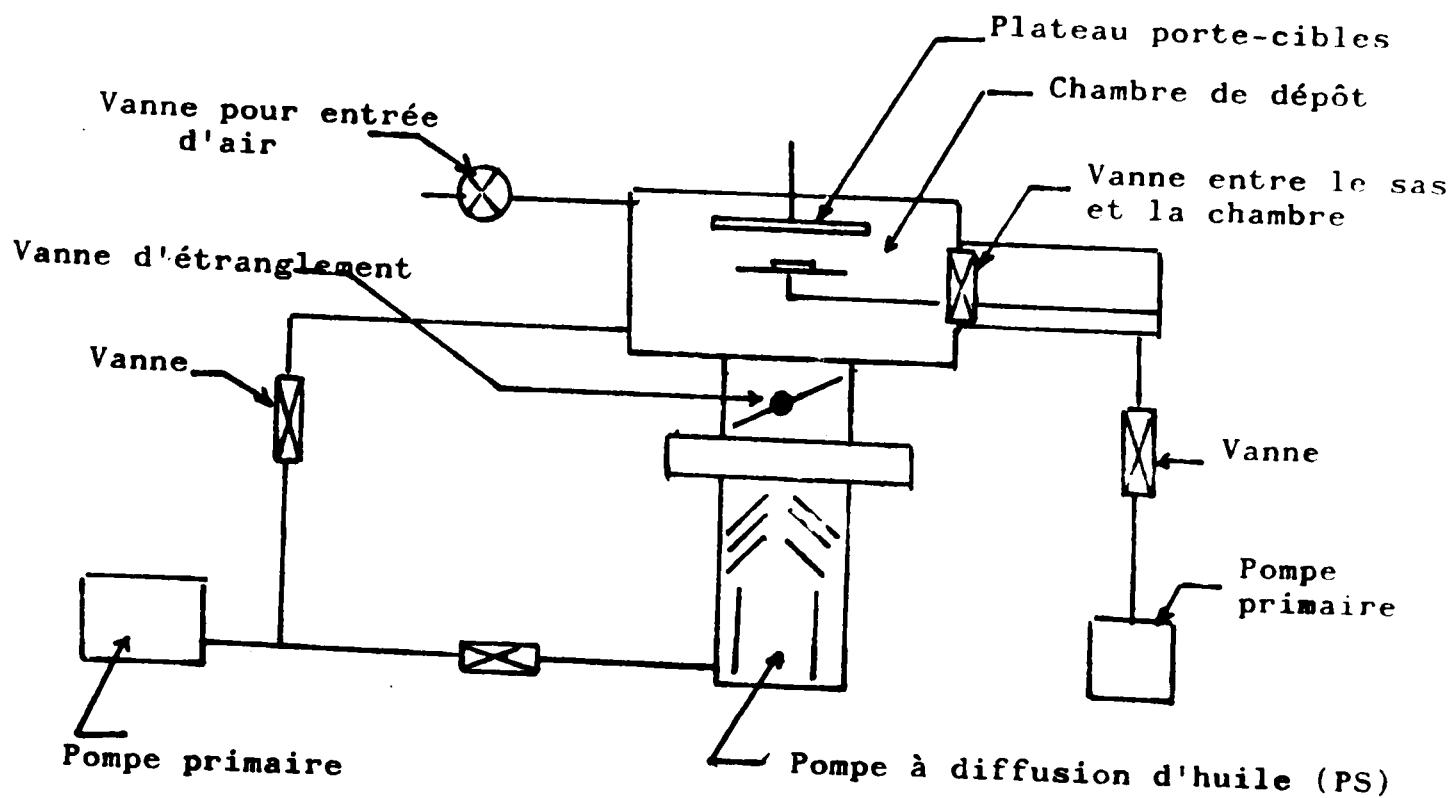


Fig.II - 1 - n.

Phénomènes observés lors de la pulvérisation

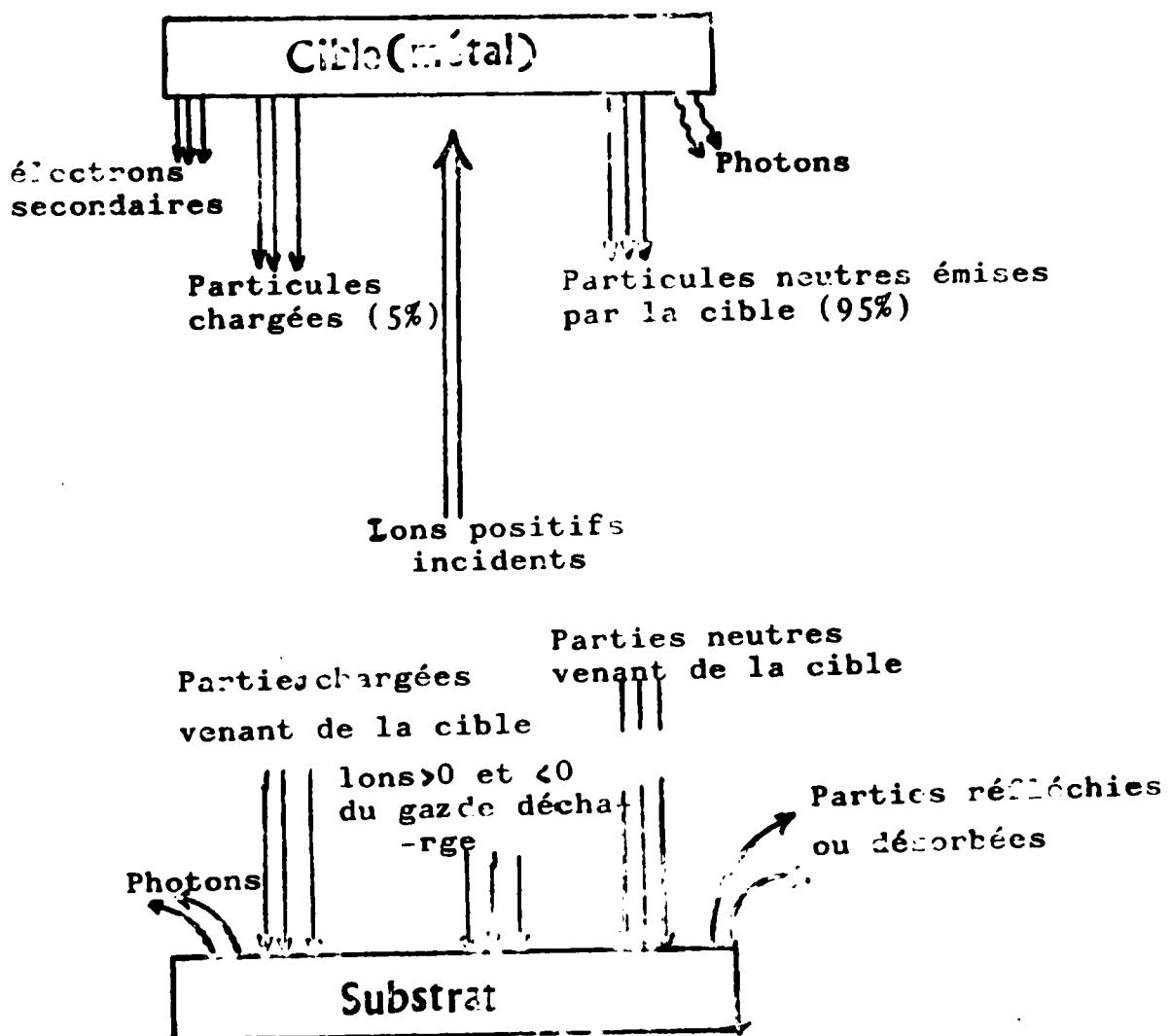


Fig. II-1- b.

Au dessous d'un certain seuil de tension il n'y a aucune conduction .

Quand on atteint ce seuil il apparaît un courant dit "courant de décharge normale". Celui-ci correspond aux conditions minimales de génération d'électrons secondaires destinés à entretenir la décharge .

Les électrons et les ions se meuvent par diffusion et par conduction dans le champ électrique.

Les ions fortement accélérés viennent frapper la cathode et donnent naissance à deux effets:

- La pulvérisation.
- L'émission d'électrons secondaires qui entretiennent la décharge.

II. 2. Evaporation sous vide

L'évaporation sous vide est une technique de dépôt des couches minces, elle procède par condensation de la vapeur du matériau à déposer sur le substrat à recouvrir.

Sa mise en oeuvre comporte trois phases :

- Mise sous vide de l'enceinte de dépôt à une pression de l'ordre 10^{-3} torr.
- Evaporation du matériau à l'aide d'un creuset chauffé à haute température (de l'ordre de 1000°C).
- Condensation de vapeur sur le substrat.

Schéma synoptique de l'évaporateur à effet joule

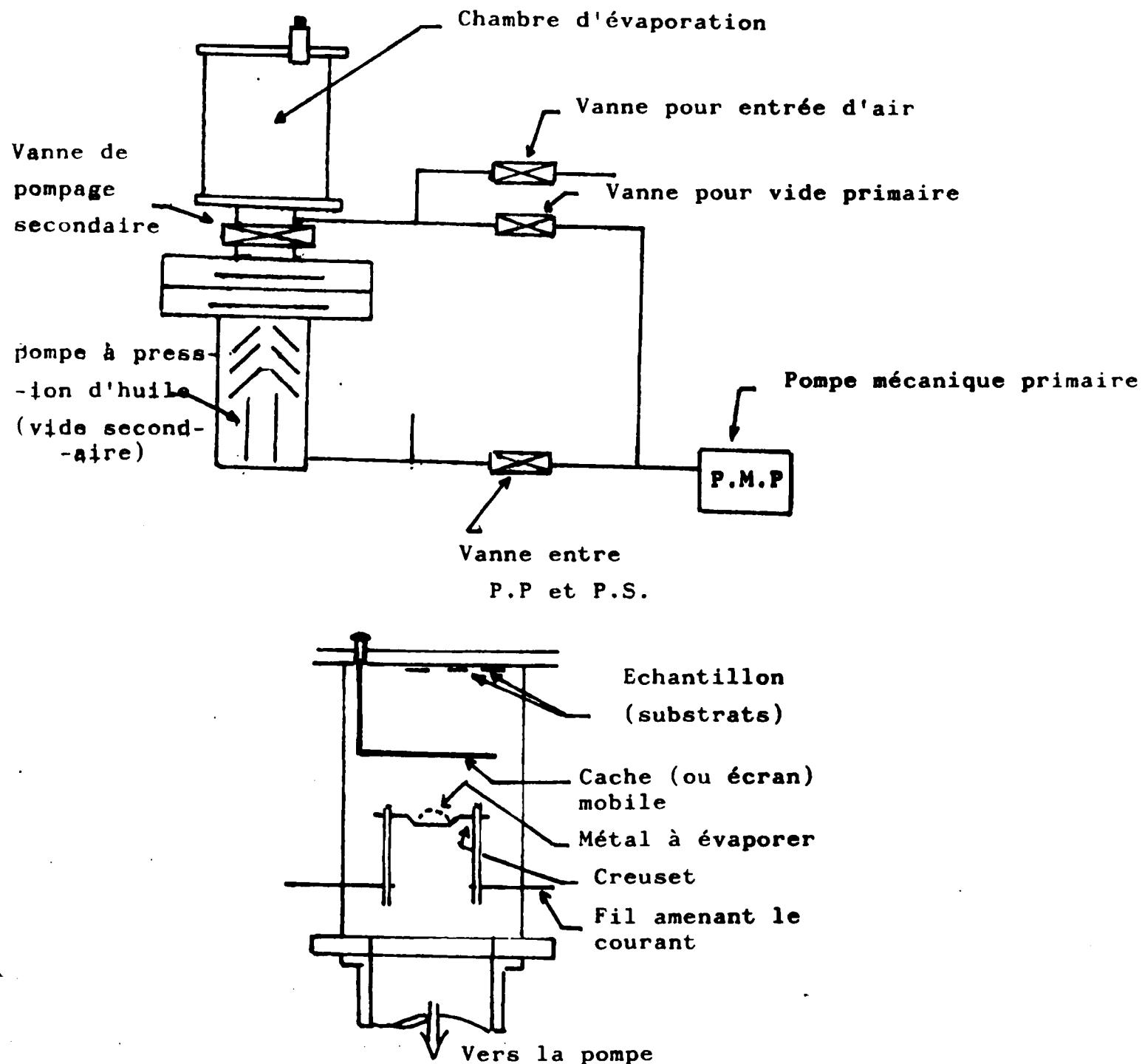


Fig. II. 2.

II.2.1. Description générale de la technique

Lors d'une évaporation on procède comme suit :

- i) Dans une enceinte à vide connectée à un groupe de pompage primaire et secondaire, on charge le matériau à déposer (sous forme de granulés ou de fil) dans un creuset : figure (II.2).
- ii) On dispose les substrats à recouvrir en face du creuset à une distance déterminée (qu'on peut régler).
- iii) On chauffe le creuset jusqu'à l'évaporation du matériau
- iv) On isole l'enceinte du groupe de pompage, puis on introduit de l'azote pour ramener l'enceinte à la pression atmosphérique, pour ensuite ouvrir et retirer les substrats.

II.2.2. Mécanismes physiques de l'évaporation

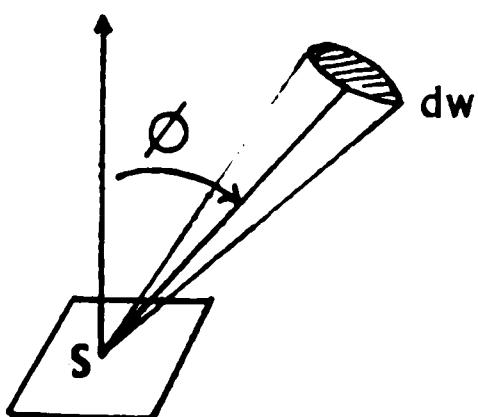
Dans la phase condensée, les atomes sont liés entre eux par des forces électrostatiques et gravitationnelles, si l'énergie absorbée de l'extérieur dépasse l'énergie de liaison des atomes entre eux, les atomes de surface peuvent s'échapper dans toutes les directions figure : (II.3).

Si la source est idéalement ponctuelle, ou sphérique; elle émet la même quantité de matière dans toutes les directions.

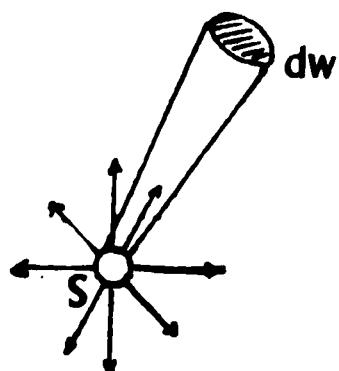
La quantité de matière dm passant au travers d'un angle solide $d\Omega$ pendant une unité de temps est :

$$dm = m \frac{d\Omega}{4}$$

où m : masse de quantité de matière échappée.



Cas d'une source plane



Cas d'une source ponctuelle

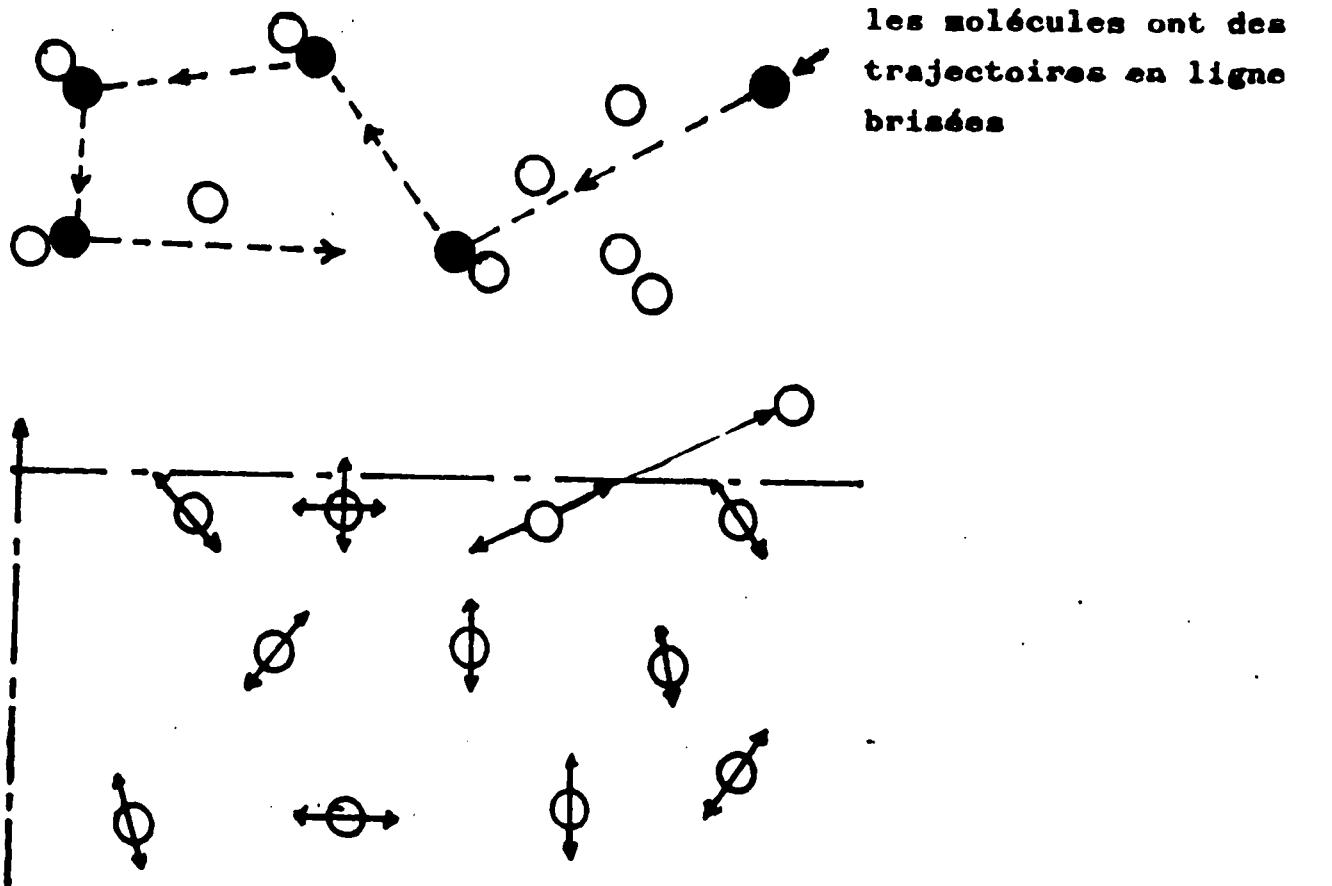


Fig. II.3. Procéssus physique de l'évaporation

La pression atteinte permet aux molécules d'aller directement de la source au substrat parce que leur libre parcours moyen est supérieur à la distance source - substrat.

La valeur du parcours moyen est donnée en fonction de la pression par :

$$\lambda (\text{ cm}) = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{P (\text{ torr})}.$$

Si la pression est trop élevée, les molécules évaporées ont des trajectoires en lignes brisées; elles tendent à former un nuage diffus, sans suivre une direction préferentielle.

En conséquence, les bonnes conditions de dépôt correspondent, entre autres, à une très basse pression.

II.2.3. Mécanismes Physiques de condensation et de croissance de couches .

Les molécules évaporées, n'ayant en moyenne subit aucun choc avec le gaz résiduel, arrivent sur le substrat avec leur énergie cinétique initiale correspondant à la température du creuset (1000°C à 2000°C).

Elles se déplacent sur le substrat en mouvement aléatoire jusqu'à ce que leur température soit proche de celle du substrat . A leur atterrissage, les molécules rencontrent des sites de fixation particuliers que l'on appelle " sites de nucléation " ces sites présentent une importante force d'attraction.

Ainsi, la croissance de la couche mince reproduit l'état de la surface du substrat; en accentuant ses défauts (à cause des effets d'ombre et de recouvrement préférentiels des parties saillantes).

II. 3. Contrôle de l'épaisseur des dépôts

Lorsqu'on fait l'évaporation d'un métal à partir d'une nacelle ou d'une hélice (creuset hélicoïdal); le contrôle de l'épaisseur est simple; la pression dans l'enceinte est assez faible pour que le libre parcours moyen des molécules soit supérieur à la distance entre la source et le substrat.

II.3.1. Cas d'une source ponctuelle

La distance substrat-hélice est assez grande pour que le fil métallique à évaporer soit assimilé à une source ponctuelle.

Si on connaît .

i) La distance "d" entre l'échantillon et la source .

ii) Le volume et la masse du fil à évaporer.

On peut déterminer l'épaisseur déposée par la relation:

$$e = \frac{\text{volume du métal}}{\text{surface de la sphère de rayon } d}$$

$$e = \frac{m}{4 \pi d^2 \rho}$$

m: masse du fil

ρ : sa masse volumique

Par ailleurs si le dépôt s'effectue sur la surface "ds" inclinée d'un angle par rapport à la direction d'arrivée de la vapeur, l'épaisseur e devient :

$$e = \frac{m}{4\pi d^2 \rho} \cos \Theta$$

L'avantage de ce type de source est qu'il présente une bonne uniformité de la couche lorsque le choix des dimensions "d" et les distances entre les échantillons est bien fait.

III.3.2. Cas d'une source plane

Dans ce cas l'épaisseur est donnée par :

$$e = \frac{m \cos \Theta}{d^2} \cos \Psi$$

où Ψ est l'angle que fait la normale au plan de la source avec la direction d'évaporation considérée.

III.3.3. Comparaison des deux cas

On considère, pour les deux cas, un porte échantillon de forme plane:

i) Si la source est ponctuelle:

$$e = \frac{m \cos \Theta}{4\pi \rho r^2} \quad \text{avec } \cos \Theta = \frac{d}{r} \quad \text{et } r^2 = d^2 + \delta^2$$

Si e^o est l'épaisseur de la couche sur la perpendiculaire

$$\frac{e}{e^o} = \frac{1}{(1 + (\delta/d)^2)^{3/2}}$$

ii) Si la source est plane (cas du creus et)

$$e = \frac{m}{\pi f} \quad \frac{\cos^2 \Theta}{r^2} = \frac{m d^2}{|1 + (\delta/d)^2|^2}$$

$$\frac{e}{e^o} = \frac{1}{|1 + (\delta/d)^2|^2}$$

Donc pour avoir une bonne homogénéité de l'épaisseur

- Utiliser une source ponctuelle
- Choisir "d" la plus grande possible
- Placer les échantillons autour de la normale au plan du porte échantillon .

II.4. Analyses physico-chimiques

4.1. Introduction .

L'impossibilité de prévoir les hauteurs de barrière des contacts métal-semiconducteur réels à partir de la relation $\phi_b = \phi_m - X$ a conduit à développer des méthodes d'analyse physico-chimique qui permettent l'étude et l'évolution des états à l'interface et des états de surface.

4.2. Généralités sur les méthodes d'analyse

Toutes ces méthodes reposent sur l'analyse des produits de réaction d'un faisceau incident sur la couche atomique irradiée.

On les classe d'après la nature particules incidentes et de celles dont on fait l'analyse

Selon la profondeur à laquelle parvient le faisceau incident, certaines méthodes permettent l'analyse des surfaces, alors que d'autres parviennent à atteindre l'interface d'un contact.

Il faut aussi noter que parmi ces méthodes, il y a celles qui sont destructives .

C'est le cas de toutes les méthodes faisant intervenir des faisceaux d'ions soit dans le faisceau incident, soit dans les produits de réaction .

L'étude du vieillissement dans le temps des propriétés d'un contact constitue aussi une étude indirecte de la nature des interfaces.

4.3. Résultats de l'analyse des surfaces

4.3.1. Surfaces propres

Ce sont des surfaces où la présence de corps chimiques étrangers ne peut être décelée. Elles sont obtenues soit :

- Par clivage sous ultravide .
- Par recuit à des températures entre 800 et 1000°C
- Par bombardement ionique suivi du recuit précédent.

Leur structure cristalline n'est pas nécessairement parfaite, les différents traitements pouvant introduire des dislocations.

4.3.2. Surfaces chimiques

Ce sont les surfaces obtenues après divers traitements chimiques. On relève dans leur cas, la présence d'une couche d'oxyde résiduel et éventuellement quelques traces de composés chimiques résultant des différents traitements.

On peut dire à leur propos que le mode d'établissement des niveaux de surface sera fortement lié aux conditions d'élaboration du contact.

4.3.3. Position du niveau de Fermi

Quelle que soit la nature de la surface, propre ou chimique la position du niveau de Fermi en surface est indépendante du niveau et du type de dopage du substrat.

TABLEAU I - CLASSIFICATION DES MÉTHODES D'ANALYSES PHYSICO-CHEMIQUE -

D'après A.MARTINEZ .

<u>EXCITATION EMISSION</u>	<u>PHOTONS</u>	<u>ELECTRONS</u>	<u>IONS BASSE ENERGIE</u>	<u>PROTONS & IONS HAUTE ENERGIE</u>
Photons				
Rayons X	Fluorimétrie Fluorescence X MONOCHROMATEUR	Microsonde électronique		P.I.X. H.I.X. Emission des photons induite par des ions DETECTEUR SOLIDES au Li
ELECTRONS	E.S.C.A. Microscopie électronique pour analyse chimique	A.E.S. Microscopie électronique Auger		A.E.S. Microscopie électronique Auger
IONS PULVERISÉS SECONDAIRES		S.I.M.S. Spectrométrie de masse des ions secondaires ELECTROSTATIQUE		ELECTROSTATIQUE
IONS RETRODIFFUSES		Bockscattering ELECTROSTATIQUE	Bockscattering DéTECTEUR à barrière de surface	
$\alpha \beta \gamma$			Réactions nucléaires DETECTEUR à barrière de surface	

II. 5. Treatment de la surface

Le silicium a la propriété bien connue de s'oxyder spontanément à l'air libre.

S.M. SZE [1] rapporte qu'une évolution du temps au bout duquel une monocouche d'oxygène est absorbée par une surface de silicium est de :

3 mn à 10^{-8} torr

2 sec à 10^{-6} torr

$2 \cdot 10^{-6}$ s à 1 torr

Ainsi le contact avec l'air est à l'origine de la formation d'une couche d'oxyde de silicium dont l'épaisseur est évaluée de 10 à 20 Å.

II.5.1. Principe des traitements chimiques

Ces constatations sont à l'origine du principe des nettoyages des surfaces de silicium. Ils sont essentiellement constitués de plusieurs séquences qui comportent deux phases successives :

- Favoriser la croissance de l'oxyde .
- Attaquer l'oxyde précédemment formé ainsi que la couche de silicium consommée lors de sa formation:

Pour le silicium, les agents oxydants sont HNO_3 et H_2O_2 , l'agent désoxydant est HF .

Le mélange de ces deux types d'agents donnera une solution d'attaque du silicium lui même et les processus précédents se trouvent réalisés par la même solution.

Le diluant sera soit de l'eau désionisée, soit de l'acide acétique CH_3COOH qui utilisée à la place de l'eau, rend moins critique les concentrations en HF.

La vitesse de décapage des solutions est fortement liée aux [11] :

- Concentrations des produits .
- Température de la solution .
- Agitations qui favorisent l'érosion .
- Orientation cristallographique de la surface du substrat.
- Dopage du substrat.

En ce qui nous concerne, nous avons opté pour des séquences alternées d'oxydation et de réduction pour éviter une déterioration de l'état de surface du silicium.

II.5.2. Traitement utilisés

5.2.1. Dégraissage .

C'est l'élimination des contaminants d'origine organique (huile, graisse...).

Au cours de cette phase du nettoyage, on se limite à l'élimination des encrassements sans attaquer le matériau.

Les solutions utilisées doivent satisfaire aux exigences suivantes :

- i) Elles ne doivent pas entrer en réaction, avec le silicium.
- ii) Elles doivent dissoudre les matières grasses et les puretés métalliques .

On a procédé à un dégraissage à l'acétone, trichloroéthylène et l'alcool méthylique .

Une attention particulière était portée aux rinçages à l'eau désionisée afin d'améliorer la dissolution des produits à rincer.

Le séchage se faisait à l'air libre et parfois sous jet d'azote.

5.2.2 Attaque chimique en phase liquide

On a utilisé deux types de solution d'attaque :

a - HF (49%) : HNO₃ (70%) : H₂O

avec les proportions 2 : 100 : 5

Ce bain est maintenu sur une plaque chauffante et sous agitation manuelle.

b - HF : éthanol dans les proportions 1 : 10
pendant 2 mn

Le dernier bain de HF est immédiatement suivi de la mise des échantillons dans l'enceinte sous vide.

5.2.3 Traitement en phase gazeuse (*in situ*)

a- Dégazage avant évaporation

L'oxydation résiduelle des surfaces doit être considérée comme immédiate.un chauffage sous atmosphère de gaz avant l'évaporation doit permettre la désorption de la surface.

On a utilisé une fourchette de chauffage de 200°C à 450°C

Le dépôt se fait alors pour différentes températures du substrat afin d'améliorer l'adhérence du dépôt.

b) Nétoyage par plasma d'hydrogène

Certains échantillons ont subi un nétoyage par plasma d'hydrogène in situ pour différentes températures.

Conditions du nettoyage :

Pression vide : $5 \cdot 10^{-6}$ torr

Pression H_2 : 0,9 mb

Puissance 30w

Temps 30mn

5.3. Métaux et conditions d'évaporation

a. Choix des substrats

Tous les dépôts ont été réalisés sur des substrats de silicium de type N et P présentant les caractéristiques suivantes:

Des plaquettes polies Si (111) $\rho = 0,010-0,020 \Omega \text{cm}^2$ de type P (dopé au bore)

Si (100) ($14 + 20 \Omega \text{cm}^2$) type p dopé au bore .

Si (100) ($\rho = 1.6 - 6,4 \Omega \text{cm}^2$) de type N (dopé au phosphore).

b - Choix du métal

Nous avons utilisé exclusivement l'aluminium .

Le choix de ce métal a été guidé par la disponibilité de l'aluminium pur à 99,99% au laboratoire de physique et aussi pour sa faible résistivité .

Le dépôt se fait alors pour différentes températures du substrat afin d'améliorer l'adhérence du dépôt.

b) Nétoyage par plasma d'hydrogène

Certains échantillons ont subi un nétoyage par plasma d'hydrogène in situ pour différentes températures.

Conditions du nettoyage :

Pression vide : $5 \cdot 10^{-6}$ torr

Pression H₂ : 0,9 mb

Puissance 30w

Temps 30mn

5.3. Métallisation et conditions d'évaporation

a. Choix des substrats

Tous les dépôts ont été réalisés sur des substrats de silicium de type N et P présentant les caractéristiques suivantes:

Des plaquettes polies Si (111) $| = 0,010-0,020 \Omega \text{cm}^2$ de type P (dopé au bore)

Si (100) ($14 + 20 \Omega \text{cm}^2$) type p dopé au bore .

Si (100) ($= 1.6 - 6,4 \Omega \text{cm}^2$) de type N (dopé au phosphore).

b - Choix du métal

Nous avons utilisé exclusivement l'aluminium .

Le choix de ce métal a été guidé par la disponibilité de l'aluminium pur à 99,99% au laboratoire de physique et aussi pour sa faible résistivité .

Théoriquement les hauteurs de barrière que laisse prévoir ce métal sont très faibles, voire caractéristiques de contacts ohmiques.

c. Recuit thermique classique

(Avant la métallisation).

On observe dans le cas de l'aluminium, que les propriétés de redressement des contacts sont améliorés par un recuit post-évaporation dans une gamme de température comprise entre 300 et 500°C sous atmosphère d'hydrogène.

Il y'a une évolution de la hauteur de barrière du contact Al-Si (n) en fonction de la température.

On peut considérer que le recuit apporte l'énergie nécessaire à la formation de liaisons chimiques ou pour de plus faibles températures permet la diffusion de la couche métallique à travers la zone d'interface constituée essentiellement d'oxyde résiduel.

d. Métallisation

Les dépôts d'aluminium sont réalisés par évaporation thermique dans un vide de l'ordre de 10^{-6} torr.

Deux types d'échantillons sont à chaque fois préparés, d'une part des dépôts sur des surfaces relativement grandes ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) pour les études physico-chimiques, et d'autre part des dépôts à travers un masque métallique permettant d'obtenir des rangées de plots de $800 \mu\text{m}$ de diamètre pour les caractéristiques électriques .

L'évaporation de l'aluminium se déroule en deux étapes :

i) Dégraissage du métal à déposer en un laps de temps très court, simultanément les substrats sont protégés par un cache.

ii) Evaporation du métal proprement dite.

II. 5.4. Traitements des contacts Al-Si

a. Recuit thermique classique

On a effectué un recuit thermique classique dans l'enceinte après la métallisation pour des température de 300 à 500°C sous atmosphère de gaz neutre.

Ce traitement a pour but de favoriser du métal sur le semi-conducteur et permet l'interdiffusion des matériaux.

b. Recuit thermique rapide

Le traitement est réalisé dans un tube de quartz sous un balayage d'argon pendant 45 secondes à 450°C.

Le tube de quartz, muni d'un porte échantillon, passe par le foyer de l'un des deux miroirs paraboliques, au foyer de l'autre miroir est placée une lampe de 800 watts.

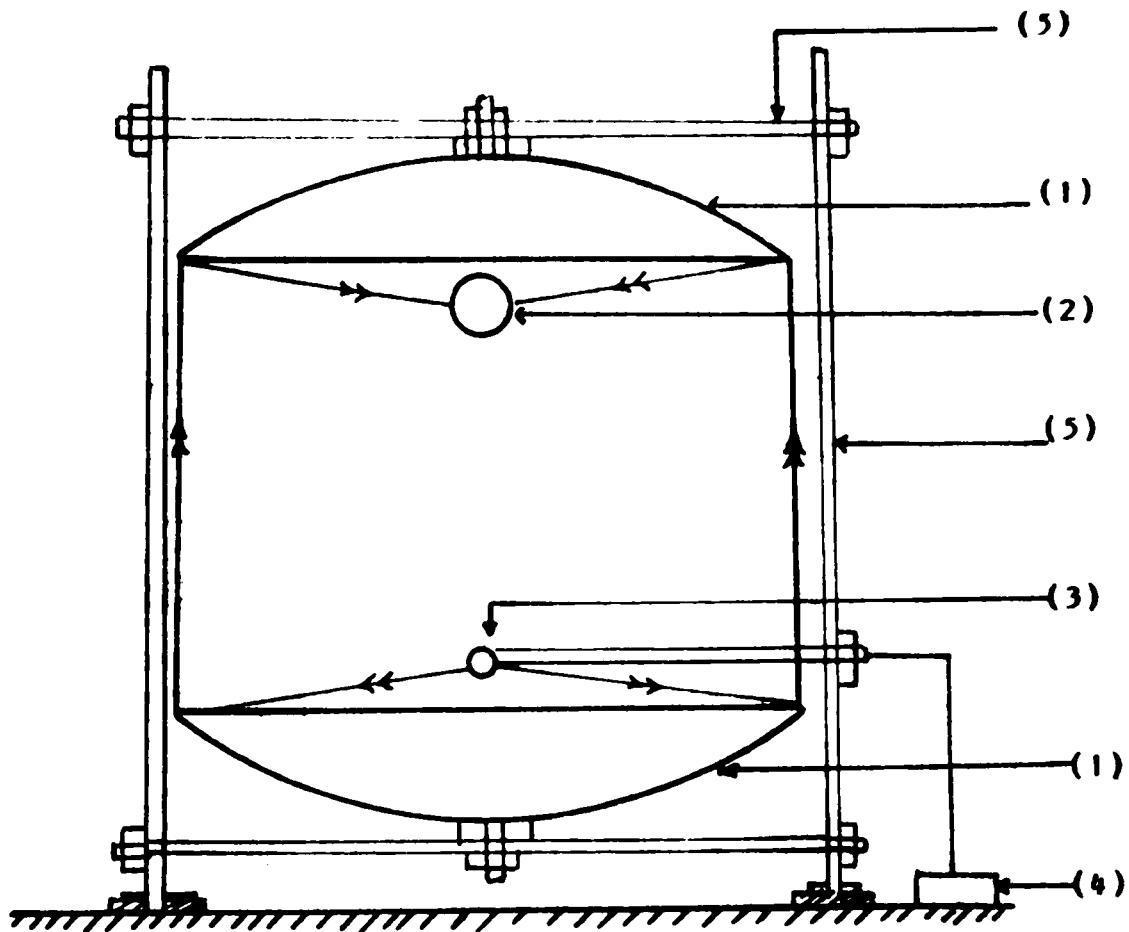


Fig. I.I.4. DISPOSITIF DE RECUIT THERMIQUE RAPIDE DANS SA PHASE INITIALE

LEGENDES

- (1) Miroirs paraboliques dorés
- (2) Porte-échantillon
- (3) Lampe 800-1000W
- (4) Boîtier d'alimentation
- (5) Tige de guidage

II.6. CARACTERISATION ELECTRIQUE

6.1. Contact Schottky

Lorsque le mécanisme de conduction thermoionique est prépondérant dans un contact métal-semiconducteur le passage des porteurs à travers la barrière dépend de sa polarisation.

Sous polarisation directe il y'a une diminution de la barrière de potentiel qui favorise le passage des porteurs. Par contre, la polarisation inverse augmente cette barrière et bloque le passage des porteurs.

6.1.1. Caractéristiques courant-tension

Le courant circulant dans une diode Schottky idéale polarisée en direct est donné par :

$$J = J_s \left| \exp \left(\frac{qV}{KT} \right) - 1 \right|$$

avec J_s courant de saturation donné par :

$$J_s = A^* T^2 \exp \left(\frac{-q\phi_{bn}}{KT} \right)$$

où A^* : Constante de Richardson

i) Facteur d'idéalité

Dans le cas réel les différents mécanismes de transport peuvent intervenir; on introduit alors un terme correctif dans l'expression du courant qui devient .

II.6. CARACTERISATION ELECTRIQUE

6.1. Contact Schottky

Lorsque le mécanisme de conduction thermoionique est prépondérant dans un contact métal-semiconducteur le passage des porteurs à travers la barrière dépend de sa polarisation.

Sous polarisation directe il y'a une diminution de la barrière de potentiel qui favorise le passage des porteurs. Par contre, la polarisation inverse augmente cette barrière et bloque le passage des porteurs.

6.1.1. Caractéristiques courant-tension

Le courant circulant dans une diode Schottky idéale polarisée en direct est donné par :

$$J = J_s \left| \exp \left(\frac{qV}{KT} \right) - 1 \right|$$

avec J_s courant de saturation donné par :

$$J_s = A^* T^2 \exp \left(\frac{-q\phi_{bn}}{KT} \right)$$

où A^* : Constante de Richardson

i) Facteur d'idéalité

Dans le cas réel les différents mécanismes de transport peuvent intervenir; on introduit alors un terme correctif dans l'expression du courant qui devient .

$$J = J_s \left(\exp \frac{qV}{nKT} - 1 \right)$$

Ce facteur d'idéalité n peut être déduit de la caractéristique

$$\log(I) = f(v)$$

à partir de l'expression :

$$n = \left(\frac{q}{KT} \right) \left(\frac{\Delta v}{\Delta \log I} \right)$$

Lorsque la tension de polarisation devient importante. ($v > \frac{3KT}{q}$)

Ou encore par la caractéristique IV d'après [30]

$$n = \frac{q}{KT} IM_1 IM_2 [(Ro1 - Ro2) / (IM_2 - IM_1)]$$

où Ro1 et Ro2 sont les pentes des droites aux points M₁ et M₂

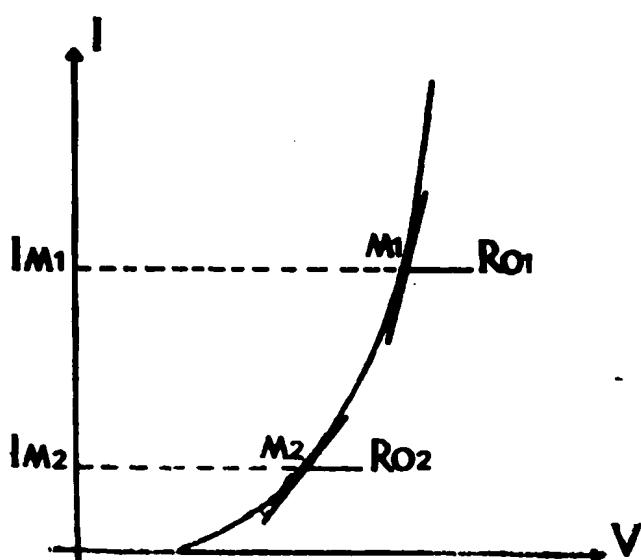


Fig 5: Détermination graphique du facteur d'idéalité n et de la résistance série. R.

$$R = (Ro_2 IM_2 - Ro_1 IM_1) / (IM_2 - IM_1)$$

iii) Barrière de potentiel

La barrière de potentiel du contact Schottky est liée au courant de saturation par la relation :

$$\phi_{bn} = \frac{KT}{q} \left[\log \frac{A^* T^2}{J_s} \right]$$

6.1.2. Capacité de la diode Schottky

L'expression de la capacité en fonction de V est :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2 (V_{bi} - V - KT/q)}{q \epsilon_s N_D}$$

Le tracé de $1/C^2 = f(v)$ permet de déterminer le dopage N_D du substrat et la hauteur de la barrière ϕ_{bn} à partir des expressions.

$$N_D = \frac{2}{q \epsilon_s S} \left[\frac{\Delta v}{\Delta(1/C^2)} \right]$$

$$\phi_{bn} = V_{bi} + V_n + KT/q$$

$$\text{avec } V_n = E_C - E_F = KT \log \left(\frac{N_c}{N_D} \right)$$

et V_{bi} sera déduit de la caractéristique $\frac{1}{C^2} = f(v)$

6.2. Contact ohmique

C'est le cas où la conduction par effet tunnel est prédominante. En pratique, on réalise ces contacts par dépôt d'un métal sur un substrat fortement dopé ou par traitement thermique après dépôt.

6.2.1. Définition

Un contact est considéré comme ohmique s'il possède les propriétés suivantes :

- Bonne linéarité de la caractéristique courant-tension .
- Une faible résistance .
- Symétrie de la caractéristique I V en polarisations directe et inverse.

6.2.2. Résistance de contact

La résistance spécifique du contact est définie par :

$$r_c = \left(\frac{dJ}{dV} \right)_{V=0}^{-1}$$

où

$$r_c = \lim_{\Delta A_c \rightarrow 0} (R_c \cdot \Delta A_c)$$

$$\Delta A_c \longrightarrow 0$$

R_c : résistance de contact

ΔA_c : Surface du contact .

r_c : a la dimension du produit de la résistance par la surface.

II.7. ETUDE DU CONTACT OHMIQUE AI - Si (P)

7.1. Méthode de mesure de la résistance de contact

La caractéristique courant - tension du contact métal-semiconducteur, lorsque celui-ci est ohmique, ne permet pas de déduire la résistance de contact R_c car la valeur de cette dernière étant assez faible devant celle de la résistance du substrat.

Parmi les nombreuses méthodes proposées pour la détermination de la valeur de R_c on a opté pour celle mise au point par Schokley . | | .

Nous allons en premier lieu résumé le principe de cette méthode d'extrapolation.

Nous justifierons en second lieu, ce choix en décrivant les structures d'étude utilisées.

a.Principe de la méthode d'extrapolation

La méthode appliquée à des contacts circulaires, consiste à mesurer le long d'un barreau de semiconducteur homogène, la distribution du potentiel en fonction de la distance séparant les points de mesure consécutif et le contact de référence.

Figure |II-6|.

La chute de tension, sur le contact de référence est ensuite obtenue par extrapolation.

Le courant I est maintenu constant entre les contacts extrêmes A et B.

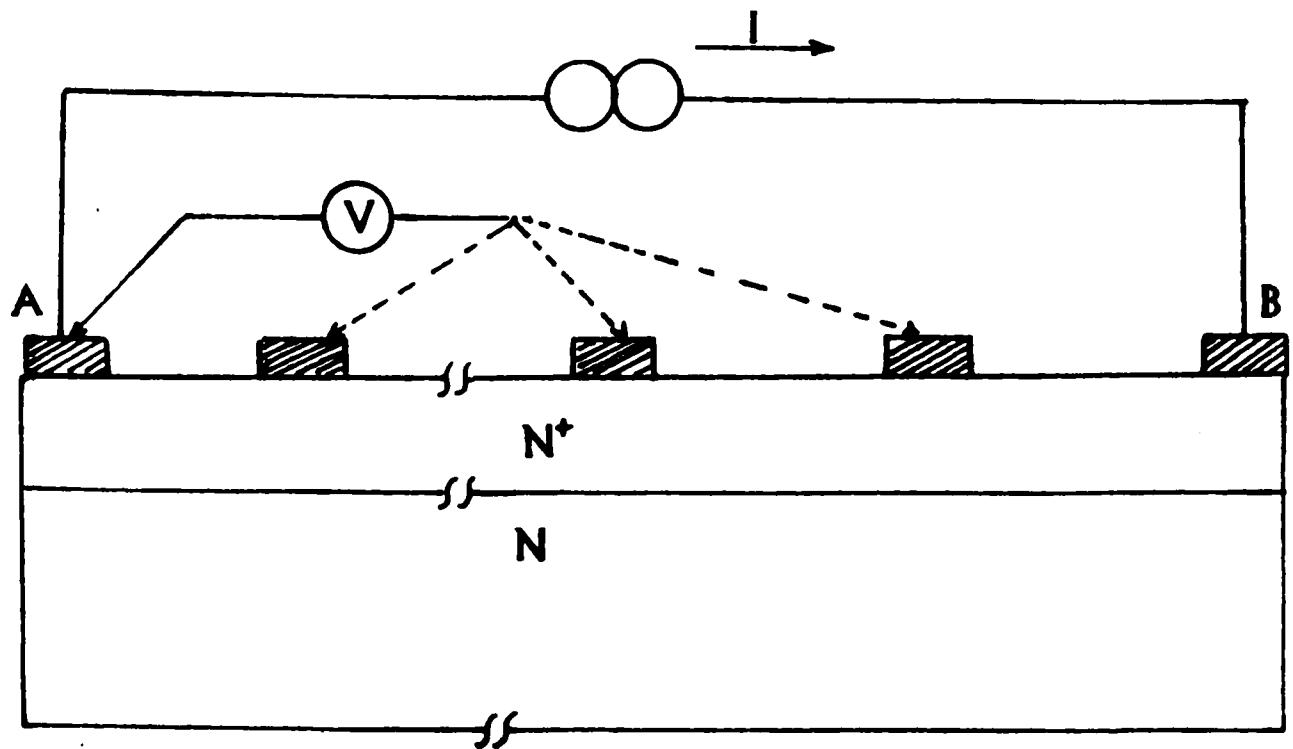
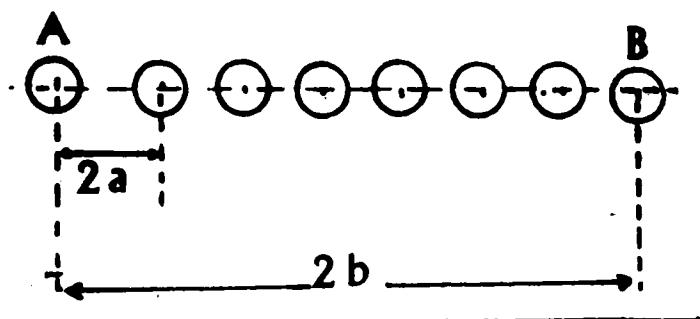


Fig .II.6 : Mesure par la méthode d'extrapolation .



On mesure la chute de potentiel entre le plot A et les plots intermédiaires. La chute de potentiel peut s'écrire pour chaque plot :

$$V_n = (R_i + R_{sn}) I$$

R_i : résistance de contact du plot A.

R_{sn}: résistance du substrat entre le plot A et le plot d'indice n.

Pour des contacts de géométrie circulaire la résistance R_{sn} est donnée par :

$$R_{sn} = \frac{\rho}{2\pi e} \left(\log \frac{R+(b-a)}{R-(b-a)} - \log \frac{R+(b-x)}{R-(b-x)} \right)$$

avec 2b = distance entre les deux plots extrêmes .

$$R = (b^2 - a^2)^{\frac{1}{2}}$$

e : épaisseur du substrat où diffuse le courant .

ρ : résistance du substrat .

$$R_{sn} = R_s O \cdot X_n$$

R_{sO}: résistance carrée du substrat définie par :

$$R_s O = \frac{\rho}{e}$$

$$X_n = \frac{1}{2\pi} \left(\log \frac{R+(b-a)}{R-(b-a)} - \log \frac{R+(b-x)}{R-(b-x)} \right)$$

Le barreau de silicium étant homogène, le tracé de V_n en fonction de X_n donne une droite dont l'extrapolation à X=0 conduit à R_c, et la pente à R_{sO} .

$$Rc = \frac{V(o)}{I} ; \quad RsO = \frac{Vn}{Xn} \cdot \frac{1}{I}$$

Par ailleurs, la méthode d'extrapolation rend compte de l'état du substrat par le tracé Vn (Xn) dont la pente reflète l'homogénéité du matériau.

b - Géométrie des structures et critères de choix

Les structures que nous avons réalisées sur des barreaux de silicium de 0,432 mm d'épaisseur, 15 X 4 mm² de surface et de type P, sont des motifs circulaires de diamètre 2 à d'environ 800 μm.

Ces contacts sont obtenus au nombre de 6 à 8 par ruban, la distance séparant les centres des plots extrêmes est assez importante vis à vis de l'épaisseur de la zone semiconductrice à étudier; elle nous permet de considérer une répartition plane du potentiel.

Telles que nous venons de les décrire, nos structures s'adaptent mieux avec la méthode de mesure de Rc . choisie. En effet ces échantillons ont :

- d'une part, une géométrie circulaire, telle que celle utilisée par Schokley dans le développement de sa théorie et d'autre part, des distances entre plots suffisantes pour utiliser les expressions simplifiées.

(C) H A P I T R E . III.

Dans ce chapitre nous exposerons dans une première partie les résultats obtenus pour les diodes Schottky dans chaque cas étudié, puis les résultats afférents aux contacts ohmiques.

Nous rassemblerons dans une deuxième partie la discussion de ces résultats à travers l'évolution des paramètres physiques n , ϕ_{bn} et R_c en essayant de dégager une ligne de conduite pour le suivi des travaux sur l'effet des traitement thermiques sur les contacts Al - Si .

III. 1. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

Des contacts aluminium-silicium ont été élaborés dans différentes conditions afin de dégager à partir de caractérisations électrique et physico-chimique, l'influence de chaque type de traitement sur les paramètres physiques intervenant dans le transport des porteurs, hauteur de barrière Φ_{bn} , facteur d'idéalité n et dopage.

Les structures réalisées sur des rubans de silicium de type n avec une résistivité entre 1,6 et 6,4 Ωcm orientés (100) sont des plots des plots circulaires d'aluminium de $5,7 \text{ } 10^{-3} \text{ cm}^2$ de surface.

Le contact arrière est obtenu par dépôt d'une couche de Ga In-Al sur la face arrière qui est nettoyée au préalable à l'HF.

Ce procédé assure un contact ohmique .

Nous avons mesuré nos diodes sous pointe: un fil de Tungstène, suffisamment souple pour ne pas détériorer la surface de la diode, figurant la pointe.

La nécessité d'avoir un montage fixe pour tester les diodes nous a amené à utiliser une colle conductrice (laque à argent). Le contact est pris grâce à un fil maintenu avec cette colle.

Toutes les mesures ont été faites à température ambiante

III.1.1. Caractéristique courant-tension

La fig III.1 représente les caractéristiques courant-tension obtenues. Dans le tableau III.1 nous avons regroupé un lot d'échantillons élaborés dans différentes conditions pour dégager un axe d'étude précis en fonction de l'évolution des paramètres physiques obtenus à partir des caractéristiques électriques.

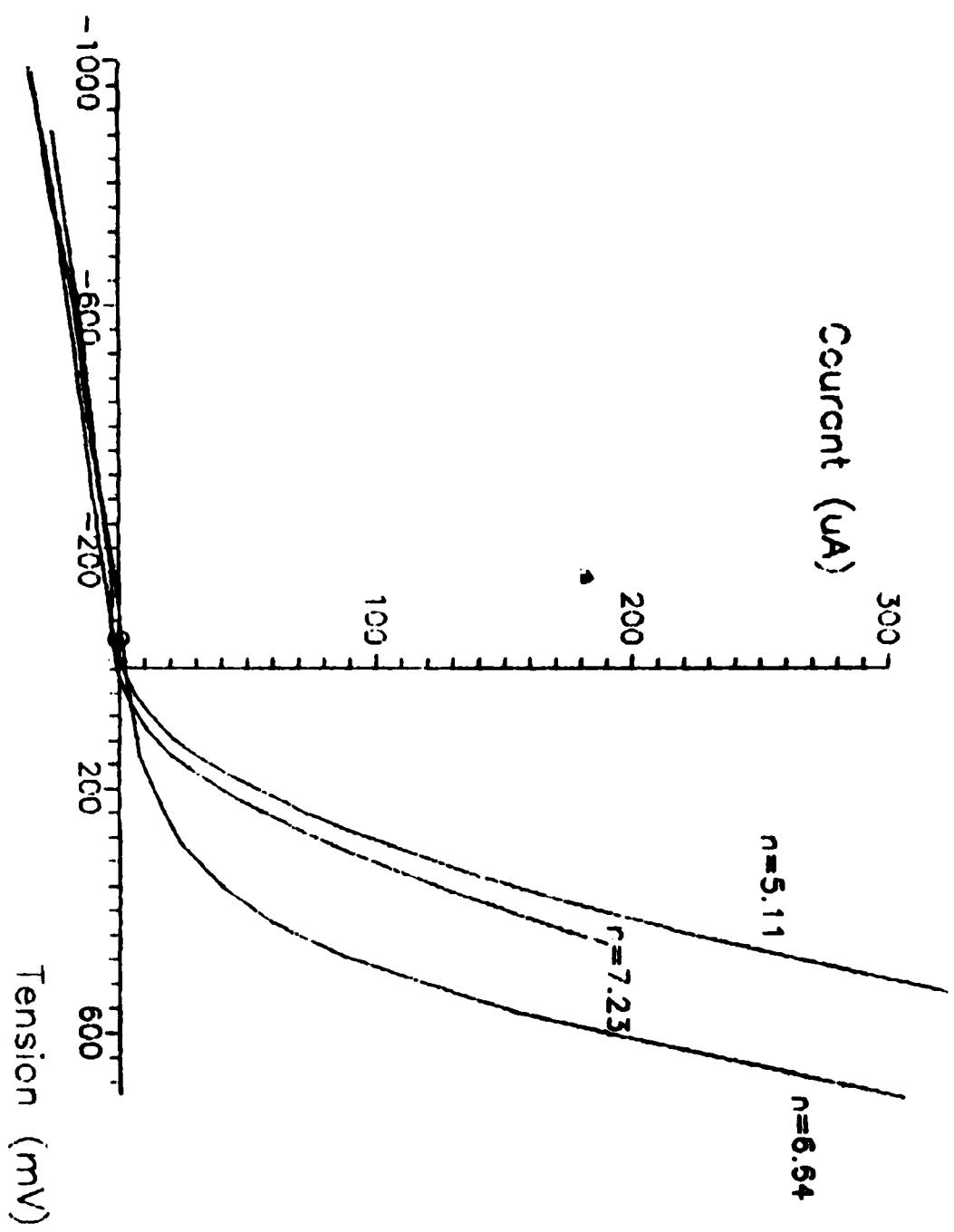


Fig . III. 1. Caractéristique courant-tension

Echantillons	Température de dépôt	Traitement du substrat	Recuit thermique Al-Si
N01	Ambiante	—	—
N06	Ambiante	Plasma H ₂ 30mn	—
N09	450°C	Dégazage 450° $t=t_h$	—
N010	450° C	Dégazage 450°C $t= 1h$	450°C (40s) R.T.A
N011	450°C	Dégazage 450°C $t=1h$	—

Tableau III.1. Conditions d'élaboration des diodes.

Dans le tableau III. 2 nous avons regroupé les résultats tirés des caractéristiques log I = f (V).

Echantillons	I _s (M A)	Φ _{bn} (V)	n.
N01	1, 2	0, 64	> 20
N06	2,	0,62	> 10
N09	8,5	0,59	5,11
N010	1,6	0,57	7,23
N011	6,2	0,60	6,64

Tableau II.2. Résultats des caractéristiques log.I=f (V).

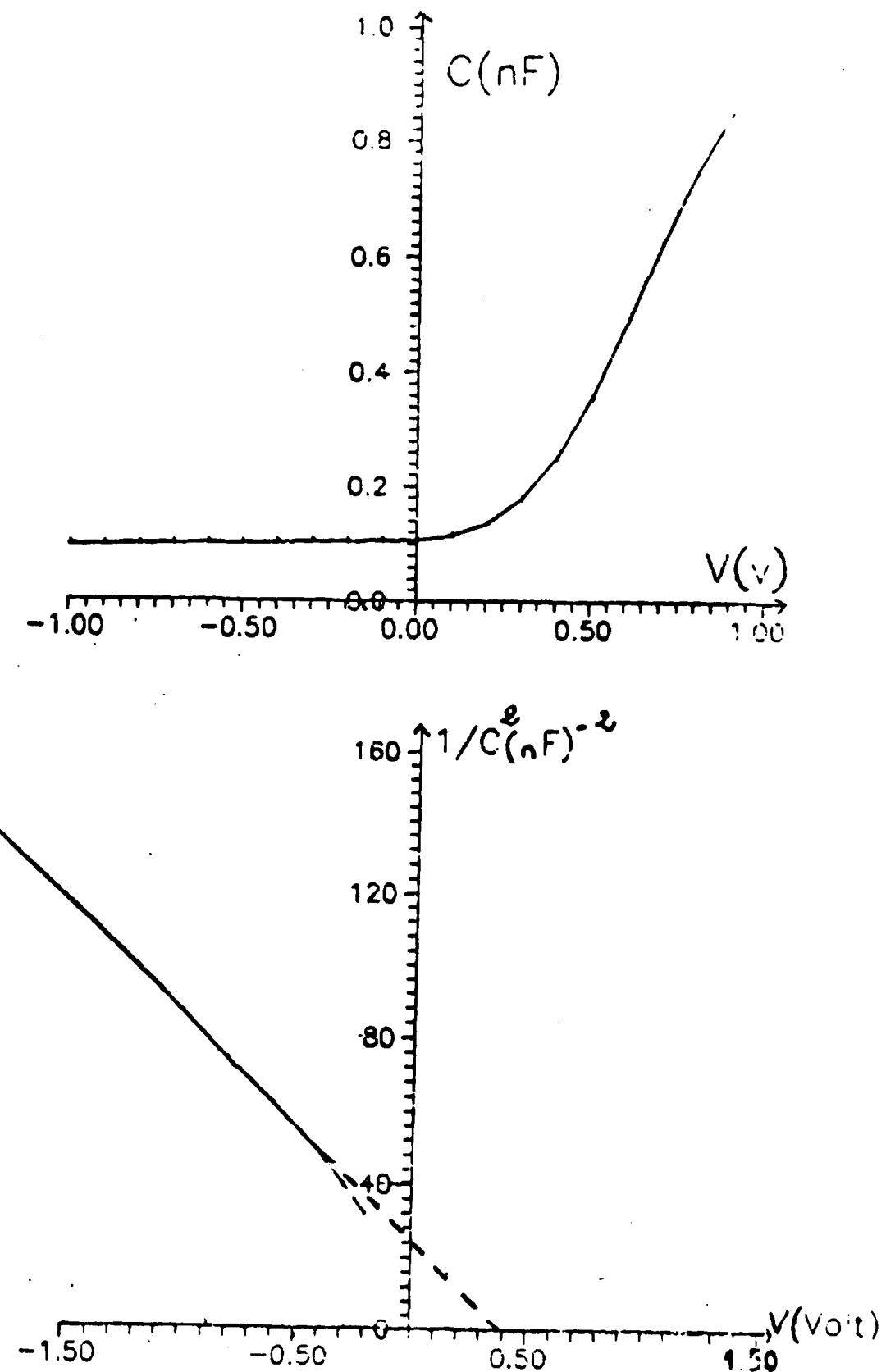


Fig III.2. Caractéristique capacité-tension : N°6 (Plasma H 2)

Ces échantillons présentent des valeurs de ϕ_{bn} en accord avec celles données dans la littérature.

Par ailleurs, la pente des caractéristiques courant tension présente des valeurs de n assez élevées ($n \gg 1$) ceci peut-être associé à la présence de :

- Courant des porteurs minoritaires .
- Couche d'oxyde interfaciale.
- Des pièges profonds dans le silicium .

III.1.2: Caractéristiques capacité-tension

Le Tableau III-3 présente les résultats de V_{bi} , N_D et ϕ_{bn} déduits des caractéristiques $\frac{1}{C^2} = f(v)$.

On n'a considéré qu'un seul échantillon parce que seule sa caractéristique présentant une allure linéaire.

Echantillon	N_D (cm^{-3})	V_{bi} (V)	ϕ_{bn} (V)
No6	$5 \cdot 10^{15}$	0,426	0,65

Tableau .III.3 Résultats de la Caractéristique.C.V.

Nous pouvons dire que le plasma d'hydrogène apporte une légère compensation des défauts d'interface.

III.1.3. Analyse Physico-chimique

L'analyse des électrons Auger | effectuée à l'Université de Nantes - laboratoire des couches minces | montre que les substrats de silicium de type **p** orienté (111) sont plus oxydés en surface que les substrats de silicium orientés (001) figure III.2.

De plus, le résultat le plus intéressant est sans doute la réduction par l'aluminium de tout l'oxyde qui se trouve à la surface des substrats dont les contacts présentent un aspect ohmique excepté le cas où le substrat a subi le traitement par le plasma d'hydrogène (Figure III-3).

Cette première étude des échantillons élaborés "au tas" dans différentes conditions nous a permis de dégager les grands axes d'étude des contacts **Al - Si** en fonction des effets :

* traitement avant métallisation

- Plasma hydrogène .
- Recuit in situ.

* Traitement après métallisation .

- Recuit classique en situ .
- Recuit thermique rapide sous atmosphère de gaz neutre.

Malheureusement le générateur radiofréquence (RF) est tombé en panne .

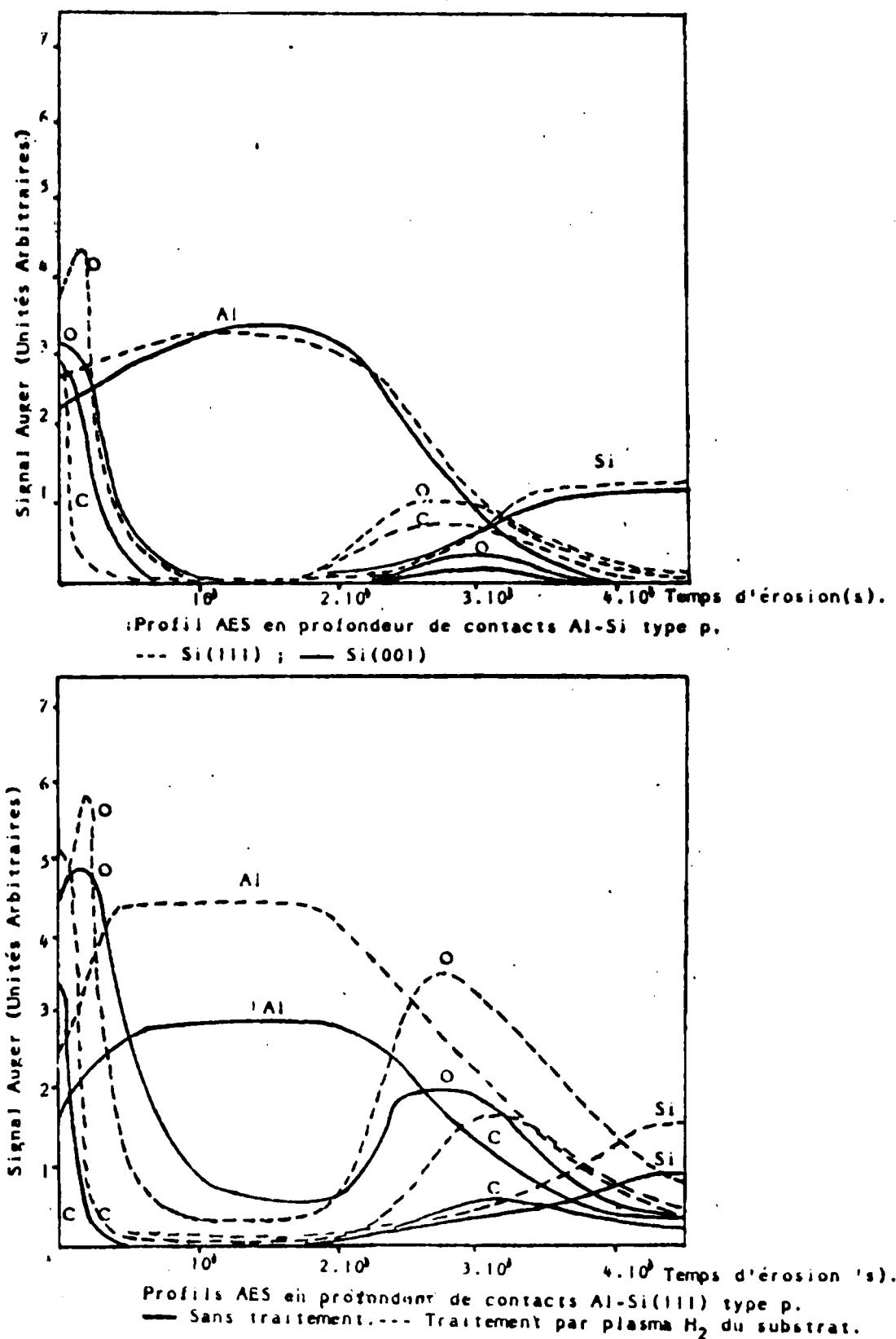


Fig .II.3. Analyse physico-chimique.

Ce qui nous prive de traiter par plasma d'hydrogène la surface du substrat.

Mais on a orienté notre étude sur les effets des traitements thermiques insitu du silicium et de la structure Al-Si.

III. 2 Effet du recuit

Des échantillons de type P dopé au Bore, orienté (100) , de résistivité 14 à 20 Ωcm , et de type N dopé au Phosphore orienté (111), de résistivité 75 à 125 Ωcm ont été élaboré dans les conditions suivantes.

a- Nettoyage Chimique

Trichloroéthylène, Acétone, Ethanol, pendant 3 minutes dans chaque bain puis on procéde à un rinçage à l'eau soit désionisée soit bidistilée .

b-Traitemen t chimique de la surface

HF: Ethanol (1 : 10) pendant 2mn . puis un rinçage et séchage à l'azote. Les échantillons sont ensuite immédiatement traduits dans l'enceinte de l'évaporateur et mis sous vide .

C- Conditions de dépôt

Pression du vide : 10^{-6} torr.

Température : ambiante .

d. Recuits réalisés

Tous les recuits ont été réalisés sous atmosphère réductrice d'hydrogène pendant 30 minutes .

La gamme de température explorée s'étend de 300 à 500°C. le tableau III.4 représente les températures de recuit correspondant aux échantillons .

Pour chaque manipulation, on a réalisé deux structures Al-Si de chaque type de silicium pour garder un témoin au cas où l'échantillon testé est détérioré.

Echantillons	N ₃	N ₅	N ₇	N ₉	N ₁₃
T _R (°C.)	300	350	400	450	500

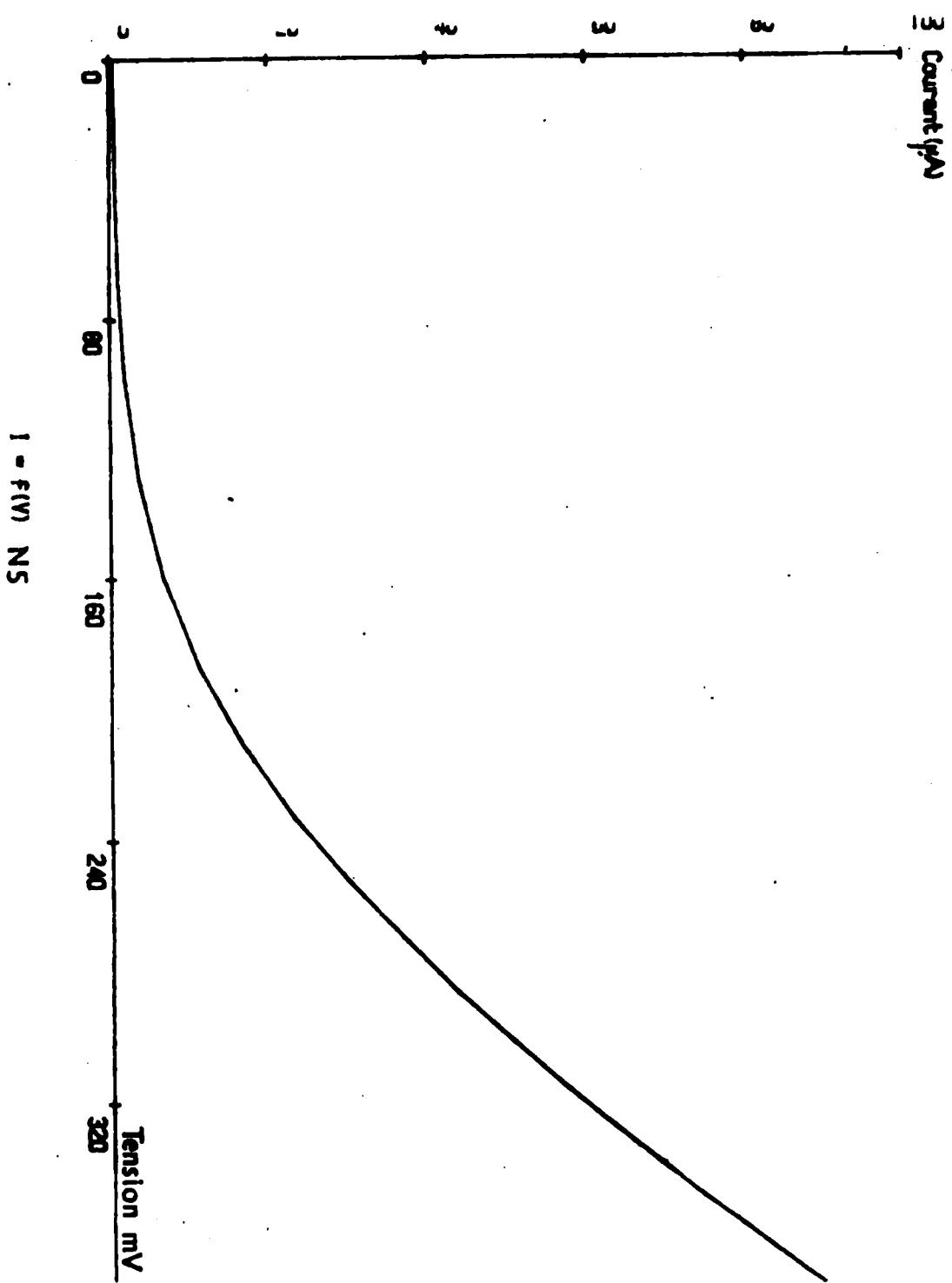
Tableau III.4. gamme de températures de recuit :
pression H₂ = 0,9mb.

Tous les échantillons étaient testé sous pointe . Nous avons utilisé pour cela un fil de tungstène qui, tout en étant rigide, a une élasticité suffisante pour ne pas endommager le dépôt.

Ce test a pour but d'une part d'identifier la nature du contact (Schottky ou ohmique), et de vérifier d'autre part les caractéristiques propres aux échantillons réalisés dans les mêmes conditions et de dégager les échantillons définitifs à caractériser.

Toute fois les structures définitives ont été collées sur une plaquette et à travers de fins fils collés à la laque d'argent aux plots de la face avant, on a pris les contacts.

Ce premier test de caractérisation électrique nous a permis de constater que tous les échantillons de type P présentent une allure ohmique et ceux de type N, un contact Schottky.



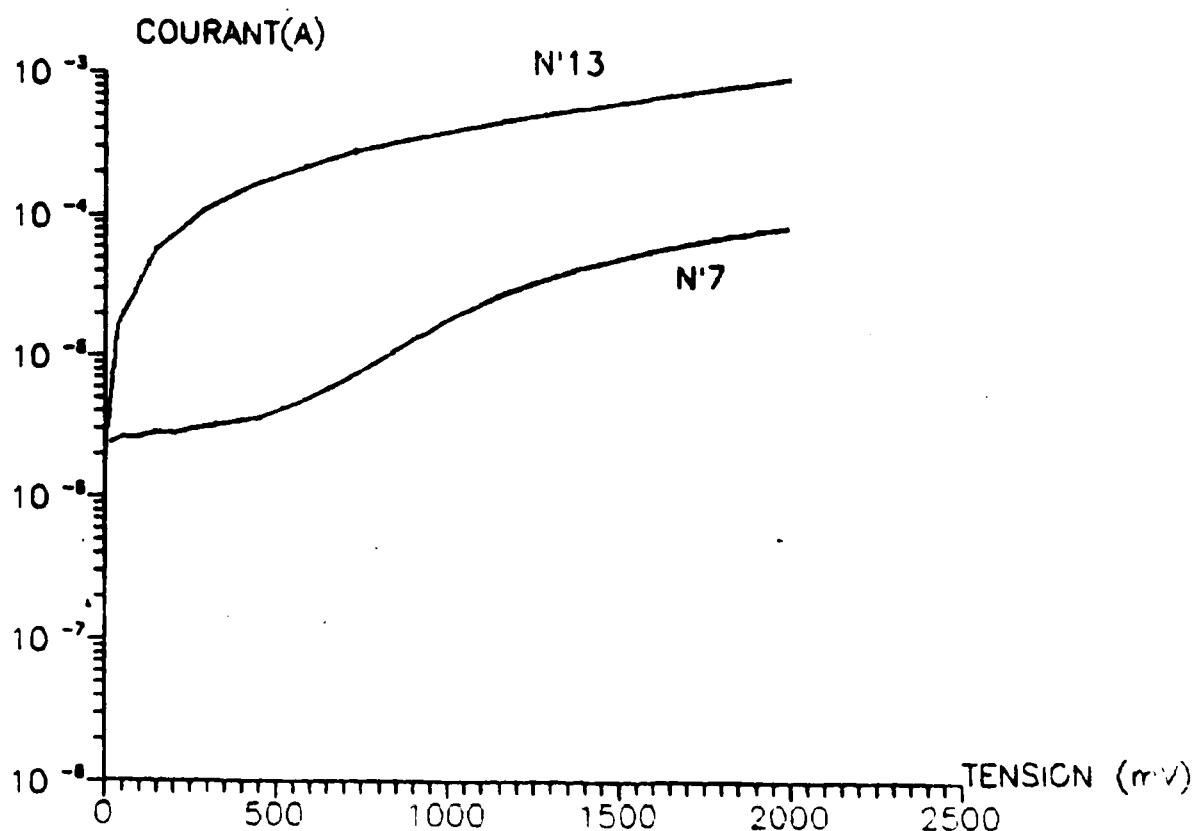
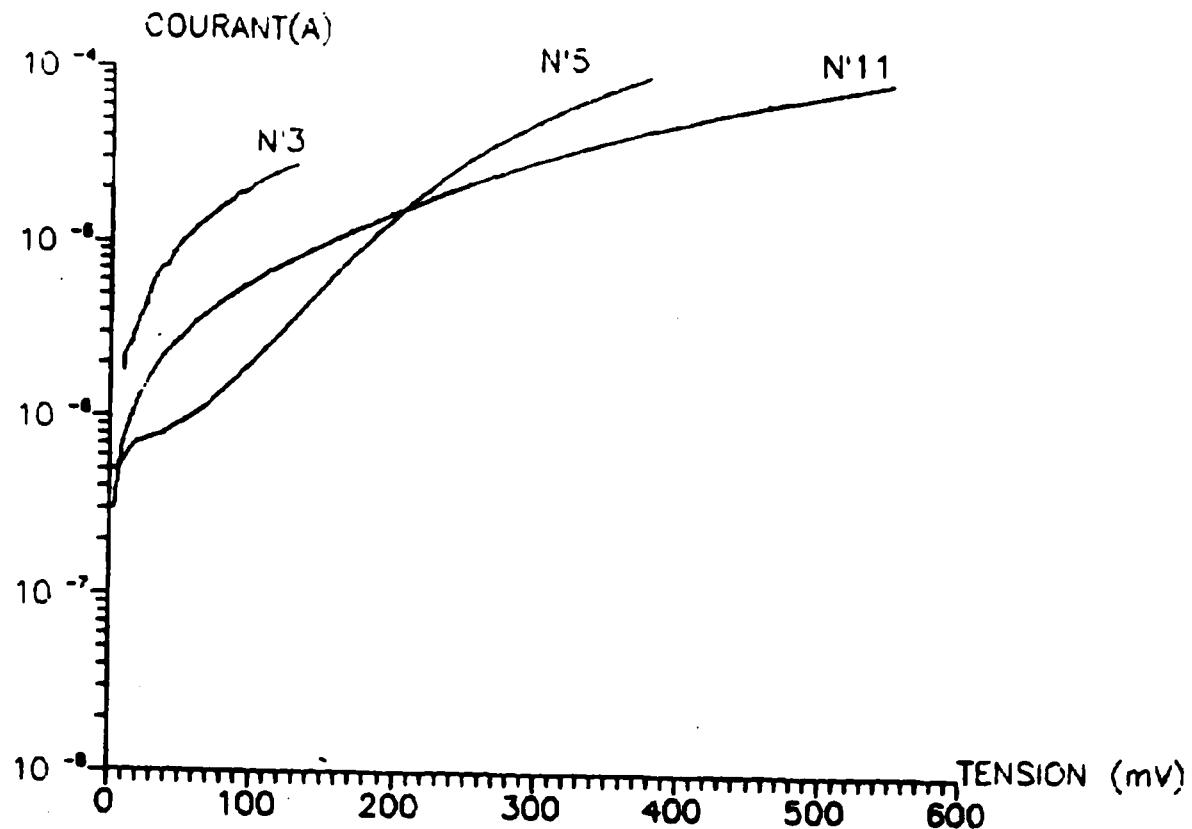


Fig. III.5. Caractéristique Log I = f (V)

III.2.1. Caractérisation courant tension.

Les caractéristiques courant-tension relevées au traceur de courbes sont données par les figures III.4 et 5.
les paramètres physiques ϕ_{bn} , et n sont donnée au Tableau III.5.

Echantillons	J_s (A/cm ²)	ϕ_{bn} (V)	n
N ₃	10^{-4}	0,57	3,92
N ₅	10^{-4}	0,57	1,78
N ₇	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,68	3,06
N ₁₁	$2 \cdot 10^{-5}$	0,67	3,71
N ₁₃	$6 \cdot 10^{-4}$	0,59	3,06

Tableau III.5. Résultats des paramètres n , ϕ_{bn} et J_s à partir des caractéristiques . I.V.

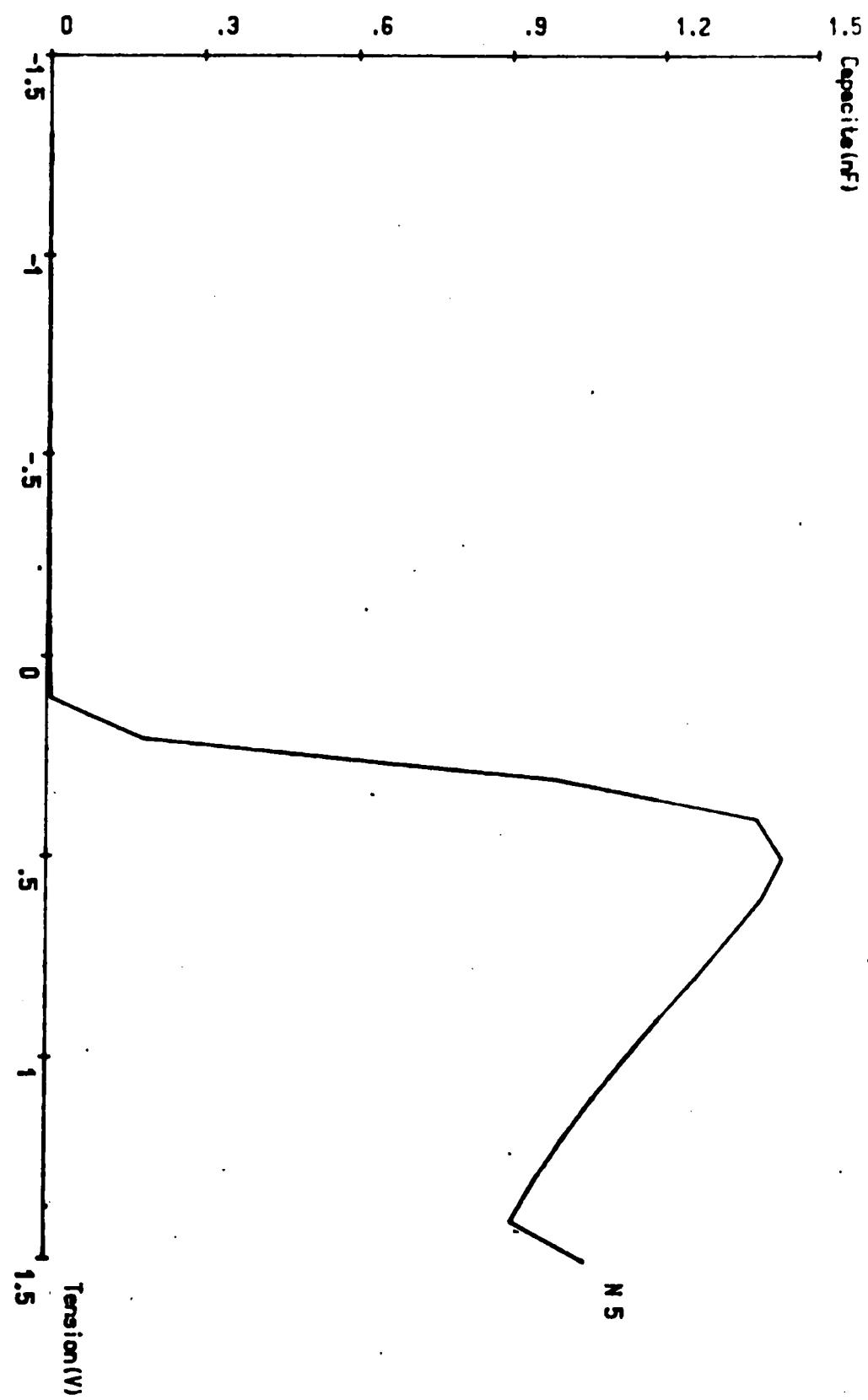


Fig III.6.a. Caractéristique capacité-tension structure MIS

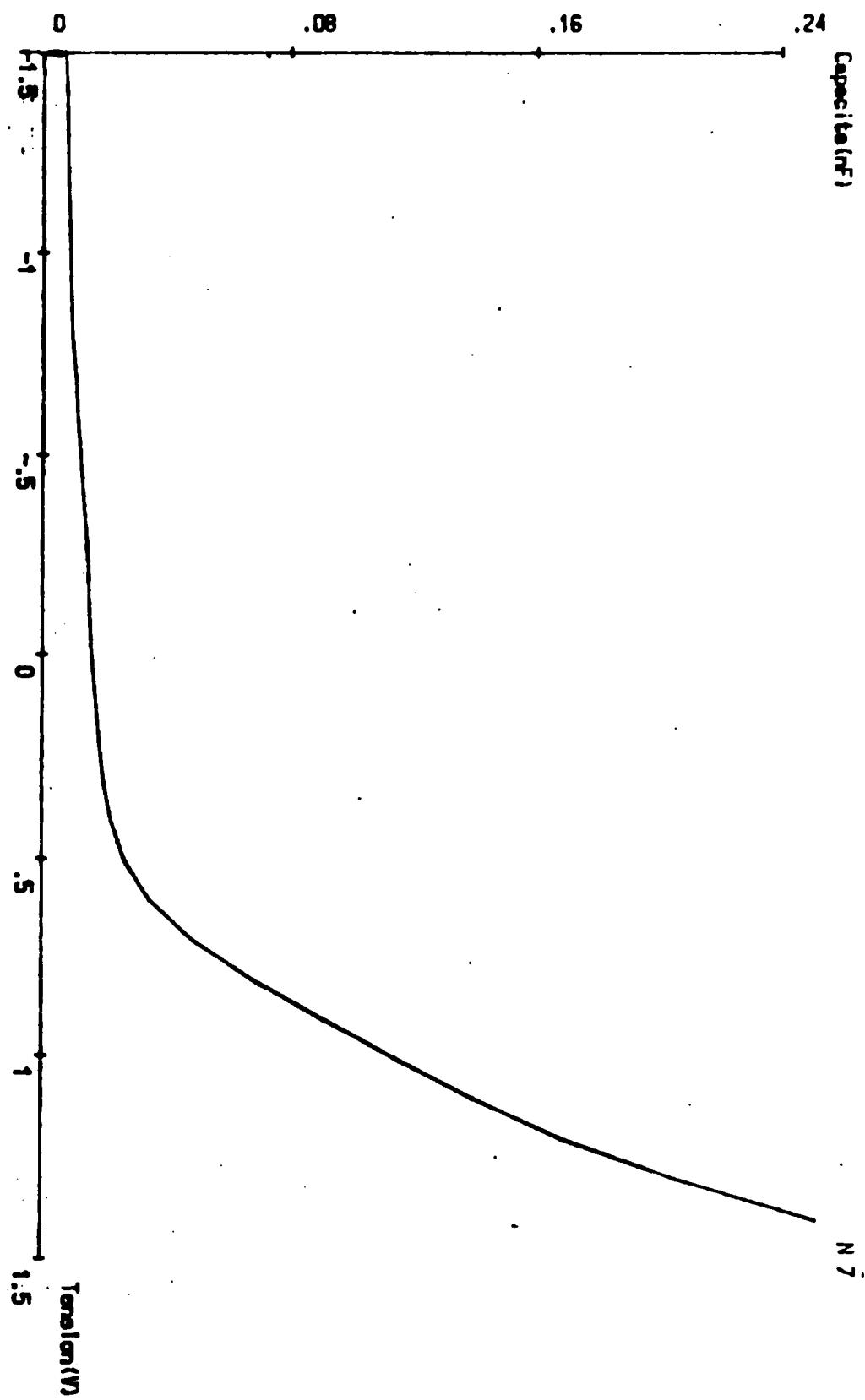


Fig.III.6.b. Caractéristique capacité - tension structure Schottky.

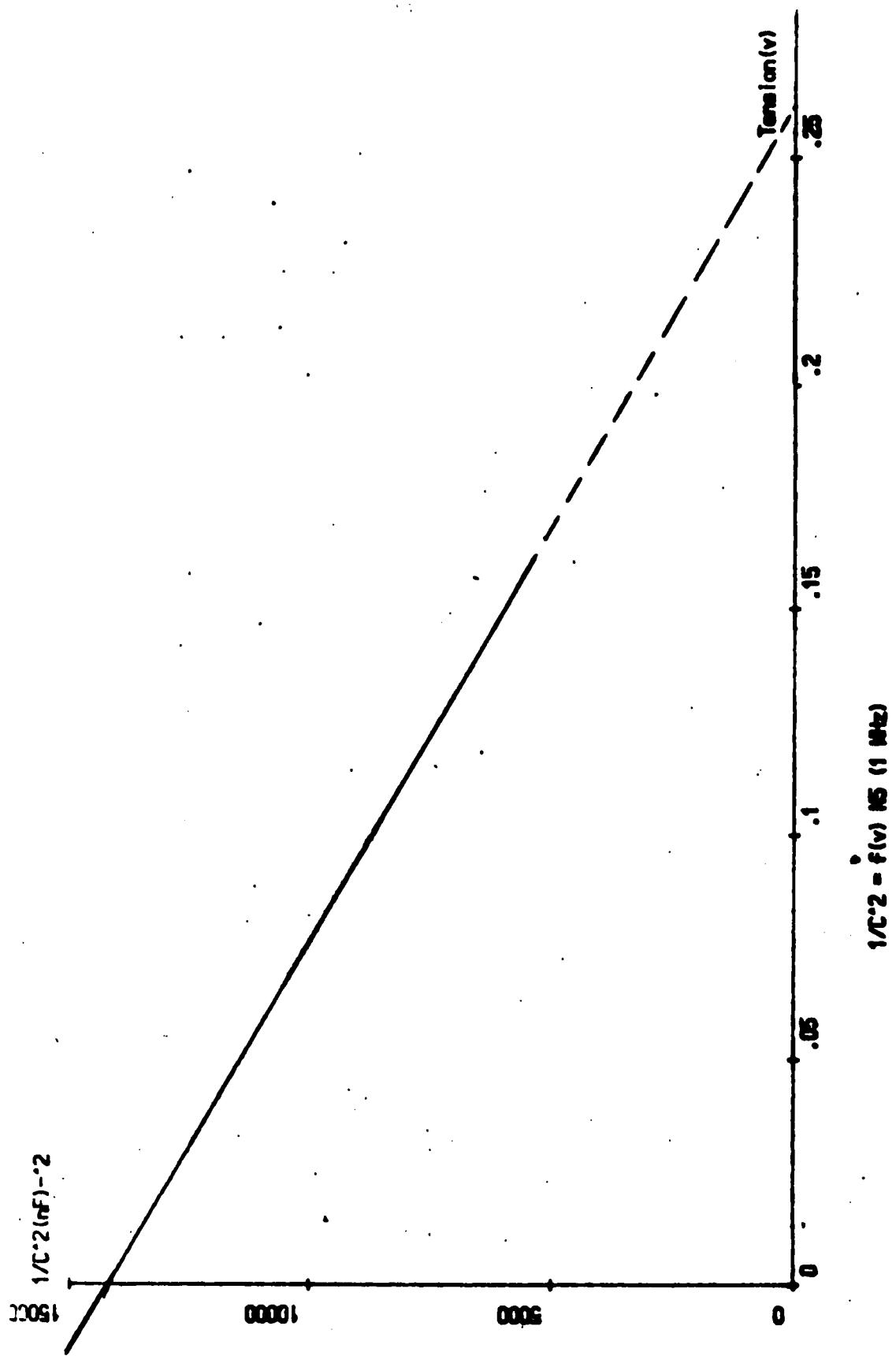


Fig. III.7.a. Caractéristique $\frac{1}{C^2} = f(v)$

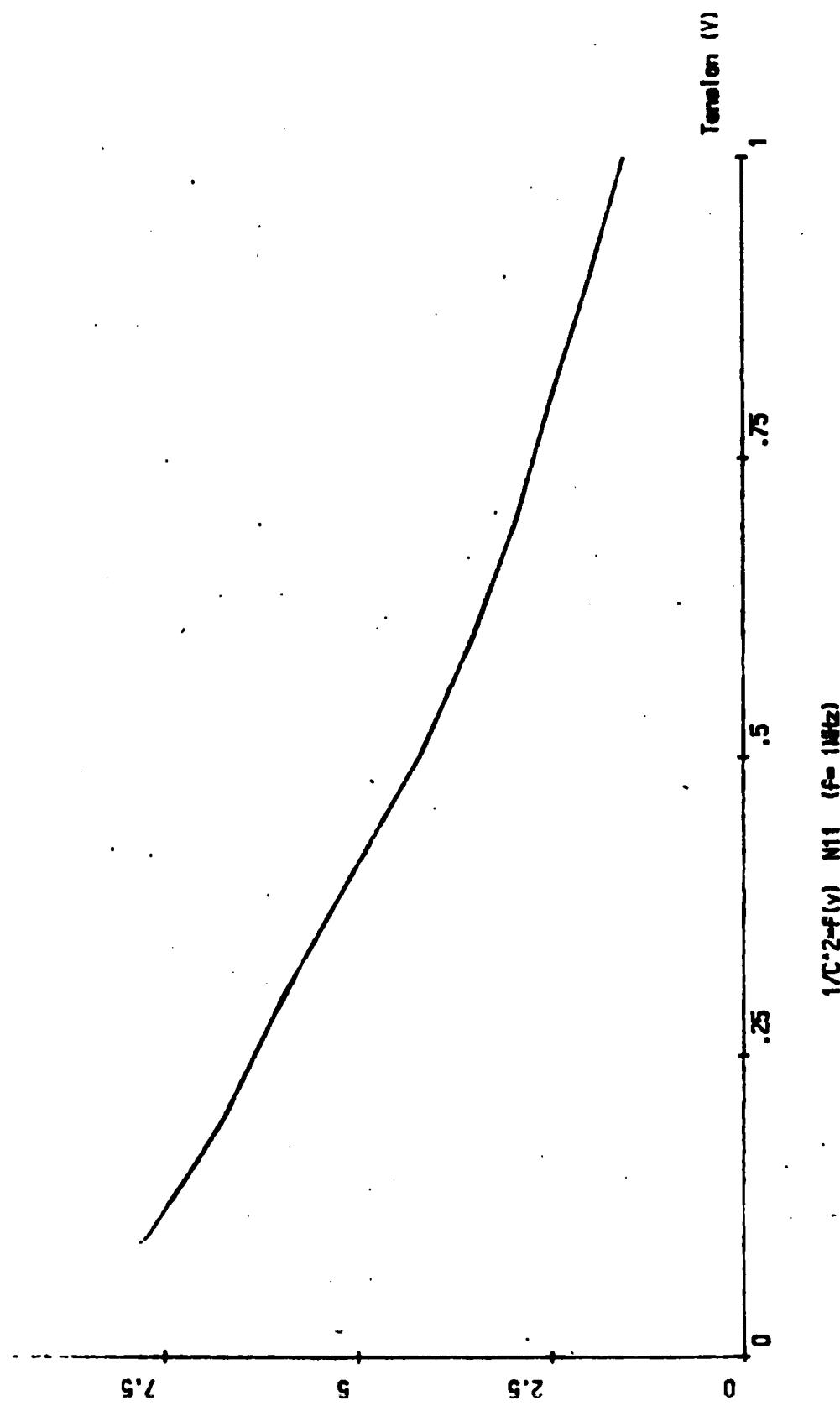


Fig. III.7.b. Caractéristique $1/C^2 = f(v)$.

III.2.2. Caractéristique capacité-tension.

Les caractéristiques capacité-tension montrent deux types de capacité, capacité de structure MIS (métal-Isolant-semiconducteur) et capacité de structure Schottky. Fig .III.6.a. b.c.

Le Tableau III.6 montre les résultats obtenus à partir des caractéristiques CV et on n'a retenu que celles qui présentent une linéarité de la caractéristique $\frac{1}{C^2}$ en fonction de la tension.

Echantillons	N_3	N_5	N_{11}
V_{bi} (V)	1,39	0,263	0,304
N_D 10^{15} cm^{-3}	4,77	1,5	1,24

Tableau II.6.

Les valeurs déduites des caractéristiques $1/C^2$ n'ont aucune signification, indiquant seulement une variation importante de la concentration des porteurs au voisinage de la surface.

III.3. Effet du chauffage du substrat .

L'oxydation résiduelle des surfaces doit être considérée comme immédiate. Une chauffage avant l'évaporation doit permettre la désorption de la surface.

Dans cet ordre d'idée, on a réalisé des structures Al-Si sur des substrats présentant les mêmes caractéristiques que ceux étudiés dans le recuit. Et pour les mêmes traitements on a procédé à un dépôt pour des températures de 400, 450, et 500°C pour améliorer l'adhérence du dépôt.

III.3.1. Caractéristique courant tension .

Les caractéristiques courant-tension ont donné les résultats des paramètres n , Φ_{bn} et J_s cités dans le tableau III.7.

Echantillon	T _s (°C)	J _s (A/cm ²)	Φ _{bn} (V)	n
N ₁₄	400	2.10 ⁻⁶	0, 73	5,74
N ₁₇	450	2.10 ⁻⁷	0,79	8,02
N ₁₉	500	6 10 ⁻⁶	0,7	1,99

Tableau III.7. Résultats des caractéristiques I.V.

III.3.2. Caractéristiques capacité-tension .

Les caractéristiques capacité-tension des échantillons étudiés sont représentées par les figures III.9 et III. 10.

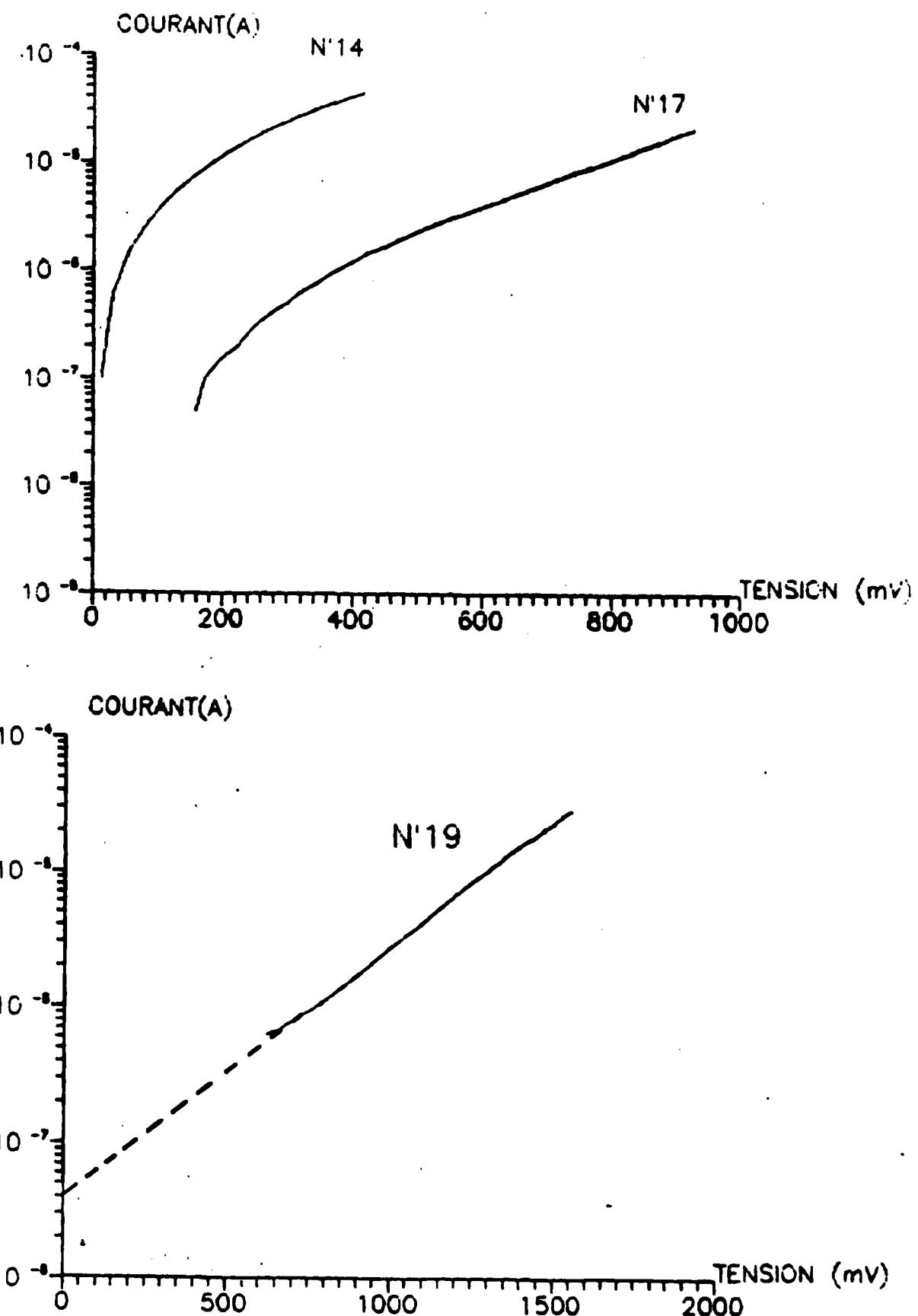


Fig. III.8. Caractéristique courant - tension.

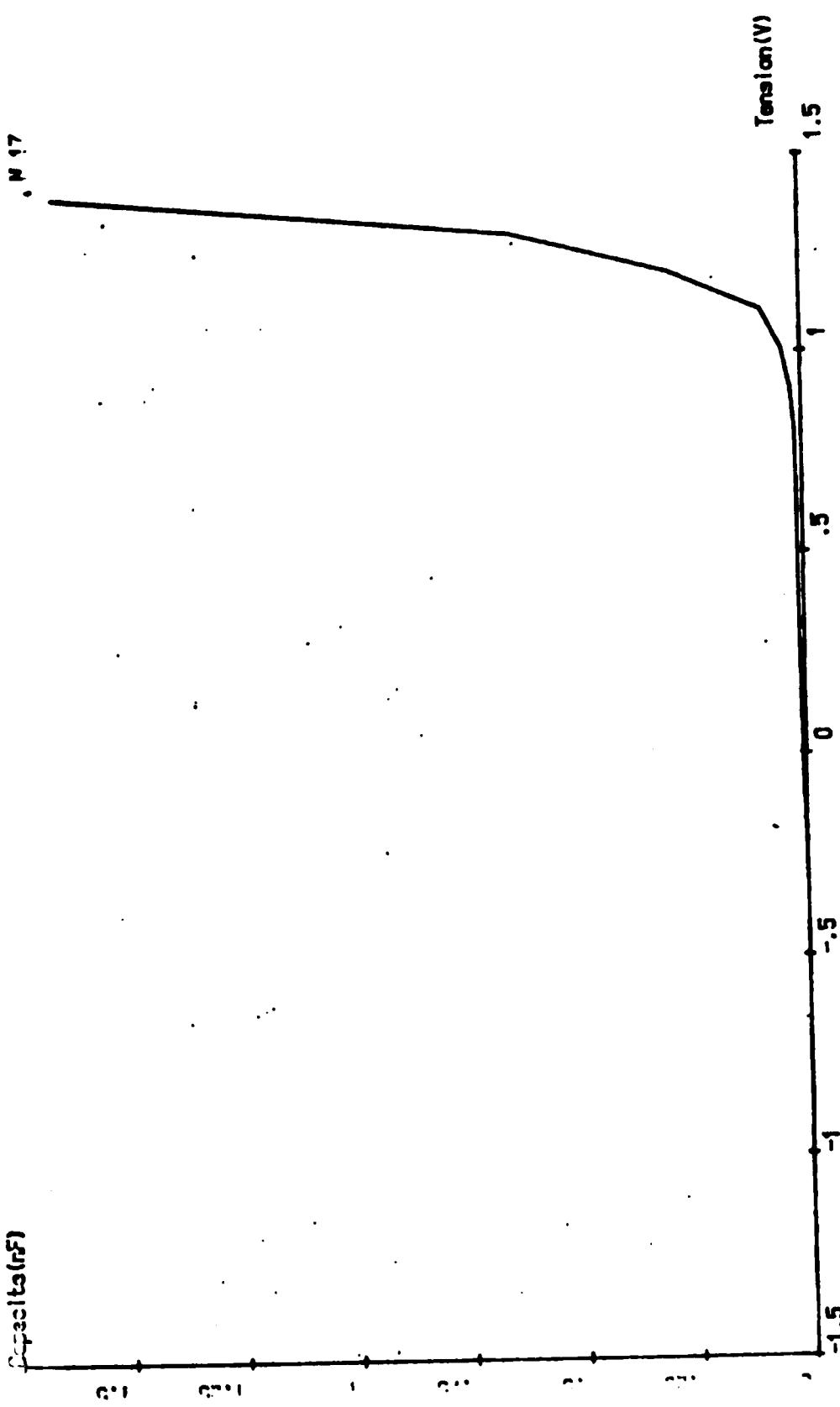


Fig.III.9.a . Structure Schottky.

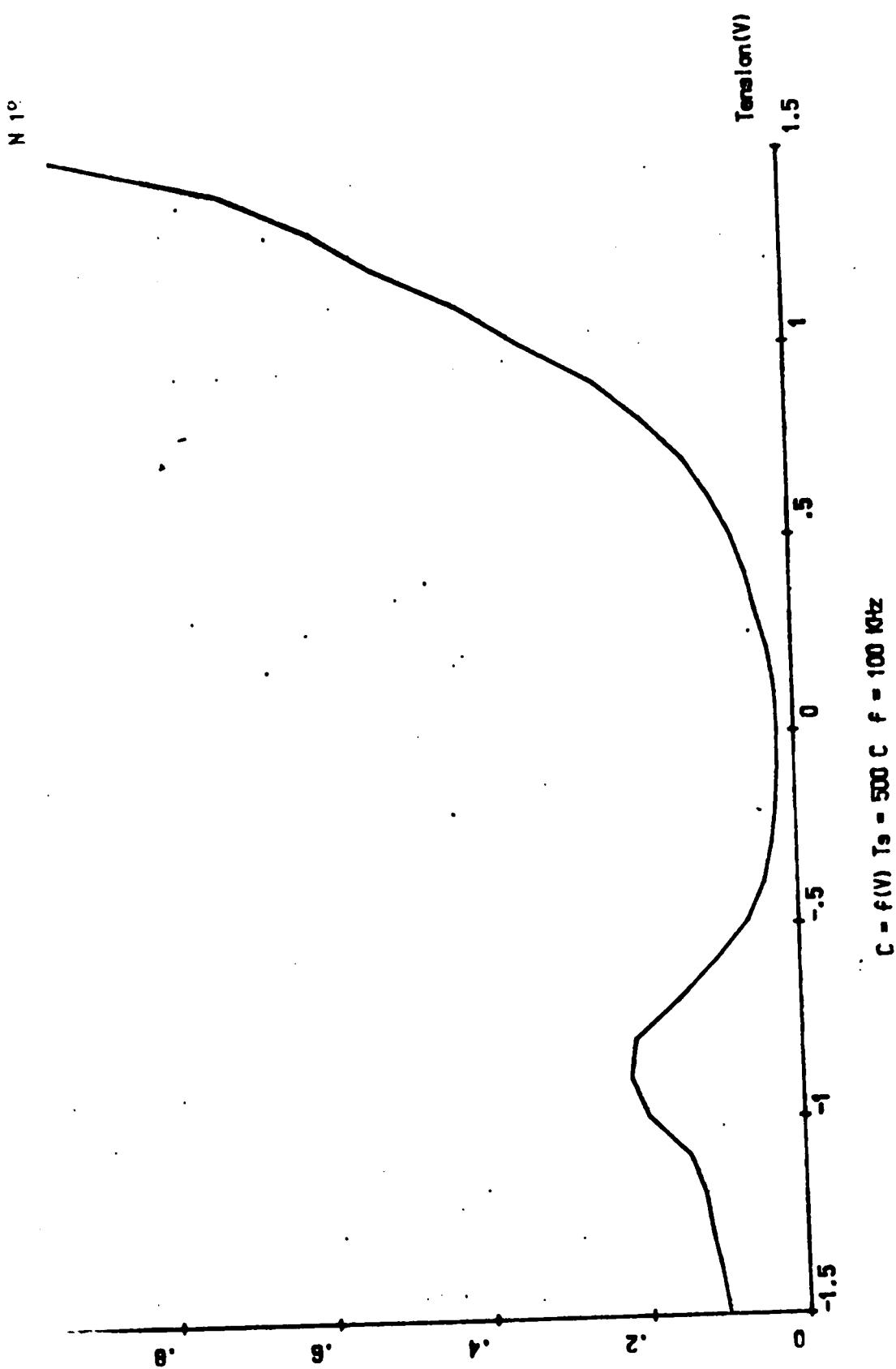


Fig. III.9.b. Structure Schottky.

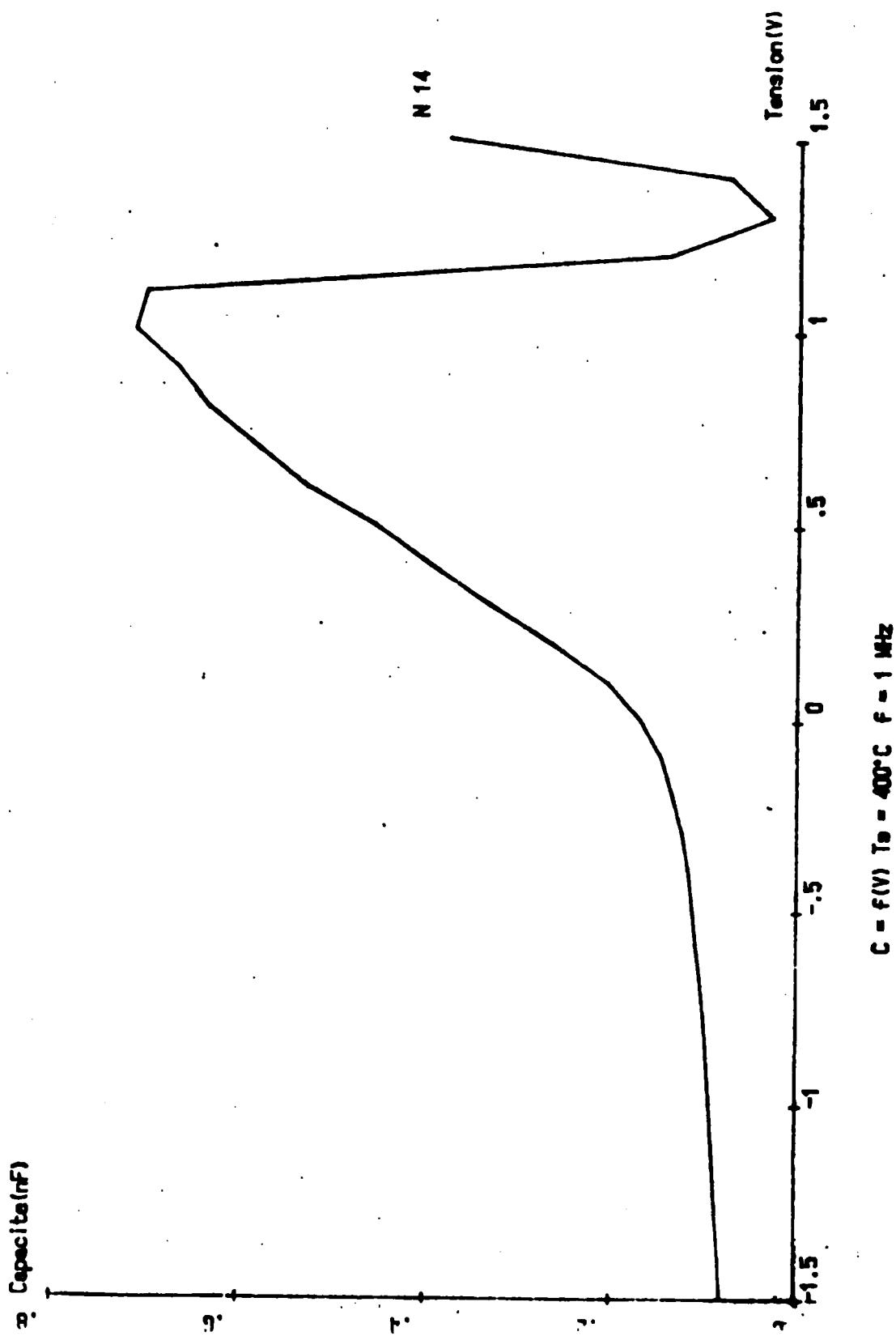
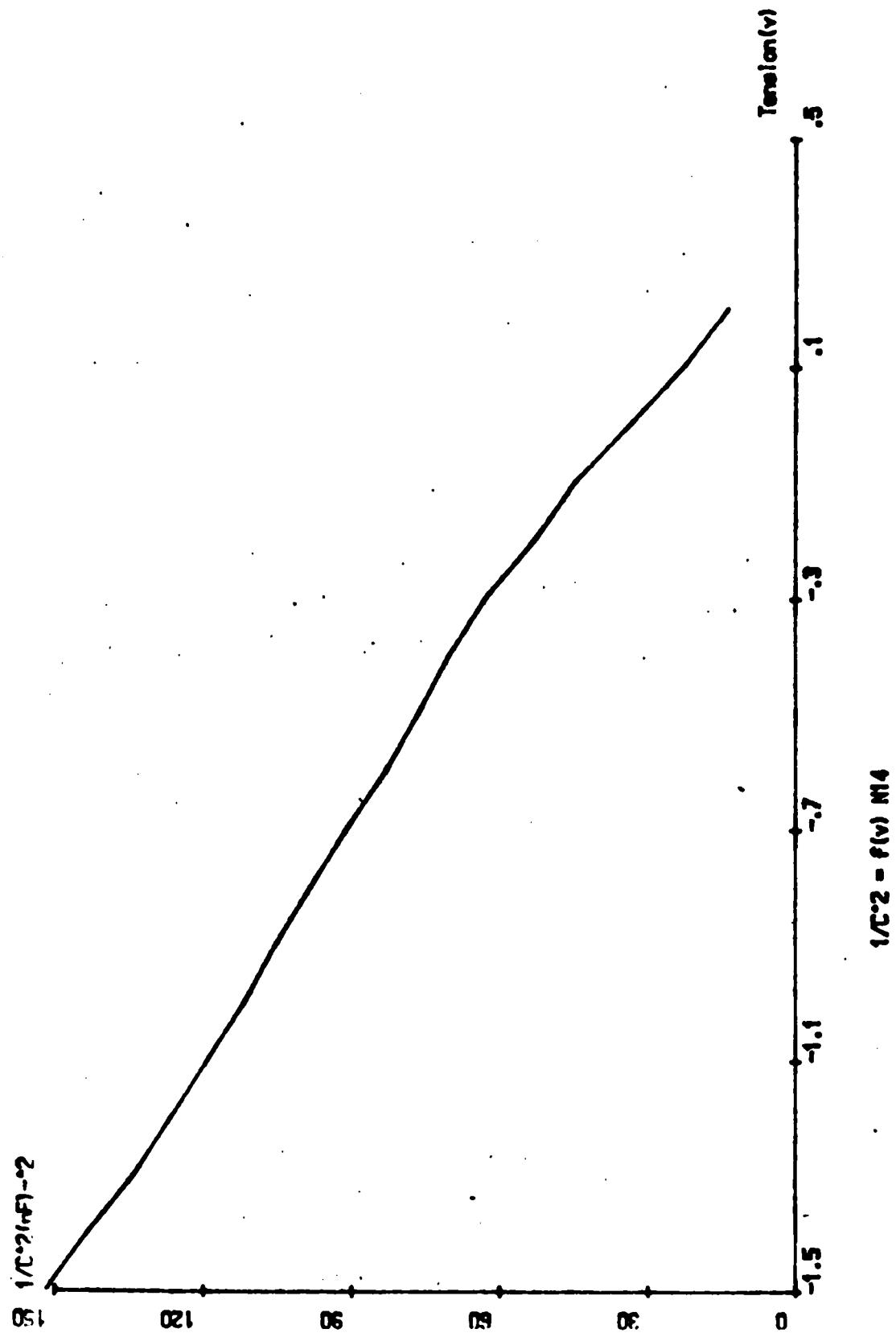


Fig. III.9.c. Structure MIS



$$1/c^2 \cdot f(v) \text{ M4}$$

Fig. III.10. Caractéristique $1/c^2 = f(v)$.

La caractéristique $1/C^2$ en fonction de V a permis les résultats du tableau III.8.

Echantillon	N_{14}	N_{19}
b_i (V)	0,612	0,264
N_D $(10^{15} \text{ cm}^{-3})$	5, 0	1, 31

Tableau III.8.

III.5. Contact ohmique Al-Si (P)

Les caractéristiques $R_c (X_n)$ des échantillons étudiés sont données sur les figures III.

Les valeurs des résistances de contact et du dopage de substrat sont regroupées sur le tableau III.9.

Echantillons	$R_c (\Omega)$	$S_c (\Omega m^2)$	$\gamma_{Rc} (\Omega cm^2)$	R_{sa}	ρ Ωcm	N_A 10^{17} cm^{-3}
P 22	1, 95	$7,85 \cdot 10^{-3}$	0,015	1,33	$5,7 \cdot 10^2$	5
P 23	110,8	$6,22 \cdot 10^{-3}$	0,69	3,60	0,155	1,5

Tableau III.9. Caractéristiques des échantillons P22 et P23.

Fig. III.11.a. Caractéristique $R_C = f(x_n)$ $I = 1mA$

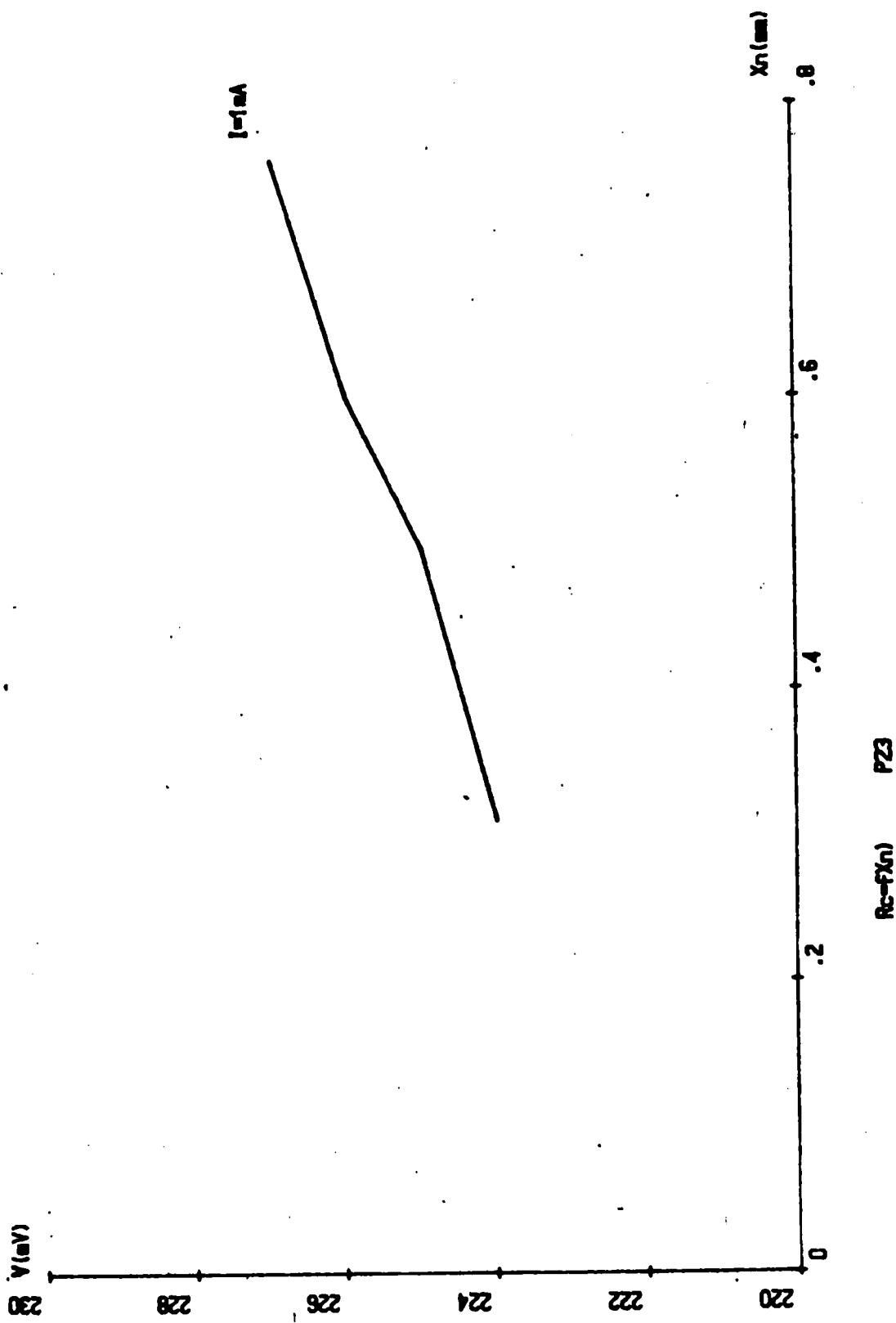


Fig. III.11.b. $I = 2 \text{ mA}$

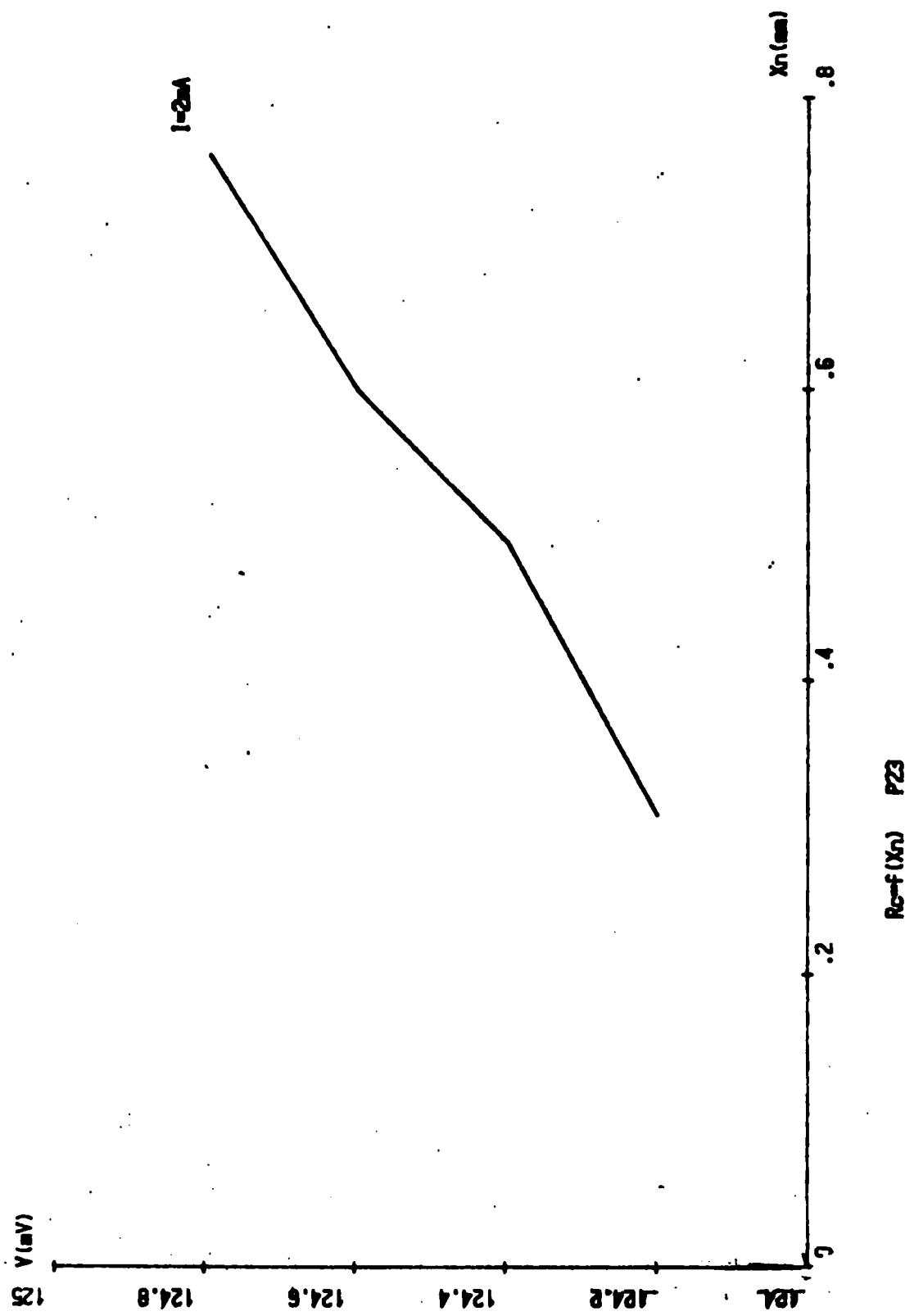
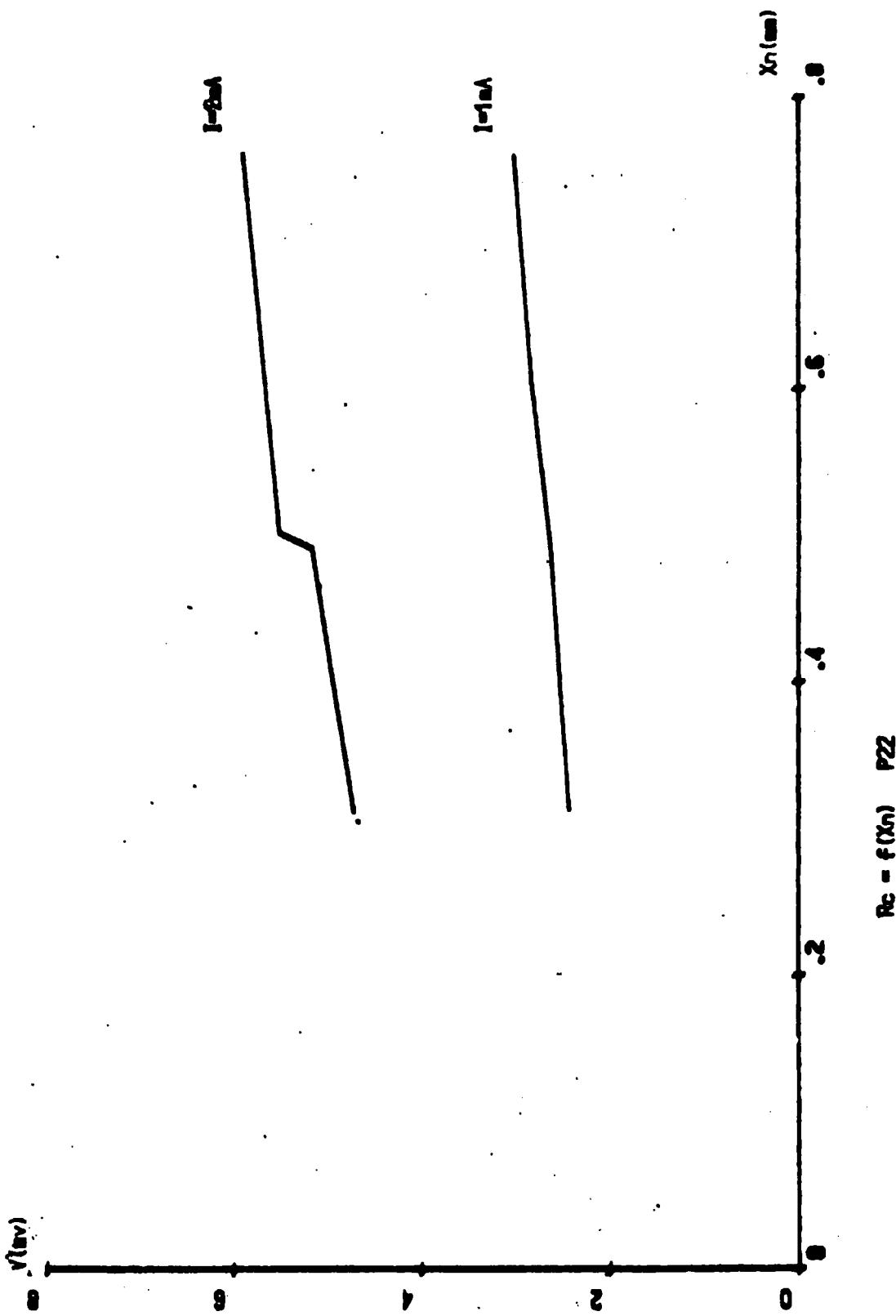


Fig. III.12. Caractéristique $Rc = f(Xn)$.



Le tracé de $RC(Xn)$ montre que les substrats sur lesquels sont réalisés les contacts ohmiques sont fortement dopés.

Les valeurs de rc sont comprises entre $0,01$ et $1 \Omega \text{ cm}^2$. En comparaison avec les courbes théoriques, ces valeurs de rc correspondent à des dopages de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} . Le décalage dans les valeurs de N_A peut être attribué à la valeur de l'épaisseur de la région traversée par le courant que nous avons considérée égale à l'épaisseur du substrat.

III.4. Interprétation des résultats

L'analyse des résultats des caractéristiques a montré que les contacts réalisés présentent, de façon générale, un comportement qui s'éloigne de celui d'un contact Schottky idéal.

Cette "imperfection" caractérisée par des valeurs assez élevées du facteur d'idéalité n et par la non linéarité de la caractéristique I/C^2 en fonction de V de certains échantillons, peut être expliquée par :

- Effet de la présence d'une fine couche d'oxyde interfaciale et / ou la contribution au courant thermoionique d'autres phénomènes de conduction tel que le courant de recombinaison ou le courant tunnel favorisé par la hauteur de barrière.
- Effet de la surface géométrique:

Les résultats obtenus sur une surface circulaire, ne sont pas la garantie d'un succès sur une surface en ruban où les effets de bord sont nécessairement plus importants.

Il faut donc penser à réaliser des diodes dont le diamètre n'excédera pas les $500 \mu\text{m}$ pour garantir des performances meilleures et nous interpréterons ce fait par la difficulté d'obtenir un état de surface homogène de ces dimensions.

On constate sur la photographie prise au microscope électronique à balayage (MEB) sur un plot de $800\mu\text{m}$ l'état de surface non homogène.

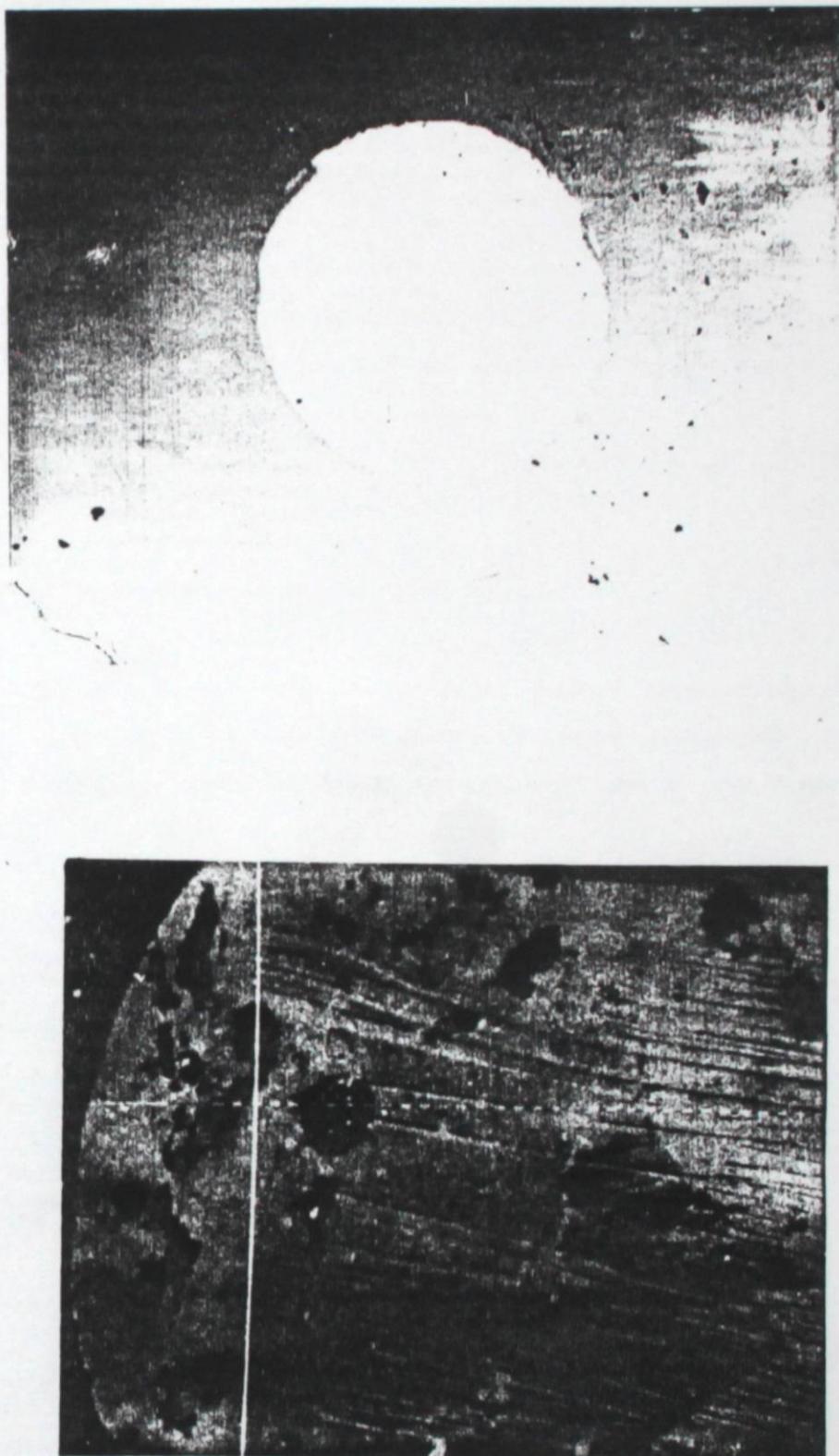


Fig.III.13. Photographies prises au M.E.B.
plot Al (800 um) sur Si

Cependant la dispersion des valeurs de n (3 à 20) de la première série de manipulation a été résolue grâce au traitement thermique.

Mais le recuit apporte une augmentation de la hauteur de barrière en fonction de la température.

On constate cependant que les hauteurs de barrière des jonction Al - Si mesurées à partir des caractéristiques courant-tension augmentent d'une manière appréciable avec la température et surtout à partir de 450°C.

Cette augmentation de la barrière à partir de la recristallisation à la surface, du silicium dissout dans l'aluminium durant le recuit, et elle est plus prononcée avec les dépôts épais d'aluminium.

On constate aussi que cette augmentation de la barrière est très apparente pour les échantillons ayant subi un chauffage avant la métallisation.

Une constatation se dégage dans l'analyse des résultats est la corrélation de n et Φ_{bn} dans leurs variations respectives. En effet lorsque n augmente Φ_{bn} diminue.

Les caractéristiques capacité-tension nous ont permis d'une part de distinguer les structures MIS et Schottky et d'autre part de retrouver pour certains échantillons un dopage de l'ordre 10^{15} cm^{-3} qui rejoint celui donné par le fournisseur, soit N_D compris entre $8 \cdot 10^{14}$ et $3 \cdot 10^{15}$ atomes / cm^3 .

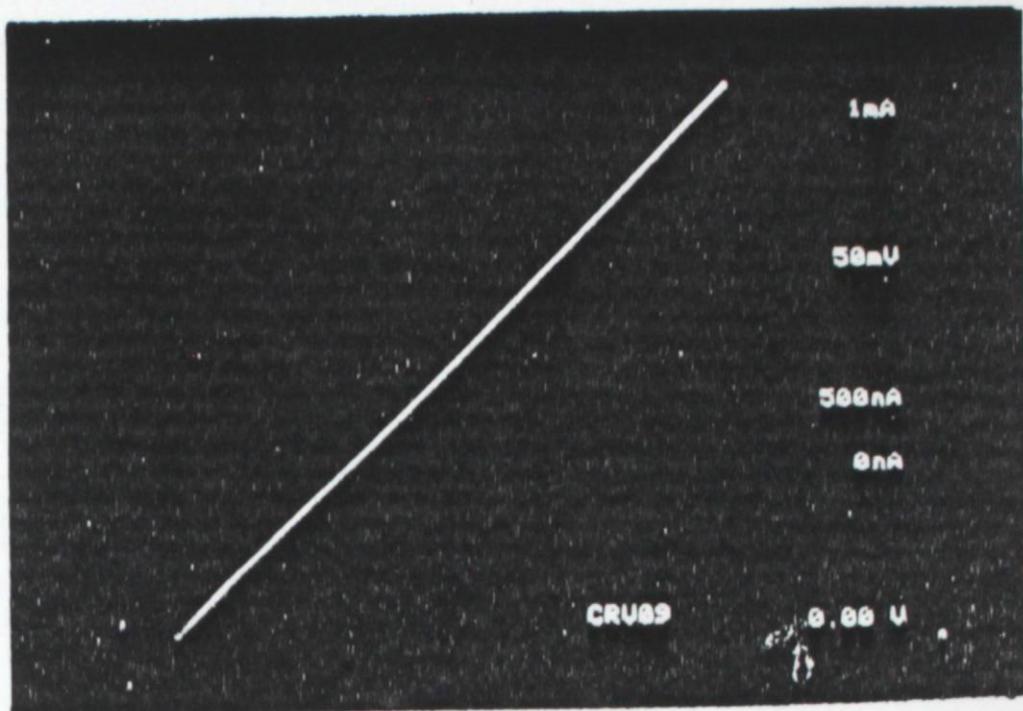
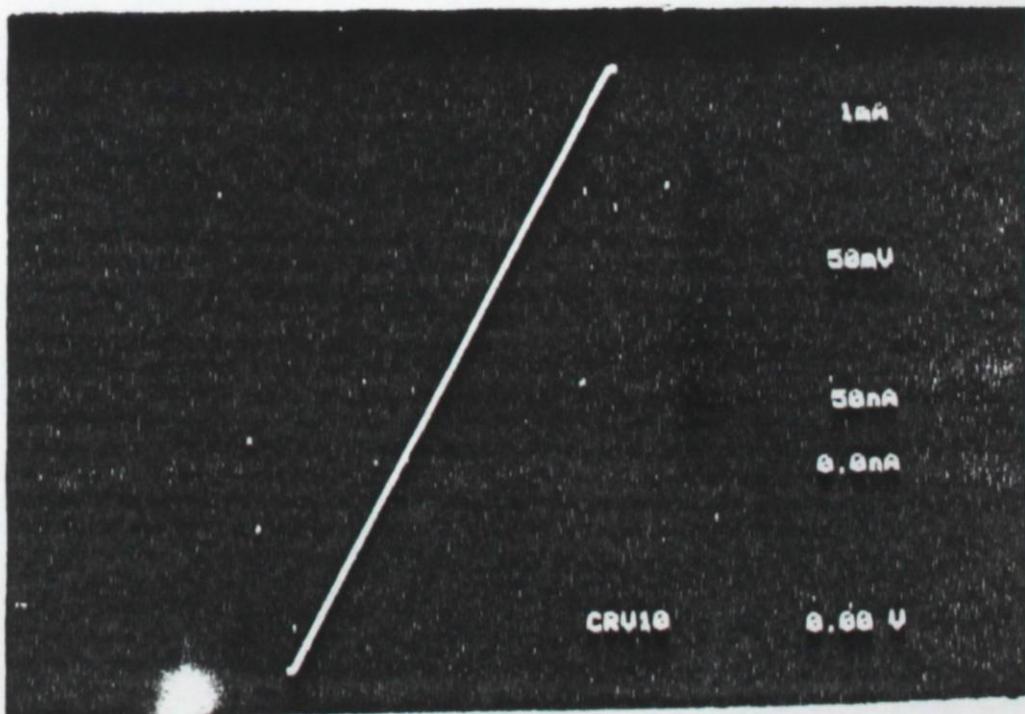


Fig.III.14. Contact Al-Si ohmique TR=450°C
a - Al - Si (111) type p.



b - Al - Si (001) Type p.

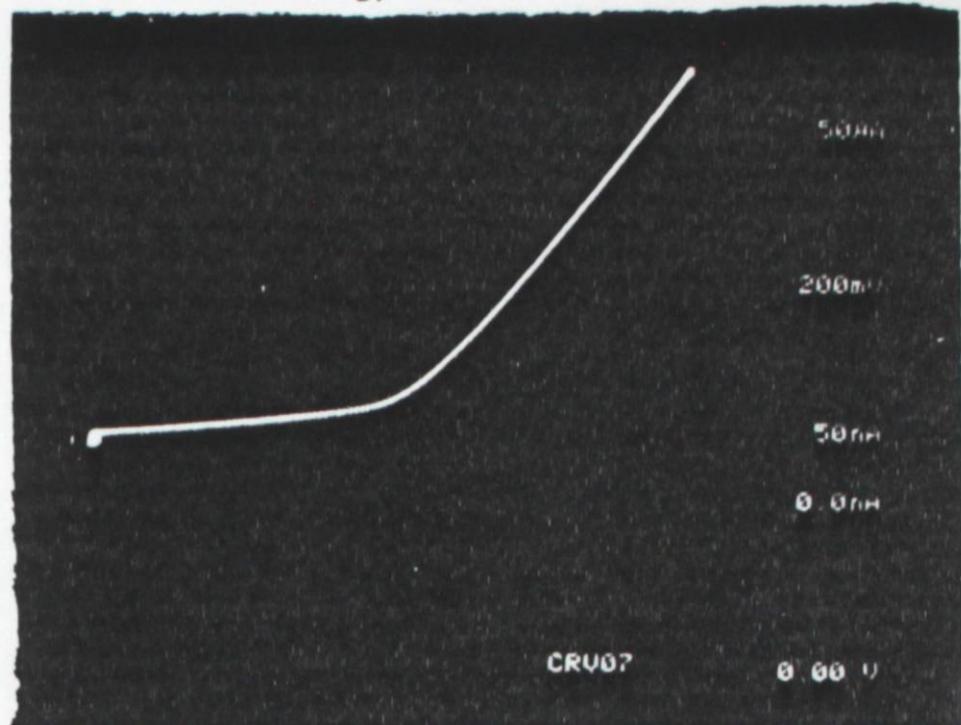
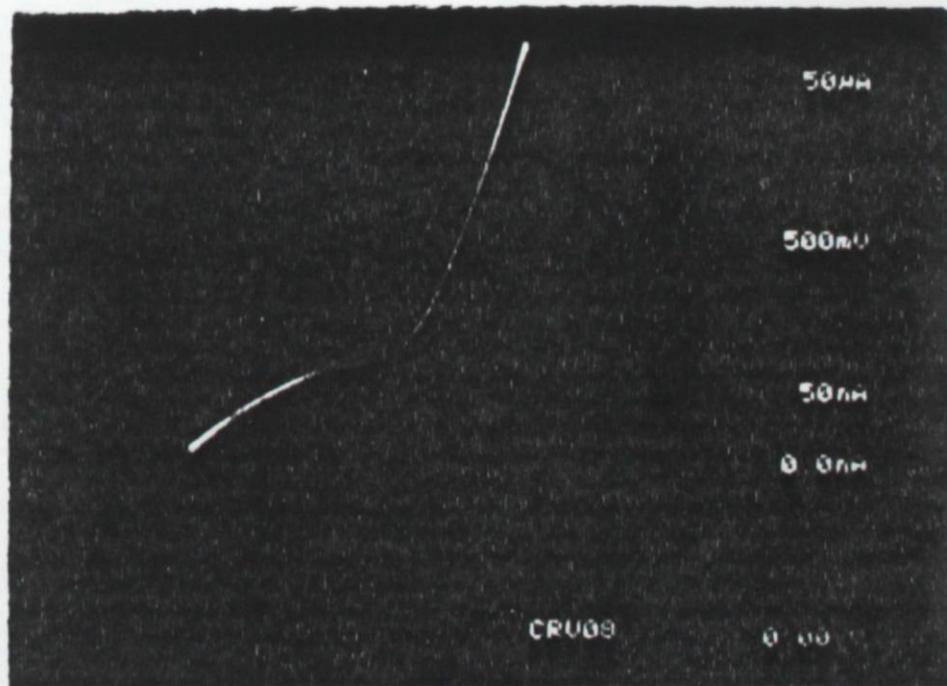


Fig.III.15. Caractéristique courant-tension
a. Al-Si type N. $T_s = 500^\circ\text{C}$



b - Al-Si Type N. $TR = 450^\circ\text{C}$

CONCLUSION :

Les propriétés électriques d'un contact métal-semiconducteur nécessitent la détermination de nombreux paramètres. Les paramètres expérimentaux interviennent sur la hauteur et la forme de la barrière métal-semiconducteur et sur la formation d'une couche d'oxyde natif à l'interface ou d'une zone endommagée par les nettoyages chimiques.

Ils interviennent sur les états de surface et sur les niveaux pièges proonds à l'interdiffusion entre les matériaux mis en contact lors des traitements thermiques .

La caractérisation des contact Schottky Al-Si (n) réalisés sur des substrats dopés à 10^{15} cm^{-3} a d'une part donné des valeurs de la hauteur de la barrière ϕ_{bn} compatibles avec les résultats théoriques et d'autre part, laissé apparaître que plusieurs mécanismes contribuent à la conduction à cause des valeurs de n assez élevées.

Par ailleurs la caractérisation des contacts Al-Si (p) a montré qu'ils présentaient une allure ohmique et que pour les dopages du substrat considéré (10^{17} cm^{-3}), les résistances de contact sont en bon accord avec celles données par les courbes théoriques.

L'augmentation systématique de la hauteur de barrière ϕ_{bn} et la décroissance du facteur d'idéalité n avec le recuit thermique sont observées. Durant le refroidissement, les atomes d'oxygène de la couche Si O_2 réagissent avec l'aluminium réduisant la couche d'oxyde et la densité des états d'interface. En conséquence la hauteur de barrière ϕ_{bn} augmente et le facteur d'idéalité n diminue avec la température.

Enfin pour terminer, nous préciserons que la réalisation technologique et la caractérisation des structures Al-Si ont nécessité un temps très long . Par ailleurs, ceci nous a permis de mettre en évidence les propriétés électriques des structures et l'influence de la température sur la nature du contact et sur les paramètres physiques intervenant lors des traitements thermiques .

Cependant en vue de compléter notre étude il conviendrait d'insister sur :

- L'influence du temps de recuit pour diverses températures
- L'influence du dopage du substrat .
- La diffusion du silicium à travers l'aluminium .

En perspective, une étude du nettoyage par plasma d'hydrogène doit être envisagée lors des réalisations des structures Al-Si.

BIBLIOGRAPHIE :

- |1| S.M. S E "Physics of semiconductor Devices"
John wiley and Sons (1981).
- |2| E.H. RHODERICK " Metal semiconductor contacts "
Oxford University (1978).
- |3| A.I. ALCINWANDE and J.D. PLUMMER. STANFORD UNIVERSITY. CALIFORNIA
J. Electrochem Soc 134 N°9 (1987).
- |4| L. Lassabatère Phy. App. 22. (1987).
- |5| Principaux composants semiconducteurs.
Physiques des dispositifs électroniques (Technique de l'ingenieur).
- |6| G.N. LU. C. Barret et T. Neffati
Revue Phys. Appl. (22) - (1987).
- |7| P.R. VAYA . and J. MAJHI.
Phy. Stat . Sol. (1988).
- |8| B. Schwart 'and H. Robbins .
Journal of Electrochemical Society (1961) Vol 108 N° 4.
- |9| Werner Kern
RCA Review vol. 39. (1978).
- |10| H. MATHIEU. Physique des Sc.
- |11| R.PURTELL., G. HOLLINGER, GW-RUBLOFF, P.S. HO
J. Vac . Sci. Techni. A1 (2)- (1983).

- |24| A.S. YAPSIR - T - M Lu. P. HADIZAD and L.C. Corelli
J.App. Phys . 63. (1988).
- |25| T.E. Seidel .
J.App. Phy lett. 46. (1985).
- |26| HSUN . HUA TSENG and ching - Yuan Ww.
J.Appl . Phy. 61 (1987).
- |27| J.C. Clair and P.B. Ghate
J. Vac . Sci. Technol . 14 (1977).
- |28| H.C. Card .
Conf . Serie Number 22.
- |29| J. Basterfield - J.M. Shannon .
and A. Gill Solid Stat . electronic
- |30| J.C. MANIFACIER, N. BRORTRYB, R. ARDEBILI.
and J.P. Charles . J. app. Phys 64. (1988).
- |31| JOHN. G.J. CHERN.
G. William
Owham . and NATHAN CHEUNG .
IEEE (1985).
- |32| P. AUVRAY : A GUIVARCH . and al. (1984).
- |33| Y.K. FANG - C.Y. CHANG. and Y. K. SU
Solid. State electronics (22) (1979).
- |34| H H. BERGER .
J. elect. Soc Solid - State Science
and Technology . (1972).

|35| GREGORY S. MARLOW . and MUKUNDA. B. DAS.
Solid-State electr. (25) (1982);

|36| SS. WINTERTON and N. G Tarr
Solid- State electr. (29) (1986).

| 35 | GREGORY S. MARLOW . and MUKUNDA. B. DAS.
Solid-State electr. (25) (1982);

| 36 | SS. WINTERTON and N. G Tarr
Solid- State electr. (29) (1986).