Effet d'un bombardement ionique de très basse énergie sur la barrière de Schottky métal-GaAs

T. Neffati, C. Barret, G.N. Lu, H. Maaref

► To cite this version:

T. Neffati, C. Barret, G.N. Lu, H. Maaref. Effet d'un bombardement ionique de très basse énergie sur la barrière de Schottky métal-GaAs. *Revue de Physique Appliquée*, 1988, 23 (6), pp.1103-1110. 10.1051/rphysap:019880023060110300 . jpa-00245912

HAL Id: jpa-00245912

<https://hal.science/jpa-00245912>

Submitted on 1 Jan 1988

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

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

Classification
Physics Abstracts
25.30 — 25.50

Effet d'un bombardement ionique de très basse énergie sur la barrière de Schottky métal-GaAs

T. Neffati, C. Barret, G. N. Lu et H. Maaref

Institut d'Electronique Fondamentale, UA 22-C.N.R.S., Université Paris-Sud, Bâtiment 220,
91405 Orsay Cedex, France

(Reçu le 15 juillet 1987, révisé le 22 décembre 1987, accepté le 15 février 1988)

Résumé. — Une étude systématique du comportement électrique de diodes Schottky obtenues par évaporation d'aluminium et d'or sur GaAs de type N nettoyé par bombardement ionique dans la gamme d'énergie 0-200 V est effectuée. Les principaux résultats sont que : i) La barrière de Schottky décroît lorsque l'énergie des ions augmente et devient indépendante du métal déposé. ii) L'efficacité d'un traitement thermique post-métallisation pour restaurer la barrière initiale décroît lorsque l'énergie des ions augmente. iii) Contrairement aux observations faites après des bombardements à plus haute énergie et suggérant la création d'états donneurs, l'examen des caractéristiques $C-V$ montre que dans la gamme 0-200 eV des défauts de type accepteur apparaissent.

Abstract. — The electrical behaviour of Schottky diodes Al and Au on ion cleaned N type GaAs is studied in the ion energy range 0-200 eV. The main results are : i) The barrier height decreases as the ion energy increases and becomes independent of the metal. ii) The thermal recovery becomes less and less efficient as the ion energy increases. iii) The $C-V$ curves are explained by acceptor-like defects in opposition to results obtained at higher energy and suggesting the presence of donor levels.

1. Introduction.

L'utilisation de techniques faisant appel au bombardement ionique se développe de plus en plus dans la fabrication des dispositifs semiconducteurs. L'emploi d'ions d'énergie moyenne ou faible permet de réaliser les fonctions de dopage, d'attaque localisée, de nettoyage et de dépôt [1, 2].

Cependant l'interaction d'ions avec la surface du semiconducteur provoque des dommages qui sont responsables de la dégradation de la qualité du matériau et des performances des composants. De nombreuses études sur ce sujet ont été effectuées. Elles portent en majorité sur le silicium [3-10] et utilisent en général la diode Schottky comme dispositif de test électrique. La plupart des observations concordent pour constater une diminution de la hauteur de barrière apparente (déduite d'une caractéristique $I-V$) sur le matériau n et une augmentation sur le matériau p. Ces variations de barrière sont accompagnées d'une augmentation importante du coefficient d'idéalité des diodes et de fortes anomalies dans les caractéristiques $C-V$. Ces phénomènes sont attribués à la création dans le gap du silicium

d'états électroniques supposés de type donneur et associés à des défauts structuraux provoqués par le bombardement ionique [3, 11, 12]. Les études réalisées sur les semiconducteurs III-V [9, 10, 13-17] conduisent à des résultats similaires. Tous ces travaux ont été effectués avec des sources d'ions dont les énergies sont typiquement comprises entre 500 eV et quelques keV. L'apparition récente de sources à large faisceau permet de diminuer très notablement l'énergie des ions tout en conservant une densité de courant élevée [18]. On peut alors réaliser un nettoyage de surface sous vide à des énergies voisines du seuil de pulvérisation du matériau afin de minimiser la création de défauts [1]. L'efficacité de tels nettoyages a été démontrée par des méthodes de caractérisation des surfaces [9].

Nous nous proposons ici d'étudier les caractéristiques électriques de diodes Schottky réalisées *in situ* sur des surfaces de GaAs ayant été soumises à un bombardement d'ions Ar^+ d'énergie comprise entre 50 et 200 eV. Deux métaux différents ont été utilisés, l'aluminium et l'or, le premier pour son importance technologique et le second pour déterminer si des écarts de hauteur de barrière subsistent ou

non après le nettoyage ionique. Ce dernier point est intéressant pour élucider le problème des causes de la fixation du niveau de Fermi à l'interface métal-semiconducteur.

Après avoir brièvement décrit les conditions expérimentales, nous présenterons successivement les résultats des caractérisation I - V , puis C - V . L'influence d'un traitement thermique post-métallisation sera ensuite étudiée et une discussion des résultats obtenus sera effectuée.

2. Conditions expérimentales.

Les plaquettes de GaAs utilisées sont de type N, en provenance de M.C.P. et de dopage $1,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Un contact ohmique est tout d'abord réalisé par dépôt d'alliage Au-Ge sur la face non polie, suivi d'un recuit à 450°C sous azote. Puis la face polie est soigneusement dégraissée par une succession de bains de trichloréthylène, alcool méthylique et acétone. La désoxydation est réalisée pendant 3 min dans une solution d'acide chlorhydrique à 50 %. Le nettoyage est terminé par un rinçage à l'eau désionisée et un séchage dans l'azote sec. Les tranches sont alors généralement montées immédiatement dans un banc de vide de pression de base 10^{-7} torr. Certaines sont volontairement stockées plusieurs jours à l'air avant d'être mises sous vide afin qu'une couche d'oxyde naturel d'épaisseur non négligeable se forme.

Le nettoyage ionique est réalisé à l'aide d'une source VEECO ICS 3" montée sur le banc de vide. La pression d'argon au cours du bombardement est de 3×10^{-4} torr. L'énergie des ions incidents est réglé à 50, 100, 150 ou 200 eV. La durée du bombardement n'a pas été étudiée en tant que paramètre expérimental. Elle est généralement fixée à 120 s sous un courant de $0,5 \text{ mA/cm}^2$. Dès l'arrêt du bombardement, l'argon est évacué. La métallisation d'or ou d'aluminium par effet Joule est débutée moins d'une minute plus tard, afin de limiter les risques de pollution de la surface après son décapage ionique. 2 000 Å de métal sont déposés. La distance entre la plaquette et le creuset ainsi que ses conditions de fixation réduisent au maximum l'échauffement du semiconducteur au cours du dépôt.

Les plaquettes métallisées sont ensuite mises à l'air et des diodes individuelles de 1 ou 2 mm^2 sont délimitées par photolithographie. Certaines sont montées immédiatement sur embase TO 5 à l'aide d'une colle à l'argent polymérisable (100°C , 30 min). Les autres sont conservées, en particulier pour effectuer des opérations de recuits successifs à des températures croissantes.

3. Caractérisation I - V .

La caractéristique courant-tension est relevée de façon automatique sous polarisation directe entre

10^{-9} A et 10^{-1} A . Pour une diode Schottky idéale la loi de variation est telle que :

$$I = I_s \exp \frac{qV}{kT} \quad (1)$$

avec

$$I_s = SA^* T^2 \exp \left(-\frac{\phi_B}{kT} \right) \quad (2)$$

où A^* est la constante de Richardson modifiée, valant $8,4 \text{ A.cm}^{-2}.\text{K}^{-1}$ pour GaAs type N.

Une diode Schottky réelle possède une résistance série r_s qui accroît la chute de tension à courant donné et d'autre part la pente de $\ln I = f(V)$ excède $\frac{kT}{q}$. On en tient compte en introduisant un coefficient d'idéalité n tel que :

$$I = I_s \exp \frac{q(V - r_s I)}{nkT} \quad (3)$$

On considère qu'une diode réelle reste *quasi-idéale* si $n < 1,10$. Un programme d'ajustement détermine à partir des données expérimentales r_s , n et ϕ_{BJ} . La hauteur de barrière ϕ_{BJ} est une barrière apparente déduite de I_s qui ne peut être confondue avec la barrière vraie ϕ_B que si n est voisin de l'unité.

Fig. 1. — Caractéristiques I - V à 300 K pour Al-GaAs : 1) nettoyage chimique, oxyde épais (a) ou mince (b) ; 2) bombardement ionique $E = 50 \text{ eV}$; 3) $E = 100 \text{ eV}$; 4) $E = 150 \text{ eV}$; 5) $E = 200 \text{ eV}$.

[I - V curves at 300 K for Al-GaAs ; 1) chemical etch, thick oxide (a), thin oxide (b) ; 2) ion cleaning $E = 50 \text{ eV}$; 3) ion cleaning $E = 100 \text{ eV}$; 4) ion cleaning $E = 150 \text{ eV}$; 5) ion cleaning $E = 200 \text{ eV}$.]

La figure 1 montre les courbes I - V obtenues pour Al-GaAs à température ambiante pour différentes énergies des ions incidents. Les valeurs de n et ϕ_{BJ} déduites de ces courbes sont regroupées dans le tableau I avec, d'une part les résultats obtenus à 90 K, et, d'autre part, ceux obtenus à température ambiante pour Au-GaAs. Ces résultats appellent plusieurs commentaires.

Tableau I. — *Résultat des mesures I-V* ⁽¹⁾: Al-GaAs à 300 K ; ⁽²⁾: Al-GaAs à 90 K ; ⁽³⁾: Au-GaAs à 300 K ; (*) : *mesure non significative*.
[I-V results on Al-GaAs at 300 K ⁽¹⁾ and 90 K ⁽²⁾ and on Au-GaAs at 300 K ⁽³⁾ ; (*) insignificant measurement.]

	<i>E</i> = 0 Oxyde épais	<i>E</i> = 0 Oxyde mince	<i>E</i> = 50 eV	<i>E</i> = 100 eV	<i>E</i> = 150 eV	<i>E</i> = 200 eV
$\phi_{BJ}^{(1)}$ $n^{(1)}$	(*) 4	0,75 1,10	0,64 1,08	0,47 1,04	0,46 1,04	0,40 1,15
$\phi_{BJ}^{(2)}$ $n^{(2)}$	★ ★	(*) 2,10	0,58 1,30	0,44 1,20	0,46 1,25	0,32 1,85
$\phi_{BJ}^{(3)}$ $n^{(3)}$	0,81 1,53	0,87 1,15	0,59 1,03	0,49 1,05		0,41 (*)

Tout d’abord, le bombardement ionique de très basse énergie est un moyen efficace de nettoyage de la surface de GaAs. On constate par exemple sur la figure 1 qu’un échantillon laissé plusieurs jours à l’air avant métallisation (diode 1a) présente une caractéristique très dégradée à cause de l’existence d’une couche d’oxyde natif d’épaisseur non négligeable. Le bombardement ionique, dès 50 eV, élimine cet oxyde et restaure un coefficient d’idéalité très proche de l’unité. Ceci est conforme aux observations de Rabinzohn *et al.* [9] par spectroscopie Auger.

Le deuxième point est l’excellente qualité des diodes obtenues en ce qui concerne leur comportement vis-à-vis du modèle thermoionique. Les coefficients d’idéalité restent très proches de l’unité, non seulement à température ambiante, mais également à basse température. A titre de comparaison, la croissance de *n* et la diminution de ϕ_{BJ} entre 300 K et 90 K sont inférieures à ce qui est généralement observé pour des interfaces clivées sous ultra-vide. Ces résultats sont également à comparer à ceux obtenus pour des bombardements ioniques de plus forte énergie [14, 15] où les caractéristiques sont très dégradées dès la température ambiante avec des non-linéarités prononcées et des valeurs de *n* supérieures à 1,5. La faible valeur des coefficients d’idéalité permet d’affirmer que les hauteurs de barrière mesurées ϕ_{BJ} sont très proches des barrières réelles ϕ_B . La figure 2 montre l’évolution de cette barrière avec l’énergie des ions. On constate la rapide décroissance de ϕ_B entre *E* = 50 eV et *E* = 100 eV. Ce résultat est très voisin de celui obtenu par Yamasaki *et al.* [19] en soumettant la surface de GaAs à un plasma H.F. dans la même gamme d’énergie. Au-delà de *E* = 100 eV, la barrière de Schottky tend à se saturer aux alentours de 0,4 à 0,5 eV, en accord avec les observations faites à plus forte énergie [10, 15, 20, 21].

Fig. 2. — Variations de la hauteur de barrière ϕ_{BJ} (▲) et du coefficient d’idéalité *n* (●) avec l’énergie des ions pour Al-GaAs à température ambiante.
[Variations in barrier height ϕ_{BJ} (▲) and ideality parameter *n* (●) as a function of the ion energy for Al-GaAs at room temperature.]

Le dernier point intéressant qui apparaît dans le tableau I vient de la comparaison des résultats obtenus pour Al et Au. Ces deux métaux sont connus pour donner des barrières de Schottky notablement différentes sur GaAs.

Il existe de nombreuses valeurs publiées [22-24], concernant des surfaces de GaAs clivées sous ultra-vide ou nettoyées chimiquement et indiquant des barrières de l’ordre de 0,8 eV pour l’Al et 0,9 eV pour l’Au.

Nos résultats sur les surfaces non bombardées montrent :

- Un écart de 0,12 eV existe entre les deux métaux.
- Un bombardement à 50 eV réduit cet écart à 0,050 eV.
- A des énergies plus élevées, les caractéristiques I-V pour les deux métaux deviennent pratiquement

superposables, ce qui correspond à des barrières quasi identiques.

4. Caractérisation C-V.

La capacité de jonction est mesurée en petit signal (10 mV) à fréquence élevée (100 kHz) en fonction de la polarisation. La polarisation varie de -1 V en inverse jusqu'à une valeur maximum telle que la conductance dynamique de la diode atteigne environ 1 k Ω . Cette valeur dépend de la hauteur de barrière et de la température. Pour une diode idéale à dopage uniforme la courbe C^{-2} en fonction de V est une droite dont la pente et l'abscisse à l'origine permettent de déterminer le dopage et la hauteur de barrière. Cette hauteur de barrière que nous noterons ϕ_{BC} correspond à l'extrapolation à l'interface de la courbure de bandes parabolique liée à une zone de charge d'espace à densité uniforme.

Si on considère les résultats obtenus pour les diodes Al-GaAs à température ambiante (Fig. 3 et Tab. II), on constate que la barrière ϕ_{BC} croît avec l'énergie des ions alors que la barrière ϕ_{BJ} décroissait. Un écart considérable pouvant dépasser 100 % apparaît entre les deux déterminations. Nous avons toutes les garanties pour estimer que ϕ_{BJ} représente bien la valeur réelle de la hauteur de barrière, ce

Fig. 3. — Courbes $C^{-2} - V_R$ pour Al-GaAs à 300 K ; 1) $E = 0$; 2) $E = 50$ eV ; 3) $E = 100$ eV ; 4) $E = 150$ eV ; 5) $E = 200$ eV.

[$C^{-2} - V_R$ curves for Al-GaAs at 300 K ; 1) $E^R = 0$; 2) $E = 50$ eV ; 3) $E = 100$ eV ; 4) $E = 150$ eV ; 5) $E = 200$ eV.]

n'est donc pas le cas pour ϕ_{BC} . Les causes de perturbation des caractéristiques C-V d'une diode Schottky ont été analysées par différents auteurs [25-29]. Dans le cas des courbes de la figure 3, on observe des non-linéarités au voisinage de $V = 0$. Ces non-linéarités augmentent avec l'énergie des ions et sont sensibles à la fréquence du signal de mesure et à la température de l'échantillon. Ceci incite à mettre en cause la présence dans la zone de charge d'espace d'états électroniques créés par le bombardement ionique provoquant une densité de charge non uniforme. Ces états doivent être en outre assez profonds pour répondre, au moins partiellement, à un signal à 100 kHz à température ambiante. Mais si on effectue des mesures à 90 K, on obtient des courbes $C^{-2} - V$ bien linéaires (Fig. 4) car leur contribution dynamique a disparu.

Fig. 4. — Courbes $C^{-2} - V_R$ pour Al-GaAs à 90 K ; 1) $E = 0$; 2) $E = 50$ eV ; 3) $E = 100$ eV ; 4) $E = 150$ eV ; 5) $E = 200$ eV.

[$C^{-2} - V_R$ curves for Al-GaAs at 90 K ; 1) $E = 0$; 2) $E = 50$ eV ; 3) $E = 100$ eV ; 4) $E = 150$ eV ; 5) $E = 200$ eV.]

Les barrières ϕ_{BC} déduites ont maintenant tendance à diminuer lorsque l'énergie des ions augmente. Cependant, il existe toujours entre ϕ_{BC} et ϕ_{BJ} un écart significatif et simultanément le dopage apparent calculé à partir des pentes des courbes décroît lorsque l'énergie des ions augmente. Nous montrerons au paragraphe 6 que ceci peut être expliqué par l'effet électrostatique d'un état accep-

Tableau II. — Résultat des mesures C-V pour Al-GaAs ; (1) Mesures à 300 K ; (2) Mesures à 90 K.

[C-V results obtained at 300 K (1) and 90 K (2) for Al-GaAs.]

E (eV)	0	50	100	150	200
$\phi_{BC}^{(1)}$ (eV)	0,75	0,80	1,20	1,2	1,0
$N_D^{(1)}$ (cm^{-3})	$1,8 \times 10^{16}$	$1,7 \times 10^{16}$	$1,5 \times 10^{16}$	$1,3 \times 10^{16}$	$1,1 \times 10^{16}$
$\phi_{BC}^{(2)}$	0,88	0,95	0,75	0,65	0,62
$N_D^{(2)}$	$1,4 \times 10^{16}$	$1,4 \times 10^{16}$	7×10^{15}	5×10^{15}	4×10^{15}

teur dû au bombardement et pénétrant assez profondément dans la zone de charge d'espace.

5. Effet d'un traitement thermique.

Il est réalisé sur des diodes non montées sur embase afin d'éviter toute contamination par la colle à l'argent. Il est effectué dans un four à tube de quartz sous balayage gazeux (N₂ et H₂). Cinq recuits successifs sont généralement faits pour Al-GaAs, à 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C et 400 °C, chacun durant deux minutes. Pour Au-GaAs la température est limitée à 300 °C en raison de la forte interdiffusion des matériaux à des températures plus élevées. Après chaque étape une caractérisation *I-V* est effectuée sous pointe. Après le dernier traitement, les échantillons sont montés sur embase pour une caractérisation complète.

Les résultats obtenus pour Al et Au dans la gamme 0-300 °C sont extrêmement voisins et nous ne discuterons ici que ceux relatifs à l'aluminium. Les principaux paramètres extraits des mesures *I-V* et *C-V* sont donnés dans le tableau III.

Pour ce qui concerne les mesures *I-V* on constate que le traitement thermique a pour conséquence une augmentation de la hauteur de barrière sans dégradation du coefficient d'idéalité. La figure 5 donne les variations de ϕ_{BJ} avec la température du recuit pour un bombardement à 150 eV. On constate que ϕ_{BJ} tend vers un palier qui est atteint à 350 °C environ. Mais ce palier reste très inférieur à la hauteur de barrière *standard* d'une interface Al-GaAs. Si on compare les barrières obtenues après traitement à 400 °C pour différentes énergies de bombardement (Fig. 6), on observe que ϕ_{BJ} reste une fonction décroissante de l'énergie. Une dernière

Fig. 5. — Variation de la hauteur de barrière avec la température du recuit pour $E = 150$ eV pour Al-GaAs (NR = non recuit).

[Variations in Al-GaAs barrier height as a function of the annealing temperature for $E = 150$ eV.]

Fig. 6. — Comparaison des hauteurs de barrière avant (●) et après (▲) recuit à 400 °C pour les différentes valeurs de l'énergie des ions pour Al-GaAs.

[Al-GaAs barrier heights before (●) and after (▲) a 400 °C thermal annealing for various ion energies.]

constatation sur les mesures *I-V* est que le recuit à 400 °C est pratiquement inefficace pour une surface

Tableau III. — Influence d'un traitement thermique sur les paramètres extraits des caractéristiques *I-V* et *C-V* de Al-GaAs : (1) : recuit 300 °C, (2) : recuit 400 °C, température de mesure 300 K ; (3) : recuit 400 °C, température de mesure 300 K ; (4) : recuit 400 °C, température de mesure 90 K.

[*I-V* and *C-V* results on Al-GaAs after a thermal annealing. (1) : annealing temperature 300 °C ; (2) : annealing temperature 400 °C ; (3) : annealing temperature 400 °C, measurement temperature 300 K ; (4) : annealing temperature 400 °C, measurement temperature 90 K.]

<i>E</i> (eV)	0	50	100	150	200
ϕ_{BJ} (1) <i>n</i> (1)	0,78 1,12	0,68 1,07	0,51 1,02	0,55 1,06	0,41 1,15
ϕ_{BJ} (2) <i>n</i> (2)	0,79 1,15	0,70 1,05	0,60 1,05	0,58 1,03	0,43 1,12
ϕ_{BC} (3) <i>N_D</i> (3)	0,75 $1,8 \times 10^{16}$	0,74 $1,8 \times 10^{16}$	0,63 $1,5 \times 10^{16}$		0,44 $1,4 \times 10^{16}$
ϕ_{BC} (4) <i>N_D</i> (4)	0,88 $1,4 \times 10^{16}$	0,81 $1,6 \times 10^{16}$	0,67 $1,0 \times 10^{16}$		0,48 $1,0 \times 10^{16}$

bombardée à 200 eV. Ceci est à rapprocher des résultats obtenus à plus forte énergie et qui montrent également une influence minime du traitement thermique [20-21].

La figure 7 donne les résultats des mesures $C-V$ effectuées à température ambiante après un recuit à 400 °C. Pour montrer l'évolution des caractéristiques à la suite du traitement thermique, la ligne en pointillé indique approximativement la position initiale des courbes et la courbe relative à un échantillon non bombardé est également représentée. À l'évidence, le traitement thermique agit sur l'interface pour rapprocher très nettement les courbes $C^{-2}-V$ de celle correspondant à $E = 0$.

Fig. 7. — Effet d'un traitement thermique à 400 °C sur des courbes $C^{-2} - V_R$ pour Al-GaAs. (●) $E = 50$ eV ; (▲) $E = 100$ eV ; (■) $E = 200$ eV ; La droite en pointillés donne la position approximative des courbes avant recuit et la droite en trait plein correspond à une diode de référence non bombardée et non recuite.

[$C^{-2} - V_R$ results on Al-GaAs after a 400 °C thermal annealing : (●) $E^R = 50$ eV ; (▲) $E = 100$ eV ; (■) $E = 200$ eV. The dotted line gives the approximate location of the curves before annealing and the solid line corresponds to a reference diode (unbombarded, unannealed).]

Si on compare maintenant les hauteurs de barrière mesurées par $I-V$ et par $C-V$ (Tab. III) on constate l'excellent accord entre les deux déterminations. De plus la diminution du dopage apparent avec l'énergie de bombardement, si elle existe encore, s'est nettement réduite. Enfin, quand la température de mesure diminue, ϕ_{BC} augmente (au lieu de diminuer avant recuit) ce qui est cohérent avec l'élargissement du gap.

Tous ces résultats montrent qu'après traitement thermique le comportement général des diodes tend à se rapprocher de celui d'une diode schottky idéale. Cependant la barrière ne revient pas à la valeur obtenue sans bombardement et ce d'autant moins que l'énergie des ions employés est plus élevée.

6. Discussion.

Le type de nettoyage utilisé et les résultats des caractérisations électriques incitent à faire intervenir,

pour expliquer le comportement des contacts métalliques sur surface semiconductrice bombardée, l'existence de défauts responsables d'états de surface ou de volume. Plusieurs études, menées à des énergies de bombardement plus élevées [15, 20, 21] ont fait apparaître que la profondeur de pénétration de ces défauts dans le semiconducteur peuvent atteindre plusieurs centaines, voir plusieurs milliers d'ångströms. Il est donc plausible d'invoquer la présence dans le gap d'états électroniques ayant une extension géométrique non négligeable à l'échelle de la zone de charge d'espace vers le volume du semiconducteur. Une étude expérimentale de ces états est actuellement en cours par la méthode de Spectroscopie de Capacité Schottky (SCS) [30-32]. Les premiers résultats font effectivement apparaître deux états, spécifiques des surfaces bombardées, situés énergétiquement à environ 0,2 et 0,4 eV du bas de la bande de conduction [33].

Nous avons simultanément entrepris une modélisation complète du comportement statique et dynamique de contacts M-S en présence de défauts non strictement localisés à l'interface [34]. Les principaux points qui ressortent de cette étude et qui aident à la compréhension des résultats expérimentaux sur les surfaces bombardées sont les suivants :

i) Le type de loi exprimant la variation de la densité des états avec la profondeur de pénétration dans le semiconducteur n'est pas critique. Pour des raisons de simplicité nous pouvons par exemple baser les raisonnements sur une loi exponentielle :

$$N(x) = \frac{K}{L} \exp(-x/L)$$

où K est la concentration totale de l'état par unité de surface et L une profondeur caractéristique de pénétration.

ii) Un seul état, qu'il soit du type donneur ou accepteur, suffit pour réaliser le blocage du niveau de Fermi, mais ce blocage ne se produit pas à l'interface proprement dit. La figure 8 montre que le sommet de la barrière de potentiel peut être enterré à une distance d de la surface du semiconducteur. Il est à remarquer que la hauteur de barrière mesurée par $I-V$ tend vers 0,4 à 0,5 eV lorsque l'énergie des ions augmente, et que simultanément un état situé vers $E_c - 0,4$ eV est mis en évidence par SCS.

iii) Une variation de la charge portée par ces états avec la polarisation peut provoquer une déformation des caractéristiques $I-V$. Cependant cette déformation dépend très largement des paramètres (densité, profondeur de pénétration, sections efficaces de capture, énergie) des différents états en présence et peut rester négligeable comme nous l'observons expérimentalement pour $E < 200$ eV.

iv) Des simulations de courbe $C-V$ montrent une nette distinction entre le comportement en présence d'états de type donneur ou accepteur. En effet,

Fig. 8. — Profil des bandes pour un interface M-S de type N en présence d'un état d'interface accepteur pénétrant dans le semiconducteur. Le sommet de la barrière est enterré à la distance d du métal et la zone de charge d'espace s'étend sur W , au-delà de d .

[Energy bands for an n type M-S interface with an acceptor interface level penetrating into the semiconductor bulk. The top of the barrier is buried at a distance d from the metal and the space charge zone extends to a depth W beyond d .]

l'existence d'états donneurs contribue à accroître la capacité mesurée, ce qui est totalement contradictoire avec l'expérience (Figs. 3 et 4). Ceci ne remet pourtant pas en cause un grand nombre d'interprétations qui à la suite de Mullins et Brunnschweiler [3] sont basées sur la présence de tels états. En effet, les travaux de Kwan *et al.* [2] réalisés sur une gamme d'énergie 100-1 000 eV montrent que la capacité commence par diminuer pour augmenter ensuite très fortement au-delà de 200 eV.

Il semble donc que différents types de défauts puissent être créés sous la surface de GaAs à la suite d'un bombardement ionique. Ces défauts peuvent dépendre directement de l'énergie des ions employés. Mais il ne faut pas perdre de vue que les sources utilisées à très basse énergie comme dans notre travail et à énergie moyenne ont des structures différentes. On ne peut donc pas écarter dans l'un ou l'autre cas l'incorporation dans le semiconducteur d'éléments, métalliques par exemple provenant des sources elles-mêmes.

Si nous revenons maintenant sur le comportement des courbes C - V en présence d'états accepteurs, nous pouvons effectuer le raisonnement très simple suivant : si nous observons la figure 8, il apparaît évident que la hauteur de barrière ϕ_{BC} déduite de l'extrapolation de la courbure quasi-parabolique existant au-delà de la profondeur d excède la hauteur de barrière réelle. Plus précisément la zone de charge d'espace peut être considérée comme constituée de la couche d'épaisseur d , pratiquement indépendante de la polarisation appliquée [34] et d'une couche d'épaisseur W obéissant à la loi usuelle de dépendance à la tension. Tout se passe donc, en première approximation, comme si on avait en série une capacité d'épaisseur d constante et une capacité suivant la loi linéaire en C^{-2} - V . Ceci est tout à fait analogue à ce qui se passe en présence d'une couche d'oxyde superficielle d'épaisseur non négligeable.

Fig. 9. — Caractéristiques C^{-2} - V simulées pour un sommet de barrière enterré à la profondeur d dans le semiconducteur ; 1) $d = 0$; 2) $d = 100$ Å ; 3) $d = 300$ Å ; 4) $d = 500$ Å.

[Calculated C^{-2} - V curves in the case of a buried barrier. The various curves are for various d values (see Fig. 8) : 1) $d = 0$; 2) $d = 400$ Å ; 3) $d = 300$ Å ; 4) $d = 500$ Å.]

La figure 9 montre des résultats de simulation pour différentes valeurs de d qui font apparaître clairement que les valeurs de ϕ_{BC} et N_D déduites de ces courbes sont respectivement trop élevées et trop faibles, l'écart avec les valeurs réelles augmentant avec d . Ces résultats sont tout à fait conformes aux observations expérimentales. On peut enfin expliquer le rôle du traitement thermique de la façon suivante : il n'y a pas disparition des états responsables de la modification de la hauteur de barrière (celui en $E_c - 0,40$ eV en particulier) mais modification de leurs paramètres (densité et profondeur de pénétration) telle que le sommet de la barrière se rapproche de la surface du semiconducteur, ce qui provoque un retour à la normale des caractéristiques C - V sans toutefois restaurer la hauteur de barrière existant en l'absence de bombardement.

7. Conclusions.

Nous avons étudié le comportement électrique de contacts Al et Au sur GaAs de type N nettoyé par bombardement ionique d'énergie comprise entre 50 et 200 eV. Les résultats principaux sont les suivants :

— Le bombardement ionique de très basse énergie est un moyen efficace de nettoyage de la surface de GaAs. Dès 50 eV l'oxyde natif est éliminé, conformément aux observations effectuées par effet Auger [9].

— Les diodes Schottky obtenues sont excellentes en ce qui concerne leur comportement par rapport au modèle thermoionique. Le paramètre d'idéalité n reste très proche de l'unité à toute température.

— Le bombardement entraîne une diminution effective de la hauteur de barrière. Cette modifica-

tion augmente avec l'énergie des ions et tend à rendre la barrière indépendante du métal déposé.

— Un traitement thermique post-métallisation permet de compenser partiellement cette diminution, mais l'efficacité du recuit décroît lorsque l'énergie des ions augmente.

Cet ensemble d'observations peut s'expliquer par la création des défauts dans une zone superficielle du semiconducteur. Les états électroniques associés à ces défauts entre en compétition avec ceux dus à l'interaction métal-semiconducteur [32-35], imposant progressivement la fixation de la barrière de Schottky à leur hauteur au fur et à mesure que leur densité et/ou leur profondeur de pénétration augmente. Contrairement à ce qui se passe à énergie plus élevée où des états à caractère donneur se manifestent, dans nos expériences réalisées avec une source d'ions de très basse énergie la présence d'états

accepteurs provoquant un sommet de barrière enterré est indispensable à l'interprétation des mesures capacitives. Par ailleurs les premiers résultats de spectroscopie de capacité Schottky font apparaître un état vers $E_c - 0,40$ eV en très bon accord avec les hauteurs de barrière mesurées.

Sur le plan technologique on doit souligner que le bombardement ionique de très basse énergie, associé ou non à un traitement thermique modéré apparaît comme un moyen de régler à volonté la barrière de Schottky sur GaAs de type N entre 0,8 eV et 0,4 eV de façon reproductible et quasi-indépendante du métal utilisé.

Remerciements.

Nous remercions particulièrement M. Forgeot (Vee-co-France) pour son aide matérielle et sa contribution à ce travail.

Bibliographie

- [1] HARPER, J. M. E., CUOMO, J. J., KAUFMAN, M. R., *J. Vac. Sci. Technol.* **21** (1982) 727.
- [2] BOLLINGER, L. D., *Solid State Technol.* **1** (1983) 99.
- [3] MULLINS, F. H., BRUNNSCHWEILER, A., *Solid State Electron.* **19** (1976) 47.
- [4] BEAN, J. C., BECKER, G. E., PETROFF, P. M., SEIDEL, T. E., *J. Appl. Phys.* **48** (1977) 907.
- [5] FONASH, S. J., ASHOK, S., SINGH, R., *Appl. Phys. Lett.* **39** (1981) 423 et *Thin Sol. Film* **90** (1982) 231.
- [6] PANG, S. W., RATHMAN, D. D., SILVERSMITH, D. J., MOUNTAIN, R. W., DE GRAFF, P. D., *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 3272.
- [7] MU, X. C., FONASH, S. J., *IEEE EDL* **6** (1985) 410.
- [8] SPIRITO, P., RANSON, C. M., OEHRLEIN, G. S., *Solid State Electron.* **29** (1986) 607.
- [9] RABINZOHN, P., GAUTHERIN, G., AGIUS, B., COHEN, C., *J. El. Chem. Soc.* **131** (1984) 906.
- [10] WU, C. S., SCOTT, D. M., CHEN, W. X., LAU, S. S., *J. El. Chem. Soc.* **132** (1985) 918.
- [11] GARRIDO, J., CALLEJA, E., PIQUERAS, J., *Solid State Electron.* **24** (1981) 1121.
- [12] SINGH, R., FONASH, S. J., CAPLAN, P. J., POINDEXTER, E. H., *Appl. Phys. Lett.* **43** (1983) 502.
- [13] TAYLOR, P. D., MORGAN, D. V., *Solid State Electron.* **19** (1976) 481.
- [14] AMITH, A., MARK, P., *J. Vac. Sci. Technol.* **15** (1978) 1344.
- [15] WANG, Y. X., HOLLOWAY, P. H., *J. Vac. Sci. Technol.* **B 2** (1984) 613.
- [16] DAUTREMONT-SMITH, W. C., FELDMAN, L. C., *Thin Sol. Films* **105** (1983) 187.
- [17] TSAI, M. J., FAHRENBRUCH, A. L., BUBE, R. H., *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 2696.
- [18] KAUFMAN, H. R., CUOMO, J. J., HARPER, J. M. G., *J. Vac. Sci. Technol.* **21** (1982) 725.
- [19] YAMASAKI, K., ASAI, K., SHIMADA, K., MAKIMURA, T., *J. El. Chem. Soc.* **129** (1982) 2760.
- [20] PANG, S. W., LINCOLN, G. A., MCCLELLAND, R. W., DE GRAFF, P. D., GEIS, H. W., PIACENTINI, W. J., *J. Vac. Sci. Technol.* **81** (1983) 1354.
- [21] KWAN, P., BHAT, K. N., BORREGO, J. M., GANDHI, S. K., *Solid State Electron.* **26** (1983) 125.
- [22] NEWMAN, N., VAN SCHILFGAARDE, M., KENDELEWICZ, T., WILLIAMS, M. D., SPICER, W. E., *Phys. Rev. B* **33** (1986) 1146.
- [23] LASSABATERE, L., ISMAIL, A., PALAU, J. M., BEN BRAHIM, A., *Surf. Sci.* **168** (1986) 336.
- [24] BARRET, C., MASSIES, J., *J. Vac. Sci. Technol.* **B 1** (1983) 819.
- [25] GOODMAN, A. M., *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 329.
- [26] CROWELL, C. R., ROBERTS, G. J., *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 3726.
- [27] BARRET, C., Thèse 1981, Orsay.
- [28] MURET, P., DENEUVILLE, A., *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 6289.
- [29] FONASH, S. J., *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 966.
- [30] BARRET, C., CHEKIR, F., VAPAILLE, A., *J. Phys. C.* **16** (1983) 2421.
- [31] CHEKIR, F., BARRET, C., VAPAILLE, A., *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 6474.
- [32] CHEKIR, F., BARRET, C., *Appl. Phys. Lett.* **45** (1984) 1212.
- [33] NEFFATI, T., BARRET, C., LU, G. N., à publier.
- [34] LU, G. N., Thèse 1986 Orsay.
- [35] SPICER, W. E., LINDAU, I., SKEATH, P., SU, C. Y., CHYE, P., *Phys. Rev. Lett.* **44** (1980) 420.