



HAL
open science

Intégration de matériaux semi-conducteurs III-V dans des filières de fabrication silicium avancées pour imagerie proche infrarouge

Florian Le Goff

► **To cite this version:**

Florian Le Goff. Intégration de matériaux semi-conducteurs III-V dans des filières de fabrication silicium avancées pour imagerie proche infrarouge. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Strasbourg, 2017. Français. NNT : 2017STRAD034 . tel-01720389

HAL Id: tel-01720389

<https://theses.hal.science/tel-01720389>

Submitted on 1 Mar 2018

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

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

ÉCOLE DOCTORALE
Mathématiques, Sciences de l'Information et de l'Ingénieur
Laboratoire ICube

THÈSE

présentée par :

Florian Le Goff

soutenue le : **09 novembre 2017**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**
Électronique, microélectronique, photonique
(Physique et Technologies des Composants)

**Intégration de matériaux semi-conducteurs III-V
dans des filières de fabrication silicium
avancées pour imagerie proche infrarouge.**

THÈSE dirigée par :

M. MATHIOT Daniel

Professeur, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Mr GAVRAND Olivier

Mme SAGNES Isabelle

Dr, CEA-LETI

Pr, Centre des Nanostructures et des Nanosciences

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Mr REVERCHON Jean-Luc

Mme SAUVAGE Rose Marie

Mr UHRING Wilfrid

Dr, Thales TRT III-V Lab

Dr, DGA

Pr, Université de Strasbourg

INVITÉ :

Mr COLIN Thierry

Dr, Sofradir

Sommaire

Sommaire	i
Liste des figures	v
Liste des tableaux	ix
Acronyms	xi
Remerciements	1
Introduction	3
1 Généralités à propos de l'imagerie proche infrarouge	5
1.1 Le proche infrarouge SWIR	5
1.1.1 Qu'est ce que le SWIR ?	5
Le SWIR un domaine du rayonnement électromagnétique	5
La formation du SWIR par le corps noir	7
1.1.2 Ses caractéristiques dans l'environnement terrestre	8
1.1.3 Les acteurs et les utilisations du SWIR	10
Les applications militaires et sécuritaires	10
Les applications industrielles	11
Les applications médicales	12
Les applications aériennes et spatiales	14
Les applications scientifiques	14
Les acteurs	14
1.2 Rappels sur les imageurs	16
1.2.1 De la caméra au pixel	16
La caméra, un ensemble de composants pour la détection de lumière	16
Les facteurs de mérite d'un capteur	18
1.2.2 Les différents types de détecteurs	21
Les détecteurs thermiques et à tube	21
Les détecteurs quantiques	22
Bilan pour les imageurs SWIR	26
1.2.3 La chaîne de fabrication	27
Vue d'ensemble	27
L'épitaxie : fabrication des couches de détection	27
L'hybridation : connections du circuit de lecture aux couches de détection	30
La structuration 3D	33
Les coûts	34
1.3 Conclusion	35

2	Théories des diodes à jonction p-n	37
2.1	Théorie sur le fonctionnement d'une diode p-n	37
2.1.1	Le semi-conducteur	37
2.1.2	Le dopage	39
	Le dopage extrinsèque, une conséquence des impuretés cristallo-	
	graphiques	40
	Effet du dopant sur les propriétés électroniques	41
2.1.3	Les diodes à semi-conducteur	44
2.1.4	La diode non idéale et les courants d'obscurité	46
	Le courant de diffusion	47
	Le courant de la zone déplétée	47
	Les mécanismes de génération/recombinaison	48
	La contribution du courant tunnel	49
	Bilan dans la diode p-n	50
2.1.5	Fonctionnements opto-électroniques	51
	Photo-dissociation et mode de fonctionnement	51
	Collection des porteurs	52
	Illumination	53
2.1.6	Structuration des diodes et présentation de la diode LoopHole	54
	Organisation de l'empilement	54
	Les différentes pixellisations	55
	Description du Loophole	57
	Intérêts du Loophole	59
	Inconvénients du LoopHole	61
2.2	La diffusion dans le système InP-InGaAs	64
2.2.1	Les mécanismes de déplacement des impuretés	64
2.2.2	Prise en compte d'espèces chargées	67
2.2.3	Effets supplémentaires dus aux lacunes	68
2.2.4	Synthèse et construction finale du modèle	69
2.2.5	Observation des résultats de la littérature	71
	Coefficient de diffusion et paramètres physiques	71
	Double front de diffusion	72
	Modèle utilisé	74
3	Méthodes de caractérisation et de dopage	75
3.1	Les techniques d'analyse du dopage	75
3.1.1	Analyses microscopiques	75
3.1.2	Analyses C(V) - Polaron	76
3.1.3	Analyses SIMS	79
3.1.4	Analyses en champ proches	79
3.2	Dopage par implantation ionique	80
3.2.1	Principe de l'implantation	80
3.2.2	Cas de l'implantation pour la production de diodes LoopHoles	81
3.2.3	Détermination des conditions d'implantation requises	81
3.3	Dopage par diffusion	82
3.3.1	Dopage par MOVPE	83
3.3.2	Par ampoule scellée	85
3.3.3	Par tube ouvert-semi ouvert	86
3.3.4	Les autres techniques de diffusion	86
3.4	L'Atomic Layer Deposition	87

3.5	Méthode de caractérisation opto-électronique	88
3.5.1	Organisation des échantillons mesurés	88
3.5.2	Bancs de mesures	89
4	Ingénierie des jonctions à basse température.	91
4.1	Stabilisation de la surface pendant la diffusion	91
4.1.1	Résultats de diffusion basse température	92
	Diffusion sous atmosphère riche en élément V	92
	Diffusion sous atmosphère pauvre en élément V	92
	Diffusion sous atmosphère de TBAs	95
4.1.2	Compréhension des mécanismes responsables de la dégradation	95
4.1.3	Méthodes pour la stabilisation de la surface d'InP	97
	Essais préliminaires	97
	Etude de la diffusion à travers une fine couche d'oxyde d'hafnium	98
	Caractère reproductible de la méthode	101
4.2	Étude du recuit, activation des dopants	103
4.2.1	Mise en évidence de l'activation des dopants	103
4.2.2	Les différentes explications	104
4.2.3	Recherche des bonnes conditions d'activation	105
4.3	Analyse de la diffusion dans l'InP	106
4.3.1	Effet de la durée sur le front de diffusion	106
4.3.2	Effet du dopage type n initial	108
4.3.3	Analyse du coefficient de diffusion	111
4.3.4	Effet d'une couche superficielle ou "cap layer"	113
4.4	Analyse de la diffusion dans l'InGaAs	114
4.4.1	Effet de la température	114
4.4.2	Effet de la durée sur le front de diffusion	116
4.4.3	Effet du dopage initial	117
4.5	Conclusion et approche pour les imageurs	118
5	Fabrication et mesures opto-électroniques des Loop-Holes	121
5.1	La Réalisation de la matrice	121
5.1.1	Présentation du procédé de fabrication	121
	Les étapes de fabrication	121
	Les lithographies	123
5.1.2	Le collage	127
	Généralité et commentaires des résultats	127
	Caractéristiques des couches reportées	129
	Évaluation de la tenue du collage pendant le procédé	132
5.1.3	La formation des vias	133
	La gravure des vias dans les matériaux III-V	134
	La gravure de la silice pour la connexion aux plots du circuit	134
	Suivis de gravures	136
	Gravure de la superposition dans des conditions réelles	139
	La restauration chimique par gravures humides	141
5.1.4	Les métallisations	142
5.1.5	Organisation de la cellule et son adaptation au procédé de fabrication	143
5.1.6	Modifications à prévoir de la technologie	145
5.2	Résultats Optoélectroniques	146

5.2.1	Résultats sur matériaux massifs	146
	Caractérisation I(V)	146
	Analyse des mécanismes de génération des courants	147
	Détermination de la longueur de collection des porteurs	149
	Mesure de la réponse optique	150
	Caractère reproductible	152
5.2.2	Résultats tests sur des structures collées	153
5.2.3	Résultats sur tranche 100 mm	154
	Conclusion	157
	Références Bibliographiques	161

Liste des figures

1.1	Spectre électromagnétique et ses domaines.	6
1.2	Courbes de luminance de corps noir calculées grâce à la loi de Max Planck.	7
1.3	Le Nightglow.	9
1.4	Transmission atmosphérique et absorption Infrarouge.	10
1.5	Comparaison imagerie visible SWIR d'une scène avec brouillard.	11
1.6	Exemple d'utilisation imagerie SWIR pour les opération anti-incendie.	12
1.7	Exemple d'imagerie active.	12
1.8	Détection de laser par imagerie SWIR.	12
1.9	Comparaison imagerie visible-SWIR pour le remplissage d'objet.	13
1.10	Comparaison imagerie visible-SWIR sur une pomme.	13
1.11	Comparaison d'un billet de banque en imagerie visible et SWIR.	13
1.12	Comparaison d'un tableau en imagerie visible et SWIR.	14
1.13	Comparaison d'une panthère noire en imagerie visible et SWIR.	15
1.14	Composition générale d'une caméra.	18
1.15	Diagramme de bande de détecteurs interbandes.	23
1.16	Diagramme de bande d'une période de super-réseau.	24
1.17	Diagramme de bande de détecteurs intrabandes.	25
1.18	Schématisation des structures de bande de détecteurs "exotiques".	26
1.19	Etape de fabrication d'une caméra SWIR.	28
1.20	Paramètre de Maille versus gap d'énergie.	29
1.21	Image MEB d'hybridation par bille d'indium.	31
1.22	Image MEB d'hybridation par micro-pilier et par micro-tube.	32
1.23	Le collage moléculaire.	34
2.1	Représentation de la bande de conduction et de valence dans l'InP.	38
2.2	Comparaisons des niveaux énergétiques des bandes de conduction et de valence de semi-conducteur.	39
2.3	Concentration des porteurs électroniques d'un semi-conducteur.	40
2.4	Schématisation d'un réseau cristallin lors du dopage de l'InP.	41
2.5	Bande d'impureté d'un dopant dans le gap.	42
2.6	Diagramme de bande d'un homojonction p-n.	46
2.7	Schématisation des mécanismes de génération dans une diode p-n.	50
2.8	Récapitulatif temporel des courants d'obscurité de photodiode InGaAs mono-élément puis matriciel obtenus.	51
2.9	Les différents domaines de fonctionnement d'une photodiode.	53
2.10	Schématisation de la collection des porteurs dans les diodes p-n.	54
2.11	Coefficients d'absorption de l'InGaAs.	55
2.12	La diode planaire en InP/InGaAs.	57
2.13	Configuration possible de diode avec collage.	58
2.14	Schémas de diode LoopHole MCT.	59
2.15	Schématisation d'une structure LoopHole en InP/InGaAs sur CMOS.	60

2.16	Diagramme de bande de la diode horizontale LoopHole dans l'InGaAs et dans l'InP.	60
2.17	Effet de la concentration en espèce diffusante sur le coefficient de diffusion et le profil de diffusion.	66
2.18	Mécanisme de diffusion lacunaire et interstitiel.	66
2.19	Mécanisme de diffusion Interstitiel-Substitutionnel.	67
2.20	Effet du dopage type n sur la diffusion dans l'InP.	72
2.21	Effet du dopage type n sur la diffusion dans l'InP.	72
2.22	Niveau-intrinsèque de l'InP et l'InGaAs.	73
3.1	Révélation du dopage type p par technique d'imagerie MEB dans une diode PIN.	75
3.2	Schématisme d'un analyseur C(V) Polaron.	76
3.3	Circuit équivalent pour une mesure Polaron.	77
3.4	Profilométrie mécanique d'un cratère de Polaron.	78
3.5	Révélation du dopage par technique d'imagerie SCM.	80
3.6	Schématisme de deux méthodes impliquant des implantations afin de réaliser des diodes LoopHoles.	81
3.7	Exemples d'implantation dans l'InP avec du zinc.	82
3.8	Exemples d'implantation dans l'InP avec du beryllium.	82
3.9	Schématisme d'un réacteur MOVPE.	83
3.10	Schématisme du système d'injection de gaz pour la MOVPE.	84
3.11	Condition Thermodynamique MOVPE.	85
3.12	Schématisme de la diffusion dans un échantillon.	85
3.13	Schématisme d'une ampoule scellée pour la diffusion de dopant dans un semi-conducteur.	86
3.14	Schématisme d'un tube semi-ouvert pour la diffusion de dopant dans un semi-conducteur.	86
3.15	Photographie de la surface d'une structure de test en fin de fabrication.	89
3.16	Photographie du montage permettant les caractérisation opto-électroniques des photodiodes.	90
4.1	Analyse SIMS de la surface d'InP après diffusion à 450 °C sous PH ₃ et DEZn	92
4.2	Images MEB de la dégradation de la surface d'InP après diffusion de zinc.	93
4.3	Analyse AFM de la dégradation de la surface d'InP après diffusion de zinc.	93
4.4	Cartographie Auger et Spectrogramme Auger de la surface d'InP après diffusion.	94
4.5	Image MEB et analyse Auger de dépôt ZnAs à la surface d'InP.	96
4.6	Diagramme schématique de stabilité des phases du ternaire Zn-In-P.	96
4.7	Profils de dopage de l'InP avec membrane de HfO ₂ après diffusion zinc.	99
4.8	Photographies d'échantillons d'InP et d'InGaAs avec fine couche de HfO ₂ avec diffusion zinc.	99
4.9	Profils de diffusion sur InP et InGaAs avec protection d'oxyde d'hafnium en surface, évaluation de la préparation de surface.	100
4.10	Evaluation de la reproductivité de la diffusion sur InP avec HfO ₂	102
4.11	Comparaison C(V) et SIMS dans une structure d'InP diffusée par du zinc.	103
4.12	Comparaison C(V) et SIMS dans une structure d'InGaAs diffusée par du zinc.	104

4.13	Recuit sur InP dopé pendant épitaxie.	105
4.14	Effet du gaz vecteur lors de la descente en température.	106
4.15	Variation de la durée de diffusion dans l'InP.	107
4.16	Effet du dopage initial n sur le profil de diffusion du zinc dans l'InP et étude du recuit.	109
4.17	Effet du dopage initial n sur le profil de diffusion du zinc dans l'InP.	110
4.18	Coefficients de diffusion effectif dans l'InP diffusé avec protection HfO ₂	112
4.19	Comparaison de profils de diffusion dans l'InP avec et sans une couche d'InGaAs de surface.	113
4.20	Profils de diffusion du zinc dans l'InGaAs en fonction de la durée de diffusion.	115
4.21	Calcul de l'énergie d'activation de la diffusion dans l'InGaAs.	115
4.22	Coefficient de diffusion du zinc dans l'InGaAs.	116
4.23	Comparaison de profils C(V) de front de diffusion du zinc dans l'InGaAs, en fonction de la durée.	117
4.24	Comparaison diffusion InGaAs en fonction du dopage type n initial.	118
5.1	Schématisation des étapes du procédé permettant la réalisation de via de connexion.	123
5.2	Schématisation des étapes du procédé permettant la réalisation de via de connexion.	124
5.3	Photographie des contacts métalliques p des circuits de lecture.	125
5.4	Méthode de détournage et d'installation de marque d'alignement d'une tranche collée sur un circuit de 200 mm.	126
5.5	Marques d'alignement "Stepper".	127
5.6	Sonoscan de trois wafers d'InP collées sur ROIC-CMOS Intense.	128
5.7	Sonoscan de trois "wafers" d'InP collées sur ROIC-CMOS Intense et Snake.	129
5.8	DX d'empilement III-V pour fabrication de diodes Loopholes avant et après collage.	130
5.9	Analyse des défauts de surface sur plaque collée par Surfscan.	131
5.10	Photographies d'un "wafer" d'InP avec superposition InP/InGaAs/InP collée sur un "wafer" silicium avant et après diffusion de zinc.	133
5.11	Superposition InP/InGaAs/InP collée sur un ROIC type Intense après structuration LoopHole. Image microscope optique et électronique.	133
5.12	Image MEB d'un via pour loophole après gravure ICP chlorée.	134
5.13	Image MEB de la passivation d'un circuit de lecture type intense.	135
5.14	Image MEB d'un via réalisée après gravure dans un dépôt épais de silice.	137
5.15	Suivi de gravure ICP chlorée de structure InP/InGaAs/InP par interférométrie.	137
5.16	Profilométrie optique de vias gravés sur CMOS intense, après plasma chlorée.	139
5.17	Profondeur de gravure après gravure ICP chlorée.	139
5.18	Comparaison gravure ICP chlorée en fonction de la taille de l'échantillon.	140
5.19	Vias après gravure chlorée et fluorée.	141
5.20	Flanc d'un chemin de découpe après gravure chlorée puis fluorée.	141
5.21	Imagerie MEB d'un via avant et après restauration chimique.	142
5.22	Imagerie MEB d'un via préalablement exposé au HF dilué, avant et après restauration chimique.	142
5.23	Métallisation d'un via LoopHole sur substrat InP.	143
5.24	Organisation d'une cellule intense.	144

5.25	Organisation d'une cellule "Snake".	145
5.26	Caractéristiques I(V) de motif LoopHole sur substrat InP	147
5.27	Caractéristique I(V) en fonction de la température de groupes de diodes LoopHoles sur substrat InP.	148
5.28	Calcul de l'énergie d'activation des courants d'obscurité de plusieurs groupes de diodes.	148
5.29	Calcul du coefficient d'idéalité par variation du potentiel.	149
5.30	Mesure de l'efficacité quantique des photodiodes LH6.	151
5.31	image MEB d'un via dégradé après diffusion de zinc.	152
5.32	Caractéristique I(V) de deux structures de test collées sur CMOS.	153
5.33	Analyses en température des courants d'obscurité de l'échantillon In- tense1c.	154
5.34	Caractéristique I(V) de motif de diodes sur une tranche 100 mm collée sur circuit Intense.	155
5.35	Mesure de l'efficacité quantique à 300 K et 0 V des photodiodes sur tranche Intense par FTIR.	155

Liste des tableaux

1.1	Les sous domaines de l'infrarouge.	6
1.2	Les acteurs et fabricants d'imageurs SWIR.	15
1.3	Comparaison des caractéristiques de circuit de lecture pour imagerie infrarouge.	17
1.4	Comparaison des spécifications des imageurs vendus.	36
2.1	Dopants usuels de l'InP et InGaAs.	42
2.2	Surface du pixel perdue par la formation d'un via.	61
2.3	Comparaison des architectures de diodes planaires et LoopHoles.	62
2.4	Formalisme des différentes formes d'espèce dans un matériau III-V.	65
2.5	Récapitulatif des modèles obtenus dans la littérature pour la diffusion dans l'InP.	74
4.1	Test de la résistance de l'InP face à la température.	95
4.2	Enthalpie de formation de composés mis en jeu lors de la diffusion.	97
4.3	Comparaison des fronts de diffusion en fonction de la durée dans l'InP.	107
4.4	Quantité de zinc introduite dans des structures d'InP pendant diffusion.	110
4.5	Quantité de zinc introduite dans des structures d'InGaAs pendant diffusion.	118
5.1	Les techniques d'épitaxie d'imageurs à semi-conducteur.	121
5.2	Tenue du collage moléculaire après différents traitements.	132
5.3	Tableau récapitulatif des masques de gravure possibles pour former des vias.	136
5.4	Vitesse de gravure d'un procédé plasma ICP chlorée sur des structures en InP et InGaAs.	138
5.5	Calcul de la longueur de collection des porteurs par mesure de la réponse spectrale.	150
5.6	Récapitulatif des performances des lots de fabrication.	152

Liste des acronymes

AFM Atomic force microscopy.

AGA Automatic global alignment.

ALD Atomic Layer Deposition.

CCD Charge-coupled device.

CEA Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives.

CMOS Complementary metal oxide semiconductor.

CMP Chemical-mechanical planarization.

D Coefficient de diffusion.

DARPA Defense Advanced Research Projects Agency.

DEZn Diéthyl zinc.

DLPH Double Layer Planar Heterojunction.

DX Diffraction par rayon X.

EDI Eau déminéralisé.

EQE External Quantum Efficiency.

FIB Focus ion beam.

FPA Focal Plane Array.

FTIR Fourier-transform infrared spectroscopy.

FTM Fonction de transfert de modulation.

HfO₂ Oxyde d'hafnium.

ICP Induced coupled plasma.

InGaAs Arséniure d'indium gallium.

InP Phosphure d'indium.

IQE Enternal Quantum Efficiency.

ITAR International Traffic in Arms Regulations.

L Longueur de diffusion ou collection.

MBE Molecular beam epitaxy.

MCT Tellure de mercure cadmium.

MEB Microscope électronique à balayage.

MOCVD Metal organic chemical vapor deposition.

MOVDP Metal organic vapor phase diffusion.

MOVPE Metal organic vapor phase epitaxy.

MWIR Medium Wavelength Infrared.

PECVD Plasma-enhanced chemical vapor deposition.

PIN Diode type p intrinsèque n.

QWIP Quantum Well infrared photodetector.

RIE Reactiv-ion etching.

ROIC Read-out Integrated Circuit, en français circuit de lecture.

Si₃N₄ Nitrure.

SIMS Secondary ions mass spectroscopy.

SiO₂ Silice.

SRH Shockley Read Hall.

SWIR Short Wavelength Infrared.

t Durée.

TEM Transmission electron microscopy.

TVPA Television pre-alignment.

UV Ultraviolet.

V Potentiel électrique.

VGA Video Graphics Array.

ZCE Zone de charge d'espace.

Remerciements

Il n'est pas simple de remercier toutes les personnes m'ayant aidées durant ces trois ans et demi de thèse et de stage. Je vais donc essayer de n'en oublier aucune ! Il est évident que mes premiers remerciements vont à Jean-Luc qui m'a accepté comme stagiaire puis doctorant, m'a permis de m'épanouir dans le laboratoire et m'a appris énormément de chose: de la fabrication des composants, au fonctionnement des diodes, au monde compliqué de l'infrarouge. Il a toujours réussi à me consacrer du temps, malgré son emploi du temps très chargé et m'a toujours encouragé dans mes recherches. Sans lui, cette thèse aurait été bien différente. Mes seconds remerciements vont à Daniel, qui a accepté de devenir mon directeur de thèse et qui m'a permis de mieux comprendre la physique et la chimie derrière une grande partie des phénomènes physiques que j'ai pu rencontrer. Il m'a fait découvrir une partie du monde académique et de ses formalismes. Sa rigueur scientifique m'a grandement aidée, ce qui a fortement amélioré la qualité de ce manuscrit.

Je voudrais également remercier toutes les personnes non encadrantes, technologues de Thales et de Nokia, avec qui j'ai travaillé durant ces 3 ans. Je citerai donc Michel, Frédéric, et Alexandre L. et Alexandre G. merci pour tous vos conseils, ils m'ont énormément aidés. Nous avons ainsi pu développer un procédé de fabrication qui tient la route. Merci à Bouzid, Jorge, Philippe et Nicolas pour leur aide sur les différents équipements.. Il y en eu du temps passé avec moi à faire fonctionner les différents appareils, que cela soit le Stepper, les bâties de gravures, de dépôts, les MEB ou encore l'AFM.

Je remercie également tout les épitaxieurs d'aujourd'hui et d'hier, qui m'ont donné un très grand nombre d'échantillon, toujours à l'écoute de mes demandes même si celles-ci n'étaient majoritairement pas réalisables. J'espère que les bâties fonctionneront encore longtemps. Merci donc à Jean Pierre, Olivier, Jean, Antoine, Axel, Florence, Carmen ...

Evidemment je remercie les dirigeants du III-V Lab, Bruno, Francois et Philippe, avec qui j'ai pu discuter à nombreuses reprises sur de mes problèmes de thèses, mais aussi de beaucoup d'autres sujets. Alexandre D., Virginie et bien d'autres avec qui j'ai pu manger tout les midis, dans cette affreuse cantine Eurest et avec qui j'ai pu parler de travail, mais bien souvent d'autres choses. Merci à Borge pour le temps qu'il me consacra afin de m'expliquer la théorie des jonctions pn. Qui est bien moins triviale que ce que les cours peuvent suggérer. Après 3 ans et demi d'étude il me reste encore beaucoup à apprendre et comprendre.

Je remercie bien sûr les nombreuses personnes de la plateforme de TRT, que j'ai pu em-bêter pendant 3 ans afin de réaliser mes analyses, dépôts ou lithographies particulières. C'est à dire Gaelle, Guillaume, Frédéric, Paolo, Raphael, Renato, Stéphane et Yannick. Merci aux équipes de Sofradir, avec Philipe, Odile et Lydie pour le temps passé avec moi afin de résoudre mes problèmes techno, et à Alexandre, Cyrille et Patrick pour les discussions sur les diodes. De plus je remercie l'équipe de collage du CEA-LETI, dont

Roch pour les échantillons collés envoyés. Dommage que nous ayons pas réussi à en obtenir plus.

Je ne remercierai pas le Stepper, qui n'en fit qu'à sa tête, limitant grandement ma productivité en fin de thèse, ni la société gérant la climatisation des salles blanches, pour la quantité de poussières et de coccinelles y subsistant.

Martin, ami de l'école, qui décida de faire son stage puis sa thèse dans le bâtiment, côté UMR CNRS-Thales, ce fut un plaisir de passer trois années supplémentaires ensemble, à se voir presque quotidiennement. Ce qui fut également bien pratique. Je suis certain que ta soutenance de thèse se déroulera parfaitement.

A tout mes amis de lycée, de prépa, d'école et d'autres horizons, même si je n'ai jamais vraiment réussi à expliquer en quoi consistait ma thèse, merci d'être venu à ma fausse soutenance et pour le reste. Grand merci à mon ordinateur tout beau, au RER B, aux marmottes et à la techno.

Enfin une attention toute spéciale pour ma famille et pour Nina.

Bon courage à tout les stagiaires et doctorants du laboratoire et d'ailleurs.

L'important, ce n'est pas la chute, c'est l'atterrissage.

Matthieu Cassovitz.

Introduction

Observer le monde uniquement avec ses yeux ne permet pas d'en voir tout les détails. Une grande partie de l'information nous reste totalement invisible, puisque sous forme d'un rayonnement auquel nous sommes insensibles. De plus nous ne pouvons pas garder en mémoire toutes les informations, mais devons nous reposer uniquement sur nos souvenirs. Des lors les hommes ont essayé de construire des systèmes résolvants ces deux problèmes : observer l'invisible et en conserver une trace. C'est particulièrement le cas d'un des domaines invisibles à l'oeil nu : l'infrarouge, lui même se décomposant en plusieurs sous domaines. Celui qui nous intéressera dans ce manuscrit est l'un des moins connu : le proche infrarouge ou SWIR. Nous verrons dans la première partie du chapitre 1 que ce rayonnement possède des caractéristiques spécifiques par rapport au visible, lui conférant plusieurs avantages. Des caméras adaptées au SWIR ont donc été développées. Il existe aujourd'hui plusieurs technologies permettant cette détection, reposant pourtant toutes sur l'utilisation de semi-conducteurs et pour la plupart sur le fonctionnement de photo-diodes [1]. Leur développement est donc relativement récent par rapport aux imageurs visibles. Alors que les imageurs visibles sont obtenues à partir de silicium, les imageurs SWIR proviennent majoritairement de deux familles de semi-conducteurs beaucoup plus chers à produire : les matériaux III-V et les matériaux II-VI. Un plan focal (partie de la caméra détectant le rayonnement, sans l'électronique de contrôle ni les optiques) coûte plusieurs milliers d'euros. Or ce prix est rédhibitoire pour sa commercialisation à grande échelle et empêche le développement de ses utilisations.

L'enjeu actuel est donc de diminuer ce prix, principalement en diminuant le coût de production. Comme nous le verrons plus en détail dans la partie 2 du chapitre 1 un imageur est le résultat de l'hybridation d'une partie sensible à l'infrarouge en III-V ou II-VI structurée en matrice de photodiodes planaires et d'un circuit électronique en silicium convertissant ce signal en images analogiques ou numériques. Le système combine les performances électroniques d'un circuit électronique type CMOS avec la forte absorption des III-V et II-VI dans l'infrarouge. Mais cette hybridation, faite individuellement pour chaque matrice, n'est possible que par l'utilisation de billes d'indium connectant les deux matériaux. Sa réalisation est une des étapes les plus critiques du procédé et une des principales sources de coût de l'imageur.

D'un autre côté on voit émerger de plus en plus de technologies intégrant des matériaux de natures différentes afin de profiter de leurs avantages respectifs. C'est principalement le cas pour l'intégration de phosphure d'indium InP et d'arséniure d'indium et de gallium InGaAs sur des plateformes en silicium. Leurs objectifs étant de conjuguer la fabrication à grande échelle des systèmes en silicium et les caractéristiques des III-V. Par exemple les équipes de photonique sur silicium pensent pouvoir produire des Lasers associés à des guides d'onde bas coût très performants [2]. C'est également l'une des voies prises par les fabricants de processeurs afin de réduire la taille de grille des transistors en remplaçant les canaux en silicium par des canaux d'électrons par de l'InGaAs. Plusieurs solutions ont été envisagées pour intégrer directement les III-V [3]:

- par la reprise d'épitaxie de l'InP/InGaAs directement sur la surface du silicium;
- par l'utilisation de deux étapes, une première ou une fine couche de matériau d'InP est collée sur le silicium (procédé type SOI), et une seconde de reprise d'épitaxie la fine couche d'InP reportée;
- par le collage de toute la structure de III-V sur la plateforme silicium par l'intermédiaire. C'est la technique utilisée en photonique sur silicium.

Cependant les deux solutions avec reprise d'épitaxie présentent deux inconvénients : la température du procédé doit être suffisamment élevée (supérieure à 550°C) afin de permettre la croissance du matériau et la qualité obtenue du cristal est très inférieure à celle obtenue lors d'une épitaxie sur substrat massif en accord de maille. Ces inconvénients ne sont pas gênants pour la fabrication de transistors mais ne sont pas compatibles avec la fabrication d'imageurs, qui requièrent un matériau de meilleure qualité et une température de fabrication compatible avec l'électronique du circuit. Alors pourquoi ne pas d'appliquer ce qui a été testé en photonique sur silicium à l'imagerie proche infrarouge et y structurer des photodiodes ? En collant sur un circuit électronique en silicium la structure d'InP et d'InGaAs capable d'absorber le rayonnement SWIR il n'y a plus besoin d'hybridation par bille d'indium et il est envisageable de fabriquer collectivement toutes les matrices. Cette thèse s'inscrit ainsi dans le projet de développer des imageurs SWIR bas coût par le report de structures III-V sur un circuit électronique en silicium. Ce projet type ANR Astrid appelé LOVIS a réuni trois acteurs français de l'imagerie infrarouge : Sofradir, société produisant des imageurs, le CEA-LETI, le III-V Lab et Pléiade Instrument pour la démonstration.

Nous verrons dans ce document que la réalisation de photodiodes sur structures reportées tout en connectant le circuit demande de repenser totalement l'organisation des photodiodes. La solution envisagée reprend une architecture proposée notamment par Baker [4] dans le système HgCdTe mettant en jeu des vias de connexion et des diodes circulaires.

Une partie du travail présenté consiste à étudier la diffusion du zinc dans la gamme de température 350-450°C afin de comprendre les mécanismes mis en jeu et déterminer expérimentalement l'influence de plusieurs paramètres tels que la température, la durée, l'état de surface et le dopage type n initial des structures sur la profondeur et la forme de front de diffusion. Ce travail s'appuie sur la théorie de la diffusion d'espèces dans les cristaux, rappelée dans le chapitre 2 et il sera présenté dans le chapitre 4. Puisque l'architecture des photodiodes est différente de l'architecture des diodes planaires il est nécessaire de développer un procédé de fabrication adapté. La première partie du chapitre 5 présentera les étapes nécessaires à la réalisation d'un imageur et les développements réalisés dont le creusement des vias. Enfin les diodes qui ont pu être produites seront caractérisées dans la seconde partie du chapitre 5.

Chapitre 1

Généralités à propos de l'imagerie proche infrarouge

Ce premier chapitre a pour but de présenter l'imagerie proche infrarouge tout en faisant un résumé non-exhaustif des technologies existantes de détecteur infrarouge. Il y sera détaillé ce que représente un rayonnement infrarouge, comment des détecteurs fonctionnent et comment ils sont produits. Par la même occasion, un aperçu du marché et les utilisations possibles d'imageurs proche infrarouge seront présentés.

1.1 Le proche infrarouge SWIR

La vision est la capacité d'un être à détecter des objets par l'intermédiaire de la lumière et de la transformer en signaux traités par le cerveau pour la production d'images. Malheureusement tout le spectre lumineux n'est pas biologiquement utilisable par les êtres vivants. Les humains sont capables de détecter uniquement la partie dite visible grâce à leurs yeux et plus précisément à l'aide de certaines cellules spécialisées, localisées dans la rétine : les cônes et les bâtonnets. Tout le reste de la lumière est totalement invisible à l'homme, ce qui représente une perte énorme d'information provenant d'une scène. Or, voir plus ou voir mieux peut devenir un avantage stratégique dans des opérations militaires. C'est pourquoi, depuis la découverte du rayonnement infrarouge, de nombreuses équipes ont développé des méthodes afin d'accéder à cette masse cachée d'informations. Les caméras sensibles à l'infrarouge en sont évidemment la conséquence. Notons de plus, la volonté de certains d'améliorer directement la vision des humains afin de voir l'infrarouge, par injection de produits dans le globe oculaire [5].

1.1.1 Qu'est ce que le SWIR ?

Le SWIR un domaine du rayonnement électromagnétique

Tout d'abord, il est important de comprendre que la lumière est décrite par deux formalismes : le formalisme ondulatoire et le formalisme corpusculaire. Ondulatoire parce que c'est un rayonnement électromagnétique, elle obéit donc aux lois de l'optique. Corpusculaire car elle est constituée de photons, elle obéit donc également aux lois de la physique quantique. Globalement elle est composée d'une infinité de rayonnements monochromatiques, qui se définissent par une longueur d'onde λ , ou une fréquence ν

(en hertz Hz $\nu = c/\lambda$, avec c la vitesse de la lumière dans le vide) ou l'énergie de ses photons E (en électron-volt eV) avec $E = h.\nu$ (h constante de Planck). La totalité des ondes monochromatiques possibles forme le spectre électromagnétique. Il est possible de le décomposer en plusieurs domaines, un visible et les autres non visibles:

- le domaine de rayonnement gamma γ ($\lambda < 10$ pm),
- le domaine de rayonnement X (10 pm $< \lambda < 10$ nm),
- le domaine ultraviolet (10 nm $< \lambda < 380$ nm),
- le domaine visible, correspondant à des longueurs d'onde dans le vide comprises entre 390 et 750 nanomètres. Ce sont les couleurs de l'arc en ciel,
- le domaine infrarouge (750 nm $< \lambda < 1$ mm),
- le domaine de rayonnement micro-onde (1 mm $< \lambda < 1$ m),
- le domaine de rayonnement radar et radio (1 m $< \lambda$).

L'infrarouge est lui même divisé en plusieurs sous-domaines : le très proche infrarouge **NIR** (Near Infrared), le proche infrarouge **SWIR** (Short Wavelength InfraRed), le moyen infrarouge **MWIR** (Medium Wavelength InfraRed), le lointain infrarouge **LWIR** (Long Wavelength InfraRed) et le très lointain infrarouge **VLWIR** (Very Long Wavelength InfraRed) ou **FIR** (voir tableau 1.1). Certains auteurs ou institutions peuvent confondre NIR et SWIR en un seul sous-domaine proche infrarouge. D'autres découpages existent en biologie et en télécommunication.

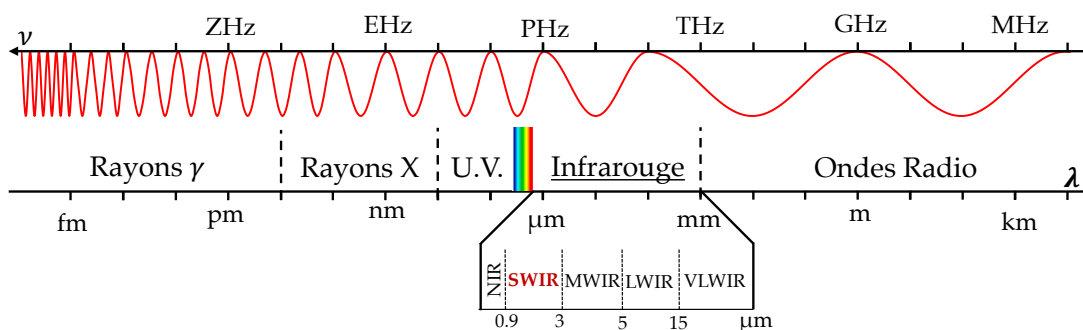


FIGURE 1.1: Spectre électromagnétique et ses domaines. I.R.: infrarouge, U.V.: ultraviolet.

TABLEAU. 1.1: Les sous domaines infrarouges. Ces valeurs sont uniquement informatives. La définition exacte de chaque sous domaine n'a pas d'importance.

Domaine	λ (μm)	ν (THz)	E (eV)	Nombre d'onde (cm^{-1})
NIR	0.750 à 0.9	400 à 330	1.65 à 1.38	13333 à 11111
SWIR	0.9 à 3	330 à 100	1.38 à 0.41	11111 à 3333
MWIR	3 à 5	100 à 60	0.41 à 0.25	3333 à 2000
LWIR	5 à 15	60 à 30	0.25 à 0.083	2000 à 666
VLWIR	15 à 1000	20 à 0.3	0.083 à 0.001	666 à 100

La formation du SWIR par le corps noir

La lumière est donc un vecteur d'énergie. Elle est pour l'homme l'un des porteurs de la chaleur, de par ses composantes infrarouges [6]. Cette forme d'énergie transmise d'un corps chaud peut être comprise comme la transmission par les ondes lumineuses de l'énergie par effet radiatif. Ce corps chaud émetteur, peut être décrit par un objet physique idéal appelé "corps noir", capable d'absorber toute la lumière incidente [7] et qui émet naturellement un spectre lumineux continu, dans toutes les directions. Sa luminance dépend alors uniquement de sa température, c'est la loi d'émission du corps noir. Elle a été démontrée par Max Planck en 1900 grâce à la quantification de la lumière, ce qui a abouti à une nouvelle physique : la physique quantique [8]–[10].

Finalement, cela nous permet de calculer la luminance B_λ de chaque rayonnement de longueur d'onde λ d'un corps noir à la température T (en Kelvin). Elle représente la puissance du rayonnement lumineux émis par la surface du corps noir dans une direction donnée.

$$B_\lambda(T) = \frac{2 \cdot h \cdot c^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{(h \cdot c)/(\lambda \cdot k_B \cdot T)} - 1} \quad \text{en } W \cdot m^{-3} \cdot sr^{-1} \quad (1.1)$$

Avec k_B constante de Boltzmann, h la constante de Planck.

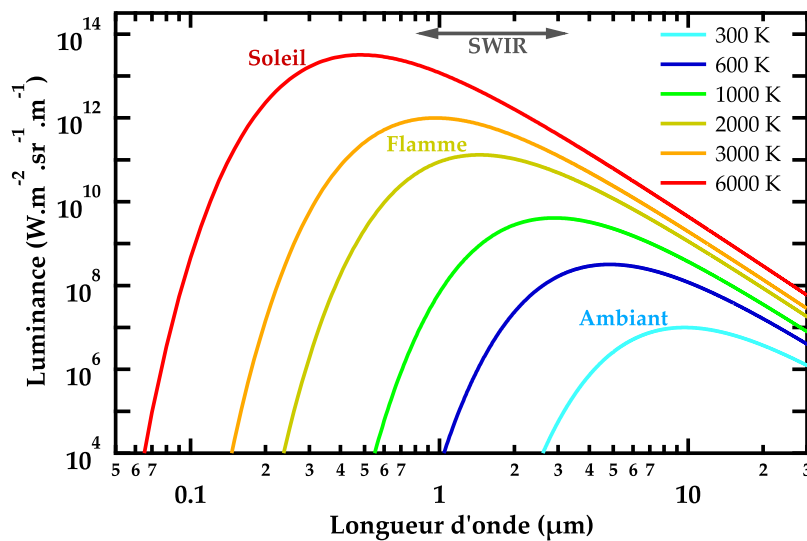


FIGURE 1.2: Courbes de luminance de corps noirs calculées grâce à la loi de Max Planck pour le soleil, (6000K), une ampoule à filament (2000K) et un objet à température ambiante (300K).

Avant la théorie Max Planck, il avait de plus été remarqué empiriquement que la longueur d'onde où la luminance est maximale est fonction de la température, c'est la loi de Wien [11] :

$$\lambda_{max} \cdot T = 2898 \quad \text{en } mm \cdot K. \quad (1.2)$$

Ainsi, le maximum d'émission de la surface du soleil est compris dans le spectre visible, de même que pour une lampe à filament. Les objets à température ambiante, beaucoup plus froids, émettent essentiellement dans le moyen et le lointain infrarouge.

Le SWIR est quant à lui un rayonnement électromagnétique, de longueur d'onde comprise entre 0.9 et 3 μm , émis par des corps noirs de température supérieure à 500K. Mais il est important de comprendre que le corps noir n'est qu'un objet physique idéal. Le flux émis est en réalité plus faible. Il faut en plus prendre en compte l'émissivité de l'objet (dépendant de sa composition, de son état de surface,...). On parle alors de "corps gris" lorsque l'émissivité est stable en fonction de la longueur d'onde.

1.1.2 Ses caractéristiques dans l'environnement terrestre

Sur Terre il existe des phénomènes supplémentaires agissant sur les rayonnements électromagnétiques. L'atmosphère en est la première actrice. Tout d'abord elle est composée de molécules (H_2O , CO_2 , O_2 , N_2 , Ar, etc... [12]) ayant des raies d'absorption situées dans l'infrarouge. Cela provoque l'absorption de certaines gammes de longueur d'onde. Il y a alors des domaines où les ondes ne sont plus transmises au sol et des domaines où elles le sont : ce sont les fenêtres de transmission. Le SWIR possède deux fenêtres de transmission, une première entre 0.9 et 1.7 μm (parfois séparée en deux parties de part et d'autre d'une bande d'absorption de l'eau) et une seconde de 1.9 à 2.5 μm [13]. L'imagerie SWIR est donc impossible pour des longueurs d'onde hors de ces deux fenêtres.

De plus l'atmosphère a la particularité d'être formée de plusieurs couches concentriques, de densité, température et composition différentes. Chacune a ses propres caractéristiques. Dans l'une d'elles, la ionosphère (haute mésosphère, entre 84 et 100 kilomètres d'altitude), il existe des molécules avec des radicaux OH^* qui sont capables d'émettre des radiations dans le SWIR après excitation par le rayonnement UV provenant du soleil [14]. Ce phénomène est appelé "airglow" [15]. De jour ("dayglow") il est noyé dans le flux lumineux provenant du soleil, mais de nuit il devient sensible, il est alors nommé "night-glow". Son intensité est assez faible mais tout de même sensible [16]. En outre il a été remarqué que le cycle lunaire influence fortement le flux lumineux SWIR arrivant sur Terre, par effet de réflexion principalement [17] (voir figure 1.3). C'est pourquoi il existe une ambition d'utiliser le "night-glow" afin de voir la nuit. Mais ce rayonnement est très faible, il dépend grandement des conditions météorologiques (surtout des nuages) et est par essence inexistant en milieu couvert (bâtiments, forêts, ...). Une imagerie nocturne passive l'utilisant n'est pour l'instant pas compétitive. Un amplificateur de lumière à tube donnera de bien meilleurs résultats, malgré l'utilisation d'un rayonnement plus faible [15], cela pour un coût réduit et une consommation électrique inférieure.

Par contre, l'atmosphère présente également des zones de plus fortes concentrations en particules, provenant de phénomènes météorologiques ou d'activités humaines, telles que les nuages, le brouillard, la pollution ou les fumées [19]. Celles ci peuvent interagir avec la lumière, en l'absorbant ou en la diffusant. L'absorption est due à la présence dans l'atmosphère de molécules absorbant de manière homogène le rayonnement. La diffusion est la déviation des rayons lumineux de façon non cohérente, supprimant alors l'information spatiale de la lumière. La transmission en est atténuée. Plusieurs phénomènes en sont responsables : la diffraction, la diffusion de Mie et la

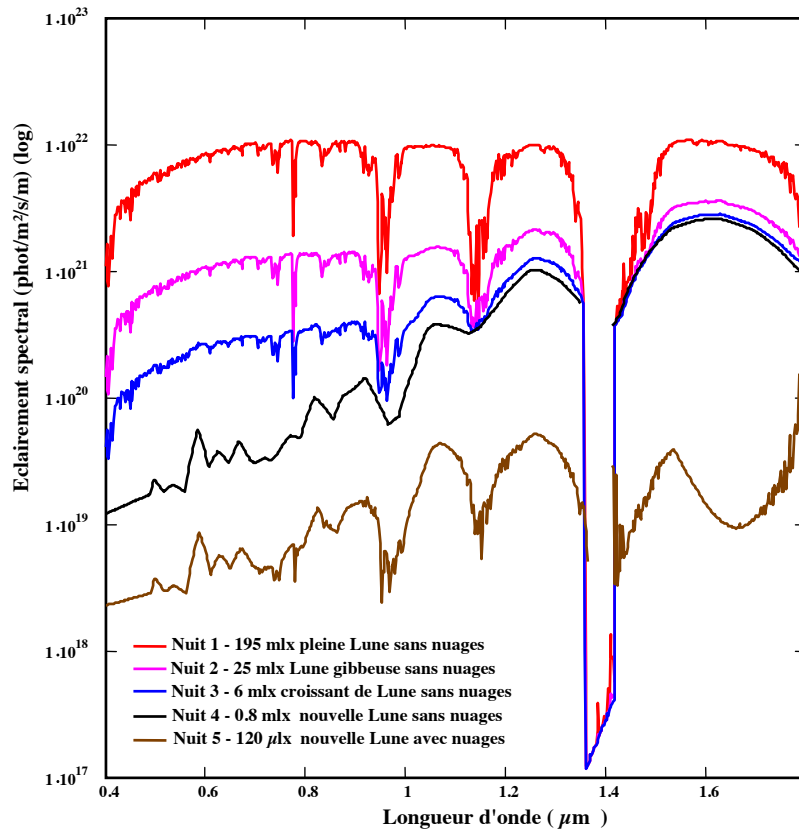


FIGURE 1.3: Radiation SWIR de nuit par temps clair et par temps nuageux en fonction du cycle lunaire. Un flux lumineux existe même lors de la nouvelle lune : le "night-glow" [18]

diffusion de Rayleigh. Si ces particules sont simplifiées par des sphères de diamètre a et que l'on considère la diffusion comme équivalente à une absorption, il est possible de déterminer le coefficient d'atténuation du flux lumineux α . En prenant en compte les phénomènes d'absorption et de diffusion il est alors possible de calculer la visibilité d'un objet pour une longueur d'onde donnée. Cette visibilité V étant définie par:

$$\begin{cases} V &= \frac{\log(0.02)}{\alpha_{ext}(\lambda, n)} \\ \alpha_{ext} &= \alpha_{atm} + \alpha_{mie} + \alpha_{rayleigh} + \alpha_{geo} \end{cases} \quad (1.3)$$

Plus la longueur d'onde est petite et plus la lumière diffuse. De même plus la particule est petite et plus il y a risque de diffusion. Donc le rayonnement SWIR sera moins diffusé que le visible, mais il faut noter qu'il est aussi plus absorbé par certains composés tels que la vapeur d'eau. Cela signifie qu'un capteur SWIR ne permettra pas de voir à travers tous les types de brouillards.

En outre les matériaux n'ont pas la même réflectance (ou albédo) en SWIR qu'en visible. Cela permet d'obtenir des contrastes différents et donc d'obtenir des informations supplémentaires d'une scène ou d'un objet.

Enfin, les rayonnements infrarouges et plus particulièrement SWIR, sont absorbés et réfléchis par des matériaux différents par rapport à d'autres rayonnements. C'est cette

inhomogénéité d'absorbance qui permet la création de détecteurs spécifiques à l'infrarouge SWIR, voir d'imageur (exemple figure 1.4) !

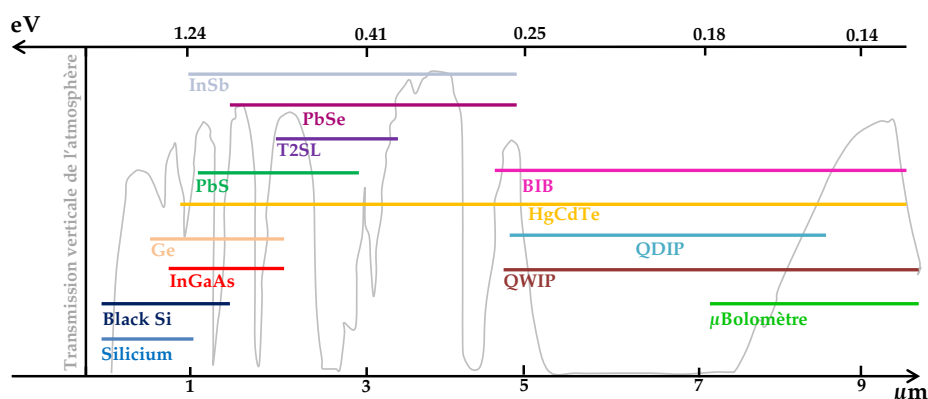


FIGURE 1.4: Transmission verticale de l'atmosphère de l'infrarouge et gamme d'absorption de matériau.

Ces différents comportements dans l'environnement montrent qu'il n'existe pas de gamme spectrale parfaite, grâce à laquelle on pourrait obtenir des images contenant toutes les informations d'une scène. Chaque rayonnement de longueur d'onde possédant ses propres caractéristiques, chaque gamme spectrale permet d'obtenir une information différente de la scène. Un imageur capable d'obtenir un signal de plusieurs longueurs d'onde, permettrait une meilleure description d'une scène. On parle alors de capteurs multispectraux, voir hyperspectraux.

1.1.3 Les acteurs et les utilisations du SWIR

Aux vues de ces caractéristiques propres, les imageurs SWIR ont commencé à être développés dans les années 1960, avec une première commercialisation en 1985 [1]. Malgré cela, le marché des imageurs SWIR est aujourd'hui plutôt confidentiel en comparaison du marché des imageurs MWIR et LWIR et surtout des imageurs visibles. Cela provient essentiellement du prix très élevé des caméras SWIR (environ 20 000 euros), alors qu'il existe de nombreuses applications grâce aux particularités du SWIR (cf. chapitre 1.1.2). C'est pourquoi elles sont surtout utilisées dans trois domaines : la sécurité, la recherche scientifique et le contrôle industriel. Dans la suite de cette sous-partie, plusieurs applications possibles seront décrites.

Les applications militaires et sécuritaires

Dans le milieu militaire, le SWIR peut être utilisé comme caméra de vision "nocturne" ou "bas niveau de lumière" en utilisant par exemple le flux provenant du "Night-Glow". Les imageurs SWIR sont alors en compétition avec les imageurs en silicium, à amplification de lumière à tube ou type EBCMOS, mais avec l'avantage d'utiliser un flux lumineux plus intense du au "night glow". Il peut aussi être utilisé pour l'imagerie à travers le brouillard ou la fumée (voir exemple figure 1.5) [20], [21]. En effet, le SWIR

diffuse moins que le visible ce qui permet de voir au delà. Cette application a également été envisagée pour l'aide à la conduite des véhicules [22] et pour l'amélioration de la vision des services de pompier lors d'un incendie (voir figure 1.6). En outre ces caméras peuvent être couplées avec des lasers émettant dans le SWIR (1.06 μm et 1.54 μm , éventuellement en mode "gating" pour le fenêtrage temporel [23]) ou des diodes électroluminescentes, pour de l'imagerie active (décamouflage, éclairage localisé non visible, cf. figure 1.7) ou plus simplement pour le marquage et le suivi de cible (voir figure 1.8) [21]. Ces lasers ont l'avantage d'être considérés faible risque pour les yeux humains (dits "eye-safe"). Le rayonnement est complètement absorbé par le cristallin et ne dégrade pas la rétine [24].

Il est aussi possible d'utiliser des imageurs SWIR comme systèmes de veille panoramique de menace, en utilisant sa capacité à capter des signaux lumineux brefs provenant de points chauds ($>1000^\circ\text{C}$) tels que la plume des réacteurs de missiles [25] ou les tirs d'arme à feu. Ce type de dispositifs est réalisable avec des optiques "fish-eye" [26] et les miroirs hyperboliques [27] adaptées au SWIR. Dans un contexte militaire dissymétrique, ils permettraient aux troupes de mieux repérer des cibles ou des dangers tout en n'émettant pas de signal repérable, au contraire des technologies actuelles, qui allient caméras bas niveau de lumière NIR en silicium et lasers à 850nm détectable par un simple appareil photographique numérique CMOS. De plus, les images obtenues sont plus facilement interprétables que les images thermiques car semblables aux contrastes visibles. Comme leurs rayonnements ont des longueurs d'onde plus petites et ont des flux lumineux plus intenses, ils peuvent obtenir des définitions bien plus importantes avec des plus petits pixels. Il existe surtout aujourd'hui une demande d'ajouter une voie de détection SWIR de la part des fabricants de lunettes d'imagerie thermique (par micro-bolomètres), ou d'imagerie visible (pour la détection de mine). Or, ce type de produit doit être compact et peu onéreux par rapport à l'équipement complet du soldat. Cela est envisageable uniquement si le module SWIR a un prix bien inférieure aux 20000 euros des imageurs InGaAs actuels.



FIGURE 1.5: Comparaison imagerie visible/SWIR d'une scène avec brouillard. L'image SWIR (à droite) permet la vision à travers le brouillard et révèle le fond de la scène.

Les applications industrielles

L'industrie peut se servir de technologie SWIR dans ses chaînes de productions pour l'analyse qualité et le tri automatique de pièces défectives. Il est possible en jouant sur les contrastes de détecter les défauts de surface de "wafers" (substrats semi-conducteurs), de panneaux solaires ou bien dans des pièces de verrerie. Mais aussi de vérifier le remplissage de récipients (seringues, bouteilles opaques, voir figure 1.9) ou de vérifier l'état



FIGURE 1.6: Exemple d'utilisation de l'imagerie SWIR pour les opérations anti-incendies. Les flammes sont visibles à travers la fumée.



FIGURE 1.7: Façade d'un immeuble éclairée par un laser 1550 nm pour imagerie active SWIR. A gauche l'image en visible, à droite en SWIR avec éclairage localisé SWIR.

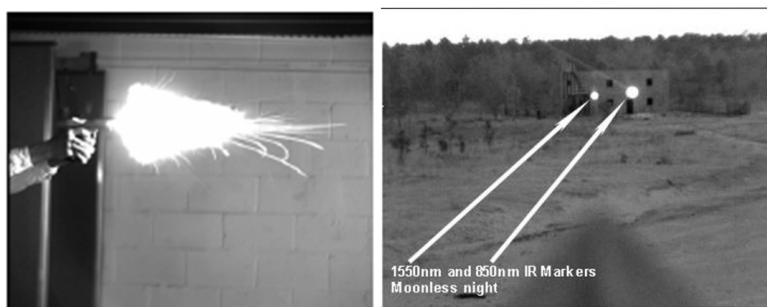


FIGURE 1.8: Détection de laser par imagerie SWIR, cf: [21]. Les deux points lumineux proviennent de deux lasers, l'un émettant à 850 nm, le second à 1550 nm.

de fruits et de légumes, figure 1.10 [28]. Ce sont également des moyens utilisables dans la lutte contre les contrefaçons de billets (voir figure 1.11), ou de médicaments [29].

Les applications médicales

Des applications médicales sont également possibles, par l'utilisation en simultané de diodes infrarouges éclairant des organes et une caméra récupérant le flux lumineux



FIGURE 1.9: Comparaison imagerie visible/SWIR de contenant de liquide. A gauche l'image visible, à droite l'image SWIR avec le niveau de remplissage est apparent.



FIGURE 1.10: Comparaison imagerie visible/SWIR pour une pomme. A gauche l'image visible, à droite l'image SWIR. Une zone plus sombre apparaît sur la pomme en SWIR, mettant en évidence un problème de conservation. D'après [28]



FIGURE 1.11: Comparaison d'un billet de banque en imagerie visible et SWIR. On remarque qu'une partie du billet est blanche en SWIR. D'après [28]

reflété. L'injection au préalable de nanoparticules absorbant ou émettant dans le SWIR peut permettre de détecter des zones spécifiques. On peut alors analyser les tissus par réflectance ou fluorescence. Par exemple cela permet de déterminer l'emplacement des vaisseaux sanguins sous la peau ou dans les yeux [21] et éventuellement permettre l'automatisation des prises de sang, mais aussi de détecter des problèmes dentaires [30]–[32], des athéromes [25] ou des tissus cancéreux [33], [34].

Les applications aériennes et spatiales

Des capteurs SWIR peuvent être montés dans des satellites pour l'observation. Lorsqu'ils sont orientés vers la terre, cela permet l'observation de vastes zones pour le suivi météorologique, l'agriculture, la distinction neige/glace [35] ou bien la détection d'évènements comme les fuites de pétrole [36], [37]. Le même type d'observation peut être réalisé à partir d'un avion. De plus, du fait de la très bonne transmission du SWIR dans l'espace par rapport au visible et au moyen infrarouge [25] (pas d'absorption vibrationnelle et de molécules), il est utilisé pour l'observation dos à la Terre de l'espace très lointain. Mais cela demande des imageurs particuliers, dans de très grands formats (jusqu'à environ 10 centimètres de largeur) et résistants aux rayonnements ionisants spatiaux [38].

Les applications scientifiques

Enfin il existe des applications scientifiques, telles que l'analyse des œuvres d'art (révélations des croquis sous la peintures [20], [25] (exemple figure 1.12), l'analyse aérienne de la végétation (espèces, taux d'hydratation, présence de maladie [39]), de l'analyse de l'état de santé de parcelles agricoles [40] ou bien, plus exotique, l'identification des panthères noires (révélation de taches) [41].



FIGURE 1.12: Comparaison d'un tableau (Le Jugement Dernier de Jan Provost) en imagerie visible et SWIR. Des motifs supplémentaire apparaissent en SWIR, par exemple on peut compter dix trompettes au lieu de 5. Référence : Detroit Institute of Arts Museum

Les acteurs

Aujourd'hui, une dizaine d'entreprises de tailles très différentes se partagent le marché de la vente d'imageurs SWIR (voir tableau 1.2). Certaines ne font que produire la matrice et les vendent à d'autres sociétés qui les installent dans des caméras, alors que d'autres se sont totalement verticalisées et contrôlent maintenant toute leur chaîne de fabrication (surtout chez les entreprises américaines). Inversement, certaines sont dans une configuration "fables", ils conçoivent l'imageur et sous-traitent la fabrication. Du fait de ses utilisations, les importations et les exportations de ces caméras et de ces composants sont fortement régulées par le gouvernement fédéral américain via l'**ITAR** (International Traffic Arm Regulation). Cette réglementation est aussi un avantage pour l'industrie française puisque les meilleurs imageurs SWIR américains ne sont pas facilement exportables. Cela laisse ce marché plus ou moins libre de la concurrence



FIGURE 1.13: Comparaison d'un tableau d'une panthère noire en imagerie visible et SWIR. Des taches apparaissent en proche infrarouge. Référence : [41]

américaine. Dans le cas contraire le marché européen serait beaucoup plus concurrentiel à cause des investissements colossaux consentis par les acteurs américains de la défense (financement **DARPA**, ...). Le tableau 1.4 présente les performances de différents imageurs SWIR vendus par les acteurs.

TABLEAU. 1.2: Les acteurs et fabricants d'imageurs SWIR.

Société	Nationalité	Organisation	Produits
Chunghwa	Taiwan	Fondateur	Capteurs
DRS	État-Unis	Fondateur	Capteurs
FLIR	État-Unis	Verticalisée	Caméras
Hamamatsu	Japon	Verticalisée	Mono-éléments
Intevac	État-Unis	Verticalisé	Caméras
NIT	France	"Fab-less"	Caméras
Princeton Lightwave	État-Unis	Fondateur	Capteurs
Raytheon	État-Unis	Verticalisée	Systèmes
SCD	Israël	Fondateur	Capteurs
Selex	UK	Fondateur	Capteurs
Sofradir	France	Fondateur	Capteurs
Teledyne	État-Unis	Verticalisée	Systèmes
UTC	État-Unis	Verticalisée	Systèmes
Xenics	Belgique	"Fab-less"	Caméras

L'imagerie dans la gamme spectrale SWIR a donc de nombreux avantages par rapport à l'imagerie visible ou thermique. D'un point de vue application, deux gammes de caméras se profilent : les caméras bas coût et les haut de gamme (plutôt destinées aux applications militaires et spatiales). Or c'est la technologie utilisée pour la réalisation d'une telle caméra qui permet d'adresser l'un de ces deux marchés. Par exemple

les imageurs à base de silicium avec fenêtre d'absorption étendue au NIR ou de germanium (cf. figure 1.4) sont tout à fait adaptés à la gamme bas coût, alors que les imageurs à base d'InGaAs ou de tellure de mercure cadmium (MCT) donneront des performances améliorées mais pour un coût beaucoup plus élevé.

Le projet de cette thèse est de concevoir un imageur possédant des caractéristiques proche des caméras SWIR haut de gamme actuelles tout en se rapprochant d'un prix plus bas de gamme. On découvrira que cela peut aussi permettre d'autres évolutions de technologie. Dans la suite de cette première partie, je vais détailler la réalisation d'une caméra, avec plus de précision pour les caméras SWIR. Je vais également présenter les sources de coûts associés.

1.2 Rappels sur les imageurs

Le but de cette sous-partie est de rappeler comment fonctionne une caméra et plus spécifiquement une caméra infrarouge. Une attention plus importante est donnée aux composants absorbant le rayonnement lumineux par effet quantique, puisque c'est l'objet développé pendant cette thèse.

1.2.1 De la caméra au pixel

La caméra, un ensemble de composants pour la détection de lumière

Une caméra est un ensemble de composants qui permettent la transformation d'un signal photonique en un signal électrique (numérique ou analogique). Dans les caméras habituelles, il y a trois principaux composants : les optiques, l'imageur et une carte électronique. L'optique permet de coupler la lumière à l'imageur. Ce couplage est généralement réalisé par des systèmes réfractifs, donc à l'aide de lentille(s) (souvent convergente(s)) qui transmette(nt) avec peu de perte le rayonnement). L'imageur est dans ce cas situé sur son plan focal. Il est pour cela habituellement nommé **Focal Plan Array (FPA)**. Mais le système optique peut aussi comporter des composants diffractifs et réfléchissants. Il est choisi pour être transparent au rayonnement électromagnétique recherché. Par exemple, les lentilles des objectifs pour l'imagerie SWIR sont souvent réalisées en CaF_2 ou BaF_2 [42]. L'imageur convertit quant à lui le signal lumineux en un signal électrique qui est récupéré par la carte électronique.

L'imageur est lui même composé de deux parties : le détecteur et le circuit de lecture (**ROIC Read Out Integrated Circuit**). L'imageur se décompose en sous unités, sensées être indépendantes électriquement : les pixels ou photo-sites. Les pixels peuvent être arrangés en une seule ligne. Ce sont les imageurs de type "Barrette". L'image en deux dimensions est tout de même possible grâce à des jeux de miroirs ou bien par "pushroom" (déplacement du capteur par rapport à la scène, par exemple un satellite [43]). Les pixels peuvent aussi être arrangés sur plusieurs lignes et colonnes. L'imageur est alors dit de type "Matriciel". Le nombre de pixels donne la définition de la caméra.

Pour chacun des pixels, la partie détecteur est la partie sensible au rayonnement lumineux et qui par effet quantique ou thermo-électrique crée un signal électrique. Ce signal est alors collecté individuellement sur chaque pixel par le circuit de lecture. Celui-ci convertit le signal électrique en un signal analogique ou numérique. Il est

actuellement réalisé dans des fonderies silicium, bénéficiant ainsi de toute les avancées technologiques des filières d'électroniques grand public.

Plusieurs types de circuits de lecture fonctionnant très différemment sont utilisés. Les deux plus importants sont les circuits de technologie **CCD** (Charge-Coupled Device) et les circuits de technologie **CMOS** (Complementary Metal Oxide Semiconductor) [44], [45].

Dans un **CCD**, les charges produites par la photo-diode (directement dans le circuit ou hybridée à celui-ci) sont accumulées dans un puit de potentiel au niveau de chaque photo-site. Une grille d'électrode permet alors de faire varier le potentiel du puit et ainsi transfère de proche en proche les charges d'une colonne jusqu'au point de sortie où s'effectue la conversion en tension. Chaque colonne fonctionne en parallèle et permet donc de récupérer le signal de tous les pixels de celle ci.

Dans un circuit de lecture **CMOS**, le système fonctionne indépendamment pour chaque pixel et utilise des transistors. Plusieurs architectures de pixels de lecture sont possibles : le **CTIA** (Capacitive feedback Trans-Impedance Amplifier), le **SFD** (Source Follower per Detector), le **DI** (Direct Injection) et le **BDI** (Buffered Direct Injection) [46]. Dans le **CTIA**, par exemple, le courant produit par chaque photo-diode est récupéré et transformé en une tension par un amplificateur intégrateur. Le signal est conduit dans une colonne de récupération commune à une colonne de pixels et ré-amplifié pour donner le signal électrique lisible par la carte d'acquisition. Il est important de comprendre qu'à chaque architecture de ROIC est associée un fonctionnement et une utilisation spécifique du capteur, le tableau 1.3 rappelle les particularités de ces architectures.

TABLEAU. 1.3: Comparaison des caractéristiques de circuit de lecture pour imagerie infrarouge.

Critère	CTIA	SFD	DI	BDI
Bruit	Faible	Faible	Fort	Fort
Consommation	Fort	Faible	Faible	Fort
Encombrement	Fort	Faible	Faible	Faible
Dynamique	Fort	Faible	Faible	Fort
Stabilité	Fort	Faible	Faible	Fort
Linéarité	Fort	Faible	Faible	Fort

La carte électronique permet le contrôle de l'imageur et plus exactement du circuit de lecture. C'est elle qui impose la fréquence de fonctionnement et qui alimente le circuit. De plus elle peut avoir des fonctions de traitement d'image. Elle peut dans ce cas modifier le signal sortant de l'imageur pour y ajouter des corrections, telles que la correction des pixels morts, du contraste, des effets de bord, etc [47]–[49]. Certaines caméras ont une température de fonctionnement plus faible que la température ambiante, elles embarquent alors des systèmes de refroidissement.

De plus, la taille du pixel n'est pas complètement libre. Il y a une taille minimale et une taille maximale. Tout d'abord, il faut logiquement que le pixel ait un volume suffisant pour absorber tout le rayonnement ou qu'il reçoive un flux lumineux suffisant, pour donner un signal lisible par le circuit sans qu'il ne soit trop bruité (rapport signal sur bruit suffisant). Pour les imageurs avec couches d'InGaAs, les performances en bruit de lecture des ROIC limitent actuellement le pas minimal à 10 μm . La plus importante limitation pour nous est la compacité du système du ROIC affecté à chaque pixel,

surtout dans les CTIA. Cela est dû aux grands nombres de transistors et surtout aux capacités composant le circuit, ceux-ci occupant un volume important et incompressible. Ainsi pour une utilisation imagerie nocturne, à faible flux de photons SWIR, la taille minimale actuelle est de l'ordre de $10 \mu m$ à cause du bruit important du circuit par rapport au signal électrique. En revanche pour des utilisations à plus fort flux, il serait possible d'utiliser des pixels de taille inférieure à $10 \mu m$. La taille minimale est également déterminée par la limite de diffraction due à l'optique (critère de Rayleigh [50]). Pour obtenir deux signaux résolus sur deux pixels distincts, il faut que les deux pixels soient séparés d'au moins $D = 2.44 \lambda N$ (N l'ouverture de l'optique). La taille maximale est limitée par le volume de matériau pour lequel le système est capable de récupérer un signal. Dans un détecteur à fonctionnement quantique, si le pixel est trop grand, tous les porteurs ne pourront plus être récupérés et donc certaines zones ne participeront pas aux signaux, elles sont dans ce cas précis inutiles.

Pour résumer, un objet ou une scène émet un rayonnement lumineux, poly-chromatique, qui se propage dans un milieu transmetteur jusqu'à la caméra. Grâce à l'optique, le capteur est irradié et chaque pixel absorbe indépendamment le rayonnement. Il s'en suit la formation d'un signal électrique, lu par le circuit de lecture qui le transforme en un signal numérique ou analogique. Celui-ci est enfin décodé par un système électronique afin de produire une image visualisable (cf. figure 1.14).

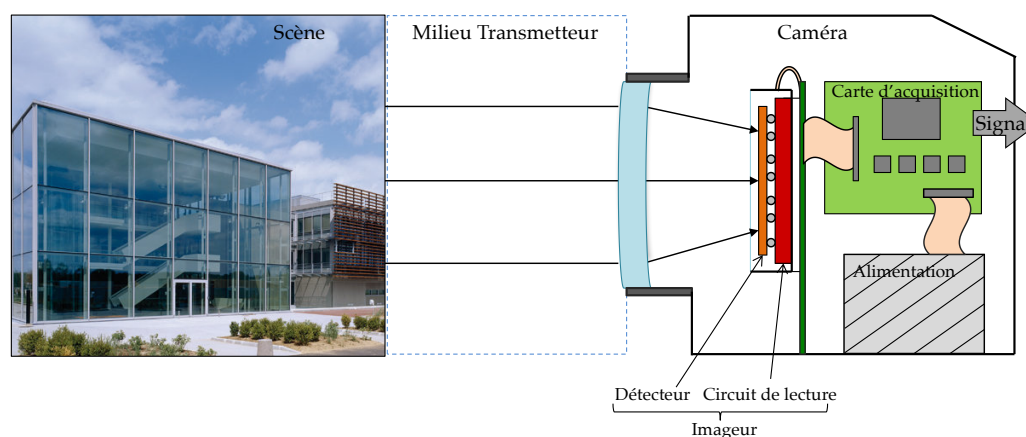


FIGURE 1.14: Composition générale d'une caméra.

Les facteurs de mérite d'un capteur

Afin de caractériser une caméra, les constructeurs utilisent plusieurs facteurs de mérite. En voici une liste des plus importants:

- **La bande passante** en Hz. Cela représente la durée minimale possible entre deux mesures. Il faut l'associer à la fréquence de trame. Plus la bande passante est large, plus la caméra sera capable de repérer des impulsions lumineuses brèves. Elle dépend de la fréquence de fonctionnement du circuit de lecture et de la durée de retour à la normale d'un pixel après irradiation. Pour l'imagerie active elle sera de l'ordre du GHz.

- **Le bruit.** Il comprend les différentes fluctuations de signal. Son origine est multiple (bruit de grenaille "shot noise", thermique, de scintillation). Il est souvent quantifié par le NEP ("noise equivalent power"), grandeur représentant la puissance optique générant un signal équivalent au bruit.
- **La consommation énergétique** du capteur. Elle dépend surtout du potentiel de fonctionnement de la diode, de la complexité du circuit de lecture, de sa bande passante et de son refroidissement.
- **Le coût** de la caméra, donc son prix unitaire provenant de la fabrication du capteur, de l'optique, de l'électronique et du boîtier. Par exemple il est d'environ 50000 euros pour une caméras MCT ou QWIP, 20000 pour une caméra InGaAs, 1000 pour une caméras à tube, 500 pour une caméra à micro-bolomètres, d'une dizaine d'euro pour un capteur visible grand format et de moins d'un euro pour un imageur de smartphone.
- **Les clusters.** Ce sont des pixels morts, qui sont côte à côte, formant une zone de plusieurs pixels non utilisables. Les clusters posent un véritable problème puisqu'ils ne peuvent pas être corrigés par la moyenne des plus proches voisins. Les clusters situés au centre de la matrice sont plus problématiques que ceux à son pourtour.
- **La densité de courant d'obscurité**, en $A.cm^{-2}$. Il peut aussi être donné en A par diode. Il représente le courant qui traverse la diode lorsqu'elle n'est pas éclairée. La partie 3 la décrira beaucoup plus précisément. Plus elle est faible et plus le système pourra détecter un signal faible.
- **La détectivité.** C'est l'inverse du NEP. Lorsqu'elle est normalisée par une surface de capteur et la bande passante, on note cette grandeur directivité spécifique D^* , son unité est le $cm.\sqrt{Hz}.W^{-1}$ ou Jones.
- **Le DSNU, Dark Signal Non Uniformity.** Il représente la non uniformité de courant d'obscurité de chaque pixel.
- **La dynamique.** Elle représente la différence de flux exploitable sur une même scène. Elle est calculée par $\frac{flux_{max}}{flux_{min}}$.
- **Le format**, nombre de colonnes et de lignes du capteur, donc le nombre total de pixels. C'est ce qui donne la définition de l'image de sortie. Pour les caméras infrarouges, plusieurs formats sont utilisés : le quart VGA, le VGA (640×512) et le XVGA (1286×1024).
- **Le gain.** Il représente le facteur de multiplication du signal en signal électrique, ce qui aboutit à un rendement quantique supérieur à 1. Il permet ainsi l'imagerie aux bas niveaux de lumière. Il a du sens dans les photodiodes à avalanche, les photocathodes et les photoconducteurs.
- **Le gain de transconduction** en V/e^- . Dépend de la capacité d'entrée du circuit associée à la photodiode. Il représente le signal lu en tension par le circuit par électron/trou injecté par la diode. Plus la capacité est faible, plus le signal par électron/trou obtenu est fort.
- **La gamme spectrale.** C'est le spectre lumineux absorbé par le détecteur. Elle dépend du matériau utilisé ou plutôt du matériau de sa zone active, de sa structure et de la fenêtre de transmission de l'optique.

- **La linéarité.** Plus le capteur est linéaire et plus la réponse de celui-ci est fonction du flux irradiant suivant une loi affine. Souvent quantifié par la **LDR** en dB [51].
- **Le MTF** ou **FTM** pour **Fonction de Transfert de Modulation**. C'est la résolution spatiale du détecteur, provenant de l'optique et/ou du confinement des porteurs dans la structure de détection. Au niveau de la matrice, elle est limitée par la diaphonie ou "cross-talk", c'est à dire les fuites de courant entre pixels.
- **Le nombre de pixels morts.** C'est à dire le nombre de pixels dans la matrice qui donnent constamment des valeurs trop importantes (pixel "blanc") ou trop faibles (pixel "noir"). Si il y en a trop, l'opérabilité est mauvaise.
- **La stabilité** des pixels. Les performances des pixels peuvent varier au cours du temps, parce qu'ils peuvent se dégrader en vieillissant ou à cause de phénomènes physiques complexes avec une fréquence trop faible pour permettre des corrections. C'est un problème important dans certains imageurs (pixel "mort-vivant"). Certains associent alors le terme de "correctabilité".
- **Le pas de pixel**, ou "pitch". Distance entre deux pixels, généralement en micromètre. Il peut être de 30 μm , 15 μm (imageur InGaAs Sofradir actuel), 10 μm , 5 μm (imageur MCT de DRS) ou bien inférieur pour les imageurs visibles (1.22 μm pour les iPhone6S).
- **L'opérabilité.** Représente la part de pixel utilisable pour l'imagerie. Elle doit être supérieure à 99.8% si on veut obtenir des images de bonne qualité. Les critères ne sont pas identiques en fonction de la gamme spectrale. Ils sont souvent plus stricts pour les imageurs visibles ou SWIR que pour les imageurs thermiques refroidis.
- **Le rendement** de fabrication. Dépend des difficultés de fabrication et entre autre de la technologie d'hybridation.
- **Le rendement quantique** ou **efficacité quantique**. Valeur sans unité représentant le nombre d'électrons ou de trous produit par photon incident. Si on considère le flux incident comme le flux direct irradiant le capteur on parle alors de rendement quantique externe **EQE**. Si on considère le flux incident comme celui qui est transmis au matériau absorbant, on parle de rendement quantique interne **IQE**. La différence des deux est donc la transmittance du flux incident dans le capteur (dû par exemple à la réflexion d'une partie du flux à la surface du capteur). Un rendement de 1, signifie lorsqu'il n'y a pas de gain, que tous les photons incidents sont absorbés. Il est parfois confondu par erreur avec la réponse spectrale.
- **La réponse spectrale.** Souvent mesurée en ampère par watt de lumière incidente A/W. Elle représente le courant produit et surtout collecté par le circuit de lecture par rapport au flux de lumière irradiant le capteur.
- **Le RNU, Response Non Uniformity.** C'est la dispersion de réponse sous un flux homogène de chaque pixel.
- **La sensibilité.** C'est une grandeur qui représente le minimum de flux lumineux détectable par la caméra. Il est courant d'avoir une plage de sensibilité, elle prend alors en compte le flux à partir duquel le signal de la caméra est en saturation. C'est donc un grandeur proche de la dynamique. Elle est souvent exprimée en ISO dans les caméras visibles.

- **La taille** ou l'encombrement du capteur, de l'ordre du centimètre dans les capteurs infrarouges. Elle dépend surtout du pas de pixel et de la définition.
- **La température de fonctionnement**, en kelvin. Elle est choisie pour obtenir les caractéristiques électriques voulues (bruit et courant d'obscurité), ce qui peut obliger le refroidissement par un système supplémentaire (type Peltier,...). Pour l'imagerie SWIR InGaAs on se place à température ambiante et le Peltier est là pour stabiliser la température de fonctionnement.
- **L'uniformité**. Sans prendre en compte les pixels morts, tous les pixels ne renvoient pas forcément le même signal pour un stimuli identique. L'écart type par rapport à la moyenne totale ne doit pas être trop important si on veut obtenir de bonnes performances. L'uniformité prend en compte le RNU et le DSNU.

1.2.2 Les différents types de détecteurs

Aujourd'hui plusieurs technologies ont été développées pour l'imagerie dite "nocturne" et thermique. Elles reposent pour la plupart sur l'absorption du rayonnement infrarouge. Il est alors possible de définir trois grandes catégories d'imageurs pour ces applications : les imageurs à fonctionnement thermique, les imageurs utilisant des tubes cathodiques et les imageurs à fonctionnement quantique. Cette sous partie a pour but de lister les différentes technologies tout en explicitant leurs intérêts face aux applications.

Les détecteurs thermiques et à tube

La première catégorie de détecteur infrarouge comprend des systèmes qui n'utilisent pas de phénomène quantique mais des phénomènes thermiques. Ce sont historiquement les premiers détecteurs infrarouges à avoir été conçus. Dans ces appareils le rayonnement chauffe le matériau, provoquant la modification d'une grandeur physique : une résistance dans les bolomètres, la tension dans les pyroélectriques. Dans les bolomètres, c'est la résistance électrique d'une couche fine ou "membrane" en suspension au dessus du circuit de lecture qui est modifiée [52]. La membrane est généralement constituée d'oxyde de vanadium ou en silicium et fonctionne bien avec les rayonnements infrarouges LWIR. C'est une détection qui se fait non préférentiellement pour une longueur d'onde. Elle est large bande. Ce sont actuellement les détecteurs infrarouges les plus vendus et les plus "grand public". Leur fabrication étant compatible avec les fonderies CMOS, les fabricants sont parvenus à diminuer énormément leur coût.

Les détecteurs à tube ont été développés pour la vision à bas niveau de lumière ou nocturne. Ils reposent sur l'utilisation de photo-cathode couplée à une matrice de détection. Cette matrice peut être un écran phosphorescent ou bien un circuit de détection de technologie CCD ou CMOS. Les photons provenant de la scène créent des électrons dans la cathode qui sont éjectés vers le circuit. Un tube électronique avec un champ électrique intense accélère ces photo-électrons qui vont alors bombarder la matrice et créer l'image (plus un pixel est bombardé plus le signal est intense) avec par exemple les EBCMOS (electron bombarded CMOS) [53]. Dans certains cas une "galette" de micro-canaux MCP (Multicanal plate) est insérée entre la cathode et la matrice, elle va amplifier le nombre d'électrons par réaction en chaîne dans chacun des canaux. C'est là

technologie utilisée dans les iCMOS et les iCCD. La cathode peut être composée de silicium ou même d'InGaAs. Ce sont des technologies qui permettent une imagerie à très bas niveau de lumière, mais qui fonctionnent avec des photons le plus souvent dans le domaine visible. La présence du tube électronique demande une consommation électrique extrêmement faible et un volume assez important, d'autant plus lorsqu'il y a un MCP. Aujourd'hui ces technologies peuvent être considérées comme matures et elles sont peu chères.

Les détecteurs quantiques

Les détecteurs quantiques fonctionnent globalement sur le principe de la génération d'une paire d'électron/trou lors de l'absorption d'un photon. Cette photo-génération provoque la formation d'un courant ou d'une polarisation qui est lu par le circuit. Ils reposent pour la plupart sur les semi-conducteurs. Cette sous partie détaille la zoologie des capteurs quantiques et fait le bilan des différentes technologies développées pour la détection SWIR.

Il est important de noter que deux fonctionnements existent pour ce type de détecteur : le fonctionnement photoconducteur et le fonctionnement photovoltaïque. Ils se distinguent par l'existence ou non d'un champ électrique interne. Dans le photoconducteur, la structure n'en possède pas, un champ électrique externe doit être imposé pour permettre la séparation des porteurs. Dans les structures photovoltaïques, la structure possède naturellement un champ qui permet la séparation et la collecte aux contacts. Ainsi c'est la structure de bande qui permet de différencier les détecteurs quantiques. Chacune des structures fonctionnent préférentiellement en "mode" photoconducteur ou en "mode" photovoltaïque. Il est possible de distinguer les détecteurs quantiques en quatre catégories : les détecteurs intra-bandes, les détecteurs inter-bandes, les détecteurs à mini-bandes et les détecteurs que je nommerai "exotiques" [54].

Détecteurs Interbandes :

Les premiers détecteurs à fonctionnement quantique et d'ailleurs la majorité des imageurs fabriqués, fonctionnent sur une transition directe bande de valence-bande de conduction. Certains auteurs parlent de détection intrinsèque. Puis les porteurs sont collectés grâce à une différence de potentiel entre les bornes (interne ou imposée). Ce sont des structures quantiques "simples", composées d'une poignée de matériaux et couches différents. Ils reposent presque tous sur un fonctionnement de type diode. En voici quelques uns :

- Les diodes à **jonction p-n** ou **p-i-n**, représentées schématiquement dans la figure 1.15 a). Elles reposent sur la juxtaposition d'une zone type p et d'une zone type n, avec éventuellement une zone non dopée (intrinsèque) entre les deux. En réalité, il n'est pas possible de produire un matériau non dopé, il existe toujours un résiduel, on parle alors de zone non intentionnellement dopée n.i.d. L'organisation de ces zones permet de former un champ électrique permettant la séparation des charges et donc la collecte des porteurs (trous dans la zone p et électrons dans la zone n). Elles représentent les principales photodiodes vendues. On les retrouve dans les imageurs en tellure de mercure cadmium (MCT)

mais aussi dans les imageurs InGaAs planaires et les caméras silicium. Leur fonctionnement sera détaillé dans la partie 2.

- Les diodes à **jonction Schottky** (figure 1.15 b)). Ce sont des diodes composées d'un métal et d'un semi-conducteur formant une zone déplétée. Lorsque le semi-conducteur est de type n, le potentiel de travail du métal ϕ_M doit être supérieur au potentiel de surface ϕ_S . Si il est de type p, il doit être inférieur [55]. Le fonctionnement est proche des jonctions p-n.
- Les **XBn**, ou diodes à barrière ou bariodes (figure 1.15 c)). Ces détecteurs possèdent une structure de bande particulière qui bloque le transport des porteurs majoritaires. Il peut y avoir la présence de deux barrières, l'une bloquant le transport dans une direction des électrons et la seconde le transport dans l'autre direction des trous. Cela limite fortement les courants d'obscurité et est rendu possible par l'empilement de couches ayant une bande de conduction ou une bande de valence à un niveau d'énergie assez éloigné du matériau absorbant. Ce sont essentiellement des détecteurs pour imagerie thermique. Cette technologie, adaptée pour les structures InSb doit permettre d'augmenter leur température de fonctionnement [56] en supprimant la zone désertée au sein de la zone absorbante.
- Les **MIS** photo-diodes ou Metal Insulator Semi-conductor. Ce sont des structures peu fréquentes dans les imageurs commerciaux. Elles fonctionnent par la création d'une zone déplétée à l'aide d'une grille isolée du matériau par un diélectrique [57]. C'est une méthode pratique pour l'analyse des caractéristiques électroniques, mais peu utilisée en détection.

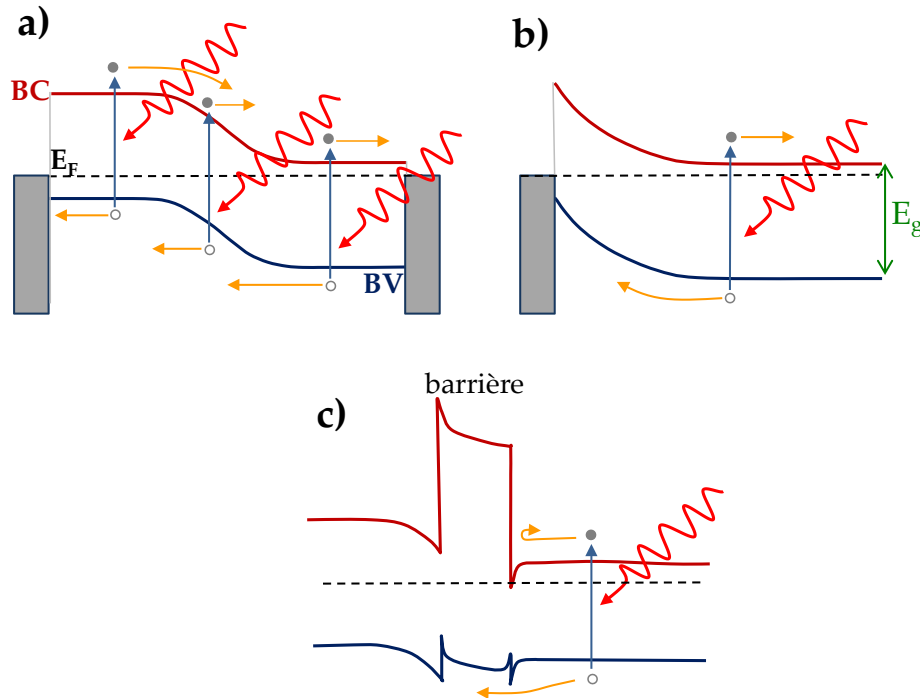


FIGURE 1.15: a) Diagramme de bande d'un détecteur à diode p-n. b) Diagramme de bande d'un détecteur à diode Schottky. c) Diagramme de bande d'un détecteur XBn.

Détecteur à minibandes :

Il est possible, en répétant de très fines couches (quelques nanomètres) de deux types de matériaux de gap différent mais en accord de maille, de coupler leurs niveaux d'énergie. Il y a formation de "minibandes" d'énergie. Des transitions optiques sont autorisées entre celles-ci. C'est le principe des détecteurs super-réseaux à minibandes. En fonction de l'alignement des bandes des deux matériaux constitutifs, on parle de super-réseau type I, II ou III (voir la figure 1.16) [58]–[60]. Ces systèmes sont au stade de développement, car de nombreux problèmes existent, comme la collection des porteurs la durée de vie des porteurs minoritaires.

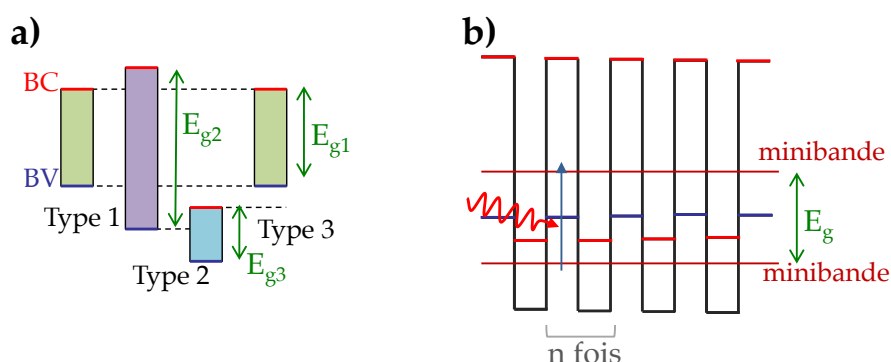


FIGURE 1.16: **a)** Représentation des différentes configuration d'énergie de gap. **b)** Schématisation d'un diagramme de bande de détecteur à minibande.

Détecteurs Intrabandes :

Ce sont des détecteurs qui fonctionnent sur des transitions entre sous niveaux d'énergie. Les puits ou boîtes ont un comportement quantique uniquement lorsque leur dimension est inférieure à la longueur de De Broglie.

- Le **QWIP** (**Q**uantum **W**ell **I**nfrared **D**etector), figure 1.17 a). Ce sont des empilements de couches de niveaux d'énergie différents, formant des puits de potentiel dans la bande de conduction permettant l'existence de niveaux confinés. L'absorption de photons se fait entre ces niveaux. Le contrôle de l'épaisseur du puits permet de moduler les niveaux confinés et donc de choisir la longueur d'onde de fonctionnement du détecteur [61]. Pour obtenir une bonne réponse spectrale, plusieurs puits sont empilés. Par contre, les détecteurs demandent des structures de couplage optique sur chaque pixel pour permettre l'absorption.
- Le **QCD** (**Q**uantum **C**ascade **D**etector), figure 1.17 b). Ce sont des détecteurs dérivant des QWIP. Un puits principal permet l'absorption d'un photon par un sous-niveau énergétique, puis grâce à un enchainement de puits avec un sous-niveau d'énergie de plus en plus faible, les porteurs sont extraits jusqu'aux contacts : c'est l'effet de cascade [62].
- Les **QDIP** (**Q**uantum **D**ot **I**nfrared **P**hotodetector) et **DWELL** (**D**ot **i**n **A** **W**ell) sont des détecteurs dérivant aussi des QWIP, des représentations schématiques

sont données dans les figures 1.17 c) et d). Dans le cas des QDIP, le puits est remplacé par une boîte quantique en forme de bille. Ces billes sont faites de matériaux désaccordés. Dans les DWELL, la boîte est insérée dans le puits, ce qui permet de déplacer les niveaux confinés. Ces structures sont réalisées par méthode d'épitaxie spécifique de matériau contraint dit de Stranski-Krastanov [61], [63], [64].

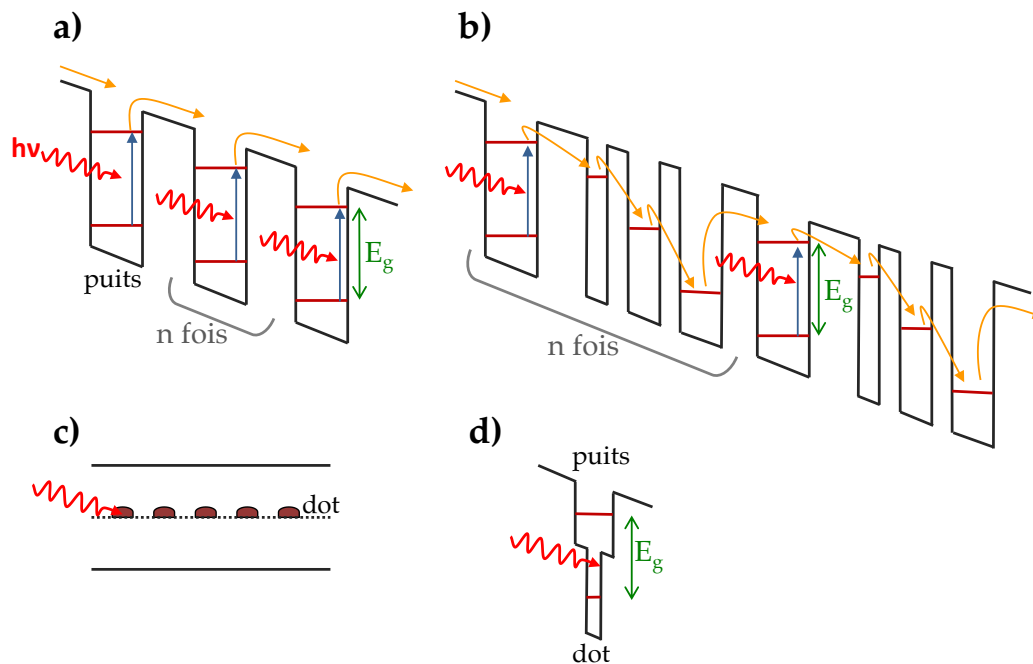


FIGURE 1.17: (a) Diagramme de bande d'un détecteur QWIP. (b) Diagramme de bande d'un détecteur QCD. (c) Schématisation d'une structure avec QDOT. (d) Diagramme de bande d'un détecteur DWELL.

Détecteurs dits "exotiques" :

Il existe aussi des détecteurs qui ne peuvent pas entrer dans les catégories précédentes. Ce sont essentiellement des détecteurs en développement ou à application très spécifique.

- Les **BIB** (**B**locked **I**mpurity **B**and), la transition se fait entre une bande d'impureté dans le gap du semi-conducteur et la bande de conduction [65], [66]. Voir la figure 1.18 a). Ils ont été utilisés en astronomie mais ne le sont presque plus aujourd'hui.
- Les **QDOT** colloïdaux, ils fonctionnent aussi par transition entre niveaux confinés mais cette fois provenant d'un puits dans la bande de valence et d'un puits dans la bande de conduction. La configuration la plus courante est celle du "core-shell", où un matériau petit gap est entourée d'un matériau grand gap [67], [68]. Ils sont déposés sur une surface par technique "spin-coating". Ce sont des technologies très prometteuses pour la fabrication de détecteur bas coût, mais elles sont limitées pour l'instant par leur rendement quantique faible et leur mauvaise homogénéité sur une grande surface ce qui laisse présager des problèmes de bruit basse fréquence. Voir la figure 1.18 b).

- Le "**Ghost-Imaging**". Fonctionne par l'intrication de photons. Cette technologie relève encore de la recherche fondamentale car elle est difficile à mettre en œuvre. L'idée est de produire des paires de photons intriqués, d'émettre l'un des deux photons sur la scène et de relever l'état du second grâce à un détecteur [69].
- Par conversion de la longueur d'onde. Le rayonnement lumineux arrivant sur le capteur est convertie en un nouveau rayonnement lumineux à l'aide d'un cristal photonique et de laser. Le but est d'obtenir un signal dans le spectre visible afin de bénéficier des performances des capteurs CMOS "grand public". Cela demande un faible écart angulaire entre les deux rayonnements ce qui peut poser problème dans la fabrication de capteurs matriciels.

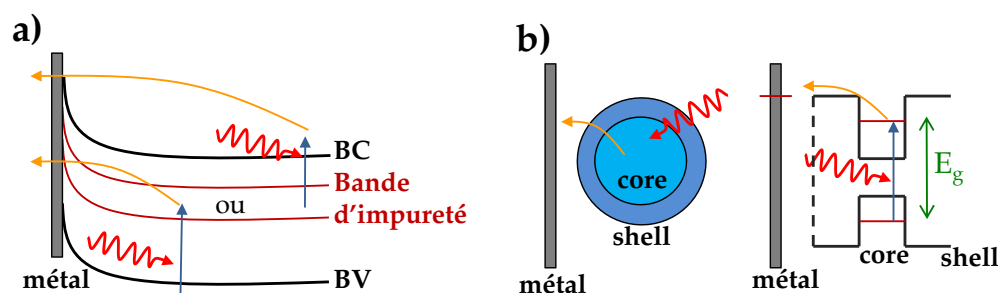


FIGURE 1.18: a) Schématisation de la structure de bande d'un détecteur BIB. b) Schématisation de la structure de bande d'un détecteur à QDOT type "Coreshell".

Bilan pour les imageurs SWIR

Il existe donc une grande zoologie de technologies pour la détection infrarouge. Malheureusement toutes ne sont pas adaptées pour la détection du SWIR. Actuellement, la majorité des imageurs SWIR sont des détecteurs de type inter-bande. Ils sont composés de matériaux massifs (revoir la figure 1.4) en $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ [70], ou en $\text{Hg}_{0,39}\text{Cd}_{0,61}\text{Te}$ [71]–[74], ou bien en germanium repris sur silicium [75]–[77] avec éventuellement des micro-lentilles [78]. Par ailleurs, afin de diminuer l'épaisseur des couches absorbantes (pour diminuer le coût de fabrication ou réduire les courants d'obscurité), plusieurs équipes développent des cavités optiques ou des antennes plasmoniques permettant d'augmenter significativement l'absorption de telles structures à certaines longueurs d'onde [79], [80]. Des barrières $\text{InGaAsSb}/\text{GaSb}$ peuvent également absorber dans le SWIR. Il existe tout de même des détecteurs super-réseau type II ($\text{InGaAs}/\text{GaAsSb}$ ou $\text{InAs}/\text{GaSb}/\text{AlSb}$) absorbant dans le SWIR mais ils sont au niveau de développement [81], [82]. Par contre, de nouvelles technologies sont actuellement développées dans l'objectif de fabriquer des caméras SWIR plus abordables. Par exemple les détecteurs à base de composé non massif, comme les QDOT colloïdaux en PbS ou PbSe seraient une alternative bas coût pour la fabrication de ce type de caméra [83]–[85]. Il est également envisageable au prix d'absorptions souvent faibles, d'utiliser directement des molécules organiques [51], [86], du graphène [87], [88] ou des nanotubes

de carbone [89]. De plus et c'est peut être la voie pour la détection bas coût la plus prometteuse, il a été montré qu'une couche de silicium fortement dopée par du soufre et dont la surface a été structurée par des impulsions laser (la surface présente des nano-villosités) est capable d'absorber fortement le rayonnement visible mais aussi le proche infrarouge [90]. Par contre la réponse spectrale est bien moins importante que pour les structures en InGaAs. C'est une technologie intégrable sur un ligne de fabrication de circuit de lecture en silicium à condition de pouvoir réinjecter le composant dans la chaîne de fabrication CMOS. On parle alors de Black Silicon ou SiOnyx.

1.2.3 La chaîne de fabrication

Vue d'ensemble

Pour obtenir une caméra infrarouge fonctionnelle, décrite dans la partie 1.2.1, il faut fabriquer l'imageur et l'intégrer dans un boîtier avec carte électronique et optique (voir figure 1.19). La fabrication de cette carte, des optiques et du boîtier ne relevant pas de procédé des semi-conducteurs, elles ne seront pas détaillées. Par contre, la fabrication en général d'un imageur sera explicitée dans cette partie. Enfin le chapitre 5 de ce manuscrit détaillera le procédé de fabrication d'un imageur Loophole.

Dans la majorité des cas, la fabrication d'imageurs à détection quantique demande la fabrication du détecteur par procédé lithographique, à partir de couches de semi-conducteurs épitaxiées. Il existe des procédés similaires pour la réalisation du circuit de lecture. Notons tout de même que la fabrication de circuit de lecture de technologie CMOS est réalisée dans des fonderies silicium qui ont des lignes de fabrication totalement automatisées et confinées. Cela leur confèrent une qualité de fabrication inégalable par une chaîne de fabrication manuelle comme c'est actuellement le cas des filières III-V pour composants opto-électroniques. En contre partie ces fonderies demandent des investissements initiaux extrêmement conséquents (plusieurs milliards de dollars pour une fonderie 300 mm [91]) et ne conviennent que pour la production en masse, donc majoritairement grand public [92].

L'épitaxie : fabrication des couches de détection

Comme dit précédemment les structures de détections sont majoritairement réalisées par épitaxie à partir de substrats, c'est à dire par croissance contrôlée. Les substrats sont des matériaux mono-cristallins formés généralement par méthode Czochralski [93]. Cela consiste à faire croître un mono-cristal à partir d'un germe du matériau dans un liquide contenant le(s) élément(s) atomique(s) voulu(s), à une température légèrement supérieure à la température de fusion du matériau, le tout dans un creuset. La croissance est possible en tirant au fur et à mesure le germe du bain, où le liquide se solidifie (le germe est moins chaud que le bain) avec comme orientation cristalline celle du germe. Dans le cas des alliages III-V, du fait de la volatilité des éléments V, un liquide non miscible avec le bain est ajouté (B_2O_3), empêchant le dégazage. Cette technique spéciale est appelée liquid-encapsulated Czochralski [94]. L'homogénéité du cristal est atteinte en le faisant tourner sur lui même. Un lingot cylindrique est obtenu. Il est ensuite scié et poli mécaniquement et chimiquement en tranches de plusieurs centaines de microns (environ 400 pour du 3" d'InP, 600 pour du 4"). Une attention toute

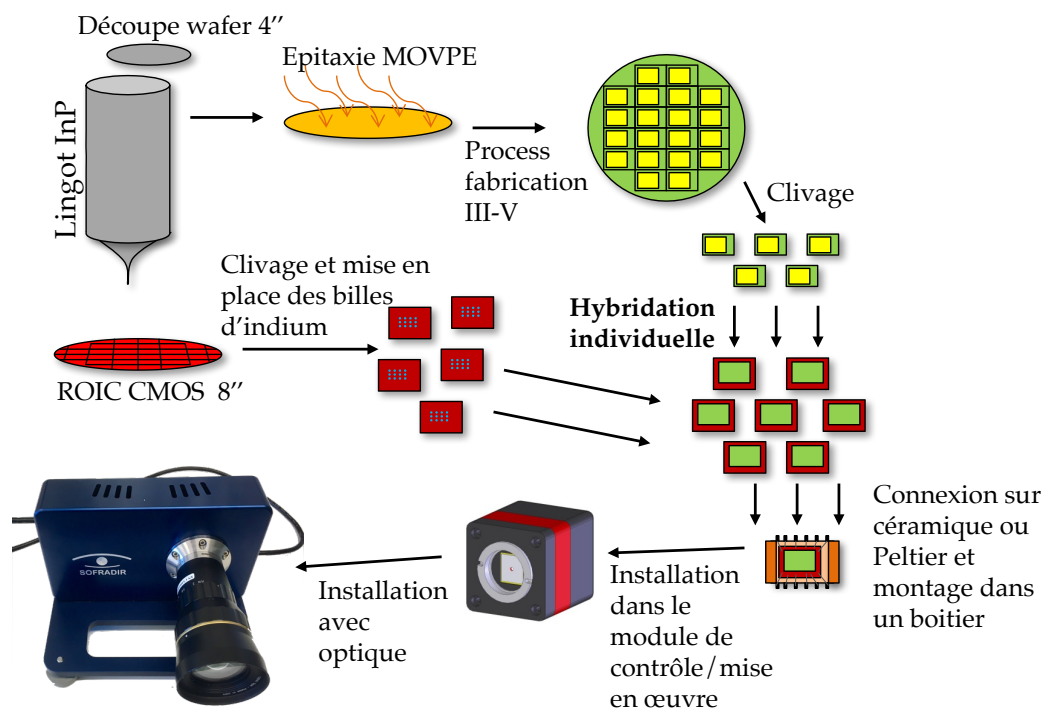


FIGURE 1.19: Etapes de fabrication d'une caméra SWIR à partir d'un substrat et d'un circuit de lecture.

particulière est portée sur l'état d'oxyde de la surface. On parle alors de substrat "epi-ready". Il existe d'autres méthodes de fabrication de substrat : la méthode de Bridgman et la méthode de la zone flottante [95]. Le choix du substrat est essentiel, car le "wafer" épitaxié aura la même taille que le substrat (2 pouces, 3 pouces, 4 pouces, 6 pouces, ...) et la même forme (avec un petit et un grand méplat). Le substrat limite aussi la qualité finale de l'épitaxie à cause des dislocations et des défauts de surface pouvant y exister. Par exemple il a été remarqué que les substrats dopées n^+ présentaient le moins de dislocation.

L'épitaxie en elle-même consiste donc à ajouter couche par couche des matériaux sur un substrat, afin d'obtenir un cristal quasiment parfait sur quelques microns. Différents alliages peuvent être déposés sur un même "wafer", mais cela demande qu'ils soient en accord de maille au risque de créer des contraintes, donc des défauts, sauf dans certains cas particuliers (voir méthode de Stranski-Krastanov). Il est censé y avoir une continuité du réseau cristallin du substrat à tous les matériaux épitaxiés. Dans des conditions parfaites, la transition entre deux couches épitaxiées serait abrupte, mais dans la pratique, il existe toujours une zone intermédiaire de composition mixte, dont l'épaisseur dépend principalement de la technique d'épitaxie employée. Elle est de l'ordre du nanomètre, elle peut être de l'ordre de la couche atomique dans les meilleures réalisations.

Dans le cas d'imageur SWIR "InGaAs", les matériaux épitaxiés sont fabriqués sur substrat d'InP. Trois alliages de compositions différentes, mais de paramètres de mailles identiques, sont épitaxiés : le binaire InP, le ternaire $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ (noté couramment InGaAs) et le quaternaire InGaAsP. Ils sont en accord de maille ($a=5.8687 \text{ \AA}$ à 300 K)

et ont chacun leurs propres énergies de gap. D'un point de vue purement cristallographique, ils sont de structure "zinc-blende". C'est à dire formés par deux réseaux cristallins type cubiques-faces-centrés (un pour les éléments III et l'autre pour les éléments V) interpénétrés l'un dans l'autre et avec un décalage de vecteur $(1/4, 1/4, 1/4)$ [96]. Il existe d'autres matériaux en accord de maille de l'InP comme le $\text{GaAs}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ et l' $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$. De même d'autres familles de matériaux en accord sont possibles : les GaAs et les GaSb (cf. figure 1.20). Les technologies d'épitaxie d'alliage III-V en InP sont aujourd'hui matures, elles ont fortement bénéficié des demandes de l'industrie des télécommunications. Cela permet d'obtenir des hétérostructures InP/InGaAs de très bonne qualité et avec de très bons rendements. Par exemple, nous verrons dans le chapitre 5 que le désaccord de maille entre l'InP et l'InGaAs est très faible dans des structures types détecteurs (cf. figure 5.8). Une seconde preuve de la bonne qualité des épitaxies se trouve dans l'analyse des temps de vie des porteurs \mathcal{T} ou bien de leur longueur de diffusion L_p : $\mathcal{T}=200 \mu\text{s}$ [54] et $L_p=60 \mu\text{m}$ [97]. Or une longueur de diffusion longue ou un temps de vie important signifie que les porteurs ne se recombinent pas rapidement lors de leur déplacement vers les contacts et donc que le matériau ne présente pas beaucoup de niveaux énergétiques profonds (pièges) donc de défauts cristallins.

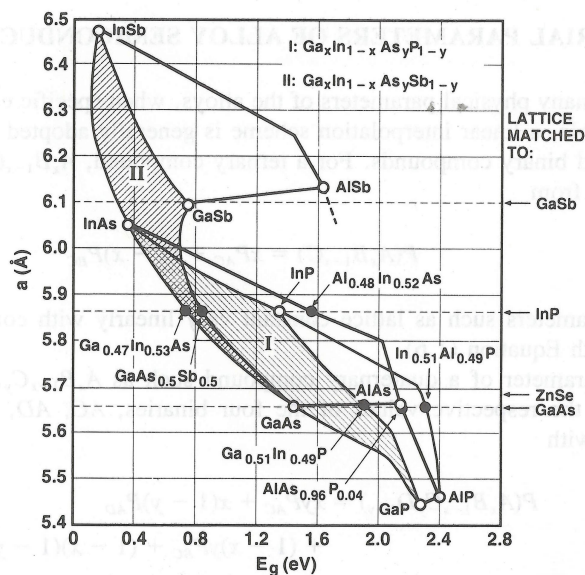


FIGURE 1.20: Paramètre de Maille versus gap d'énergie à température ambiante pour la plupart des composés III-V [96]. On remarque la diversité d'alliage possible en accord de maille.

Plusieurs méthodes d'épitaxie ont été développées : la MBE et GSMBE, la LPE et la VPE (et notamment la MOVPE), chacune possédant ses avantages et ses inconvénients.

- La **MBE** pour **Molecular Beam Epitaxy**, en français **EJM** (Epitaxie à Jet Moléculaire). Des jets de molécules sont projetés sur la surface de l'échantillon dans une enceinte à très basse pression (ultra-vide, la pression est inférieure à 6.10^{-9} Pa), ce qui provoque la formation des couches épitaxiées. L'échantillon est chauffé à une température permettant l'incorporation complète des molécules. Chaque jet provient de cellules de précurseurs solides, dont la température est contrôlée pour obtenir un flux constant. Le jet ou non d'un précurseur se fait uniquement par l'intermédiaire d'un cache, qui ouvre ou ferme la cellule [93]. Cette

technique permet d'obtenir des épitaxies de très bonne qualité et surtout très minces (quelques nanomètres) mais avec des vitesses de croissance assez faibles ($1 \mu\text{m}/\text{h}$). Elle peut aussi épitaxier des matériaux contraints, ce qui est par exemple nécessaire pour la production de QDIP. La fabrication pour des matériaux non contraints se fait marche à marche. Pour les matériaux III-V, les éléments V sont mis en excès, le contrôle de la croissance est fait par l'injection des atomes de la colonne III.

- La **GSMBE** pour **Gaz Source Molecular Beam Epitaxy**. Variation de la MBE, les éléments V ne proviennent plus de cellules mais de lignes de gaz, tel que l'arsine ou la phosphine, qui sont préalablement décomposées en P_2 et As_2 par une zone de chauffage à haute température. Elle a l'avantage de pouvoir faire plus facilement des composés phosphorés que la MBE.
- La **LPE** pour **Liquid Phase Epitaxy**. C'est la méthode historique de fabrication de semi-conducteur, toujours utilisée pour la fabrication de détecteur MCT. Elle repose sur l'utilisation de bains où la composition est contrôlée, l'épitaxie se fait par diminution de la solubilité en abaissant la température au niveau du substrat [93]. Cette technique permet d'obtenir des échantillons de très bonne qualité mais elle n'est pas adaptée pour fabriquer des "wafers" de grande surface et des couches fines.
- Les **VPE** pour **Vapor Phase Epitaxy**. Il en existe plusieurs types, dépendant de la nature du précurseurs gazeux: HVPE (par hydruure), Cl-VPE (par chlorure) et MOVPE [98]. Je ne détaillerai par la suite que la MOVPE.
- La **MOVPE** pour **Metal Organic Vapor Phase Epitaxy**. C'est une épitaxie en phase vapeur utilisant des précurseurs métal-organiques tels que le triméthylgallium, le triméthylindium et des hydruures telles que la phosphine et l'arsine. Les précurseurs sont transportés par convection vers le "wafer" où ils craquent grâce à la température et forment le matériau souhaité. Il peut y avoir en plus dans le mélange de gaz le précurseur d'espèce dopante. C'est une technologie mature, qui permet la production industrielle de matériaux de très bonne qualité, avec des vitesses de fabrication de l'ordre de plusieurs microns par heure. Elle est tout à fait adaptée pour la fabrication de couches d'InP, d'InGaAs, ou de GaN, mais moins adaptée pour les structures avec des empilements de couches nanométriques. Ce sont des procédés qui demandent des températures de l'ordre de 600°C . Dans le chapitre 3, une méthode de dopage par diffusion utilisant un réacteur MOVPE est décrit en détail.

L'hybridation : connections du circuit de lecture aux couches de détection

La fabrication d'un imageur fonctionnel repose en partie sur une hybridation homogène du circuit de lecture avec les structures de détection. Le choix de la méthode d'hybridation a évidemment un impact sur le fonctionnement électrique de l'imageur par la résistance qu'il induit mais est aussi un des points limitant la distance entre pixel et la taille de la matrice [99]. Seules des technologies permettant l'hybridation simultanée de milliers voir de millions de pixels peuvent être utilisées pour la fabrication d'imageurs matriciels. Pour s'assurer du bon contact et correspondance entre les deux sous-composants, la plupart des fabricants ont recours à la méthode du "Flip-Chip". En

parallèle aux besoins, il a été développé des méthodes d'hybridation diverses, en voici quelques unes:

- Par micro-câblages, c'est la technique la plus rudimentaire. Elle consiste simplement à connecter par soudure ou écrasement un par un les contacts des pixels par des fils en or. Ce n'est évidemment pas une technique adaptée pour la réalisation d'imageurs matriciels mais elle peut être utilisée pour des imageurs à format linéaire modeste.
- Par billes d'indium, voir la figure 1.21. C'est la technique utilisée majoritairement pour la fabrication d'imageurs infrarouges, quelle que soit le circuit et la technologie de photo-détection. Elle repose sur la formation de billes d'indium à la surface de chaque pixel du détecteur (formées par mouillage de la surface de plot en or). Puis par "Flip-Chip", la matrice de détection est approchée et alignée sur le circuit de lecture. Lors du contact entre la bille d'indium et un plot de connexion sur ROIC, une étape de "refusion" ou de thermo-compression est réalisée. Un alliage eutectique or/indium se forme. Il assure la tenue mécanique du détecteur avec le circuit de lecture et la conduction électrique [100], [101]. Pour obtenir une matrice fonctionnelle il faut que toutes les billes se connectent au circuit, ce qui demande de contrôler parfaitement la forme de bille et les températures de "refusion", tout en alignant parfaitement les billes aux plots. Le plot demande plusieurs étapes de lithographie afin d'être correctement fabriqué. Avec de surcroît des comportements de déformations thermiques et mécaniques inhomogènes entre le circuit et le détecteur mais aussi entre le centre et les bords de la matrice. Cette méthode d'hybridation ne permet pas de produire facilement des matrices de pixels de taille inférieure à $10\ \mu\text{m}$, car il est difficile d'obtenir des billes suffisamment petites et homogènes pour permettre l'hybridation. Par ailleurs, une flèche de déformation ingérable apparaît (déformation thermique). C'est donc une étape limitante pour la fabrication d'imageurs. Pour ces raisons, la surface fonctionnelle maximale hybridable avec un rendement permettant une industrialisation est de l'ordre du centimètre carré.

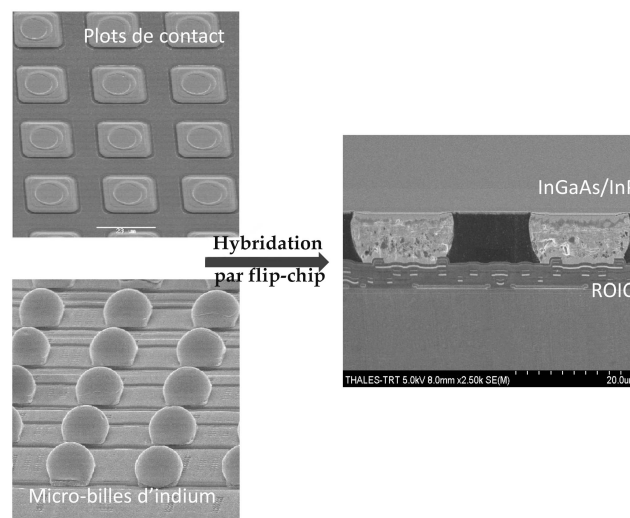


FIGURE 1.21: Image MEB d'hybridation par bille d'indium

- Par electroless. Des billes métalliques de nickel/or sont fabriquées par dépôt chimique, puis mis en contact par "Flip-Chip" [102].
- Par micro-piliers en cuivre, voir la figure 1.22. Dans cette technique, une croissance par voies électrolytique de cuivre est réalisée sur les contacts du coté détecteur et ROIC. Des micro-piliers sont alors formés. Puis l'hybridation "Flip-Chip" a lieu. Cette méthode permet des pas de pixel inférieurs à $10\ \mu\text{m}$ avec de bons rendements.

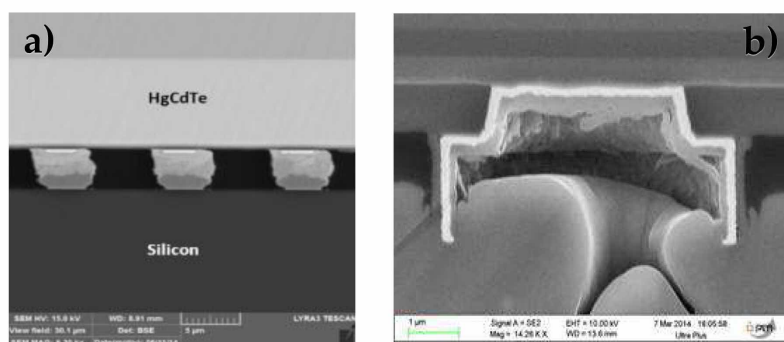


FIGURE 1.22: a) Image MEB d'hybridation par micro-pilier. b) Image MEB d'hybridation par micro-tube.

- Par micro-tube. Un "tube" en titane/tungstène/cuivre/aluminium est fabriqué d'un côté et est inséré mécaniquement lors d'un "flip-chip" dans un plot en cuivre-aluminium [103]. L'étape se fait sans montée en température, il n'y a donc pas de déformation mécanique [104]. Ce type d'hybridation permet d'obtenir des pas de pixel inférieurs à $10\ \mu\text{m}$ avec de très bons rendements de fabrication.
- Par Nanofil (de ZnO, d'or ou de matériaux III-V). A la surface des plots de connexions du circuit et du détecteur, on fait croître des nano-fils dans des cavités formées par lithographie très hautes résolutions (Ebeam, X) [101]. La connexion se fait par compression des deux ensembles de nanofils.
- Par Nanotube. L'idée de l'hybridation par nanotube de carbone est de faire croître des nanotubes sur les plots de contact du détecteur et du ROIC puis de les rapprocher par Flip-Chip, pour avoir un effet de "velcro" [105]. La conduction électrique se fait grâce aux propriétés électriques des nanotubes et la cohésion mécanique est assurée par liaison faible type Van Der Waals. C'est une méthode qui promet des pas de pixel faibles et qui peut être réalisée à basse température (par exemple par fabrication assisté par plasma [106]), mais qui aujourd'hui ne montre pas de bon rendement d'hybridation.

Chacune de ces méthodes demande donc de réaliser en parallèle la partie absorbante et la partie circuit de lecture. Elles sont en fin de procédé assemblés une à une par "flip-chip". Il y a donc une hybridation matrice par matrice, qui demande un temps important et qui empêche la réalisation de matrice de taille très importante (supérieure à 2 centimètres carré). C'est pourquoi il a été proposé une nouvelle méthode d'hybridation, dite par collage.

C'est une méthode développée depuis une vingtaine d'année par de nombreux laboratoires et qui semble ouvrir de grandes perspectives. On lui doit les avancées récentes dans la micro-électronique grand public, par l'intégration 3D de composants. En France, elle a été développée par les laboratoires du CEA-LETI, ce qui a permis le report de couches minces et la création de l'entreprise SOITEC. Cette méthode consiste à intégrer directement deux matériaux ensemble, en les collant. La mise en contact se fait par compression mécanique de la structure absorbante sur le circuit. La tenue de l'ensemble est alors possible par la formation de liaisons chimiques faibles ou fortes entre les deux surfaces. Le collage peut être réalisé à l'aide de polymère type époxy [107], ou bien par liaison moléculaire directe. Il n'y a pas d'alignement à réaliser puisque le procédé est réalisé après coup. C'est donc une méthode non "Flip-Chip", qui contacte en parallèle tous les imageurs (non formés). Ce n'est pas une méthode d'hybridation à proprement parler mais plutôt une intégration de matériaux de natures différentes (ici III-V) sur un circuit de lecture en silicium. Elle demande par contre de préparer les surfaces des deux matériaux afin de gommer les reliefs puis à les mettre en contact. Les deux couches restent collées par liaisons majoritairement faibles (Van Der Waals ou Hydrogène) [108]. Des recuits à hautes températures peuvent être réalisés afin de former des liaisons covalentes entre les deux couches et ainsi améliorer la cohésion. Lorsque le collage est réalisé entre deux matériaux hétérogènes (exemple silicium/alliages III-V), une couche de silice est déposée sur la surface de l'échantillon III-V. Cela permet la formation de liaisons silanols ou siloxanes, améliorant la résistance du collage. De plus, les couches à coller présentent généralement des défauts de surface (positifs et négatifs, dus à des problèmes lors de l'épitaxie), le dépôt de silice de collage permet alors de réaliser un polissage mécano-chimique gommant les défauts, afin d'obtenir des surfaces parfaitement planes. La figure 1.23 a) présente ces étapes de collage. Enfin trois méthodes existent : le "wafer to wafer" (figure 1.23 b)), le "chip to wafer" (figure 1.23 c)) et le "chip to chip". Le vignettage ou "chip to wafer", est utilisé lorsque les deux échantillons n'ont pas la même taille et que celui avec la plus grande surface est le plus onéreux. Des morceaux du matériau le moins cher sont collés un par un sur la surface du plus onéreux. Le polissage et la découpe des "vignettes" sont difficiles. Le collage "wafer to wafer" permet d'hybrider en une seule fois une très grande surface. Elle est la plus adaptée lorsque le matériau ayant la plus petite surface est aussi le plus coûteux, ou que le procédé de fabrication requiert de grandes surfaces. La méthode "chip to chip" consiste à coller directement des morceaux des deux matériaux un à un.

La structuration 3D

La fabrication d'un détecteur à partir de couches épitaxiées se fait par des étapes de lithographie. Chaque étape lithographique permet de définir des zones à la surface de l'échantillon où il va y avoir des gravures, des métallisations, des dopages ou des dépôts de diélectriques. Dans un procédé de fabrication d'imageur, la structuration 3D de la surface est la phase la plus longue. Elle doit être correctement réalisée afin d'obtenir la superposition voulue tout en produisant un minimum de défauts. Cela repose sur l'utilisation de résines qui vont permettre de masquer certaines zones. Les zones non-masquées pourront être affectées par les étapes du procédé qui s'ensuivent. Les résines sont déposées uniformément sur toute la surface par "spin-coating" et sont ensuite ouvertes. Plusieurs méthodes existent, en utilisant des résines photosensibles, il est possible de définir des structures par insolation de la surface en intercalant un masque entre la source UV et l'échantillon. C'est ce masque qui permet de définir les

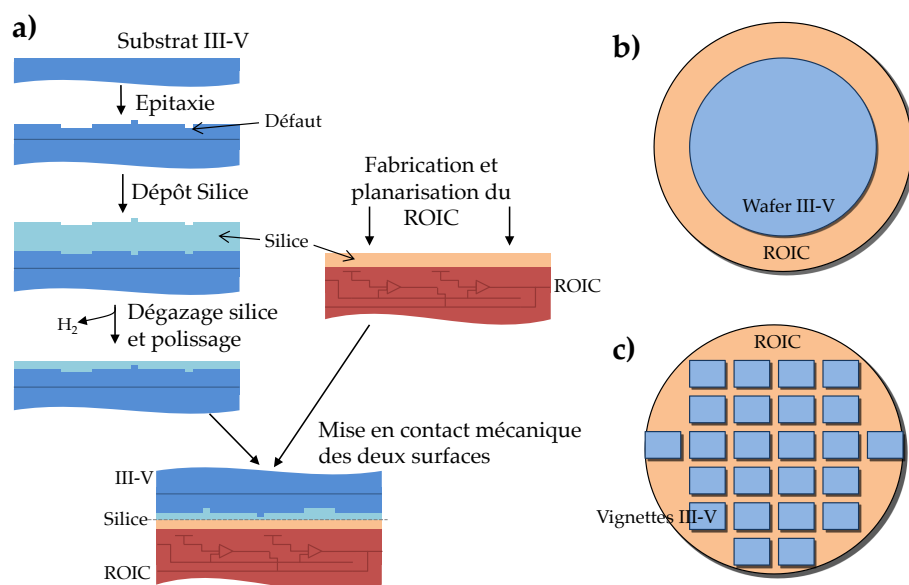


FIGURE 1.23: a) Exemple de process de collage moléculaire entre un ROIC-CMOS et une tranche III-V. b) Collage "Wafer to Wafer". c) Collage "Chip to Wafer".

zones insolées et les zones non-insolées. Ensuite, en fonction du type de résine, les zones insolées deviendront résistantes ou non à un développeur. Afin d'améliorer la résolution, le rayonnement UV est remplacé par un faisceau d'électrons (c'est la technique "eBeam"), ou par compression d'un masque avec le nano-imprint, mais cela n'est pas nécessaire pour des structures d'imageur SWIR. Dans le chapitre 5 de ce manuscrit, je développerai plus en détail certaines étapes de la structuration.

Les coûts

Le prix de l'imageur provient majoritairement de plusieurs sources : le coût des matériaux brut, le temps de fabrication (épitaxie, structuration et hybridation) et le rendement final. L'hybridation est certainement l'une des étapes les plus problématiques d'un procédé de fabrication, c'est une étape qui se fait matrice par matrice et qui est assez difficile à contrôler, ce qui provoque des rendements assez faibles. Une idée consiste à hybrider toutes les matrices d'un "wafer" en même temps, ce qui est possible par l'intégration directe de la structure III-V sur le circuit de lecture déjà "processé". L'hybridation devient alors monolithique. Par contre, cela induit que le procédé de fabrication des photodiodes devienne compatible avec le ROIC. Celui-ci étant un système complexe, il ne peut pas supporter certaines gammes de températures. Il est couramment défini qu'il possède un bilan thermique qu'il ne faut pas dépasser, au risque de dégrader ses performances, voire de le rendre non fonctionnel. De plus, les hybridations habituelles par billes d'indium sont réalisées sur des matrices CMOS qui ont été testées électriquement. Au contraire l'hybridation par collage se fait sur tout le

CMOS donc indifférentiellement sur un ROIC fonctionnel ou non, ce qui provoque une diminution du rendement final.

Il faut également noter qu'une hybridation par collage permet la réalisation de pixels de pas inférieur à $15 \mu m$ et donc permet de fabriquer, si on considère que le flux lumineux est suffisant, des matrices ayant des surfaces plus faibles, donc de fabriquer plus de capteurs avec un "wafer". Lorsque le substrat a un prix élevé et que son coût pèse fortement sur le coût final de fabrication, il est envisageable de récupérer le ou les substrats. Pour cela une méthode a été développée par le LETI et Soitec : le "Smart-cut". Cette méthode consiste à reporter une fine couche de matériau sur le "wafer" d'un second matériau et à recycler le substrat [109]. Originellement réalisée pour la fabrication de SOI, elle est tout à fait adaptée pour les technologies à base de III-V [110]. Le procédé se déroule ainsi : avant le collage des "wafers", de l'hydrogène est implanté dans le substrat à une profondeur de quelques microns. Puis après le collage, un recuit provoque la formation de micro-cavité qui vont alors former un plan de fracture [111], [112]. Grâce à celui-ci, il est possible de dégager le substrat, puis de le recycler afin qu'il redevienne "epi-ready". Il est alors possible de réaliser plusieurs fois une épitaxie et un report de couche avec le même substrat [113]. Il faut par contre que l'implantation ne dégrade pas les performances opto-électroniques des couches reportées, ce qui n'est pas encore certain [114].

Dans tout les cas, la solution diode LoopHole, même si elle ne permettra pas dans un premier temps de diminuer les coûts de fabrication des imageurs SWIR, a tout de même des perspectives d'avenir. Puisqu'il est possible de réaliser par cette méthode des matrices de pixels très grand format et à faible pas de pixel, il est tout à fait concevable que la production de ce type d'imageur soit privilégiée dans un premier temps. Ce type de format étant majoritairement adapté aux utilisations militaires et spatiales, le prix de l'imageur n'est pas un frein à leur commercialisation. Or le développement de la technologie grand format et petit pas de pixel pourrait permettre de monter en rendements et donc à terme de baisser drastiquement le coût d'un imageur au format habituel.

1.3 Conclusion

L'utilisation de la gamme proche infrarouge dans l'imagerie permet de remarquer sur une scène de nombreux détails invisibles dans la gamme du visible grâce à ses caractéristiques physiques particulières. Pour certaines applications, il existe un réel avantage d'utiliser l'imagerie SWIR par rapport à l'imagerie visible ou la thermographie. C'est pourquoi, les imageurs SWIR se retrouvent dans des applications militaires : détection de menace, vision nocturne, ... , mais également dans des applications civiles (contrôles de qualité sur une ligne de production, analyses d'oeuvres d'art,...). Le nombre d'applications est en croissance depuis plusieurs années, ce qui conduit à une forte augmentation de la demande en imageur SWIR. Deux marchés semblent émerger : des caméras SWIR les moins onéreuses possibles et des caméras SWIR avec les meilleures caractéristiques opto-électroniques possibles et dont le prix n'a pas d'importance.

Plusieurs technologies ont donc été développées au cours de ces 30 dernières années. Trois sont aujourd'hui commercialisées, toutes reposant sur l'utilisation de détecteurs à semi-conducteur et à absorption interbandes : par matériaux d'InGaAs, par MCT et

par germanium. Actuellement, du fait de la maturité de la filière III-V et des caractéristiques optroniques favorables, ce sont les imageurs en InGaAs qui s'accaparent la majorité du marché (longueur d'onde inférieure à $1,7 \mu m$). Le prix moyen d'un imageur est de 5000 euros, principalement à cause d'un coût élevé de production (substrats et épitaxies onéreux, fabrication non automatisée, rendement peu élevé, ...).

Il existe en fin de compte de nombreux facteurs de mérite permettant de caractériser un imageurs, dont certains sont fortement associés à l'utilisation qui sera faite de la caméra. Pour les imageurs SWIR en InGaAs il faut utiliser le pas de pixel, le format de la matrice, le niveau de courant d'obscurité, le bruit, la température de fonctionnement, l'opérabilité et la FTM. Il est possible de trouver sur les sites des fabricants certaines spécifications des imageurs ou des caméras. En voici, dans le tableau 1.4, quelques unes :

TABLEAU. 1.4: Comparaison des spécifications des imageurs vendus.

Entreprise	Format	Pas (μm)	QE	Données
Chungwa	640×512	25	70%	$J_d=0.2pA @25C$
FLIR	640×512	15	65%	$J_d=0.5nA/cm^{-2}$ $N=35e^{-}$
Hamamatsu	640×512	20	60%	
NIT	640×512	15		
SCD	1280×1024	10	80%	$J_d=5fA @ 20 C$ $N=45e^{-}$
Sensor Unlimited	1280×1024	12.5		$D 2.8.10^{13} cm \sqrt{hz}/w$ $N=25e^{-}$
Teledyne	1280×1024	15		
Xenics	640×512	20	80%	$J_d=30 fA$ $N=60e^{-}$

Tous les constructeurs ne sont donc pas égaux, certains comme SCD et Sensor Unlimited proposent des imageurs avec de meilleures performances que la concurrence. Mais il est remarquable qu'il n'y a pas d'offre d'imageur avec pas de pixel inférieur à $10 \mu m$ et à très grand format. De même alors que la demande en détecteurs "low cost" explose, les grands acteurs du SWIR ne semblent pas encore se positionner sur ce segment. La raison principale à cela est que les technologies par diodes planaires utilisées aujourd'hui ne sont pas compatibles, il faut donc développer une nouvelle technologie. Aujourd'hui plusieurs Start Up développent des solutions bas coût. Une a même commencé la commercialisation [115]. Elles ont toutes en commun le remplacement de l'InGaAs ou du MCT par des matériaux beaucoup moins chers telle que le germanium ou le PbS, mais au prix de performances bien inférieures. C'est pourquoi, le développement d'une solution nouvelle d'imageur par collage moléculaire est possible. En s'affranchissant de l'utilisation de billes d'indium et en s'intégrant directement sur une plateforme silicium il est tout à fait envisageable de produire des imageurs ayant soit de très grands formats, des pas de pixel faibles et un coût bien inférieur. Par contre cela requière de repenser totalement l'organisation des photodiodes. La suite de ce manuscrit présentera en détail la technologie de diode identifiée comme étant la plus faisable et comment elle fonctionne.

Chapitre 2

Théories des diodes à jonction p-n

Le but de cette partie est de rappeler les théories physiques expliquant le fonctionnement d'une diode à semi-conducteur p-n. Pour cela il sera expliqué succinctement ce qu'est un semi-conducteur, qu'est ce que le dopage d'un semi-conducteur, et par quels phénomènes une diode p-n fonctionne. Puisque l'un des facteurs de mérite qui nous intéresse le plus est la densité de courant d'obscurité, je développerai plus en détail ce point. Ce rappel de la théorie me permettra alors de faire un état de l'art des différentes structurations possibles de diode p-n et me permettra de présenter complètement l'architecture de diode envisagée : la diode LoopHole. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, je fais un état de l'art de l'une des étapes fondamentales pour la fabrication d'une diode LoopHole, c'est à dire le dopage localisé par diffusion.

2.1 Théorie sur le fonctionnement d'une diode p-n

Le fonctionnement d'un détecteur quantique repose majoritairement sur les propriétés physiques des matériaux semi-conducteurs. La première question qu'il se pose est donc qu'est ce qu'un semi-conducteur.

2.1.1 Le semi-conducteur

Le semi-conducteur est un matériau se comportant électriquement entre un isolant et un métal. Pour expliquer ses propriétés physiques, il faut revenir aux niveaux énergétiques possibles de ses électrons dans chacun de ses constituants. Pris séparément, chaque électron d'un atome est définie par une valeur discrète. Or dans un matériau ordonné (périodique), les électrons sont soumis à de nombreuses interactions extérieures : interactions électron-électron, interactions électron-noyau, etc. Deux approches d'explication existent : le modèle de l'électron quasi libre et le modèle des liaisons fortes [116]. Pour fortement simplifier le modèle de l'électron quasi-libre, il est possible de définir toutes les interactions par un potentiel effectif, qui permet alors, d'obtenir l'hamiltonien décrivant les interactions des électrons. Puis en considérant les zones de Brillouin, c'est à dire le réseau réciproque du réseau cristallin pour les fonctions d'onde. On peut résoudre l'équation de Schrödinger, et obtenir les fonctions d'onde des électrons. Une bande d'énergie interdite apparait entre deux bandes d'énergie autorisée décrites comme des continuums d'états permis pour les électrons. La bande d'énergie basse en énergie est définie comme la bande de valence dont le maximum est E_v , celle haute en énergie est la bande de conduction dont le minimum

est E_c . Ces deux bandes d'énergie sont séparées par une zone interdite ou gap énergétique. Sa valeur est notée E_g (cf. figure 2.1).

Dans le modèle des liaisons fortes, c'est l'hybridation des orbitales atomiques qui est décrite. La formation d'orbitales moléculaires liantes et anti-liantes généralisées dans un réseau périodique, forme deux bandes énergétiques avec une zone interdite : la bande de valence et de conduction. On obtient alors le diagramme de bande dans l'espace Energie, vecteur d'onde. Évidemment les niveaux énergétiques des bandes de valence et de conduction et donc la bande interdite, diffèrent pour chaque alliage, essentiellement du fait des variations des configurations électroniques et de la cristallographie. Dans la figure 2.2 est présenté le positionnement relatif des bandes de valence et de conduction des principaux alliages III-V binaires en fonction de leur paramètre de maille.

Notons que la température a des effet sur ce diagramme de bande, notamment sur le gap [117], suivant la loi de Varshni:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (2.1)$$

Avec $E_g(0)$ la valeur du gap à 0 Kelvin, α et β deux constantes dépendantes du matériau, et T la température en Kelvin.

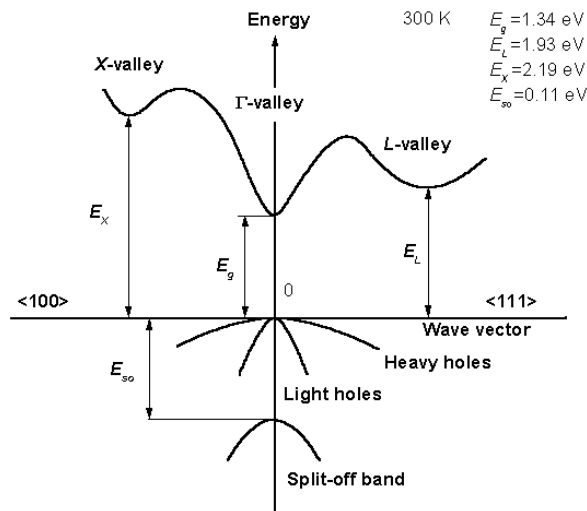


FIGURE 2.1: Représentation du la bande de conduction et de valence dans l'InP et des gaps énergétiques possibles, d'après [118].

De plus pour appréhender plus facilement la forme des bandes, la masse effective m_{eff} des électrons et des trous sont définies. Dans la plupart des semi-conducteurs, les trous peuvent être sur deux bandes de valence, on parle alors de trous légers ou de trous lourds.

On définit alors le niveau de Fermi E_F comme le potentiel chimique des électrons dans le matériau [116]. Dans un métal ou un semi-conducteur dégénéré, il représente le dernier niveau énergétique occupé par des électrons à 0 K. A une température T, le niveau de Fermi est défini par la statistique de Fermi-Dirac. Ainsi pour la probabilité

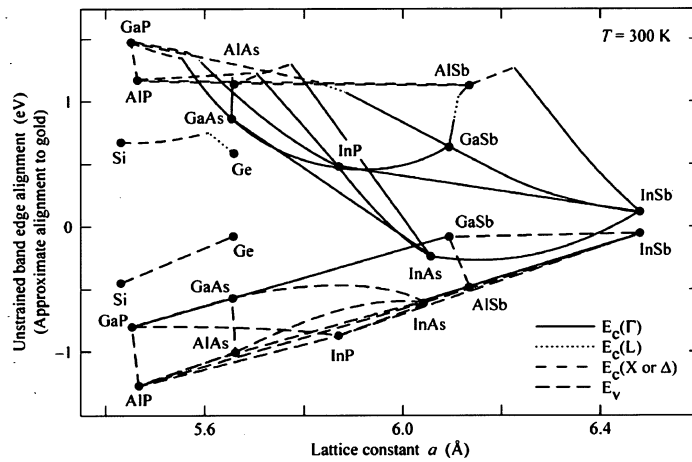


FIGURE 2.2: D'après [119]. Comparaisons des niveaux énergétiques des bandes de conduction et de valence de semi-conducteurs.

de présence d'un électron dans le niveau énergétique E est égale à $f(E)$:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \frac{E - E_F}{kT}} \quad (2.2)$$

La position du niveau de Fermi dépend de la température, mais aussi, comme nous le verrons dans la partie suivante, du dopage du matériau. Il est alors possible de définir une densité effective d'états de la bande de conduction N_c et une densité effective d'états de la bande de valence N_v . Dans le cas de matériau non dégénéré :

$$N_c(T) = 2,5 \cdot 10^{19} \left(\frac{m_c^*}{m_e} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{T}{300} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.3)$$

$$N_v(T) = 2,5 \cdot 10^{19} \left(\frac{m_v^*}{m_e} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{T}{300} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.4)$$

Le semi-conducteur avec sa structure à bande d'énergie interdite, devrait se comporter comme un isolant. Or ce n'est pas le cas. Il se comporte électriquement entre isolant et un métal. Cela est possible par sa capacité à produire thermiquement des paires d'électron/trou du fait que son gap énergétique soit suffisamment petit. C'est également possible car des impuretés dans sa structure cristalline peuvent avoir un effet très important sur sa conductivité : ce sont les dopants. La partie suivante tachera de décrire le dopage et son effet sur les propriétés électroniques des semi-conducteurs.

2.1.2 Le dopage

Tout d'abord il est important de noter que deux types de dopage existent : le dopage "extrinsèque" et le dopage "intrinsèque". Le dopage est "intrinsèque" quand les défauts responsable du dopage sont des défauts de la structure, par exemple les lacunes chargées, alors que le dopage "extrinsèque" provient d'impuretés chimiques. Dans

cette partie nous nous placerons dans le cas de dopage "extrinsèque". Plus exactement cette impureté devient un dopant lorsque la température du système dépasse sa température de dégel. Si nous considérons que la concentration de porteurs générés est plus importante que la concentration de porteurs "intrinsèques" (par n_i) alors le régime est dit "extrinsèque", la concentration de porteurs est directement reliée à la concentration de dopants. Or en augmentant la température la concentration en porteurs "intrinsèques" augmente jusqu'à un certain niveau où elle dépasse la concentration en porteurs dû au dopage. Le régime est alors dit "intrinsèque". Durant ce manuscrit nous serons toujours en régime "extrinsèque" c'est à dire que la température sera considérée comme supérieure à la température de dégel des impuretés et inférieure à la température du régime "intrinsèque" (voir figure 2.3).

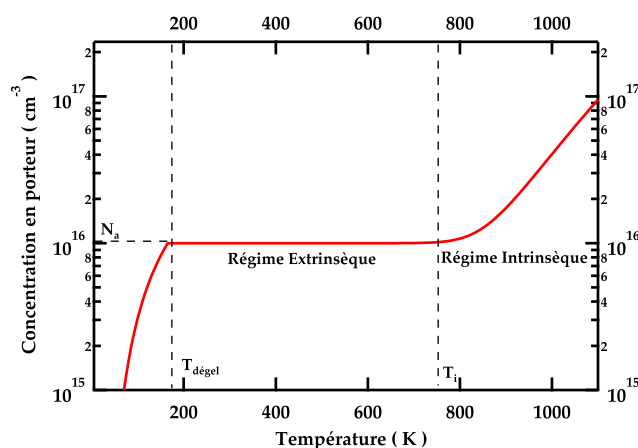


FIGURE 2.3: Concentration des porteurs électroniques d'un semi-conducteur en fonction de la température. Cas du dopage de l'InP par le zinc à 1.10^{16}cm^{-3} .

Le dopage extrinsèque, une conséquence des impuretés cristallographiques

Comme je l'ai dit précédemment un semi-conducteur est un matériau possédant une bande de valence et une bande de conduction avec un gap énergétique. C'est souvent un cristal épitaxié (cf. le chapitre 1), dont la maille est composée d'un seul élément chimique tel que le silicium, ou de plusieurs : l'indium, et le phosphore pour l'InP, le gallium, l'indium, et l'arsenic pour l'InGaAs. Or, il peut aussi y coexister des impuretés, en quantité variable, mais toujours en très faible concentration par rapport à la concentration d'atomes de la maille. Ces impuretés peuvent provenir de pollution du bâti d'épitaxie, ou des précurseurs, on parle alors de concentration résiduelle. Par exemple dans un bâti d'épitaxie MOCVD, le résiduel se situe généralement vers 10^{15}cm^{-3} alors que dans l'épitaxie par jet moléculaire avec source gazeuse (GSMBE) il est vers 10^{14}cm^{-3} [120]. Elles peuvent en outre avoir été introduites intentionnellement, avec une concentration contrôlée. Pour un dopage "extrinsèque" par le silicium dans l'InP, la concentration en silicium peut être contrôlée de 10^{15} à 10^{19}cm^{-3} [93]. Ces impuretés ont alors des effets extrêmement importants sur les caractéristiques du matériau, elles peuvent par exemple augmenter fortement sa conductivité. Les impuretés sont alors des dopants.

L'effet de dopage du semi-conducteur s'explique par le fait qu'une impureté peut se substituer à un atome-hôte et hybrider ses orbitales atomiques avec celles des atomes voisins. En fonction de son état, il y aura des échanges d'électrons. Elle peut avoir capturé un électron (dopant accepteur, noté p) ou cédé un électron (dopant donneur, noté n) aux éléments constituant de la maille, pour obtenir une configuration électronique identique à celle des éléments hôtes. Le dopant n aura donc créé un électron dans le matériau, alors que par analogie, le dopant p aura lui pris un électron et créé une lacune électronique ou trou dans la structure électronique. Prenons les exemples du dopage du bore (colonne III, $[\text{He}]2s^22p^1$, trivalent) et du phosphore (colonne V, $[\text{Ne}]3s^23p^3$ pentavalent), dans le silicium (colonne IV, $[\text{He}]2s^22p^2$). Lorsqu'un atome de bore (respectivement un atome de phosphore) se positionne à la place d'un atome de silicium du cristal, il lui manque un électron (un électron en trop) pour obtenir la même configuration de ses liaisons chimiques que le silicium. Il est alors un dopant accepteur (donneur), il crée un manque (excès) d'électrons dans le matériau. Dans le cas d'un matériau composé de plusieurs atomes de nature non identique, comme l'InP, l'impureté peut substituer l'un ou l'autre des atomes de la maille. Le zinc qui est dans la colonne II de Mendeleïev aura un effet accepteur, puisqu'il lui manquera un ou trois électrons. Alors que le silicium pourra être accepteur si il est en substitution de l'indium ou donneur s'il est en substitution du phosphore. On parle dans ce cas d'espèce dopante amphotère. La figure 2.4 présente les deux configurations de dopage pour le type p et le type n.

Dans le cas de dopage du zinc ou du cadmium dans l'InP et l'InGaAs, les dopants utilisés sont en position substitutionnelle des éléments III [121] et non pas de l'élément V.

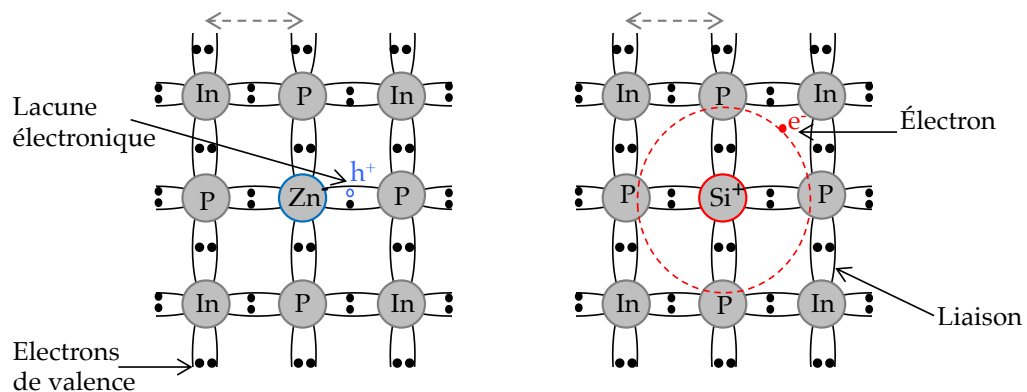


FIGURE 2.4: Schématisation d'un réseau cristallin lors du dopage de l'InP.

Effet du dopant sur les propriétés électroniques

La concentration d'une impureté influence donc le dopage du matériau. Plus la concentration est importante et plus le dopage sera fort. Mais elle est souvent infime par rapport à la concentration en atomes constitutifs de la maille. De plus elle est limitée par la concentration de saturation C_{Sat} de l'élément et n'aura pas d'effet si elle est

inférieure à la concentration intrinsèque n_i qui dépend du gap du matériau et de la température.

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} e^{(-E_g/2k_B T)} \quad (2.5)$$

TABLEAU. 2.1: Dopants usuels de l'InP et InGaAs [118].

Dopant	Zn	Cd	Be	Mg	S	Si	C
Type dopage	p	p	p	p	n	n	n
ΔE dans InP (meV)	35	57	30	-	~ 57	~ 57	~ 57
ΔE dans InGaAs (meV)	20	30	25	25	~ 5	~ 5	~ 5

D'un point de vue énergétique, les impuretés se comportent comme des particules coulombiennes hydrogénoïdes, avec un trou ou un électron lié. Cet électron se comporte comme un électron dans un atome hydrogène dans le champ créé par la bande de conduction ou de valence du matériau de constante diélectrique ϵ_R . On peut alors calculer l'énergie d'ionisation ΔE de l'impureté par rapport à la bande de conduction (dopant donneur) ou par rapport à la bande de valence (dopant accepteur), voir figure 2.5.

$$\Delta E_A = \frac{m_{eff}}{\epsilon_R^2} R_y \quad (2.6)$$

$$\Delta E_D = \frac{m_{eff}}{\epsilon_R^2} R_y \quad (2.7)$$

Si cette énergie est très supérieure à $k_B T$ et à l'énergie de l'hydrogénoïde associée, alors l'impureté est qualifiée de profonde ("deep level") et ne sera pas ionisée à température ambiante. Dans le cas inverse elle est dit peu profonde ("shallow level") et sera ionisée à température ambiante et donc pourra être utilisée comme dopant (voir tableau 2.1 pour des valeurs usuelles de ΔE de dopant).

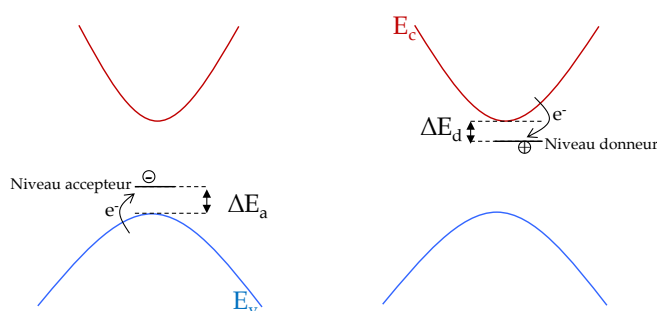


FIGURE 2.5: Bande d'impureté d'un dopant dans la bande interdite d'un matériau semi-conducteur.

Cet apport d'électrons (de trous), a un effet sur le niveau de Fermi du matériau [116] :
Si le dopant est donneur :

$$E_F = E_c - kT \ln \frac{N_c}{N_D} \quad (2.8)$$

Si le dopant est accepteur:

$$E_F = E_v + kT \ln \frac{N_v}{N_A} \quad (2.9)$$

Lorsque le dopage type n (respectivement type p) est très important, les niveaux donneurs (niveaux accepteurs) sont suffisamment proches pour créer eux même une bande d'énergie. Les électrons (trous) ne sont plus localisables, il y a dégénérescence. Le niveau de Fermi entre dans la bande de valence (dans la bande de conduction), le semi-conducteur se comporte comme un métal et le dopage ne dépend plus de la température mais de la concentration en dopant.

Dans le cas d'un dopant donneur (système 3D), le niveau de Fermi peut être approximé par:

$$E_F = \frac{h^2}{2m_{eff}} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \quad (2.10)$$

Et dans le cas d'un dopant accepteur :

$$E_F = \frac{h^2}{2m_{eff}} (3\pi^2 p)^{\frac{2}{3}} \quad (2.11)$$

Il est aussi à noter qu'il existe des dopages dus aux lacunes cristallines. Dans les alliages à base de HgCdTe par exemple, les lacunes de mercure peuvent être chargées une ou deux fois et dans des concentrations assez importantes. Leurs niveaux d'énergie étant situés à l'intérieur du gap énergétique, elles ont un comportement de dopant dit "intrinsèque" accepteur [122].

Finalement le dopage d'un semi-conducteur est défini comme la concentration de porteurs dans un matériau, ceux-ci provenant majoritairement d'impuretés. L'unité utilisée généralement est le cm^{-3} .

Ce dopage n'est pas nécessairement homogène dans des composants à semi-conducteur. Ceux-ci possèdent généralement plusieurs domaines ou parties avec des matériaux de compositions et de dopages différents. Les dopages peuvent varier d'un domaine à l'autre parce que les dopants seront de natures ou de concentrations différentes. Deux organisations du dopage sont alors possibles:

- Toute une couche (ou plan) de matériau a un dopage identique. Pour cela les dopants sont incorporés lors de la croissance et se répartissent uniformément sur toute la surface. On parle de dopage non localisé. Il peut exister un gradient de concentration de dopant dans la direction de la croissance épitaxiale.
- Des volumes définis (demi-sphère, pavé,...). Le dopage est réalisé après l'épitaxie. Cela est possible par l'utilisation de masquage, qui empêche l'entrée de dopant dans les zones protégées. Le dopage est alors dit "localisé".

C'est cette possibilité de doper un semi-conducteur de type p ou de type n, ainsi que la faculté de pouvoir localiser le dopage si besoin, qui permet la réalisation de composants opto-électroniques telle que les diodes.

2.1.3 Les diodes à semi-conducteur

Tout d'abord, qu'est ce qu'une diode ? La diode a été inventée (ou découverte?) il y a plus de 150 ans (de type thermo-ionique en 1874 par Karl Ferdinand Braun). C'est par son développement et celui des transistors que l'électronique a pu exister. D'un point de vue uniquement électrique, la diode est un composant à deux pôles et non linéaire: elle laisse passer le courant dans un sens mais le bloque dans l'autre. Sa caractéristique $I(V)$ est dite redresseuse. Dans la suite de cette partie, seules les diodes à base de semi-conducteurs et de type jonction p-n seront expliquées (nous ne décriront pas les diodes thermioniques ou les diodes Schottky, ...).

D'un point de vue microscopique, une jonction p-n est la juxtaposition d'un semi-conducteur dopé p à un semi-conducteur dopé n. Ces deux zones peuvent être formées du même matériau, on parle alors d'homojonction, ou bien de matériaux de bandes interdites différentes, on parle alors d'hétérojonction.

D'un point de vue élémentaire, si on imagine que la jonction provient du rapprochement d'une zone p avec une zone n, les porteurs majoritaires (c'est à dire les trous du côté p et les électrons du côté n) diffusent du côté où ils sont minoritaires : c'est le courant de diffusion transitoir. Le champ électrique induit par cette différence de charge provoque la formation d'un courant de conduction (ou de dérive) : c'est le phénomène de dérive-diffusion des porteurs. Ce champ électrique existe parce que les porteurs qui se recombinent dans la zone de contact forment une zone dite désertée (en porteur), ce qui rompt l'électroneutralité du semi-conducteur, avec dans cette zone une partie chargée positivement (coté n, due aux impuretés donneuses d'électron, de densité de charge eN_D) et une partie chargée négativement (coté p, due aux impuretés acceptrices d'électron de densité de charge $-eN_A$). Cela forme une zone non neutre ou zone de charge d'espace ZCE, d'épaisseur W , aussi appelée zone déplétée ou désertée. La différence de charge entre les deux parties provoquent la formation d'un potentiel électrostatique, nommé potentiel interne ou "built-in" V_{bi} [116] ce champ électrique induit E provoque un courant de dérive qui compense la courant de diffusion des porteurs majoritaires. La figure 2.6 a) présente schématiquement cette configuration. V_{bi} peut être calculé ainsi :

$$V_{bi} = \frac{1}{q} \left[(E_F - E_v)_n - (E_F - E_v)_p \right] = \frac{1}{q} \left[E_g - k_B T \frac{N_v N_c}{N_A N_D} \right] \quad (2.12)$$

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_S}{q} \frac{N_A + N_D}{N_A N_D} V_{bi}} \quad (2.13)$$

Ce potentiel permet, à l'équilibre (0 volt et pas d'illumination), d'aligner les niveaux de Fermi. Le courant est nul dans la structure. On remarque que plus la différence de niveaux de dopage est grande entre le côté type p et le côté type n et plus la zone déplétée sera volumineuse. Notons de plus que cette zone de charge d'espace implique que la diode possède un fonctionnement électrique capacitif, de capacité $C = \varepsilon_S A / W$, avec A la section de la jonction. Cette capacité, du fait de son action sur le retour à l'état électrique initial, a une importance dans la vitesse de fonctionnement de la diode.

Lorsqu'une tension ϕ_{app} directe (potentiel positif coté p, négatif coté n) est appliquée aux bornes de la diode, une différence apparaît entre les niveaux de Fermi du côté n $E_{F,n}$ et du côté p $E_{F,p}$, ce qui se traduit par la variation du potentiel dans la zone de

charge d'espace.

$$E_{F,p} = E_{F,n} - q\phi_{app} \quad (2.14)$$

Les porteurs majoritaires sont attirés vers la zone charge d'espace, ce qui diminue la taille de celle-ci (voir figure 2.6 b)). Le champ électrique bloquant les porteurs est diminué et donc la barrière de potentiel est réduite. Ce qui provoque l'injection d'électrons dans la zone p (respectivement de trous dans la zone n), qui peuvent alors soit être recombinés avec les trous (électrons) présents, soit diffuser. Un courant coté n et un courant coté p sont créés, la diode est donc passante. Le courant provient alors de la diffusion des porteurs minoritaires, caractérisé par les longueurs de diffusion des trous dans la zone n (L_p) et des électrons dans la zone p (L_n). Pour L_p on a :

$$L_p = \sqrt{D_p \mathcal{T}_p} = \sqrt{\frac{\mu_p kT}{q} \mathcal{T}_p} \quad (2.15)$$

Avec D la constante de diffusion, μ la mobilité du porteur et \mathcal{T} le temps de vie du porteur.

Lorsque la tension appliquée est inverse (négative), le volume de la zone de charge d'espace s'accroît, donc le champ créé dans la zone déplétée augmente. Un déficit en porteurs minoritaires apparaît, les porteurs sont bloqués, il n'y a pas de courant.

Dans les deux cas : tension positive et négative (pour $\phi_{app} < V_{bi}$), la largeur de la zone de charge d'espace et le courant peuvent être décrites par les mêmes équations :

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_S}{q} \frac{N_A + N_D}{N_A N_D} (V_{bi} - \phi_{app})} \quad (2.16)$$

$$j(\phi_{app}) = j_s \left(e^{\frac{e\phi_{app}}{k_B T}} - 1 \right) \quad (2.17)$$

Avec j_s la densité de courant de saturation. Ce terme sera décrit en détail dans la prochaine sous partie. De plus, lorsque la tension négative appliquée dépasse la valeur de la tension de Zener, la diode redevient passante. Cela est dû au rapprochement de la bande de conduction avec la bande de valence, augmentant fortement la probabilité d'effet tunnel des porteurs. La figure 2.6 d) en donne une représentation.

En outre, à partir d'une certaine tension (tension d'avalanche), les porteurs créés (ici thermiquement) sont tellement accélérés qu'ils acquièrent une énergie cinétique suffisante pour produire par choc des nouvelles paires d'électrons-trous, c'est l'ionisation par impact. Ceux ci pourront aussi créer d'autres paires : on obtient un effet d'avalanche.

Dans le cas des hétérojonctions, par exemple entre l'InP et l'InGaAs, il y a deux matériaux de gaps différents. Une discontinuité des bandes de valence et de conduction est créée, c'est l'offset de bande, visible sur un diagramme de bande par une barrière de potentiel au niveau des bandes de valences et de conduction. Le positionnement relatif des bandes d'énergie donne le type d'hétérojonction, selon ce qui a été présenté dans la sous-partie des détecteurs minibandes (figure 1.16). Cette discontinuité ou "offset" a une influence sur l'extraction des porteurs.

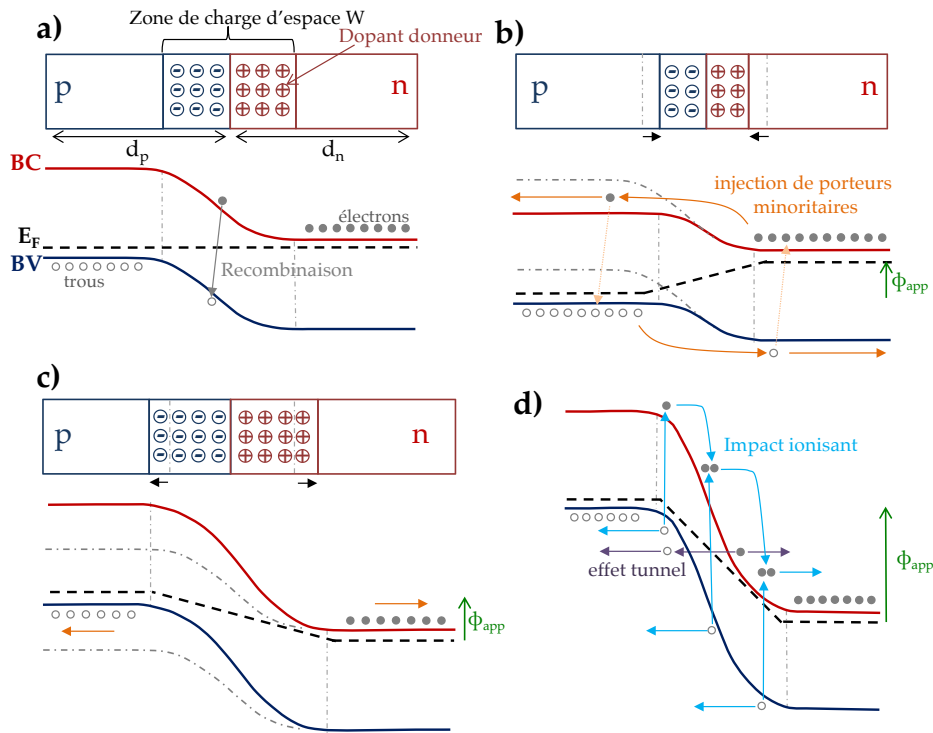


FIGURE 2.6: **a)** Diagramme de bande d'un homojonction p-n sans potentiel appliqué ni illumination. **b)** Diagramme de bande d'un homojonction p-n sous potentiel direct. **c)** Diagramme de bande d'un homojonction p-n sous potentiel inverse. **d)** Diagramme de bande d'un homojonction p-n en effet tunnel.

Enfin il est important de décrire aussi le fonctionnement de la diode de type p-i-n puisque c'est elle qui est utilisée dans la plupart des détecteurs interbandes. Dans ce type de diode, une zone "intrinsèque", c'est à dire non dopée par des impuretés, est insérée entre la zone type n et la zone type p. Dans les faits, elle est toujours faiblement dopée type p ou n. Cette zone, puisque très pauvre en charge, ne va pas pouvoir écranter les zones p et n, elle est donc complètement déplétée. Ainsi cette architecture de jonction possède une ZCE de volume beaucoup plus importante qu'une jonction p-n et donc une capacité plus faible. La diode peut fonctionner plus rapidement.

2.1.4 La diode non idéale et les courants d'obscurité

La diode repose donc sur le transport des trous et des électrons entre ses bornes. Ayant un comportement bloquant à potentiel négatif, on pourrait s'imaginer que le courant serait nul en inverse. Or ce n'est pas le cas à des températures supérieures à 0 K. Il existe toujours dans une diode des phénomènes de génération/recombinaison de porteurs et des phénomènes de transport. Ces courants constituent le courant de saturation, aussi appelé courant d'obscurité J_{dark} (en $A \cdot cm^{-2}$) en polarisation inverse.

Regardons maintenant quelles sont les composantes de ce courant d'obscurité dans la cas d'une homo-jonction. La diode est constituée de trois zones qui vont chacune contribuer au courant : la zone dopée type n d'épaisseur d_n , la zone dopée type p

d'épaisseur d_p et la zone déplétée d'épaisseur W . Ce courant provient du transport des porteurs entre les deux bornes de la diode.

Le courant de diffusion

Tout d'abord, dans les zones neutres de types n ou p, la concentration en porteurs minoritaires est très faible par rapport aux majoritaires. Les porteurs minoritaires de ces zones ne sont tout de même pas négligeables. Il existe du fait de la température et du potentiel une génération continue de ces porteurs, qui vont alors se recombiner plus ou moins rapidement. De plus lorsqu'un potentiel est appliqué, la concentration en porteurs minoritaires varie, créant un gradient de concentration des porteurs minoritaires. Si le potentiel est négatif, les zones neutres sont appauvries en porteurs au contact de la zone déplétée. Les porteurs minoritaires vont alors être transportés (par dérive diffusion) vers la zone déplétée, soumis aux résistances de transport R_{pe} (résistance des électrons dans la zone dopée type p) et R_{nh} (résistance des trous dans la zone dopée type n), puis dans la zone de la diode où ils deviennent majoritaires. Dans celle-ci ils ne vont plus rencontrer d'obstacle à leur déplacement, leurs résistances R_{ph} et R_{ne} sont donc négligeables. Le courant généré, qui est la somme de la composante pour les trous et de la composante pour les électrons, peut donc se résumer en deux termes, le transport des électrons générés dans la zone dopée type p et le transport des trous générés dans la zone dopée type n [116]. On les note J_n et J_p . La plupart des auteurs le définissent comme le courant de diffusion J_{diff} [123]–[127].

$$J_{diff} = (J_n + J_p) \left[\exp\left(\frac{q\phi_{app}}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.18)$$

Il existe alors deux cas limites, couramment vérifiés:

$$\begin{cases} J_n + J_p = qn_i^2 \left(\frac{D_n}{L_n} \frac{1}{N_A} + \frac{D_p}{L_p} \frac{1}{N_D} \right), & \text{si } L_p \ll d_n \text{ et } L_n \ll d_p \\ J_n + J_p \cong qn_i^2 \left(\frac{D_n}{d_n} \frac{1}{N_A} + \frac{D_p}{d_p} \frac{1}{N_D} \right), & \text{si } L_n \gg d_p \text{ et } L_n \gg d_p \end{cases} \quad (2.19)$$

Par cette approximation, on remarque que le courant de diffusion dépend de la concentration en dopant dans les zones n et p, mais surtout de n_i^2 . Enfin il est intéressant de regarder le cas des hétéro-jonctions. Dans ce cas, il existe des écarts entre les bandes de valence et de conduction des matériaux, ce qui induit une différence d'énergie de bande interdite ΔE_g . Cela influence directement l'injection de porteurs au contact et change alors les conditions de résolution de l'équation de dérive-diffusion. Les courants J_n et J_p varie alors de $\exp\left(\frac{\Delta E_g}{kT}\right)$ [128]. Dans le cas de diodes InP/InGaAs/InP, cela peut fortement réduire le courant J_n .

Le courant de la zone déplétée

Dans la zone déplétée, il n'y a plus de porteur majoritaire. Mais lorsque le potentiel est négatif, le déséquilibre provoque majoritairement la génération de porteur, qui vont être directement séparés par le champ électrique et se déplacer vers les zones n et p,

contribuant donc directement au courant puisque arrivant dans des zones où les porteurs sont majoritaires. Cela donne la composante J_d . La plupart des auteurs notent ce courant comme le courant de génération-recombinaison J_{GR} . Il peut s'exprimer ainsi :

$$J_d = J_{GR} = J_{sd} \left[\exp \left(\frac{q\phi_{app}}{nkT} \right) - 1 \right] \quad (2.20)$$

Avec J_{sd} le courant de saturation de zone déplétée, n le coefficient d'idéalité, compris entre 1 et 2. Il dépend du mécanisme de génération/recombinaison. La plupart des auteurs considèrent que le mécanisme dominant est le mécanisme de type SRH [80], [116], [126], [129] (voir sous partie suivante). Dans ce cas le courant peut s'approximer par :

$$J_{sd} = \frac{qn_i W}{\mathcal{T}_{SRH}} \quad (2.21)$$

On remarque que ce terme du courant est alors non plus dépendant de n_i^2 mais de n_i .

Il est à noter que l'identification de ce courant comme un courant de génération/recombinaison est trompeuse. La génération recombinaison des porteurs existe dans toute la structure et est aussi responsable du courant de diffusion (marqué par \mathcal{T}).

Les mécanismes de génération/recombinaison

La génération/recombinaison des porteurs provient de plusieurs mécanismes de transition énergétique. Trois mécanismes sont possibles : les générations dites "radiatives" de taux de génération/recombinaison \mathcal{T}_R , les générations de type Shockley Read Hall (SRH) de taux \mathcal{T}_{SRH} , et les générations type Augers (\mathcal{T}_A). Le temps de vie des porteurs dans une zone donnée \mathcal{T} peut alors se décrire par :

$$\frac{1}{\mathcal{T}} = \frac{1}{\mathcal{T}_R} + \frac{1}{\mathcal{T}_{SRH}} + \frac{1}{\mathcal{T}_A} \quad (2.22)$$

- Le mécanisme radiatif :

C'est un mécanisme provenant d'une transition énergétique directe entre la bande de valence et la bande de conduction, provoquant la formation ou l'annihilation d'un électron et d'un trou. C'est une transition de type spontanée. Elle suit donc la même statistique. Le temps de vie associé à ce mécanisme, noté \mathcal{T}_R , peut s'écrire :

$$\mathcal{T}_R = \frac{1}{B(n+p)} \quad (2.23)$$

Avec B le coefficient de recombinaison bimoléculaire en $\text{cm}^3.\text{s}$. Aux températures d'utilisation d'un imageur InGaAs, même refroidi, ce mécanisme donne des courants très faibles. Ce mécanisme donne donc la limite ultime du courant d'obscurité puisqu'il correspond à l'équilibre thermodynamique du matériau avec son environnement [130].

- Le mécanisme assisté ou Shockley-Read-Hall :

La génération/recombinaison peut être assistée par un niveau énergétique E_r libre compris entre la bande de valence et la bande de conduction, on parle alors de mécanisme de génération-recombinaison assisté ou SRH, du nom des auteurs

l'ayant découvert (Shockley et Read [131] et Hall [132]). Les niveaux énergétiques mis en jeu sont des niveaux profonds, provenant d'impuretés du cristal donc de défauts. Ainsi la qualité du matériau a une influence directe sur la concentration en niveaux et donc sur la génération SRH. Son temps de vie \mathcal{T}_{SRH} équivaut à [54], [133], [134]:

$$\mathcal{T}_{SRH} = \frac{\mathcal{T}_{po}(n + n_1) + \mathcal{T}_{no}(p + p_1)}{(n + p)} \quad (2.24)$$

Avec n_1 et p_1 les densités d'électron dans un piège de niveau énergétique E_r . Le plus souvent, les niveaux de piège sont positionnés à mi-gap (distance égale entre la bande de valence et la bande de conduction), $n_1 = p_1 = n_i$. Ainsi dans la zone dopée type n (respectivement dopé type p), si $n \gg p$, il est possible d'approximer \mathcal{T}_{SRH} .

$$\mathcal{T}_{SRH} \sim \mathcal{T}_{po} + (\mathcal{T}_{no} + \mathcal{T}_{po}) \frac{n_i}{n} \quad (2.25)$$

Dans la zone déplétée, il n'y a plus de porteur donc $n \sim p \sim 0$. Donc $\mathcal{T}_{SRH} \sim \mathcal{T}_{po}$. Dans l'InGaAs \mathcal{T}_{po} est de l'ordre de 100 μs .

- Mécanismes Auger :

Les générations/recombinaisons Auger sont des mécanismes faisant intervenir un troisième porteur. Il existe un grand nombre de mécanismes possibles (voir [135]): les mécanismes bande à bande (CCCH, CHHS et CHHL), les mécanismes assistés par phonon (CCCHP, CHHSP et CHHLP) et les mécanismes assistés par piège (ET1, ET2, ET3, HT1, HT2 et HT3). Dans notre cas nous n'en retiendrons que deux, le mécanisme avec deux trous et un électron, dit Auger 7, et le mécanisme avec un trou et deux électrons dit Auger 1. Il est possible d'approximer le temps de vie d'un porteur par le mécanisme Auger 1 et Auger 7 par

$$\begin{aligned} \mathcal{T}_{A1} &\sim \frac{1}{A_1 \cdot n(n+p)} \\ \mathcal{T}_{A7} &\sim \frac{1}{A_7 \cdot p(n+p)} \end{aligned} \quad (2.26)$$

Avec A les coefficients Auger, dépendant du matériau. Le mécanisme Auger 1 sera ainsi prépondérant dans les matériaux dopés type n et le mécanisme Auger 7 sera prépondérant dans les matériaux dopés type p.

Le courant est donc l'addition de ces trois générateurs de courants, auxquelles il faut rajouter la contribution provoquée par effet tunnel J_T : $J = J_{diff} + J_d + J_T$.

La contribution du courant tunnel

Cette dernière contribution au courant d'obscurité provient de mécanismes à effet tunnel. Il y a alors injection directe de porteurs à travers une barrière d'énergie. Dans le cas de diode p-n, la barrière d'énergie traversée est le gap énergétique.

Deux mécanismes existent. Un premier non assisté, consistant au passage direct du porteur de la bande de conduction à la bande de valence. La transition tunnel peut également faire intervenir un défaut ponctuel situé dans le gap. C'est l'effet tunnel assisté par défaut. C'est un mécanisme qui est faiblement activé par la température.

Généralement, ces phénomènes sont très peu dépendants de la température, ils ont une énergie d'activation thermique faible.

Bilan dans la diode p-n

Dans la zone dopée type n, les générations/recombinaisons possibles sont donc le mécanisme radiatif, SRH et Auger 1. La zone dopée type p a des mécanismes de GR identiques sauf que l'Auger 1 est remplacé par l'Auger 7. Dans la zone déplétée, il y a très peu de porteurs, donc les composantes Auger ne sont plus à considérer, Kinch va plus loin en supprimant également la génération par mécanisme radiatif [54], et ne considère que la génération de type SRH. Ce qui peut se présenter tel que la figure suivante 2.7. Nous obtenons donc l'équation suivante:

$$J_{dark} = \frac{qn_i^2}{n} \left[\frac{1}{\mathcal{T}_R} + \frac{1}{\mathcal{T}_{SRH}} + \frac{1}{\mathcal{T}_{A1}} \right] + \frac{qn_i W}{\mathcal{T}_{SRH}} + J_T + \frac{qn_i^2}{p} \left[\frac{1}{\mathcal{T}_R} + \frac{1}{\mathcal{T}_{SRH}} + \frac{1}{\mathcal{T}_7} \right] \quad (2.27)$$

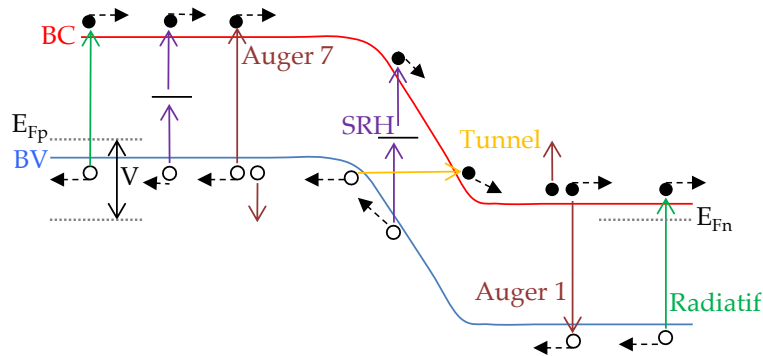


FIGURE 2.7: Schématisation des mécanismes de génération dans une diode p-n.

En considérant les taux de recombinaison comme indépendants de la température, les deux contributions aux courants par diffusion varient pourtant en fonction de la température à cause du terme n_i^2 , de même la contribution de la zone désertée évolue avec la température à cause de n_i . Ainsi il est possible en modifiant la température de faire varier différemment la contribution de chaque terme. En étudiant l'énergie d'activation il est alors possible de déterminer le mécanisme responsable du courant : de diffusion, de zone déplétée, ou tunnel. Cette énergie d'activation provient donc du terme n_i , définie dans la sous partie sur le dopage de ce chapitre. Sa dépendance en température est le fait des termes N_c , N_v , et E_g/T , E_g variant également avec la température. Il est possible de déterminer cette énergie d'activation théorique en calculant n_i puis en déterminant son coefficient directeur après linéarisation en fonction de la température.

Cependant la plupart des diodes sont asymétriques, c'est à dire qu'elles ont une zone dopée type p de dimension très inférieure à la zone dopée type n (ou l'inverse), il est possible de négliger le courant de diffusion créé dans la zone p, ce qui simplifie d'autant l'expression J_{dark} .

Dans la figure suivante 2.8, est présentée la densité de courant à l'obscurité et à 300 K des photodiodes InGaAs publiées depuis 30 ans [74], [80], [97], [123], [127], [136]–[156].

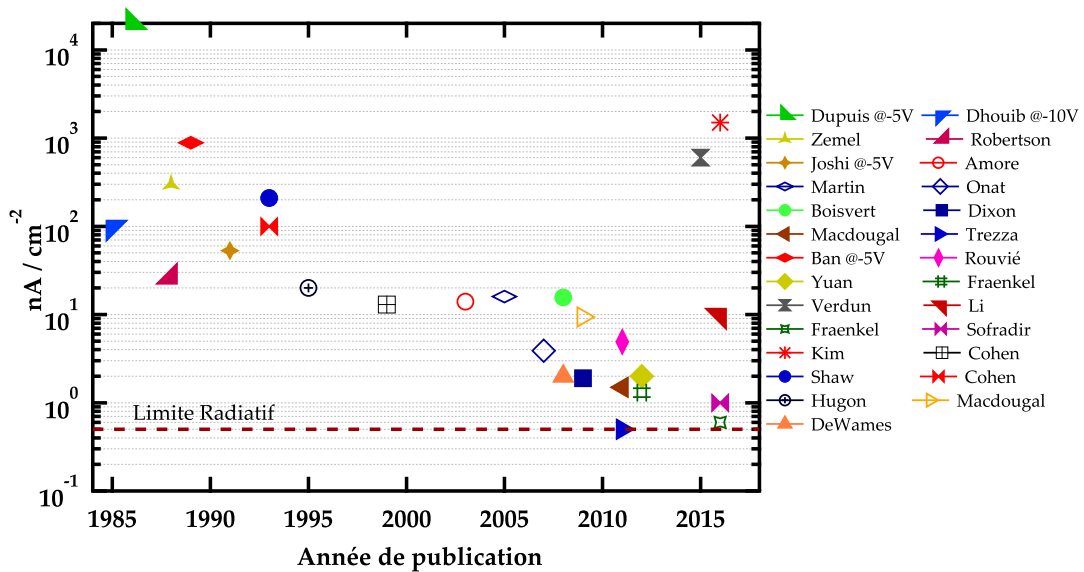


FIGURE 2.8: Récapitulatif temporel des courants d'obscurité de photodiode InGaAs mono-élément puis matriciel obtenus. Les valeurs sont toutes prises à température ambiante (300K) et pour la majorité à une polarisation inverse de -100 mV.

Cet inventaire de l'état de l'art des densités de courants d'obscurité montre qu'il y a eu de réels progrès dans la conception et l'élaboration de photodiodes en InGaAs, notamment grâce au recourt d'une encapsulation en InP et en nitrure, grâce à l'amélioration de la qualité des matériaux épitaxiés et grâce au contrôle de la zone diffusée. En trente années la densité a été globalement divisée par 100 ! De plus il est à remarquer que les différents acteurs convergent vers une valeur de moins de 1 nA/cm². C'est probablement la limite ultime de ce genre de photodiode, par émission radiative [130].

2.1.5 Fonctionnements opto-électroniques

Dans cette sous-partie, seul le fonctionnement du détecteur est développé, et non celui du circuit de lecture. Cette partie explicite les mécanismes d'absorption de photons et la collection des porteurs.

Photo-dissociation et mode de fonctionnement

Pour qu'un détecteur quantique interbande crée un signal électrique, il doit absorber un photon. L'absorption d'un photon est une transition énergétique d'un électron d'un niveau d'énergie de la bande de valence à un niveau d'énergie de la bande de conduction. La transition est possible entre deux niveaux à vecteur d'onde \vec{k} identiques. Elles sont donc verticales. Dans un matériau où le minimum d'énergie de la bande de conduction et le maximum d'énergie de la bande de valence sont à un même

vecteur d'onde (gap direct), le coefficient d'absorption α d'un rayonnement d'énergie supérieure au gap s'exprime alors :

$$\alpha = \frac{q^2 x_{vc}^2}{\lambda_0 \varepsilon_0 n} \left(\frac{2m_r}{\hbar} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{h\nu - E_g} \quad (2.28)$$

Avec x_{vc} le terme représentant le couplage entre la bande de conduction et la bande de valence. Par ailleurs, si le rayonnement a une énergie supérieure au gap (jusqu'à une certaine limite), il y a toujours production de porteurs et le surplus d'énergie apporté est converti en phonons.

Si les maximums et minimums ne sont pas au même point dans la zone de Brillouin alors le gap est indirect et la transition se fait avec la participation d'un phonon.

La diode, puisque elle présente une différence de potentiel V_{bi} , peut séparer les porteurs produits par absorption de photons sans qu'aucun potentiel ne lui soit appliqué. Elle a donc un fonctionnement dit de "photovoltaïque" (voir le chapitre 1). Mais afin d'améliorer la réponse à un rayonnement, il est possible d'y appliquer une différence de potentiel externe. C'est pourquoi il existe plusieurs modes de fonctionnement possibles : le mode photoconducteur, le mode photovoltaïque et le mode avalanche, voir la figure 2.9.

- En fonctionnement mode photo-conducteur, le système est intentionnellement polarisé. Le plus souvent la polarisation est faible et négative. L'absorption d'un photon provoque alors la formation d'un courant électrique, qui est collecté par le circuit de lecture. Ce mode permet de bien séparer les charges et de les collecter, il a donc une vitesse de fonctionnement rapide. Par contre il y a création de courant d'obscurité. C'est le mode de fonctionnement de la plupart des détecteurs SWIR en InGaAs.
- En mode photovoltaïque, aucune polarisation n'est appliquée, l'absorption provoque alors la création d'un potentiel en direct, qui est lu par le circuit. C'est le cas de l'architecture proposée par NIT.
- En mode avalanche : une forte polarisation en inverse est appliquée, provoquant un effet avalanche, qui peut se produire dans le même matériau que celui absorbant les photons (cas des diodes avalanches en MCT ou silicium) ou bien un matériau différent (cas des diodes avalanches en InP et InGaAs). Le signal présente alors un gain. Deux modes avalanche existent, le mode SPAD (aussi appelé Geiger) [157] et le mode linéaire [158].

Il existe également des détecteurs à mode "Geiger", dans ce cas le circuit de lecture impose une tension en inverse à la limite de la tension d'avalanche, lorsqu'un photon est absorbé la diode passe en avalanche ce qui crée un fort courant directement repéré par le circuit. Ce mode permet de "compter" les photons absorbés.

Collection des porteurs

Les charges créées, qu'elles soient minoritaires ou majoritaires, doivent être collectées pour permettre le passage du courant et la lecture d'un signal vers le ROIC. Les trous sont collectés par le contact p du ROIC et les électrons par le contact n. Les porteurs

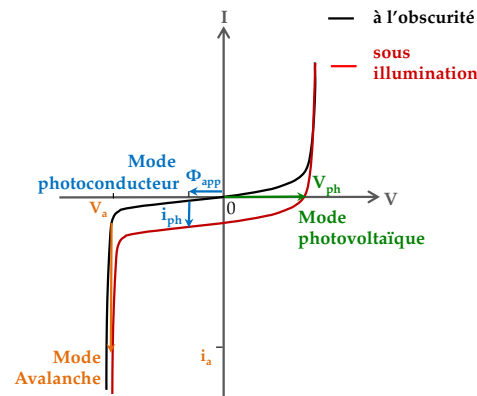


FIGURE 2.9: Les différents domaines de fonctionnement d'une photodiode.

n'ont pas une durée de vie infinie, puisqu'ils interagissent constamment avec le milieu ils peuvent se recombiner. Dans un premier temps, on peut définir ces phénomènes par la longueur de diffusion des porteurs L_p et L_n .

Plusieurs cas de figure existent :

- Le p sur n. Le matériau massif est de type n, la pixellisation est réalisée par un dopage type p localisé et la longueur de diffusion des électrons y est beaucoup plus importante que celle des trous. Les trous sont collectés au niveau de chaque pixel, par les contacts p et les électrons sont récupérés sur les bords de la matrice de pixel par le contact commun n. C'est le cas des détecteurs en InP/InGaAs (cf. figure 2.10 a)).
- Le n sur p. Le matériau massif est de type p, avec un dopage localisé de type n (on a donc du n sur p), et L_p des trous est plus grande que celle des électrons et alors les électrons sont collectés à chaque contact n et les trous dans un contact p commun. C'est généralement le cas dans les détecteurs en silicium et en MCT (cf. figure 2.10 b)).
- Par confinement en p sur n. On veut récupérer à chaque pixel les porteurs ayant la plus grande longueur de diffusion (les électrons dans l'InGaAs par exemple). Il faut donc bloquer leur diffusion pour éviter le "cross-talk". Une idée développée par certains auteurs est de doper localement la zone intermédiaire entre chaque pixel [159]. Cela a pour conséquence d'empêcher le transport des porteurs d'un pixel à l'autre et de permettre l'évacuation des autres porteurs. C'est une méthode de collection des porteurs qui permettrait dans les imageurs InGaAs de bénéficier des meilleurs performances des ROIC collectant les électrons et non les trous à chaque pixel (cf. figure 2.10 c)).

Illumination

Deux configurations d'illumination de la matrices sont possibles : par la face avant ou par la face arrière. Une illumination par la face avant (côté épitaxié et structuré) signifie qu'il n'y a pas eu interconnexion par "flip-chip", ce qui n'est pas possible pour

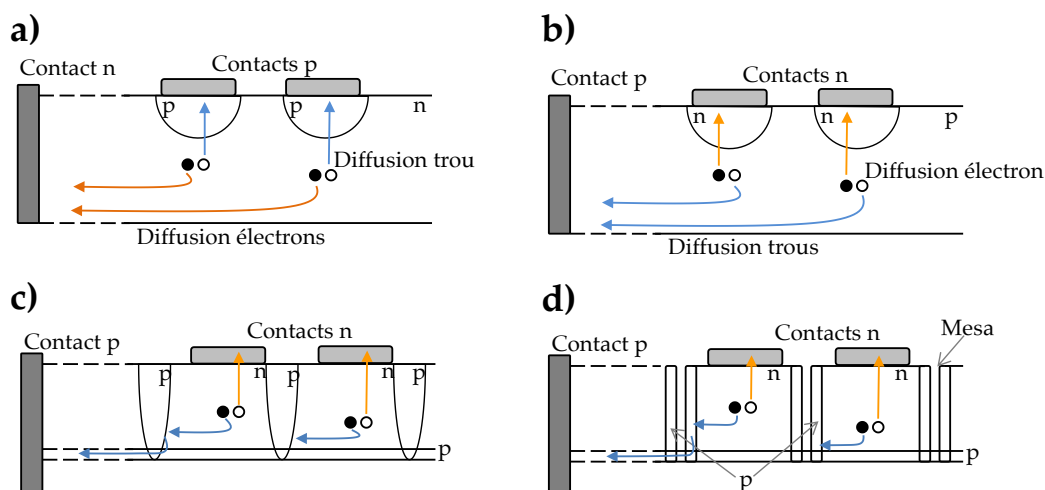


FIGURE 2.10: **a)** Collection des porteurs dans une structure p sur n. **b)** Collection des porteurs dans une structure n sur p. **c)** Collection des porteurs dans une structure n sur p sur n avec diffusion. **d)** Collection des porteurs dans une structure n sur p sur n avec méso.

des matrices usuelles à billes d'indium. Lors d'une illumination par la face arrière, le flux lumineux provient du côté du substrat, puis le traverse jusqu'aux couches photo-absorbantes. Lorsqu'un matériau est capable d'absorber des photons alors que leur énergie est plus petite que celle de l'énergie du gap, on parle alors d'absorption par porteurs libres [160]. Cela provoque une atténuation du flux arrivant dans la structure de détection et donc diminue la réponse spectrale. Afin de limiter ces pertes le substrat peut être aminci.

2.1.6 Structuration des diodes et présentation de la diode LoopHole

Organisation de l'empilement

Le fonctionnement réel d'une photodiode repose autant sur son organisation structurale que sur son diagramme de bande. Cette structuration a une forte influence sur les performances opto-électroniques. Une structuration mal pensée donnera, par exemple, des diodes avec des courants d'obscurité importants. Il faut donc voir la structuration comme le passage du concept physique à un objet réel. Cela impose de réfléchir à l'architecture de diode la plus appropriée pour le matériau mais surtout de concevoir une architecture réalisable.

Tout d'abord, il faut prendre en compte les défauts ponctuels et surfaciques du matériau, qui vont engendrer des courants d'obscurité. Ceux-ci sont d'autant plus activés que le gap du matériau est faible et que le matériau est de mauvaise qualité. Une technique, utilisée dans tous les détecteurs actuels, est d'encapsuler le matériau absorbant par un matériau de plus grand gap, dont la croissance a eu lieu au cours de la même épitaxie, lui-même pouvant être aussi protégé ou "passivé" par un troisième matériau. L'idée est d'écranter les défauts, plus l'encapsulant a un gap large et un dopage important

et moins il nécessite d'être épais [133]. Pour les détecteurs à base d'InGaAs, l'InP fait office de matériau à grand gap, avec un dopage type n d'environ $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Il faut à ce niveau de dopage environ 500 nm d'épaisseur pour qu'il soit totalement efficace. Il est lui-même protégé par un matériau diélectrique amorphe en silice (SiO_2) ou nitrure (SiN_x), qui a trois fonctions : passiver la surface de l'InP, former un masque de diffusion [161] et assurer le bon vieillissement du composant. Le choix de la méthode de dépôt et de sa composition a un impact direct sur les performances de la photodiode. Généralement, le nitrure donne de meilleurs résultats que la silice [162]. Dans les technologies MCT, une passivation par CdTe est utilisée.

De plus, afin d'obtenir un rendement quantique appréciable (supérieur à 60%), il est nécessaire que la couche photo-absorbante soit suffisamment épaisse. Une couche de quelques nanomètres d'InGaAs n'est pas capable d'absorber un flux de photons SWIR en condition réelle. L'absorption d'une épaisseur e suit une loi de type Beer-Lambert. Il est important de bien choisir cette épaisseur, si elle est trop mince il n'y aura pas de bon rendement quantique. Si au contraire elle est trop épaisse, la procédé de fabrication sera plus difficile, la structure coûtera plus cher à épitaxier et cela peut affecter les performances opto-électroniques (la collection des porteurs pourra être moins bonne). Il est donc possible d'optimiser l'épaisseur de la couche absorbante afin de l'adapter à la méthode de fabrication utilisée et aux applications voulues. La figure 2.11 montre le coefficient d'absorption de l'InGaAs en fonction l'épaisseur de la couche pour trois longueurs d'onde. Dans notre étude, une épaisseur de $1.5 \mu\text{m}$ a été choisie, ce qui permet d'obtenir une absorption de plus de 60 % à 1550 nm, et de plus 80 % à 990 nm. Il est aussi possible qu'une structure collée bénéficie d'un double passage par réflexion sur le dioptre InP/ SiO_2 .

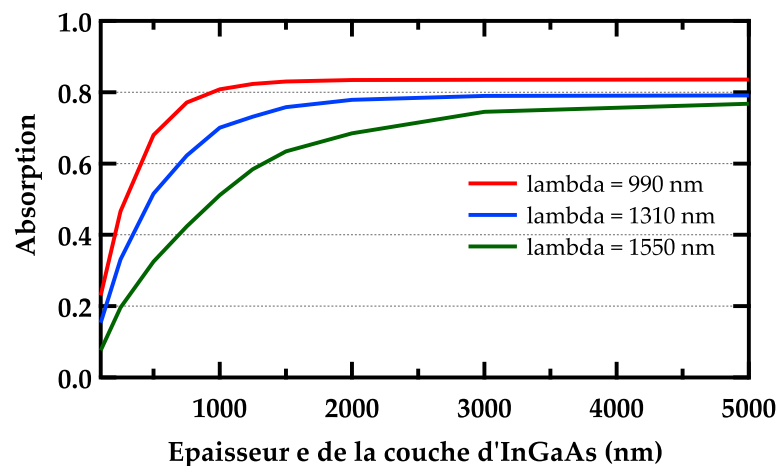


FIGURE 2.11: Coefficients d'absorption de l'InGaAs pour différente épaisseur de matériau et à différente longueur d'onde, dans une structure $\text{SiN}(300\text{nm})/\text{InP}(500\text{nm})/\text{InGaAs}(e)/\text{InP}(500\text{nm})$ sur substrat InP.

Les différentes pixellisations

Revenons maintenant sur un pixel. Chacun est constitué d'une jonction p-n. Or, comme il a été dit dans la sous partie précédente, le pixel n'est pas composé d'une zone de type

p équivalente à une zone type n. Dans les faits, la pixellisation se fait majoritairement par un dopage localisé : par implantation, par diffusion d'espèce (voir le chapitre 2) ou bien par création de lacunes. Cette zone de dopage a le plus souvent un volume faible par rapport au volume total épitaxié. De plus, il doit pouvoir collecter les porteurs au niveau de chaque pixel et éviter le "cross-talk".

Trois architectures de pixel sont fabriquées : l'architecture type "planar", l'architecture type "mesa" et enfin l'architecture type "LoopHole" [163].

- Dans la diode planaire, la jonction est verticale. Elle provient d'un matériau proche de la surface, différent de celui des matériaux plus profonds, ce qui est généralement dû à un dopage localisé permettant la pixellisation. Les porteurs minoritaires diffusent directement vers son contact et les majoritaires sont évacués par un transport vertical puis horizontal [55]. L'hybridation se fait par la face avant et le système est éclairé par la face arrière. Prenons l'exemple des photodiodes SWIR en InP/InGaAs (donc type p sur n), il y a après épitaxie sur le substrat, une superposition de trois couches. La couche la plus profonde est la plus intensément dopée de type n et est en InP. La couche centrale en InGaAs est faiblement dopée n. La dernière, la plus en surface, est composée d'InP, et présente un dopage type n faible. Il peut également exister une dernière couche très fine d'InGaAs au dessus de celle d'InP. Un dopant type p est ensuite diffusé à travers une ouverture dans la passivation. La profondeur de la zone p est contrôlée pour qu'elle traverse totalement la couche d'InP et qu'elle entre de quelques dizaines de nanomètres dans la couche d'InGaAs. Une jonction verticale [(p+)InGaAs/(p+)InP/(p+)InGaAs/(n)InGaAs/(n+)InP] est formée. Elle est régulièrement nommée **Double Layer Planar Heterojunction DLPH**. Une schématisation de cette diode en 2D est présentée dans la figure 2.12. Les porteurs minoritaires (ici les trous) sont diffusés vers la zone de dopage opposé et sont collectés par le ROIC à travers le système d'hybridation (billes d'indium). Les porteurs majoritaires diffusent quant à eux verticalement vers l'InP profond où la conductivité est forte. Ils vont alors diffuser latéralement vers leur contact, en périphérie de la matrice. Dans cette architecture, la bonne définition de la zone dopée localement est importante, elle doit permettre la formation d'un champ suffisant et ne doit pas trop empiéter sur la zone absorbante au risque de diminuer la réponse.
- La diode méssa est très proche de la diode planaire, elle a la même configuration et le transport des porteurs est identique. La différence consiste en une tranchée creusée à l'interface entre chaque pixel. Elle a pour but d'isoler électriquement les couches gravées et ainsi limiter le cross-talk [72]. Ce sont des diodes possédant une très bonne **FTM** mais cela demande de maîtriser la passivation de la surface du méssa, au risque d'une forte augmentation des courants d'obscurité (cf. figure 2.10 d)).
- La diode implantée repose aussi sur une architecture de diode planaire. Afin d'éviter le cross-talk, de l'hydrogène est implanté entre chaque pixel. Cela a pour conséquence la création d'une couche isolante, qui fait office de barrière de porteurs.
- La loophole a une structuration totalement différente. Un via ou trou est creusé au centre de chaque pixel. A partir de ce via, une zone de dopage type opposé

au reste du matériau est créée (par diffusion de dopant, par compensation de la cune, ...). Une jonction p-n de forme cylindrique est ainsi formée, la diode est donc horizontale [4]. Les porteurs minoritaires sont collectés par le contact situé dans le via, et les porteurs majoritaires sont évacués à la périphérie de la matrice afin de garantir l'électroneutralité du composant. Ils ont besoin de traverser horizontalement tout le volume de matériau, ce qui peut induire des résistances d'accès assez importantes et la dépolarisation de certains pixels. Il est aussi possible de réaliser des photodiodes en mode avalanche avec cette architecture dans le système HgCdTe [164].

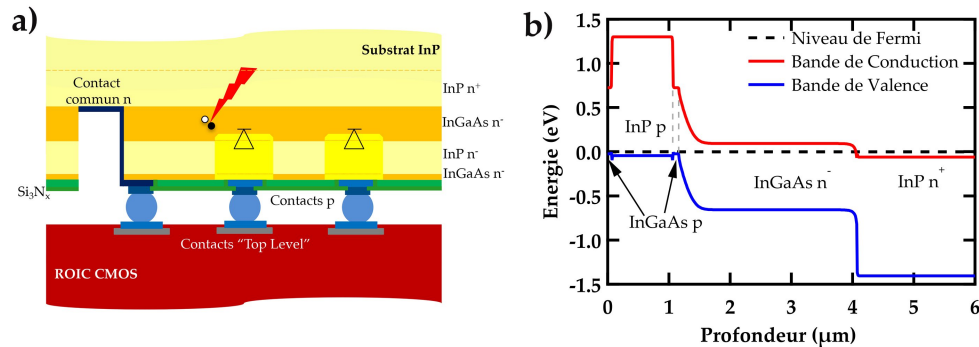


FIGURE 2.12: a) Schématisation d'une diode planaire. b) Diagramme de bande d'une diode planaire.

Description du Loophole

Dans l'objectif de fabriquer des imageurs bas coût et/ou de très grand format, nous devons réaliser un collage moléculaire de structure InP/InGaAs/InP sur un "wafer" avec circuits intégrés. Cela demande de pouvoir créer une continuité électrique entre la photodiode et le ROIC. Or les contacts électriques du ROIC étant en profondeur de la structure; il faut donc graver les couches de III-V ou bien le CMOS et ensuite la silice de collage. Cela est possible par la réalisation de vias d'interconnexion. Une méthode serait de fabriquer des diodes planaires après collage et de creuser un via dans le reste de la surface du III-V puis de réaliser un contact métallique entre le contact p et le contact du ROIC (représenté sur la figure 2.13 a)). La photodiode planaire peut aussi être fabriquée avant le collage sur le circuit. Puis après retrait du substrat du circuit, des vias sont réalisés à travers le ROIC pour prendre contact sur chaque diode (figure 2.13 b)) [165]. La difficulté d'une telle méthode est qu'il faut être capable d'obtenir une surface parfaitement plane après la fabrication des photodiodes et ne pas générer de courant d'obscurité dans l'InGaAs mis à nu.

Il serait également possible de reporter le ROIC sur le matériau absorbant, puis de réaliser le via à travers le circuit en silicium jusqu'au III-V. Alors, on pourrait former la photodiode par diffusion en utilisant chaque via comme ouverture de diffusion (figure 2.13 b))¹. Il est aussi possible d'utiliser une architecture de diode type LoopHole. Le via sert alors de connexion mais aussi d'ouverture pour la diffusion et donc pour la formation de la zone de dopage type p.

¹Cette architecture a fait l'objet d'un dépôt de brevet.

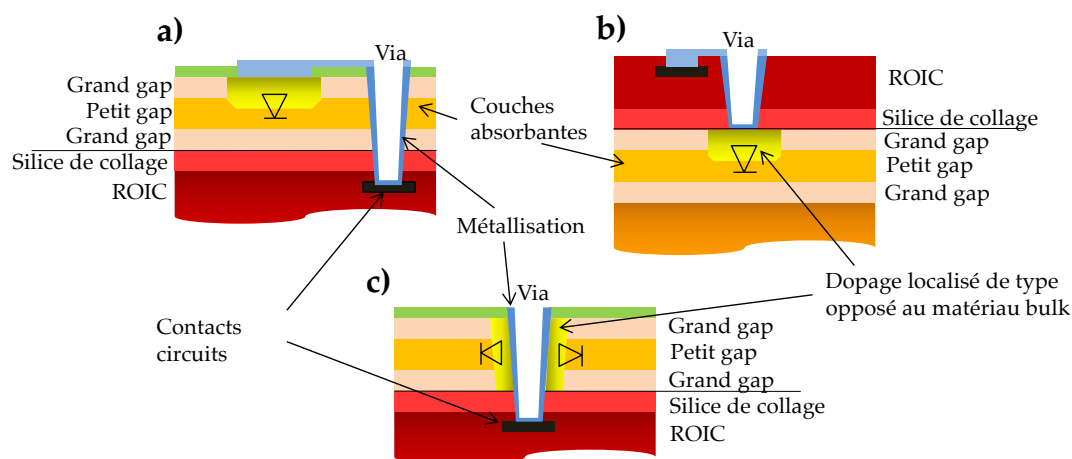


FIGURE 2.13: Configuration possible de diode avec collage. **a)** Schématisation d'une diode avec via de connexion déporté. **b)** Schématisation d'une photodiode planaire formée avant ou après collage. **c)** Schématisation d'une diode Loophole avec collage.

Cette approche LoopHole peut donc être pertinente pour la fabrication monolithique bas-coût. C'est d'ailleurs une méthode développée par les fabricants d'imageur DRS et Selex pour le MWIR et le LWIR en MCT [107], [166]–[170] (voir la figure 2.14 a). Chez DRS, la technologie est développée depuis plus de 20 ans et est commercialisée sous la dénomination **HDVIP (High Density Vertically Integrated HgCdTe Photodiode)**. La possibilité de fabrication de détecteurs au pas de $5 \mu\text{m}$ a d'ailleurs pu être prouvée avec des caractéristiques opto-électroniques exploitables dans un imageur infrarouge [171]. Notons que des variantes de structure ont été proposées afin d'absorber plusieurs longueurs d'onde :

- La structure collée possède un gradient de composition orienté verticalement. Ce gradient induit une variation de l'énergie du gap et donc une absorption de plusieurs longueurs d'onde pour une seule diode Loophole [172].
- Après avoir structuré un premier niveau de photodiodes loopholes, un second empilement de matériau absorbant est collé à la surface par époxy. De nouvelles photodiodes loopholes sont alors fabriquées, avec les loopholes des deux niveaux alignés. Les connexions du second niveau au circuit de lecture se font par l'intermédiaires des vias du premier niveau et sont séparées par un diélectrique (voir figure 2.14 b)) [173], [174].
- La structure collée sur le circuit est composée de deux matériaux d'énergie de gap différentes avec des diélectriques pour les isoler. Les vias sont utilisés pour connecter un des deux matériaux. Le second matériau est lui connecté par la face avant, dans une configuration type planaire [175].

Pour la collection des porteurs majoritaires, qui doivent diffuser latéralement jusqu'au contacts communs, une solution a été apportée par les équipes de DRS, en réalisant un grillage métallique à la surface du matériaux absorbant [167]. Mais il est tout a fait possible d'utiliser un maillage en surface de matériau semi-conducteur fortement

dopé, voir dégénéré² ou de réaliser des gradients de dopage³.

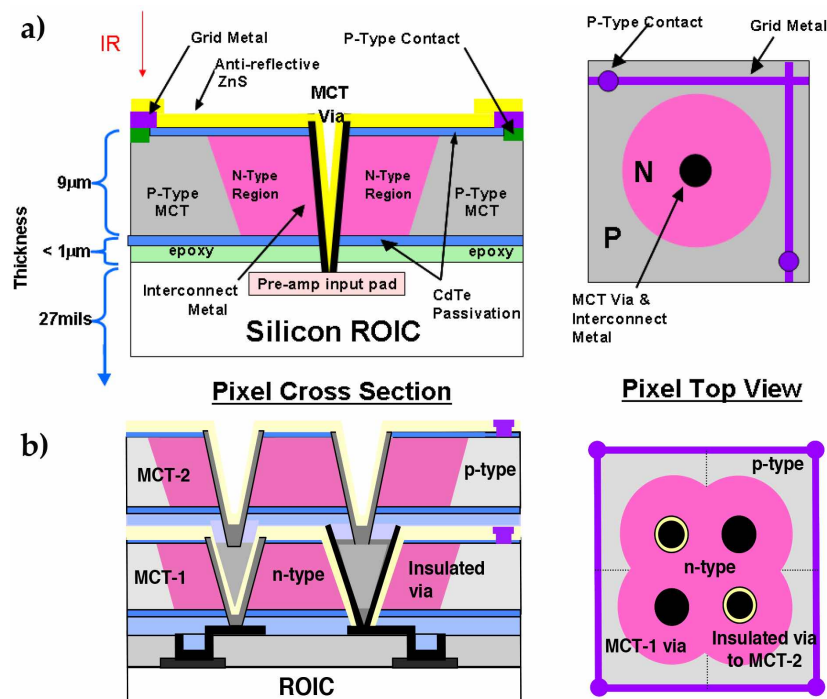


FIGURE 2.14: **a)** Schématisation d'une diode LoopHole HDVIP en MCT proposée par DRS. Vues transversales et du dessus (d'après [170]). **b)** Schématisation de diodes LoopHoles HDVIP deux couleurs en MCT proposée par DRS. Vues transversales et du dessus (d'après [173]).

Une telle structure LoopHole en InP et InGaAs, demande de réaliser les vias puis de diffuser latéralement un dopant dans ces couches. La figure 2.15 donne une schématisation de ce type de diode. Le système présente alors deux types de jonction p-n, le premier dans les deux couches d'InP et le second dans la couche d'InGaAs. Les diagrammes de bande en deux dimensions d'une telle structures sont à retrouver dans la figure 2.16.

Intérêts du LoopHole

La sous partie précédente mentionne plusieurs intérêts : une telle architecture de diode permet la réalisation de matrice avec de petits pas de pixel, sans que cela ne dégrade fortement les rendements de fabrication, puisqu'il n'y a plus de problème d'hybridation par bille d'indium. Pour la même raison il est plus simple de réaliser des matrices de très grand format, ce qui est pratique pour la surveillance/observation (par satellite, drone, ...).

D'un point de vue caractéristique électronique, l'organisation horizontale de la diode fait que le champ électrique appliqué par le circuit est purement horizontal. Au contraire, dans une diode planaire, le champ appliqué est vertical. Comme dans une diode

²Cette architecture a fait l'objet d'un dépôt de brevet.

³Cette architecture a fait l'objet d'un dépôt de brevet.

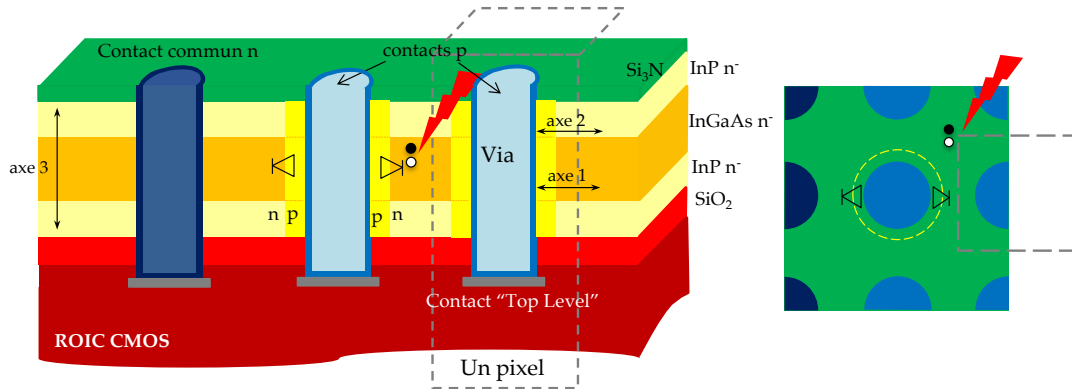


FIGURE 2.15: Schématisation d'une structure LoopHole en InP/InGaAs sur CMOS.

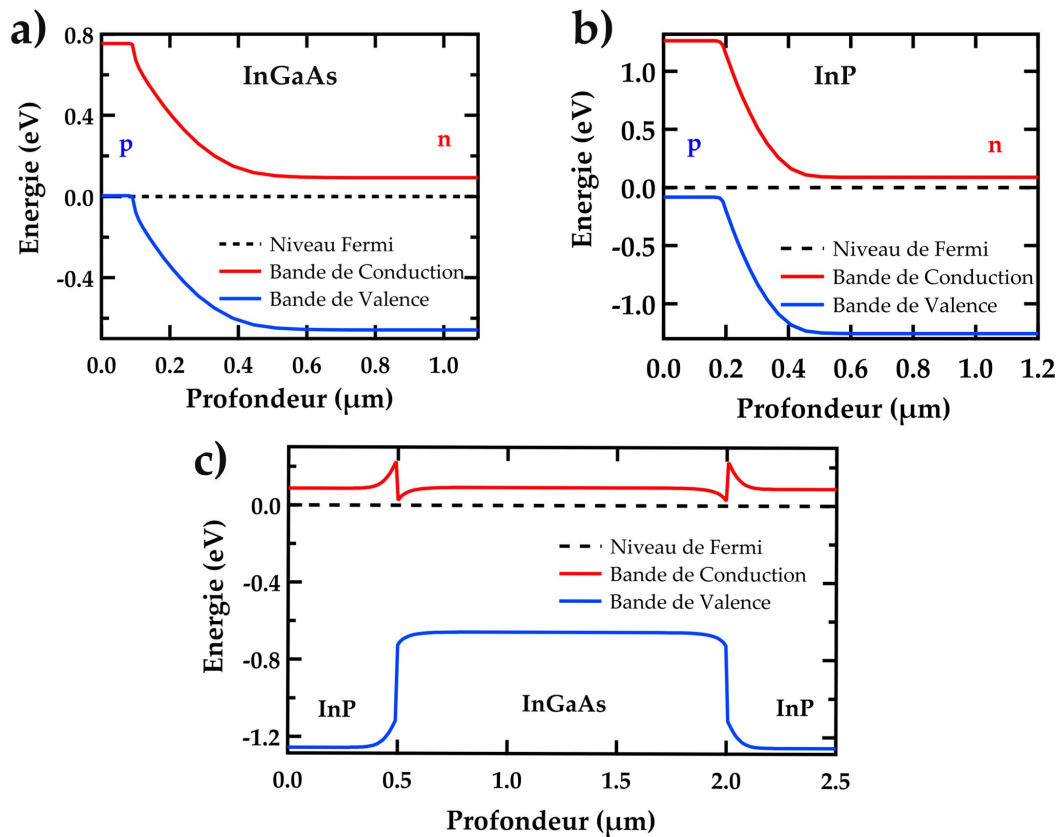


FIGURE 2.16: Diagramme de bande de la diode horizontale LoopHole dans l'InGaAs **a)**(axe 1 de la figure Chapitre 2.15) et dans l'InP **b)** (axe 2), sans polarisation externe. L'origine de l'axe est situé à l'interface InGaAs/air et InP/air du via. En **c)** diagramme de bande dans l'axe vertical InP/InGaAs/InP (axe 3 de la figure 2.15).

loophole le champ est horizontal, il y aura pour un même potentiel appliqué une composante horizontale du champ plus importante que dans des pixels planaires. Les porteurs seront donc collectés plus efficacement, diminuant le "cross-talk" entre pixels, ce qui améliore la FTM.

De plus, d'après Kinch [167], cette architecture permet de minimiser les effets négatifs des dislocations par rapport aux diodes planaires (une dislocation est une source parasite de courant et de bruit). La zone déplétée étant distribuée verticalement dans une diode loophole et horizontalement dans une diode planaire, la probabilité qu'une dislocation (propagation dans l'axe vertical) pénètre dans la ZCE est diminuée. Dans le premier cas, la zone traversée est de l'ordre de la dimension de W (entre 100 nm et 1 μm), alors que dans le second la zone traversée dépend fortement des dimensions de l'ouverture ayant permis le dopage localisé (plusieurs microns). Ce bénéfice devrait être très réduit dans des photodiodes loopholes en InP/InGaAs puisque la concentration en dislocations est beaucoup plus faible que dans les matériaux en tellure de mercure-cadmium. Enfin, d'un point de vue fabrication, il existe plusieurs avantages. Le substrat en silicium sur lequel les diodes sont fabriquées est beaucoup plus résistant mécaniquement qu'un substrat en InP. Il y aura donc moins de risques de casse pendant la fabrication, améliorant globalement le rendement lors d'une production. Cela a aussi l'avantage de rendre le procédé compatible avec une ligne de production de type CMOS.

Inconvénients du LoopHole

Tout d'abord, une partie de la couche d'InGaAs absorbante est éliminée du fait des vias. De plus, dans la zone dopée type p+, les électrons produits par l'absorption de photons se recombinent instantanément, ce qui limite la réponse électrique provenant de ce volume. Il y a donc dans ce type de structure une perte directe de rendement quantique par rapport aux architectures de diode planaire ou mesa (voir le tableau 2.2 pour mesurer la perte de surface induite par un via). Cette perte en efficacité est cependant compensée par le fait que l'illumination se fait par la face avant du détecteur et donc n'a plus à subir les pertes par porteurs libres puisque le substrat doit être systématiquement éliminé.

TABLEAU. 2.2: Surface du pixel perdue par la formation d'un via.

Diamètre	Pas de pixel (μm)				
	15	10	7.5	5	2
5	34.9	-	-	-	-
4	22.3	50.3	-	-	-
3	12.6	28.3	50.3	-	-
2.5	8.7	19.6	34.9	78.5	-
2	5.6	12.6	22.3	50.3	-
1	1.4	3.1	5.6	12.6	78.5

Le second facteur de mérite sur lequel la structuration Loophole aura un impact direct est la densité de courant d'obscurité. La fabrication de vias provoque irrémédiablement une diminution de la qualité des couches épitaxiées en créant des défauts de fabrication. Ceux-ci vont être d'autant plus gênants qu'une partie sera directement produits dans la couche d'InGaAs et donc risque de favoriser la génération/recombinaison de porteurs par mécanisme SRH. Un moyen de limiter cette contribution est de retirer chimiquement une partie du volume dégradé à proximité directe du via, procédé de fabrication qui sera dénommé "restauration chimique" (voir chapitre 5). La seconde

méthode consiste à obtenir lors du dopage par diffusion une zone dopée type p suffisamment profonde (dans l'axe latéral) et avec un niveau de dopage élevé (si possible dégénéré) afin d'écranter les défauts.

Ensuite parce que cette diode ne peut plus bénéficier de l'effet d'hétérojonction, ce qui va augmenter les courants de diffusion par rapport à la diode planaire. De plus il a été remarqué empiriquement que le courant d'obscurité d'une diode planaire possède deux contributions, la première proportionnelle à une surface et la seconde proportionnelle au diamètre d de la diode [129]:

$$I_{dark} = A.d^2 + B.d \quad (2.29)$$

Avec A et B deux constantes dépendantes du procédé de fabrication, de la température et du potentiel appliqué. Le terme A, dit surfacique proviendrait du mécanisme diffusif alors que le second terme B, périmétrique, proviendrait du mécanisme diffusif et de mécanisme généré dans la zone déplétée (type SRH). Cette contribution périmétrique SRH aurait comme origine les problèmes d'interface InP/InGaAs du fait d'inversion arsenic-phosphore [176]. Il est probable que la configuration LoopHole ait une plus forte contribution des interfaces InP/InGaAs, ce qui risque d'augmenter d'autant plus le courant d'obscurité.

Le tableau 2.3 récapitule les différences entre les architectures planaires et loopholes.

TABLEAU. 2.3: Comparaison des architectures de diodes planaires et LoopHoles.

	Diode Planaire	Diode LoopHole
Configuration de la diode	Verticale	Horizontale
Hybridation	Flip-chip, individuelle	Collage, commune
Insolation	Face arrière	Face avant
Pas minimal productible	10 μm	5 μm
Capacité	Fort	Faible
Courant d'obscurité	3 fA	?
Efficacité quantique	60-70 %	70-90 %
Zone désertée	Dans InP horizontalement et dans InGaAs	Horizontalement dans InP et InGaAs
FTM	Bonne	Excellente
Taille maximale du capteur	2 cm ²	Pas de limitation
Fragilité	Fragile, substrat InP	Solide, substrat Si

Enfin il est important de noter qu'un inconvénient majeur de cette technologie est qu'elle demande de développer un procédé de fabrication très différent du procédé de fabrication d'un imageur à base de diodes planaires et de bille d'indium. Celui-ci devant être compatible avec le circuit de lecture, c'est à dire à température plus basse que dans les procédés habituels de fabrication. Avec par exemple le procédé de gravure des vias et leurs métallisations. Nous verrons dans la partie 5, le développement de ce procédé.

2.2 La diffusion dans le système InP-InGaAs

Cette première partie théorique a montré que le fonctionnement opto-électronique et les caractéristiques d'une diode p-n dépendent grandement de son organisation et donc de la localisation de son dopage. Or le contrôle de ce dopage est possible par la compréhension des phénomènes physiques impliqués lors de la diffusion du dopant dans le matériau. Cette seconde sous-partie a pour but de faire le point sur ces mécanismes et résumer ces différents résultats phénoménologiques.

2.2.1 Les mécanismes de déplacement des impuretés

La diffusion d'un dopant dépend de plusieurs mécanismes physiques. Lors d'une diffusion, une espèce chimique se déplace d'un milieu où elle est en plus forte concentration vers un milieu où elle est en plus faible concentration. Lorsque la température est suffisante pour permettre le déplacement des espèces, ce gradient provoque l'apparition d'un flux de dopant pour parvenir à uniformiser les concentrations dans tout le volume. C'est le premier moteur de la diffusion [177]. Ce mécanisme se décrit par la première loi de Fick :

$$J = -D\nabla C \quad (2.30)$$

Avec D le coefficient de diffusion de l'atome. Ce coefficient est un tenseur au troisième ordre et a pour unité le cm^2/s . Dans le cas d'un cristal de type zinc-blende comme l'InP ou l'InGaAs non contraint, les axes (001), (010) et (001) sont équivalents, la diffusion est isotrope et le coefficient de diffusion peut être considéré comme un scalaire [177]–[179]. Il est alors possible de décrire le flux de diffusion selon un seul axe x tel que :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.31)$$

Puisqu'il n'y a pas de perte ni de création de l'espèce diffusante, le système est dit conservatif. La seconde loi de Fick permet décrire l'évolution de la concentration du dopant et donc de faire un bilan de matière qui abouti à l'équation de continuité (ou de conservation).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (2.32)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.33)$$

Si D est considéré comme indépendant de la concentration de l'espèce diffusante il est possible de résoudre cette équation simplement. Lors d'une diffusion depuis une surface avec une apport constant (concentration de surface constante) de l'espèce diffusante, le profil de diffusion peut être simulé par une fonction erreur complémentaire. En considérant la concentration en surface C_0 , x la profondeur, t la durée, et C la concentration du dopage alors l'équation obtenue est :

$$C(x, t) = C_0 - C_0 \cdot \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \quad (2.34)$$

Cependant, la diffusion du zinc dans l'InP et l'InGaAs fait intervenir des mécanismes plus complexes qu'une simple distribution type fonction erreur. La suite de ce document a pour ambition de les présenter succinctement.

D'un point de vue atomique, la maille cristalline d'un semi-conducteur est un réseau où les éléments constitutifs sont en position substitutionnelle, mais avec aussi des positions intermédiaires : les sites interstitiels. De plus, certains atomes normalement en position substitutionnelle peuvent être déplacés en position interstitielle, formant un auto-interstitiel (si atome constitutif du réseau) et une lacune. Dans le cas de matériau binaire ou ternaire, une multitude de positions sont possibles, les principales sont données dans le tableau 2.4.

TABLEAU. 2.4: Formalisme des différentes formes d'espèce dans un matériau III-V.

Élément	Substitutionnelle	Interstitiel	Lacune
Constituant	S_{III} ou S_V	S_i	V_{III} ou V_V
Impureté	A_{III} ou A_V	A_i	-

La diffusion d'un dopant représente alors le déplacement de l'atome dopant d'une position (ou site) stable à une nouvelle position stable. Ce déplacement demande de passer par un site intermédiaire moins stable. Une différence d'énergie entre les états stables et l'état instable est mis en jeu, c'est l'énergie d'activation de diffusion E_A . Elle aura principalement un effet sur la diffusion à travers le coefficient de diffusion qui varie en fonction de la température par une loi d'Arrhenius.

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (2.35)$$

Lorsque la diffusion met en jeu des mécanismes plus complexes, il est courant de prendre un coefficient de diffusion effectif D^* . Sous certaines conditions, par exemple dans un système thermodynamique reproductible avec une concentration en surface constante, il est possible d'utiliser l'analyse de Boltzmann-Matano et ainsi de décrire le coefficient de diffusion effectif pour chaque concentration C en espèce diffusée :

$$D^*(c) = -\frac{1}{2t} \frac{\int_0^c x dC}{\left(\frac{dC}{dx}\right)_c} \quad (2.36)$$

Ce coefficient D^* dépend généralement de la concentration en espèce diffusante et permet en partie de retrouver le mécanisme responsable de la diffusion [180]. La figure suivante 2.17 présente la forme du front de diffusion en fonction de la dépendance du coefficient de diffusion. Plusieurs cas sont représentés, on remarque une forte évolution de ces fronts.

Plusieurs mécanismes atomiques peuvent exister :

- le déplacement de l'atome d'un site interstitiel vers un second site interstitiel adjacent (voir figure 2.18);
- le déplacement de l'atome d'un site substitutionnel vers une lacune, c'est le mécanisme lacunaire (voir figure 2.18);
- le déplacement par auto-interstitiel;

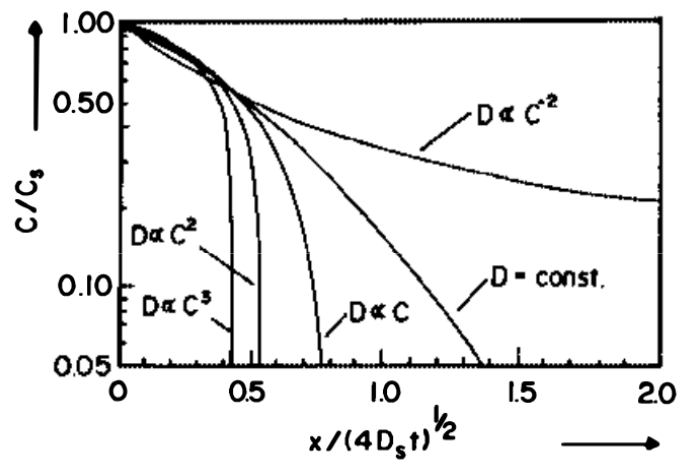


FIGURE 2.17: Effet de la concentration en espèce diffusante sur le coefficient de diffusion et le profil de diffusion. D'après [180].

- le déplacement dit interstitiel-substitutionnel (voir figure 2.19), où les éléments se déplacent en position interstitielle puis se mettent en position substitutionnelle. Deux sous-mécanismes sont possibles.

Le mécanisme Kick-Out où l'élément en position interstitielle prend la place d'un élément substitutionnel en créant un élément auto-interstitiel.



Et le mécanisme Frank-Turnbull où l'élément en position interstitielle se place dans une lacune.

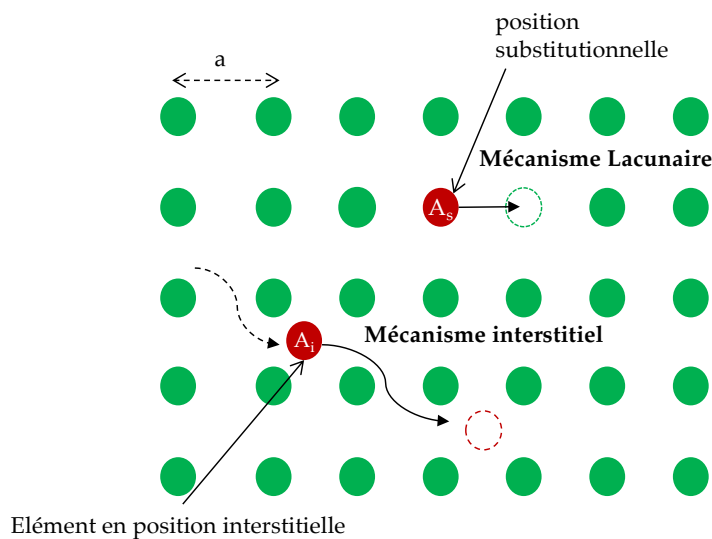


FIGURE 2.18: Mécanisme de diffusion lacunaire et interstitiel

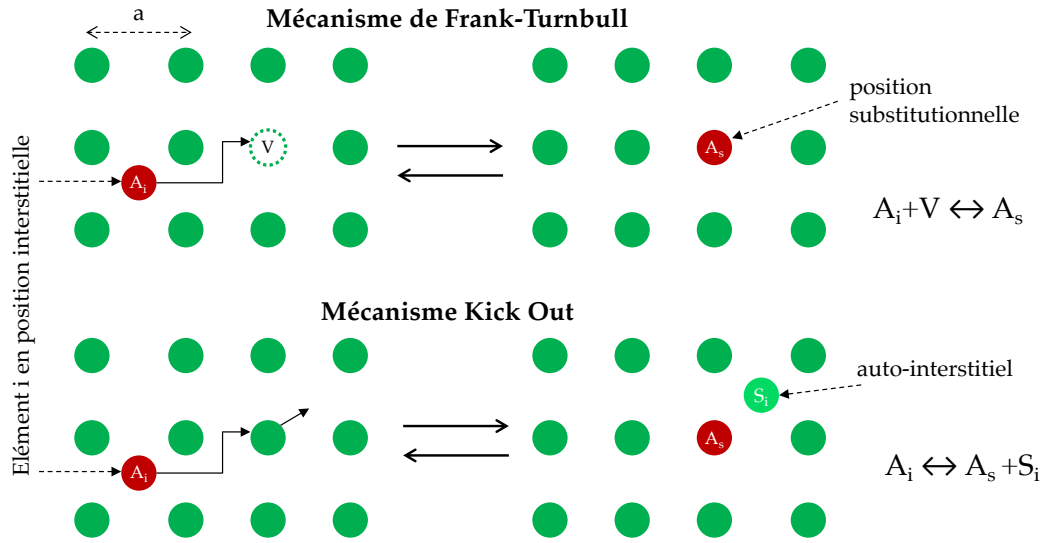


FIGURE 2.19: Mécanisme de diffusion Interstitiel-Substitutionnel

Dans le cas de diffusion du zinc et du cadmium dans le l'InP et l'InGaAs, le zinc et le cadmium en position substitutionnelle sont considérés comme immobiles, alors que le zinc et le cadmium en position interstitielle diffusent rapidement mais sont en faible concentration. Le mécanisme de diffusion est donc de type Interstitiel-Substitutionnel Frank-Turnbull [180]–[184]. Si on ne prend pas en compte les charges des espèces interstitielles et des lacunes, il est possible d'écrire :



2.2.2 Prise en compte d'espèces chargées

Une particule dans un semi-conducteur peut avoir une charge (notée m). C'est le cas des espèces dopantes en position substitutionnelle mais cela peut aussi être le cas d'une impureté en position interstitielle. La charge de la particule induit qu'elle est sujette au champ électrique, on parle alors de mécanisme de diffusion de Longini [185]. Ainsi, lorsqu'il y a diffusion d'un dopant, un champ électrique E se forme (provenant du gradient de concentration de porteur). Ce champ va alors accélérer ou ralentir la diffusion des espèces. Cette contribution du champ, dite de dérive, peut être décrite par l'équation de Nerst [177], [179], [182].

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \pm \mu \cdot C \cdot E \right) \quad (2.40)$$

Puis en utilisant la relation d'Einstein dans les semi-conducteurs sur l'espèce diffusante, avec μ sa mobilité :

$$\frac{D}{\mu} = \frac{k_B T}{q} \quad (2.41)$$

On obtient :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} - m \frac{q}{k_B T} D \cdot C \cdot E \quad (2.42)$$

A l'équilibre $J=0$, donc dans un semi-conducteur sans champ électrique extérieur imposé, il est possible d'écrire E en fonction uniquement de la concentration en trous (notée p), puisque les trous sont beaucoup plus mobiles que le zinc.

$$E = \frac{k_B T}{q} \left(\frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad (2.43)$$

Pour une espèce chargée, l'équation de diffusion deviendra alors :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} - m D C \left(\frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad (2.44)$$

Le système étant à l'équilibre, il y a également électro-neutralité. En notant C_s la concentration en zinc substitutionnel et en négligeant les contributions des autres espèces chargées, il est possible d'écrire l'équilibre :

$$N_d + p = n + C_s \quad (2.45)$$

Et

$$np = n_i^2 \quad (2.46)$$

Ce qui donne :

$$p = \frac{1}{2} \left(C_s - N_d + \sqrt{[C_s - N_d]^2 + 4n_i^2} \right) \quad (2.47)$$

Avec C_s la concentration en dopant en position substitutionnelle et N la concentration en électrons. Nous verrons par la suite qu'il peut exister d'autres espèces chargées, en concentration non négligeable : les lacunes et l'interstitiel.

2.2.3 Effets supplémentaires dus aux lacunes

Dans les matériaux cristallins, il existe un équilibre des défauts ponctuels (lacunes et auto-interstitiels) dépendants de la température et du matériau.

$$n_{df} = N_S \exp \left(-\frac{Q_f}{k_B T} \right) \quad (2.48)$$

Avec N_S le nombre de nœuds du réseau et Q_f l'énergie de formation du défaut.

Si le matériau est composé de deux espèces différentes III et V, il existe un équilibre entre les différentes lacunes du matériau:

$$[V_{III}][V_V] = K_1 \quad (2.49)$$

Avec K_1 constante de l'équilibre des lacunes.

Il existe aussi un équilibre entre la composition de l'atmosphère en élément et la concentration en lacunes de l'élément [181].

$$[V_V]P_V = K_S \quad (2.50)$$

Avec K_S la constante d'équilibre.

Dans le cas où l'un des éléments est plus volatile que l'autre (les atomes V par rapport aux atomes III), la relation d'équilibre des lacunes peut s'écrire en fonction de la pression partielle de l'élément V.

$$[V_{III}] = K_2 P_V \quad (2.51)$$

Avec K_2 constante d'équilibre.

Ainsi, lors d'une diffusion, le contrôle de la pression saturante d'élément V aura un effet sur la concentration en lacunes III et donc un effet sur la concentration de zinc substitutionnelle.

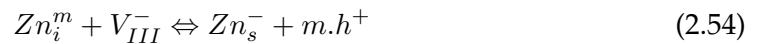
En outre, il a été remarqué que dans des semi-conducteurs tel que l'InP et l'InGaAs, des lacunes peuvent se complexer avec le dopant. Un complexe neutre d'un zinc substitutionnel avec deux lacunes de phosphore $V_p Z n_{III} V_p$ peut se former [182], [183]. Dans le cas général nous obtenons :



Enfin la formation d'une lacune peut produire un niveau profond dans le semi-conducteur. Ce niveau pourra alors être occupé par un électron en fonction de son positionnement par rapport au niveau de Fermi. La statistique de Fermi-Dirac permet de calculer les concentrations relatives des ces différents états de charge. Par exemple, si la lacune peut être neutre V^0 ou chargée une fois négativement V^- , la concentration en lacune chargée une fois $[V^-]$ peut être déterminée par :

$$[V^-] = [V^0] e^{-\frac{(E_A - E_F)}{k_B T}} = \delta^- \left(\frac{n}{n_i} \right) [V^0] = \delta^- \left(\frac{n_i}{p} \right) [V^0] \quad (2.53)$$

De part cette expression, on remarque que plus le système est dopé n et plus la concentration en lacunes chargées négativement augmente. Dans le cas de matériau en InP et InGaAs, les lacunes III peuvent exister dans des états de charge négatif alors que les lacunes V seront dans des états de charge positif. Si le mécanisme est de type Frank-Turnbull, l'état de la lacune III a une influence directe sur la capture du zinc interstitiel, puisque nous avons :



De même, le complexe lacunaire fera intervenir les lacunes chargées de phosphore.



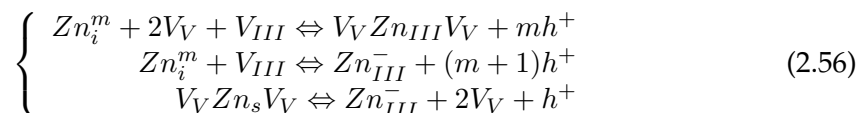
2.2.4 Synthèse et construction finale du modèle

Résumons les différents mécanismes intervenant dans la diffusion du zinc dans l'InP ou l'InGaAs:

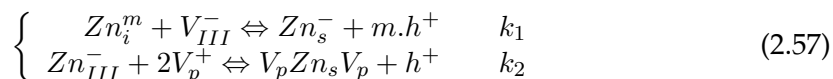
- déplacement du zinc par mécanisme Interstitiel-Substitutionnel;
- le zinc est dopant accepteur lorsqu'il est en position substitutionnelle $Z n_{III}^-$, sa concentration sera notée C_s son coefficient de diffusion D_s ;

- le zinc peut aussi être en position interstitielle et a alors une charge m (positif ou nulle) Zn_i^m , de concentration C_i et le coefficient de diffusion D_i ;
- un complexe neutre avec deux lacunes $V_V Zn_s V_V$, de concentration C_n et de coefficient de diffusion D_n .

Certains auteurs [186] considèrent les lacunes non chargées et décrivent le système ainsi :



Ce modèle est assez compliqué et ne prend pas en compte la charge de la lacune, il est pourtant possible de reprendre les différentes réactions proposées précédemment et d'écrire :



Avec k_1 et k_2 les constantes de réaction. Les relations suivantes sont alors obtenues : $C_i \cdot [V_{III}] = k_1 \cdot C_s \cdot p^m$ et $C_s \cdot [V_V]^2 = k_2 \cdot C_n \cdot p$. Le zinc, présent sous trois formes a une concentration totale égale à $[Zn]$, qu'il est possible de factoriser en fonction de C_i en utilisant les expressions de k_1 et k_2 :

$$[Zn] = C_s + C_i + C_n = \left[1 + \frac{\delta^- \cdot n_i \cdot [V_{III}^-]}{k_1 \cdot p^{m+1}} (1 + k_2 \cdot (\delta^+)^2 [V_V]^2 \cdot p) \right] \cdot C_i \quad (2.58)$$

Puis en considérant que le zinc interstitiel se déplace beaucoup plus vite que le zinc substitutionnel et le complexe neutre ($D_i \gg D_s, D_n$), l'équation de continuité de la diffusion est :

$$\frac{\partial [Zn]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} - m D_i \cdot C_i \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad (2.59)$$

Il n'existe pas de solution analytique simple. Avant l'utilisation d'outils numériques, les auteurs utilisaient des méthodes de simplifications de l'équation puis des abaques afin de trouver les solutions. Ils avaient recours, par exemple, à la transformée de Boltzmann-Matano, via le changement de variable $\eta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$. Certains auteurs résolvent alors le système par la méthode de Runge-Kutta du quatrième ordre [182].

Cette équation possède de multiples inconnues : les constantes thermodynamiques k , les concentrations en lacunes III et V, la charge de l'espèce interstitielle, la ou les charges des lacunes, le coefficient de diffusion, mais également les conditions limites (concentration en surface du zinc). Cela signifie que modéliser correctement la diffusion afin de reproduire nos observations expérimentales (présentées dans le chapitre 4) demande de fixer plusieurs de ces inconnues. Or la méconnaissance que nous en avons dans la gamme de température et de l'état de surface de nos expérimentations ne nous permettent pas d'obtenir une modélisation représentative de la réalité. Il est tout à fait possible de simuler des fronts de diffusion proches de ceux mesurés mais cela ne voudra en aucun cas dire que les valeurs utilisées pour les calculs ont un sens physique.

Par contre, nous pouvons faire plusieurs approximations qui nous permettront de déterminer l'influence de certains facteurs sur le coefficient de diffusion effectif. Dans le chapitre 4, nous reprendrons une partie de ces équations.

2.2.5 Observation des résultats de la littérature

La diffusion de dopants a été l'objet de nombreuses publications depuis le début des années 80. Dans cette sous partie, un résumé non exhaustif des résultats expérimentaux est présenté.

Coefficient de diffusion et paramètres physiques

Tout d'abord, comme expliqué dans les parties précédentes, il existe de nombreux paramètres qui font varier la profondeur de diffusion d'un dopant et son niveau de dopage. Les principaux sont la température, la technique de diffusion, les pressions, le dopage initial du matériau, l'état de surface et la durée de diffusion. Les valeurs de coefficient de diffusion de chaque auteur ne sont donc pas directement comparables mais elles donnent des tendances sur la diffusion.

- La température joue un rôle majeur. Il a été remarqué que l'augmentation de la température augmentait la profondeur de diffusion jusqu'à un maximum (environ 550°C dans l'InP, plus de 650°C dans l'InGaAs) où la profondeur décroît [187]–[190]. La décroissance serait provoquée par le départ du zinc dans le matériau diffusé lorsque la température devient trop forte. De plus, la concentration maximale tend à augmenter avec la température jusqu'à un plateau, la concentration de saturation du dopant dans ce matériau [178].
- Les effets de la pression des dopants ou des éléments V ont aussi été étudiés. L'augmentation en pression partielle de dopants (par le diéthyl zinc ou le diméthyl zinc) provoque l'augmentation de la profondeur de diffusion mais aussi du niveau de dopage de type p, jusqu'à un plateau, également expliqué par la concentration de saturation [188]–[192]. L'influence de la pression partielle en élément V n'est pas l'objet d'un consensus. Dans certaines publications aucun effet sur la diffusion n'apparaît [193]. Dans d'autres, une diminution [194] ou une augmentation de la profondeur [195] de diffusion en même temps qu'une augmentation de la concentration en espèce diffusante est remarquée. Ces différences pourraient s'expliquer par la qualité du matériau, mais surtout par l'effet de la pression sur la concentration en lacune III.
- La durée a logiquement un fort effet sur la profondeur de diffusion, toutes les publications trouvent les mêmes effets : plus la durée de diffusion est longue et plus le dopage est profond, mais le niveau de dopage de type p ne varie pas obligatoirement. De plus, il a été remarqué que si la diffusion s'est déroulée dans les bonnes conditions d'équilibre thermodynamique (la source en dopant était stable), les courbes se confondent après transformée de Boltzmann-Matano $y = \frac{x}{\sqrt{t}}$ (figure 2.20).
- Enfin la concentration initiale en dopant de type n a été étudiée dans plusieurs publications [183], [196], [197]. Tous les auteurs obtiennent des résultats équivalents : l'augmentation du dopage type n initial diminue la profondeur du front

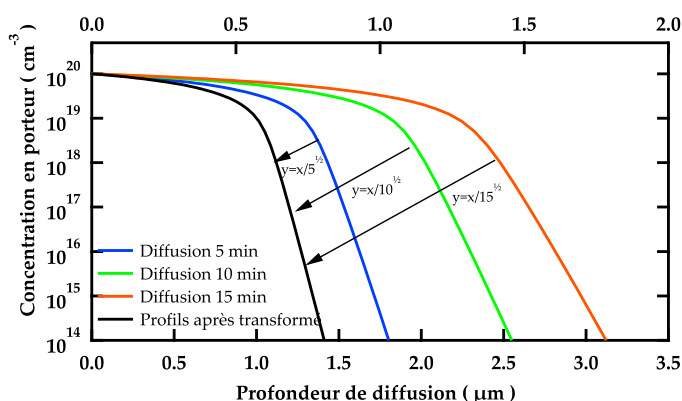


FIGURE 2.20: Effet de la durée de diffusion de zinc dans l'InP et transformée de Boltzmann Matano

de diffusion de dopant de type p, mais la concentration du plateau du front augmente. Un exemple de cet effet, pris dans la littérature est exposé dans le graphique 2.21.

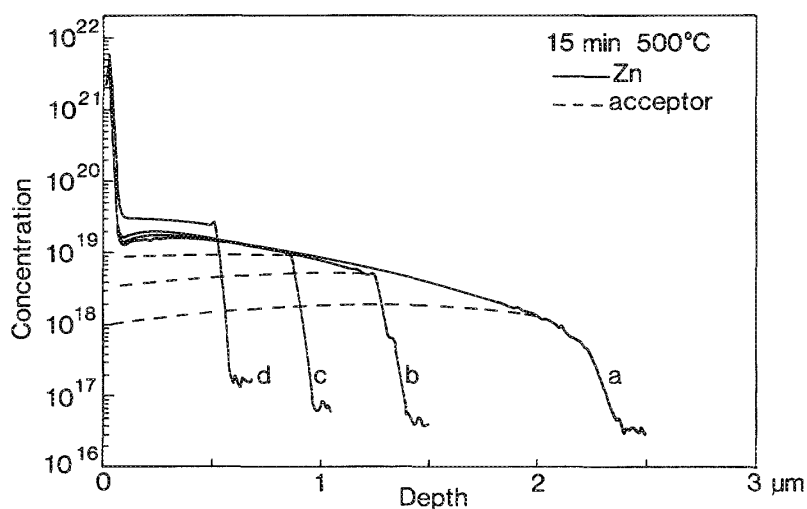


FIGURE 2.21: Effet du dopage type n initial du matériau sur la diffusion de zinc dans l'InP. Avec les dopages n initiaux suivant : a $2 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$, b $3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$, c $7,7 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ et d $1,8 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$. D'après [183].

Double front de diffusion

Il a été remarqué que dans la diffusion du zinc dans l'InP, un second front de diffusion plus rapide mais de plus bas niveau de dopage type p (noté p-) pouvait apparaître [182], [198], [199]. Plusieurs explications ont été avancées. Le groupe de Yamada propose l'existence d'un second complexe entre le zinc substitutionnel et une lacune de phosphore, qui permettrait le déplacement de proche en proche du zinc, d'un site substitutionnel à un autre. Kazmierski garde le modèle Substitutionnel-Interstitial et fait intervenir l'existence de lacunes d'éléments III chargées négativement une fois ou deux

fois.

$$V_0 \Leftrightarrow V_1^- + h^+ \quad (2.60)$$

$$V_0 \Leftrightarrow V_2^{2-} + 2h^+ \quad (2.61)$$

$$[V_0] = [V_t] - [V_1] - [V_2] \quad (2.62)$$

$$A_i^m + V_0^0 \Leftrightarrow A_s^- + (m+1)h^+ \quad (2.63)$$

$$A_i^m + V_1^1 \Leftrightarrow A_s^- + (m)h^+ \quad (2.64)$$

$$A_i^m + V_2^2 \Leftrightarrow A_s^- + (m-1)h^+ \quad (2.65)$$

De plus le double front de diffusion n'est pas observable lorsque le dopage type n initial de l'InP ou l'InGaAs est plus élevé que la concentration en niveau intrinsèque à la température de diffusion.

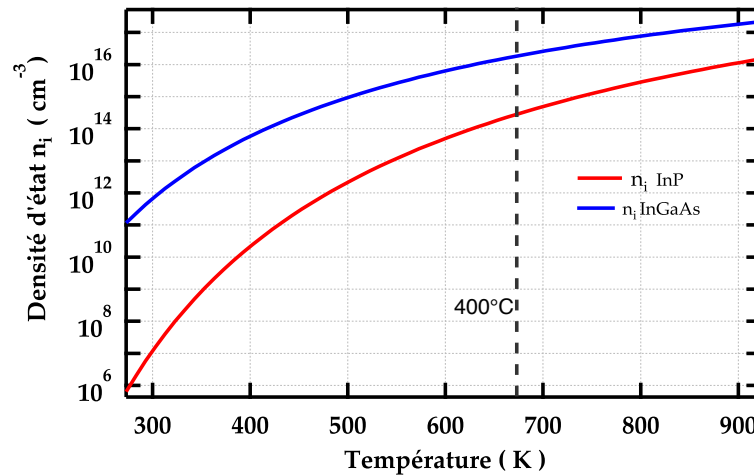


FIGURE 2.22: Densité de porteurs intrinsèques de l'InP et l'InGaAs.

L'existence de ce double front pourrait avoir des conséquences négatives sur les performances des photo-diodes en décalant la position de la jonction. C'est pourquoi il est préférable de l'éliminer en prenant des dopages n initiaux supérieurs à n_i aux températures de diffusion. En utilisant l'équation définissant n_i , il est possible de calculer la densité de porteurs intrinsèques à chaque température et ainsi déterminer le dopage minimal type n à partir duquel aucun double front de diffusion n'apparaît. La figure 2.22 présente les courbes de n_i de l'InP et l'InGaAs. Ainsi à 400°C, pour l'InP le dopage type n initial doit être : $n > 1.10^{14} \text{ cm}^{-3}$ et pour l'InGaAs il doit être : $n > 5.10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Modèle utilisé

Il existe une grande diversité d'articles scientifiques sur la diffusion du zinc ou du cadmium dans l'InP (voir tableau 2.5). Tous les auteurs n'ont pas utilisé les mêmes méthodes de diffusion et surtout, ils n'ont pas utilisé les mêmes modèles de modélisation de la diffusion. C'est pourquoi il est possible de trouver dans la littérature des résultats très différents et sans consensus, comme par exemple sur l'état de charge du zinc interstitiel. Mais il est aussi important de remarquer que la littérature est essentiellement basée sur des diffusions à des températures supérieures à 500 °C, dans l'InP, et en ampoule scellée. Il existe beaucoup moins de travaux sur la diffusion du zinc dans l' $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ et de même que pour l'InP il n'y a pas de consensus à propos de la charge des impuretés ou bien sur l'énergie d'activation de la diffusion.

TABLEAU. 2.5: Récapitulatif des modèles obtenus dans la littérature pour la diffusion dans l'InP.

Publication	Dopant	Charge	Complexe neutre	Technique
[183]	Zn	0	oui	Ampoule scellée
[196]	Zn et Cd	0 et 2	oui	Ampoule scellée
[194]	Zn et Cd	-	-	MOVPE
[188]	Zn	1	non	MOVPE
[193]	Zn	-	-	Tube ouvert
[200]	Zn	2	non	MOVPE
[201]	Cd	1	non	MOVPE
[192]	Zn	1	oui	Ampoule scellée
[202]	Zn	2	non	MOVPE
[203]	Zn	2	non	MOVPE
[204]	Cd	2	non	MOVPE
[198]	Zn	1	non	MOVPE
[199]	Zn	-	non	Ampoule scellée
[205]	Zn	1	non	Ampoule scellée
[206]	Zn	-	-	Ampoule scellée
[207]	Cd	1	non	Ampoule scellée
[208]	Zn	1	non	MOVPE
[187]	Zn	1	non	MOVPE
[209]	Zn + Cd	1	non	Ampoule scellée
[210]	Zn	-	oui	Spin-on
[211]	Zn	1	non	MOVPE

Chapitre 3

Méthodes de caractérisation et de dopage

3.1 Les techniques d'analyse du dopage

Pour comprendre et contrôler le dopage, il faut pouvoir le mesurer et le déterminer. Il existe plusieurs techniques permettant d'identifier la concentration de dopants dans un matériau. Nous les présentons ci-dessous.

3.1.1 Analyses microscopiques

Une méthode simple pour analyser le dopage d'un semi-conducteur est d'observer par microscopie électronique (MEB ou TEM) une couche de ce matériau sur une microsection. Les zones dopées p sont généralement différenciables des zones dopées n avec un microscope suffisamment précis à faible accélération (cf. image MEB de la figure 3.1 [212]). Durant mes travaux, plusieurs échantillons ont été soumis à un tel examen. Mais malgré l'utilisation de microscopes récents, il n'a pas été possible de reproduire un tel résultat. En outre, il est possible de soumettre l'échantillon à des solutions chimiques sélectives à un type de dopage d'un matériau. Cela a pour effet de révéler les structures dopées, visibles à l'aide d'un microscope optique ou électronique. Ce sont des techniques surtout qualitatives, peu précises, mais rapides et peu coûteuses.

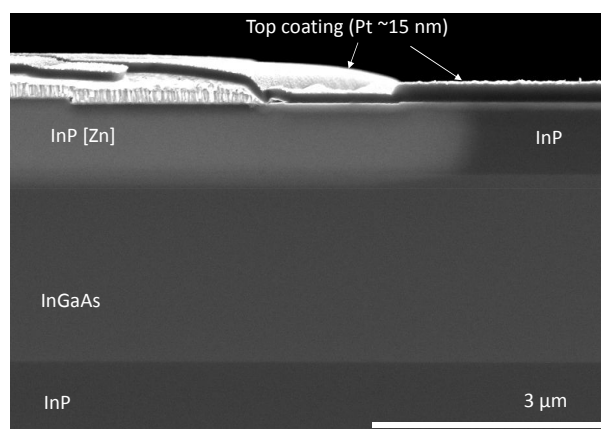


FIGURE 3.1: Révélation du dopage p par technique d'imagerie MEB dans une diode PIN, d'après [212].

3.1.2 Analyses C(V) - Polaron

La seconde technique de mesure est la mesure C(V). Elle donne le profil de concentration du dopage net d'un semi-conducteur. Plus précisément c'est une mesure électro-capacitive du dopage d'une couche de l'échantillon. Elle repose sur la formation d'une jonction Schottky entre le système et l'échantillon [213]. Dans le cas de notre appareil de mesure Dage Wafer Profiler cvp21, le système isole une zone de la surface de l'échantillon à l'aide d'un joint étanche. Puis il remplit le volume créé entre la surface et le système par une solution d'acide chlorhydrique ou de tartrate. En même temps deux contacts sont pris sur l'échantillon hors de la surface isolée à l'aide de deux électrodes de platine. Une schématisation est présentée dans la figure suivante 3.2.

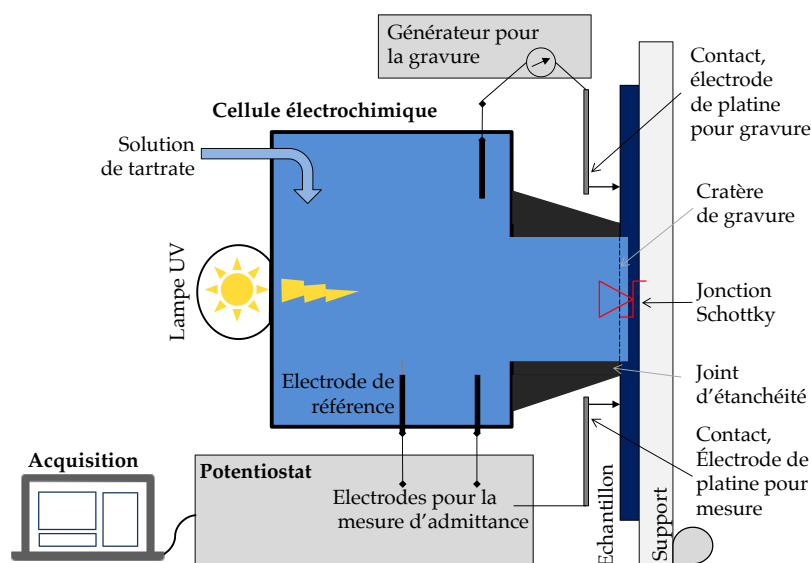


FIGURE 3.2: Schématisation d'un analyseur C(V) Polaron.

L'analyse se fait pas à pas, chaque pas étant composé de deux étapes : l'une de gravure et l'autre de mesure. Dans la première, le système fait passer un courant entre la solution et l'échantillon. Le potentiel positif appliqué sur l'échantillon par la première électrode en platine attire les trous à la surface de l'échantillon, où ils se recombinaient avec des électrons de valence, ce qui aboutit à la rupture des liaisons et la solvation de l'ion créé dans la solution. Dans le cas des échantillons dopés type n (trous mineurs), il est éclairé par une lampe pour la création de paires électrons trous [214]. Les trous sont là aussi attirés vers la surface. Le système permet de contrôler la vitesse de gravure, en variant l'intensité du courant I et/ou l'intensité lumineuse de la lampe.

$$X_{etch} = \frac{Q}{e \cdot V_{al}} \cdot \frac{M_{mol}}{N_a \cdot D_e} \cdot \frac{1}{A} \quad (3.1)$$

Avec X_{etch} l'épaisseur gravée pour un pas, Q la quantité de charge apportée lors de la gravure, V_{al} le nombre d'électrons de valence du matériau, M_{mol} la masse molaire du matériau gravé, N_a le nombre d'Avogadro, D_e la densité du matériau et A l'aire de la jonction. Q est calculée en prenant en compte le temps de gravure t et l'intensité du courant de gravure imposé I : $Q = I \cdot t$. Le premier terme $Q/(e \cdot V_{al})$ représente la quantité de molécules produites et le terme $M_{mol}/(N_a \cdot D_e)$ donne le volume d'une

molécule. Dans le cas des matériaux InP et InGaAs le nombre d'électrons de valence est égal à 6.

Dans un deuxième temps, le système détermine le dopage à l'aide de la seconde électrode de platine. Pour cela le système de mesure est préalablement calibré. L'électrode reliée à un potentiostat (la troisième électrode est celle de référence au calomel dans l'électrolyte), permet d'appliquer un signal alternatif de fréquence comprise entre 1 kHz et 50 kHz et de potentiel V sur l'échantillon. Celui-ci mesure alors l'admittance Y du système mis en jeu, c'est à dire un montage électrique équivalent à la figure 3.3. Le système est composé de :

- une résistance série R_S , qui provient de l'électrolyte et du contact avec l'échantillon;
- une capacité C , du fait de la déplétion de la jonction Schottky;
- une conductance parallèle G , provenant des fuites de courant à l'interface.

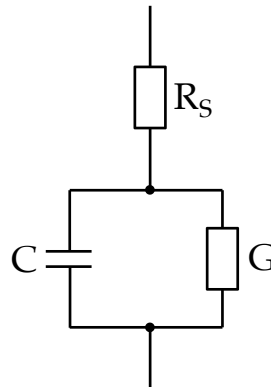


FIGURE 3.3: Circuit électrique équivalent pour la mesure $C(V)$ d'un semi-conducteur.

Or cette admittance, est décrite par l'équation suivante :

$$\frac{1}{Y} = R_S + \frac{1}{G + i\omega C} \quad (3.2)$$

Le système doit alors déterminer ces différentes constantes physiques du système. Pour cela il commence par mesurer l'admittance (partie réelle et imaginaire) à deux fréquences différentes. Lorsqu'il a calculé R , C et G , il définit le facteur de dissipation, qui lui permet alors de déterminer quel circuit équivalent et quelle fréquence utiliser afin d'obtenir les résultats de capacité les plus précis.

Après ce calibrage, il est possible de lancer les mesures. Le calcul de capacité a lieu après chaque phase de gravure en utilisant la fréquence et les valeurs de R_S et G obtenues pendant le calibrage. Cette capacité est calculée pour plusieurs potentiels V . Or dans la gamme de potentiel où celui-ci induit une augmentation de la profondeur de zone déplétée, la capacité est décrite par l'équation de Mott-Schottky :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{-2}{e \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_R \cdot A^2 \cdot N} \cdot (V - V_{fb}) \quad (3.3)$$

Avec V_{fb} le potentiel de bande plate ou "Flat-Band". Ce potentiel représente la tension qu'il faut appliquer afin de supprimer la déplétion et donc de rendre "plate" les bandes de valence et de conduction : c'est l'une des bornes de potentiel. $1/C^2$ étant fonction affine de V , il est donc possible de calculer le dopage net N (type p ou type n) par la simplification suivante :

$$N = \frac{-2}{e \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_R \cdot A^2 \cdot \frac{d(1/C^2)}{dV}} \quad (3.4)$$

Cette analyse demande une surface de 1 cm^2 sur l'échantillon. Elle provoque la formation d'un cratère de gravure de 0.12 cm^2 ou de $0,009 \text{ cm}^2$ (petit ou large joint) et de deux points de contact des électrodes de platine. Après la mesure, l'échantillon n'est plus utilisable pour fabriquer un composant. Cette analyse ne permet que de faire des mesures de dopage d'échantillons massifs. Elle est impossible sur les tranches ou dans des structures micrométriques. Enfin, les mesures présentent une incertitude sur la profondeur de gravure et sur le niveau de dopage, entre 1% et 30%. Mais lorsque la nature du matériau varie, les mesures aux interfaces InP-InGaAs sont peu fiables, de même qu'au niveau d'une jonction p-n, principalement du fait que le système est alors confronté à une zone désertée en porteurs. Le passage à la zone dopée du type opposé va être d'autant moins précis que les bords du cratère auront une nature de dopage différente de celui du fond de gravure. La mesure sera parasitée. De plus la gravure électrochimique peut ne pas être tout à fait homogène, c'est à dire qu'il arrive que le fond de gravure ne soit pas parfaitement plat, mais qu'il existe une courbure. Cette courbure, aura un effet direct sur la précision de la mesure, puisque différents dopages seront analysés en même temps. Dans la figure 3.4, un profil expérimental d'un cratère est présenté. Une courbure d'environ 100 nm sur un millimètre de diamètre est repéré. Il existe plusieurs explications possibles : effets de bord dans la solution (sur-abondance de soluté), conduction électrique non négligeable du joint,

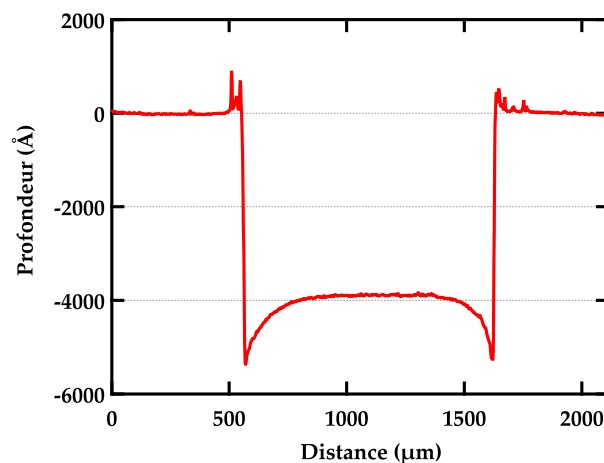


FIGURE 3.4: Profilométrie mécanique d'un cratère de mesure $C(V)$ "Polaron" avec petit joint sur une structure d'InP dopée type p en surface et type n en profondeur.

Dans le cas de mesures "Polarons" réalisées pour ce manuscrit, la solution de tartrate a été réalisée en dissolvant 33 grammes de L-(+)-tartrate d'ammonium dans 300 mL

d'ammoniac 32 % chauffé. La concentration résultante est alors de 0,6 mol/L. La solution obtenue a alors été filtrée avant son utilisation afin de supprimer les impuretés et les particules en suspension. Les contacts entre la surface des échantillons et les électrodes de platine ont été améliorés par l'ajout de gouttes d'un alliage d'indium/gallium et par une surchauffe brève. Cela a permis d'obtenir des résistances entre les deux contacts entre 10 Ω et 100 Ω . Les zones mesurées ont été choisies à un minimum de 5 mm des bords de l'échantillon et avec des surfaces sans défaut visible. L'état du cratère de gravure est suivi grâce à une caméra et parfois une profilométrie mécanique.

3.1.3 Analyses SIMS

Le SIMS, ou **S**econdary **I**ons **M**ass **S**pectroscopy, est une technique de mesure de concentration d'éléments dans un matériau. Elle permet de réaliser des profils de concentration en fonction de la profondeur de gravure. Le système fonctionne en bombardant la surface de l'échantillon par un faisceau d'ions créé par un canon à ions à partir de gaz noble, de césium, d'oxygène, de SF_6 , de fulvarene Puis il analyse par un spectroscope de masse les ions éjectés lors du bombardement. A la fin de la gravure, une mesure de la profondeur du cratère créé est faite, ce qui permet, en considérant la vitesse de gravure constante, de retrouver les signaux en éléments à chaque profondeur de gravure. Puis en comparant avec des étalons de concentrations connues, il est possible de convertir ces signaux en concentrations de dopants [96]. Plusieurs modes de fonctionnement sont possibles, chacun étant adapté à l'analyse d'un type d'atome.

Afin d'obtenir des mesures, le faisceau d'ion balaye une surface de l'ordre de $100 \times 100 \mu m^2$, seuls les ions éjectés du centre du cratère sont pris en compte lors l'analyse. Le SIMS est une méthode très précise et fiable, mais elle ne permet pas de distinguer les éléments dopants des éléments non activés. En outre les premiers nanomètres analysés ne sont pas représentatifs, du fait d'un artefact de mesure. La limite de détection d'un SIMS dépend des conditions (énergie, angle, ion bombardé, ...), de l'appareil et de l'élément analysé. Elle est de l'ordre de 10^{15} cm^{-3} pour le zinc dans l'InP dans les bâtis de l'entreprise Probion. Un mode DSIMS, à pulvérisation de césium, dit mode MCs+ a été utilisé, avec une énergie de pulvérisation égale à 3 keV, une zone de balayage pour gravure de $175 \times 175 \mu m^2$ et une zone analysée de $60 \times 60 \mu m^2$.

3.1.4 Analyses en champ proches

Il est possible d'analyser le dopage d'un semi-conducteur par l'utilisation d'un AFM (**A**tomic **F**orce **M**icroscopy) en mode électrique. Il existe plusieurs modes : les modes hors contact KFM, EFM et les modes en contact tel que la SCM (**S**canning **C**apacitance **M**icroscopy) ou la SSRM (**S**canning **S**prea**D**ing **R**esistance **M**icroscopy). Dans la SCM, la pointe est en contact avec la surface et la balaye. Elle donne toujours une information sur la topographie mais elle permet aussi la transmission d'un signal électrique continu et d'un signal électrique alternatif dans l'échantillon, ce qui permet de déterminer le type de dopage et son niveau [215]. Un exemple de résultat est présenté dans la figure 3.5.

C'est une technique adaptée pour l'analyse des fronts de diffusion à l'interface entre deux matériaux différents, puisqu'il est possible de faire des mesures sur un flan d'échantillon clivé. Par contre cela demande de maîtriser l'état de surface à analyser,

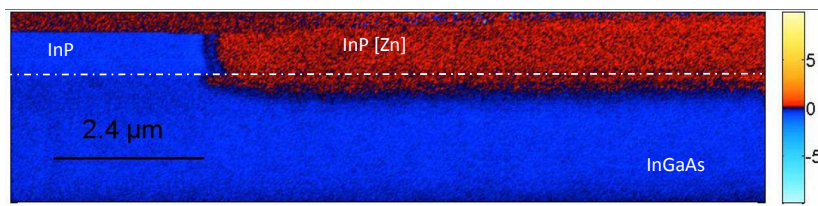


FIGURE 3.5: Révélation du dopage par technique d'imagerie SCM [216].

puisque la formation d'oxyde modifie les caractéristiques électriques de la surface. Dans le cas d'une analyse dans la périphérie d'un via, la mesure devient beaucoup plus complexe à mettre en oeuvre. La pointe étant en contact avec le flanc, la pointe ne doit pas atteindre le via au risque de se désolidariser. Il n'a donc pas été possible de réaliser une telle analyse des diodes circulaires.

3.2 Dopage par implantation ionique

3.2.1 Principe de l'implantation

L'implantation consiste à bombarder un échantillon par des ions à l'aide d'un accélérateur de particules. Par ce bombardement, une partie des ions va entrer dans la structure. Cette méthode repose donc sur l'ionisation d'une espèce atomique puis son accélération, majoritairement électrostatique et enfin sa projection vers l'échantillon. C'est une technique courante dans la fabrication de dispositifs à semi-conducteur du fait que la plupart des implantations se font en utilisant les ions d'atome dopant de la structure. Par exemple dans le cas des structures en silicium, il est commun d'implanter du phosphore ou bien du bore, mais il est aussi possible d'implanter des espèces non dopantes, telles que l'hydrogène pour isoler électriquement plusieurs zones. De plus, le système permet de choisir l'énergie des ions bombardés, ce qui permet de définir la profondeur (ou plutôt la distribution) des ions dans la structure après implantation.

Généralement la surface de l'échantillon est recouverte d'un masque bloquant le flux d'ions, sauf sur certaines zones où le masque est ouvert, permettant ainsi l'implantation locale des ions.

L'étape d'implantation provoque en plus de l'intégration d'ions dans la structure, le déplacement d'un très grand nombre d'atomes de la maille et donc la formation d'un très grand nombre de défauts cristallins, du fait de l'action mécanique des ions bombardés. La structure doit alors subir une étape de recuit thermique, lui permettant de se régénérer et aussi d'activer les ions implantés : c'est le recuit de guérison. La température de ce recuit dépend du matériau. Pour les alliages III-V tel que l'InP et l'InGaAs la température est de plus de 500°C, température incompatible avec un circuit de lecture. C'est donc une première limitation de cette méthode à notre problème de dopage localisé compatible avec le CMOS. Notons toutefois qu'il existe des méthodes de recuit par laser, le recuit de régénération est alors localisé uniquement aux niveaux des zones irradiées par le laser. Il serait donc possible de réaliser le recuit de régénération sans monter en température le circuit. Malheureusement cette technique est assez difficile à mettre en oeuvre.

3.2.2 Cas de l'implantation pour la production de diodes LoopHoles

Dans le cas d'une implantation pour la formation de photodiodes loopholes, deux méthodes ont été envisagées :

- L'implantation se fait directement sur la surface de l'échantillon avec masque d'implantation. Plusieurs énergies d'implantation sont utilisées afin de couvrir toute l'épaisseur de la structure. Le recuit de guérison est ensuite réalisé, le dopant diffuse légèrement (surtout latéralement). Par la suite les vias de connexion sont creusés. Voir la figure 3.6 a).
- Les vias sont déjà en partie creusés avant l'implantation en prenant soin d'obtenir des flancs obliques. Après structuration d'un masque, l'implantation ionique a lieu dans chacun des vias. Une partie des ions vont alors se concentrer dans la périphérie des vias. Après recuit, le via est totalement dégagé, il reste alors une zone cylindrique donnant le dopage. Voir la figure 3.6 b).

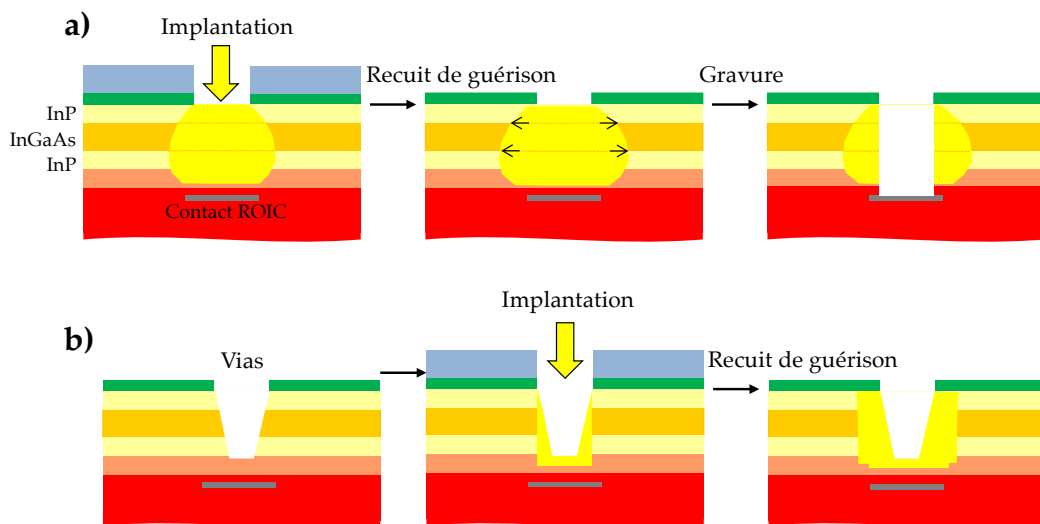


FIGURE 3.6: Schématisation de deux méthodes impliquant des implantations afin de réaliser des diodes LoopHoles. En a) l'implantation a lieu avant l'ouverture des vias. En b) l'implantation a lieu après.

3.2.3 Détermination des conditions d'implantation requises

Il est possible de simuler les profils d'implantation des ions dans une structure en indiquant la nature des ions, leurs énergies et l'angle de bombardement. Les figures suivantes 3.7 et 3.8 présentent les simulations d'implantation de béryllium et de zinc dans une structure de $3 \mu\text{m}$ d'InP avec un angle de 7° par le logiciel SRIM 2013. Pour les deux éléments, trois énergies différentes sont présentées afin de montrer la gamme d'énergie nécessaire à une implantation sur toute la profondeur de la structure. On remarque qu'il faut des énergies très élevées dans les deux cas de figure : jusqu'à plus de 1 MeV pour une implantation au béryllium atteignant $2,5 \mu\text{m}$ de profondeur et jusqu'à $5,5 \text{ MeV}$ pour une implantation de zinc atteignant cette profondeur. Il est également

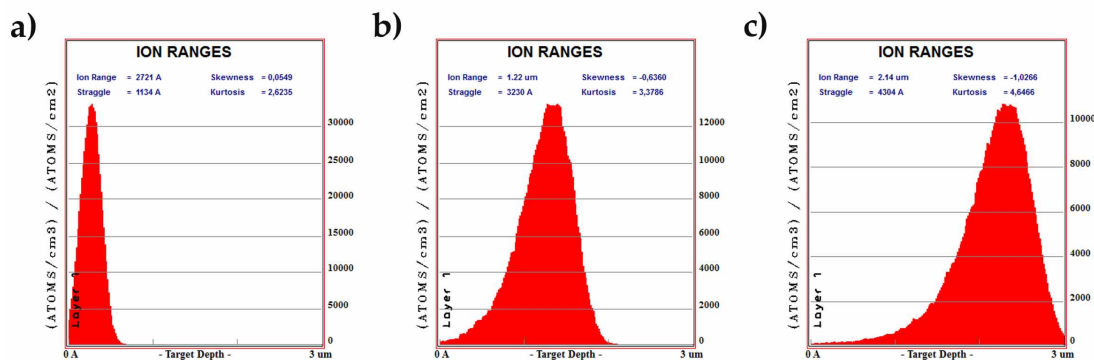


FIGURE 3.7: Exemples d'implantation du zinc dans une structure d'InP, pour trois énergies d'implantation : en **a)** à 500 keV, en **b)** à 2500 keV et en **c)** à 5500 keV.

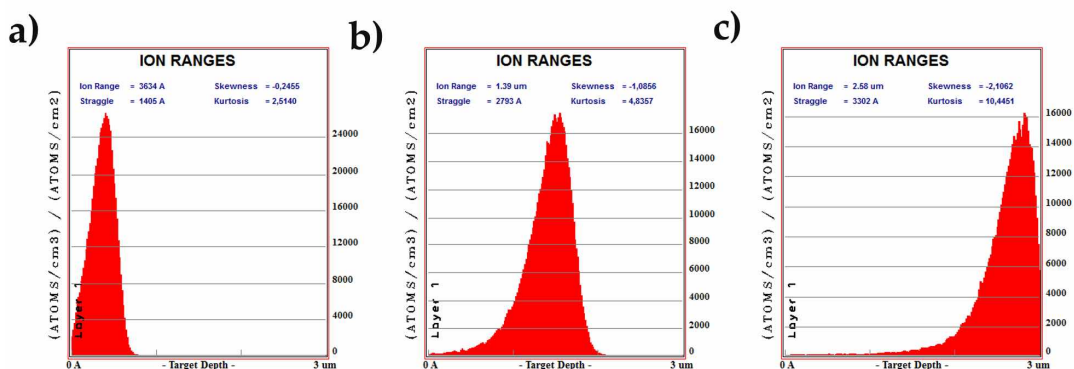


FIGURE 3.8: Exemples d'implantation du beryllium dans une structure d'InP, pour trois énergies d'implantation : en **a)** à 100 keV, en **b)** à 500 keV et en **c)** à 1000 keV.

possible d'implanter simultanément deux éléments différents. On parle alors de co-implantation. Dans le cas des matériaux III-V, des éléments de la maille peuvent être co-implantés avec le dopant : arsenic et zinc dans l'InGaAs, phosphore et zinc dans l'InP. Cette technique permet de modifier les profils de dopage par contrôle de la quantité de lacunes [217], mais cela ne permet pas de diminuer les énergies d'implantation...

Les énergies requises pour une profondeur de 2,5 μm sont trop importantes pour un implantateur classique, il n'est pas envisageable de doper localement les structures par implantation ionique. Une autre technique de dopage doit être utilisée : le dopage par diffusion.

3.3 Dopage par diffusion

Les méthodes de diffusion reposent toutes sur l'entrée d'éléments dans la maille lors de l'étape de recuit. Il est possible de distinguer les différents types de diffusion en fonction de la phase de provenance de l'élément diffusant : depuis une phase gazeuse, une phase liquide ou depuis une phase solide. De plus, il existe différentes méthodes

permettant ces trois types de diffusion. Cette partie donnera principalement des informations sur les méthodes de diffusion à partir de la phase gazeuse, puisque ce sont, historiquement les méthodes de diffusion utilisées pour les III-V.

3.3.1 Dopage par MOVPD

La technique la plus couramment utilisée aujourd'hui est la technique dite de MOVPD (**Metal Organic Vapour Phase Diffusion**). Elle repose sur l'utilisation de bâtis d'épitaxie MOVPE (**Metal Organic Vapour Phase Epitaxie**) dans lequel les conditions thermodynamiques sont adaptées : températures, débits, pressions. Dans le cas de diffusion pour dopage type p dans de l'InP ou de l'InGaAs, des organo-métalliques tels que le diéthylzinc (DEZn), le diméthylzinc (DMZn) ou le diméthylcadmium (DMCd) sont utilisés comme précurseurs. Cette technique présente l'avantage de s'appuyer sur des bâtis industriels ce qui permet d'obtenir des résultats homogènes et très reproductibles sur de larges surfaces [203].

Un bâti MOVPD est constitué d'un système électronique de contrôle, d'une chambre de réaction qui isole le milieu de l'atmosphère extérieure, d'un système d'injection de gaz et d'une évacuation. Dans notre cas les bâtis utilisés pour la MOVPD étaient des Aixtron 200/4. Voyons comment ceux-ci fonctionnent. La chambre de réaction contient le suscepteur en graphite, qui supporte l'échantillon. Il est capable de tourner lors de la diffusion et sa température est contrôlée par un thermocouple. Des lampes infrarouges sont installées autour de la chambre et permettent la mise en température du suscepteur. La figure 3.9 en donne une schématisation.

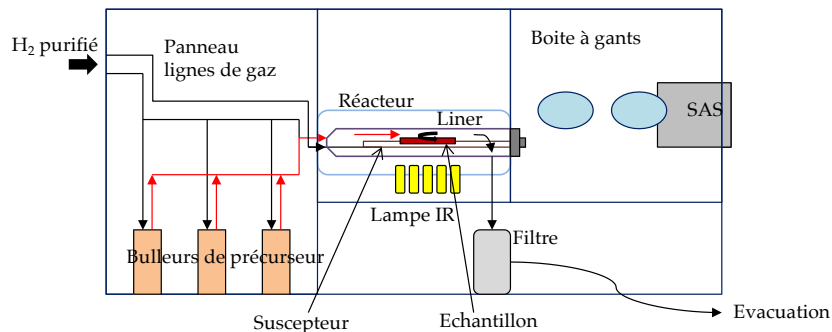


FIGURE 3.9: Schématisation d'un réacteur pour MOVPD (type Aixtron).

Les précurseurs ne sont pas introduits purs dans la chambre de diffusion mais sont introduits à l'aide d'un gaz vecteur comme le dihydrogène ou le diazote. Cela se fait par l'intermédiaire d'une platine de gaz qui injecte le mélange dans une pièce en quartz dénommée "liner". Celui-ci permet l'homogénéisation du flux afin d'obtenir un régime laminaire au dessus du suscepteur. Le gaz vecteur est enrichi en organo-métalliques lorsqu'il traverse les conteneurs des précurseurs appelés bulleurs. Cette charge est possible grâce à la vapeur saturante des précurseurs existant dans les bulleurs. Généralement, pour faire varier la quantité de dopant injectée dans le réacteur, c'est le flux de gaz vecteur qui est modifié. La durée de séjour du gaz vecteur étant suffisamment longue par rapport à la cinétique de mise à l'équilibre de la vapeur saturante,

l'évolution de la quantité de précurseur injectée est considérée comme linéaire en fonction du flux de gaz vecteur. C'est pourquoi on note la quantité injectée en centimètre cube par minute **sccm**, cette valeur représentant le volume de gaz vecteur traversant le bulleur en une minute. Le flux est dirigé grâce à un différentiel de pression entre la ligne de gaz vecteur et les bulleurs puis entre ceux-ci et la chambre de réaction [218]. Les flux de chaque précurseur sont contrôlés individuellement par des débitmètres et des contrôleurs de pression. Un flux supplémentaire de dilution peut être injecté. Il est très utilisé car cela permet d'augmenter la gamme de dopage possible. Des vannes permettent l'ouverture ou la fermeture rapide des différentes lignes de flux de précurseurs. La quantité de précurseur entrant dans le réacteur dépend donc de la température et de la pression de son bulleur, du débit de gaz vecteur entrant et du taux de dilution du gaz mélangé. Lors d'une réaction, le mélange de gaz est établi puis stabilisé dans un évent avant d'être envoyé dans le réacteur. La figure 3.10 présente schématiquement les différentes lignes de gaz mises en jeu. Lors de la diffusion, le flux de DEZn entrant dans le réacteur est de l'ordre de la dizaine de $\mu\text{mol}/\text{min}$ pour une pression partielle de quelques dizaines de μbar .

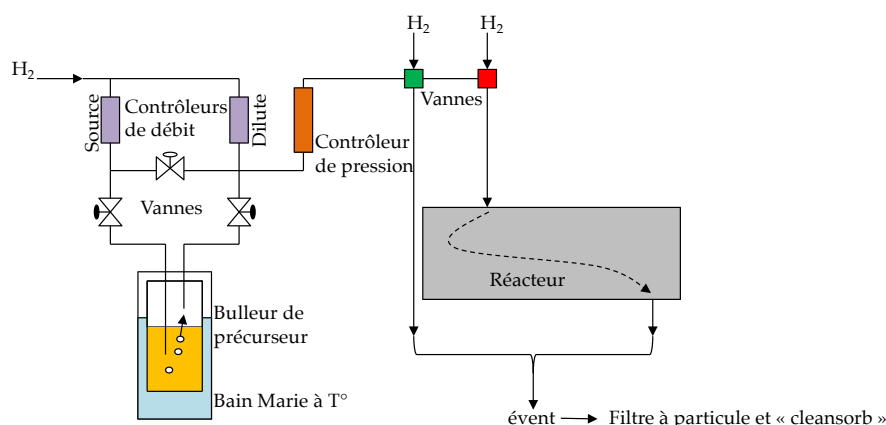


FIGURE 3.10: Schématisation du système d'injection de gaz pour la MOVPE.

Notons que c'est un système thermodynamique semi-ouvert, comme le tube ouvert, mais avec un contrôle fin des températures, des flux et des concentrations des précurseurs [93].

Maintenant il est important de comprendre les mécanismes à la surface de l'échantillon. Lorsque le procédé de diffusion est lancé, la température augmente dans le suscepteur et l'échantillon, jusqu'à un plateau de température où les gaz sont injectés dans le réacteur (voir figure 3.11). Cela forme une zone de forte température au dessus de la surface (couche limite) formée par transfert radiatif depuis le suscepteur. Dans cette zone, les précurseurs se décomposeront si la température est supérieure à leur température de décomposition (cf. figure 3.12). Celle-ci dépend de la nature du précurseur (type d'élément atomique, nature des groupements fixés et nombre de groupement) [93], [98]. Il y a diffusion uniquement si le précurseur s'est décomposé et il y aura dopage seulement si le taux de décomposition est suffisamment élevé.

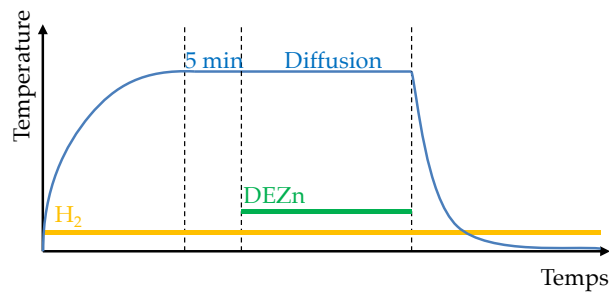


FIGURE 3.11: Condition Thermodynamique MOVDP.

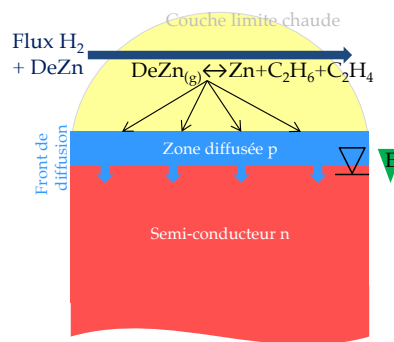
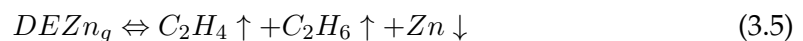


FIGURE 3.12: Schématisation de la diffusion dans un échantillon.

Dans le cas du $DEZn$, le composé, lorsqu'il atteint une température suffisante, se décompose en zinc, en éthane et en éthène [219] [220]. D'après les travaux de Stringfellow [98] il est presque totalement décomposé à $350^{\circ}C$ alors que la phosphine ou l'arsine ne sont pas décomposées à ces températures. L'équation de réaction associée est donc :



3.3.2 Par ampoule scellée

Dans la diffusion par ampoule scellée ou tube fermé, l'échantillon et la source de dopant sont disposés dans une ampoule de quartz par une ouverture qui est ensuite fermée hermétiquement. A la seconde extrémité, une ouverture étroite permet la réalisation d'un vide. Celle-ci est fermée dès que le vide atteint environ 10^{-6} mbar. Le tout forme un volume compris entre 2 et 15 cm^3 [181]. Elle est alors insérée dans un four de recuit (cf. schéma figure 3.13). Les précurseurs de dopants sont usuellement des alliages, tels que le $GaZn$, $InZn$, ou pour éviter la dégradation de la surface, le Zn_3P_2 , le Zn_3As_2 , le CdP_2 ou le Cd_3P_2 . La quantité de dopant en phase gazeuse est donnée par la température de diffusion.

Elle permet un bon contrôle des paramètres thermodynamiques, c'est une technique adaptée pour comprendre les mécanismes de diffusion. Par contre, beaucoup de précautions sont requises lors de la fermeture et l'ouverture de l'ampoule pour ne pas

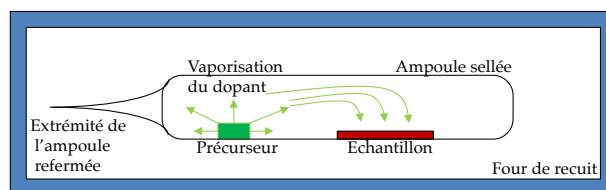


FIGURE 3.13: Schématisation d'une ampoule scellée pour la diffusion de dopant dans un semi-conducteur.

polluer l'échantillon. De plus, elle n'est pas adaptée aux substrats de taille supérieure à 2 pouces. Ce n'est pas une technique industrielle pour la diffusion.

3.3.3 Par tube ouvert-semi ouvert

La technique de la diffusion par tube ouvert repose sur l'existence d'un flux de gaz dans une ampoule semi-fermée. L'échantillon et les précurseurs sont placés dans la même enceinte en quartz, mais ils sont suffisamment éloignés pour être chauffés indépendamment. Les précurseurs, identiques à ceux utilisés en ampoule scellée, sont montés en température pour obtenir leur vaporisation. La vapeur est transportée par un gaz vecteur vers l'échantillon qui est lui-même chauffé par un second système à la température de diffusion. Une schématisation est présentée dans la figure 3.14.

C'est une méthode de diffusion assez simple à mettre en place et proche de la MOVPE. Malgré cela, c'est une technique peu utilisée, puisque les appareils utilisés sont beaucoup plus "artisansaux" que les systèmes de MOVPE. Ces derniers quant à eux, reposent sur des appareils développés pour l'épitaxie, donc donnent des résultats très homogènes sur de larges surfaces.

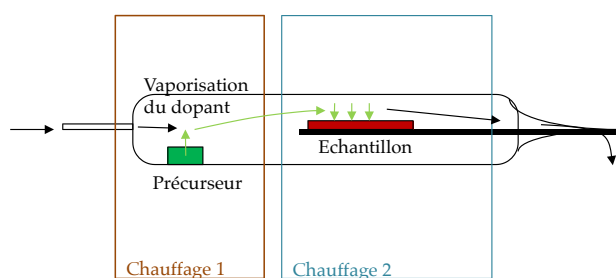


FIGURE 3.14: Schématisation d'un tube semi-ouvert pour la diffusion de dopant dans un semi-conducteur.

3.3.4 Les autres techniques de diffusion

Le dopant peut provenir d'une phase liquide. L'échantillon est alors installé dans un liquide contenant le dopant suffisamment chaud pour permettre la diffusion.

Enfin des méthodes à partir d'un solide ont été développées, surtout dans les filières silicium: avec par exemple le "Spin-On Diffusion" **SOD**. Un matériau de quelques centaines de nanomètres est déposé par "spin-coating" ou par **ALD** (**A**tomic **L**ayer **D**eposition) sur la surface de l'échantillon. Sa composition varie en fonction du dopage recherché, dans l'InP et l'InGaAs, le SiO₂ ou l'In₂O₃ dopé zinc [210] ont été étudiés de même qu'un dépôt de ZnO par ALD avec une étape à haute température sous H₂ et CO pour la réduction du zinc. Puis en réchauffant dans les bonnes conditions, le dépôt libère le dopant qui diffuse dans l'échantillon. Cette méthode est simple à réaliser sur une surface plane, mais beaucoup plus difficile à mettre en œuvre sur une surface avec LoopHole.

Puisque nous souhaitons former des diodes d'architecture LoopHoles sur circuit de lecture (cf. figure 2.15), les étapes de fabrication de l'imageur ne doivent pas dépasser la température supérieure de 400°C. Les dopages par implantation ne sont donc pas utilisables. De plus, la réalisation sur des tranches de 100 mm demande un réacteur de dopage adapté à cette taille, ce qui n'est pas le cas des diffusions par ampoule scellée et par tube semi-ouvert si l'on souhaite garder de la reproductibilité. Par ailleurs le laboratoire du III-V Lab possède plusieurs bâtis d'épitaxie de structures III-V 4", dont deux bâtis Aixtron préalablement adaptés à la MOVPE. Puisque cette technique répond parfaitement au besoin de notre étude, elle a été choisie pour le dopage localisé type p de via.

3.4 L'Atomic Layer Deposition

Nous verrons dans la partie suivante, que le dopage de l'InP peut nécessiter une étape de préparation de la surface par déposition d'un diélectrique. Une des méthodes utilisées à cette fin fut l'ALD (**A**tomic **L**ayer **D**eposition). Ce n'est donc pas une technique de diffusion mais de protection de la surface mais elle est utilisée ici comme une pré-étape de la diffusion. Plusieurs versions existent : dépôt assisté par plasma, assisté par ozone et classique (purement thermique). Cette technique de déposition permet l'addition de matériau mono-couche (voir de fraction de mono-couche) sur la surface d'un échantillon, dont la température T est contrôlée. Pour cela le système injecte par séquence les réactifs dans la chambre où est installé l'échantillon. Généralement le premier réactif est le précurseur principal du matériau puisque contenant l'atome d'aluminium pour alumine, de zinc pour oxyde de zinc ou d'hafnium pour oxyde d'hafnium et le second réactif est un oxydant ou un réducteur. L'oxydant le plus souvent utilisé est la vapeur d'eau. Le choix de la forme du précurseurs ou plutôt de ses ligands est critique pour la vitesse de déposition, puisque cela influence la réactivité du précurseur (encombrement stérique, stabilité [221]).

Lors d'un cycle, la première séquence consiste à injecter le précurseur qui va alors saturer toutes les liaisons pendantes (le plus souvent les -OH) de la surface du matériau, c'est la chimio-sorption. Cette réaction se fait par la perte d'un ou plusieurs ligands du précurseur [222]. A cette étape la température de l'échantillon doit permettre la réactivité du précurseur, sans provoquer sa décomposition [223]. La seconde séquence permet l'évacuation de la chambre de tous les réactifs non fixés à la surface du matériaux. Cette étape est réalisée par l'introduction d'un gaz inerte, par exemple le diazote et dure quelques secondes. Il vient ensuite la troisième séquence, où l'oxydant ou le réducteur est introduit dans la chambre. Celui-ci permet alors la suppression

des ligands restants des réactifs liés à la surface et génère alors de nouvelles liaisons. Puis une dernière séquence de purge permet d'évacuer le réactif. C'est la fin d'un cycle. C'est donc la répétition de ces cycles qui permet l'addition au fur et à mesure de mono-couches du matériaux et donc la croissance du dépôt.

Les réactifs utilisés lors de cette thèse ont été : le tetrakis(diméthylamido)-hafnium (TMAH) et la vapeur d'eau. Un cycle était composé des quatre séquences suivantes : injection TMAH, purge, injection de vapeur d'eau, purge. 38 cycles ont été nécessaires afin de produire 2 nanomètres d'oxyde à 250°C.

3.5 Méthode de caractérisation opto-électronique

Cette sous partie a pour but de présenter les montages et les techniques utilisés lors des mesures opto-électroniques des photodiodes.

3.5.1 Organisation des échantillons mesurés

Les mesures opto-électroniques ont été réalisées sur des cellules individualisées présentant des ensembles de diodes. Chaque cellule est un ensemble de structures possédant des diodes et des plots de contact sur lesquelles il est possible de mesurer les réponses opto-électroniques des diodes (voir la figure suivante 3.15). Une cellule peut également être un imageur à part entière si un circuit de lecture est hybridé à la structure.

Plusieurs catégories d'échantillons ont été utilisées. Les premiers échantillons fabriqués le furent sur des substrats InP dopés type n avec une superposition InP/InGaAs-/InP adaptée pour la réalisation des diodes LoopHoles. La surface des échantillons est organisée non pas en matrice de 640 x 512 diodes identiques, comme sur un imageur, mais en plusieurs ensembles de diodes de diamètres et de pas différents, organisés en groupe. Dans chacun des groupes, les diodes sont identiques et mises en parallèle par l'interconnexion. On retrouve alors les groupes suivants :

- pas entre diodes de 30 μm , 100 diodes (10 x 10), vias de diamètre 4 μm , 3 μm , 2 μm , 1 μm ;
- pas entre diodes de 15 μm , 400 diodes (20 x 20), vias de diamètre 3 μm , 2 μm , 1 μm ;
- pas entre diodes de 10 μm , 900 diodes (30 x 30), vias de diamètre 2 μm ou 1 μm ;
- pas entre diodes de 7,5 μm , 1600 diodes (40 x 40), vias de diamètre 2 μm , 1 μm ;
- pas entre diodes de 5 μm , 3600 diodes (60 x 60), vias de diamètre 1 μm .

Leur contact n est pris en commun sur la périphérie de la cellule et la prise de contact p de chaque ensemble est possible par l'utilisation d'une métallisation supplémentaire appelée "interconnexion" qui vient connecter chaque LoopHole d'un groupe par un quadrillage métallique (titane platine or). Chaque quadrillage étant lui même relié à un plot de connexion par une métallisation. De plus, chaque ensemble est entouré par une double ligne de diodes LoopHoles, reliée à la masse, permettant d'isoler le groupe de diodes du matériau environnant. L'organisation de ce type de cellule est dit de "test".

Lors de mes travaux, douze structures de ce type de cellule ont été fabriquées, donnant les plaques de cellules test LH1, LH2, LH3, etc... jusqu'à LH12. Ces échantillons ont été fabriqués sur des quarts ou des huitièmes de "wafers" quatre pouces, ce qui a permis la fabrication en parallèle de plusieurs cellules de test (six sur un quart de 4").

Le second type d'échantillon caractérisé est constitué de cellules de test avec la même organisation de diodes que le groupe précédent mais avec un substrat non plus en InP mais en silicium, ce substrat pouvant être un circuit de lecture type CMOS. Sur le silicium, deux "wafers" 4" coupés en quatre ont été structurés et deux morceaux collés sur un circuit de lecture ont été structurés pour donner des cellules de test sur CMOS.

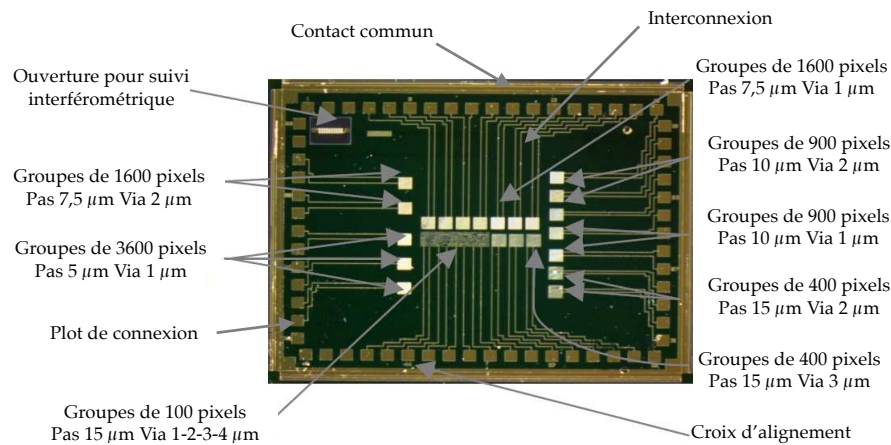


FIGURE 3.15: Photographie de la surface d'une structure de test en fin de fabrication.

Enfin, des cellules de type matrice ont été réalisées, collées directement sur ROIC. Deux types de circuit ont été utilisés, l'un dit "Intense" et le second dit "Snake", leurs organisations seront détaillées dans le chapitre 5.

Chacune de ces cellules est individualisée par une scie et est collée sur une céramique standard d'interconnexion avec broches de connexions. Chaque plot est alors connecté par des fils d'or à une broche. C'est à partir de ces broches que les connexions avec le système de mesure sont possibles.

3.5.2 Bancs de mesures

La céramique est montée dans un cryostat Lakeshore permettant les mesures. Le format de la céramique utilisé est dit LCC68. Le cryostat, présenté figure 3.16, permet de connecter simultanément tous les plots de connexion (par l'intermédiaire des broches) au système d'acquisition. Les broches peuvent alors être reliées par un câble coaxial. Le système d'acquisition est constitué d'un pico-ampèremètre Keithley 648 et d'un scanner Keithley 7001. Deux ports du pico-ampèremètre sont utilisés. Le premier est connecté au contact commun n et le second est branché sur le scanner. Ce scanner possède 10 ports de sortie, ce qui permet de connecter 10 groupes de diodes aux contacts p . Ce scanner peut alors être contrôlé afin de choisir le groupe de diodes à mesurer. Une photographie du montage est présentée dans la figure 3.16. Le système est contrôlé par

un programme informatique sur Matlab, permettant d'automatiser les mesures. Après exportation, les données sont extraites par le programme Igor.



FIGURE 3.16: Photographie du montage permettant les caractérisation opto-électroniques des photodiodes.

Pour les mesures en température, la pression dans la chambre de l'échantillon est préalablement descendue à 1.10^{-5} mbar par une pompe. Après fermeture hermétique du système, le cryostat est refroidi par un flux constant de diazote. La température est contrôlée par un système LakeShore 331, permettant de remonter la température de 150 K à la température de l'étude (jusqu'à 290 K). Les mesures sont réalisées après stabilisation de la température (variation de la température inférieure à 10^{-4} K/s).

Enfin les mesures de réponses optiques sont réalisées à l'aide d'un montage basé sur un FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Le système fonctionne de la manière suivante : le rayonnement d'une lampe poly-chromatique est envoyé dans un interféromètre de Michelson, dont l'un des miroirs est mobile avec une fréquence d'oscillation f . L'échantillon est installé la sortie de l'interféromètre. Celui-ci est ainsi irradié par une lumière poly-chromatique. Le contact commun de l'échantillon est connecté au pico-ampèremètre K648 et les contacts p sont connectés à un pré-amplificateur Princeton Applied Research Model 181. Ce pré-amplificateur permet de convertir le signal produit par le rayonnement lumineux émis par le FTIR sur l'échantillon en un potentiel. Il fait donc une conversion courant/tension. En sortie de ce pré-amplificateur, un amplificateur Stanford Research System SR560 est branché afin d'obtenir un potentiel suffisamment important pour être lu par le FTIR. C'est ce signal qui est pris en compte pour la réponse en fonction de la fréquence d'oscillation du miroir. Par fonction de transformée de Fourier, le système converti cette réponse en tension en réponse spectrale.

Chapitre 4

Ingénierie des jonctions à basse température.

La réalisation de diodes LoopHoles nécessite le dopage localisé des matériaux périphériques de chaque via afin de transformer le dopage initial type n en un dopage type p. C'est donc une étape vitale pour le fonctionnement des photodiodes. Ce chapitre présente donc les différentes études ayant permis la réalisation de ces jonctions. Comme nous l'avons vu brièvement dans le chapitre précédent, ce dopage est possible uniquement par diffusion, puisque l'implantation requiert des énergies trop importantes et des recuits de guérison à des températures supérieures à celles supportables par le circuit de lecture. La méthode de diffusion choisie, parce qu'étant connue comme la plus reproductible et le plus uniforme sur de grande surface, a été la MOVPD, méthode définie dans le chapitre 3. Nous avons également vu dans le chapitre 2 que la diffusion de zinc dans l'InP ou l'InGaAs a fait l'objet d'un grand nombre de publications par le passé, mais pas à des températures inférieures à 450°C, la majorité des travaux étant à des températures de l'ordre de 525°C, qui est d'ailleurs la température choisie pour la réalisation de photodiodes planaires pin SWIR. Cependant du fait de la structuration des diodes après hybridation, la température de diffusion ne peut plus excéder 400°C au risque de dégrader le circuit de lecture. L'originalité de cette étude est donc de se focaliser sur la diffusion du zinc dans l'InP et l'InGaAs à une température que nous considérerons comme "basse".

4.1 Stabilisation de la surface pendant la diffusion

Avant de pouvoir correctement étudier la diffusion dans l'InP et l'InGaAs, un travail de détermination des bonnes conditions de diffusion (température, durée, pression, état de surface) a été réalisé afin d'obtenir les résultats les plus homogènes possibles.¹

¹Cette sous partie a fait l'objet d'une publication scientifique à comité de lecture. Surface analysis of InP and InGaAs after low temperature diffusion of Zinc, F. Le Goff, D. Mathiot, J. Decobert, J-P. Le Goec, O. Parillaud, J-L. Reverchon, *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 31, N 9, p.095008 (2016)

4.1.1 Résultats de diffusion basse température

Diffusion sous atmosphère riche en élément V

Les premiers essais de diffusion ont été réalisés à 450°C sous phosphine et sous DEZn. Après 8 minutes de procédé, les échantillons sont ressortis recouvert d'un dépôt blanchâtre partant difficilement avec de l'acide sulfurique et empêchant de réaliser des mesures par "Polaron". Une analyse SIMS fut réalisée pour déterminer sa composition (figure 4.1). Il s'avère que le dépôt est un mélange de phosphore et de zinc. Plusieurs auteurs semblent l'avoir déjà remarqué [187], [193], [202], [203]. Un dépôt de même aspect apparaît lors d'une diffusion où la phosphine est remplacée par l'arsine. La formation de ces dépôts amorphes pourrait s'expliquer par le très faible taux de décomposition de la phosphine et de l'arsine à ces températures [98].

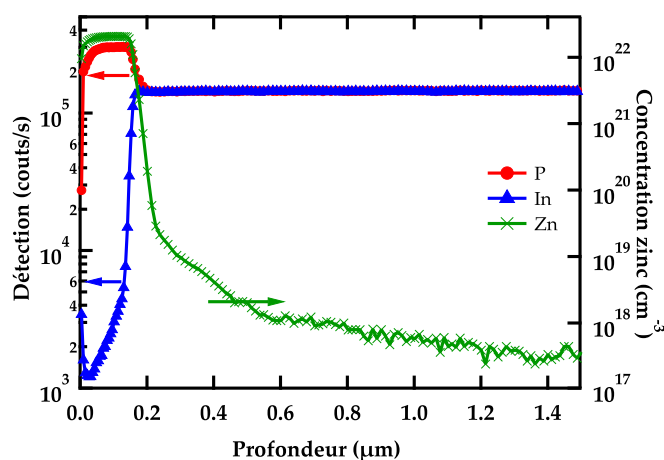


FIGURE 4.1: Analyse SIMS de la surface d'InP après diffusion à 450 °C sous PH₃ et DEZn. Un dépôt P-Zn est apparu à la surface

Diffusion sous atmosphère pauvre en élément V

Par la suite, des diffusions sans phosphine ni arsine ont été réalisées. Après diffusion sous cette atmosphère riche en DEZn et pauvre en élément V, la surface de l'InP n'est plus aussi brillante, alors que la surface de l'InGaAs est toujours de type miroir. Les mesures "Polarons" de l'InP sont chaotiques alors que celles de l'InGaAs paraissent provenir d'une cinétique normale de diffusion. L'analyse MEB de la surface de l'InP montre clairement le problème : la surface de l'InP est extrêmement dégradée et de très nombreux défauts apparaissent (figure 4.2).

Deux types de défauts sont visibles :

- des défauts en relief négatif, en forme de pavé, d'un micron de longueur et de 100nm de côté, pour une profondeur d'environ 60 nm (figure 4.3). Tous les pavés semblent être orientés dans la même direction.
- des défauts en relief positif, en forme de bille, de tailles variables, qui ne sont plus présents après immersion dans l'acide sulfurique (figure 4.2 b) .

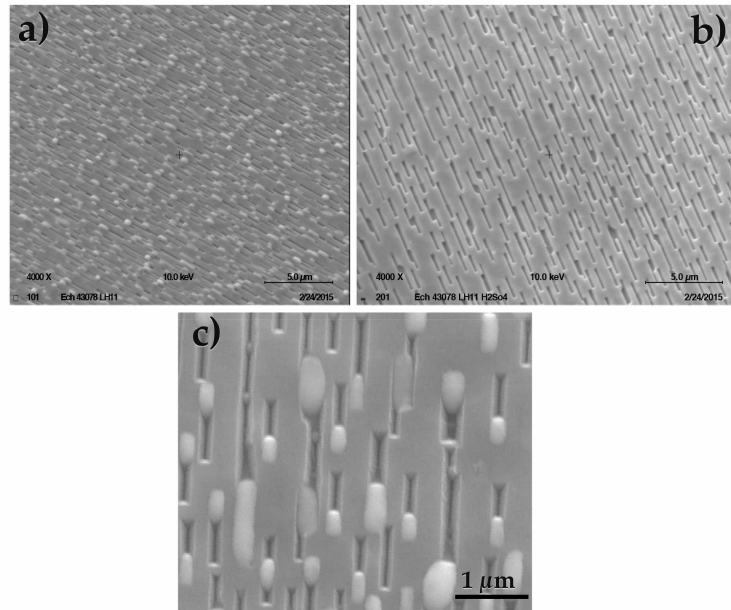


FIGURE 4.2: Images MEB de dégradation de la surface d'InP après diffusion de zinc. En a) et c) juste après la diffusion. En b) après bain dans l'acide sulfurique.

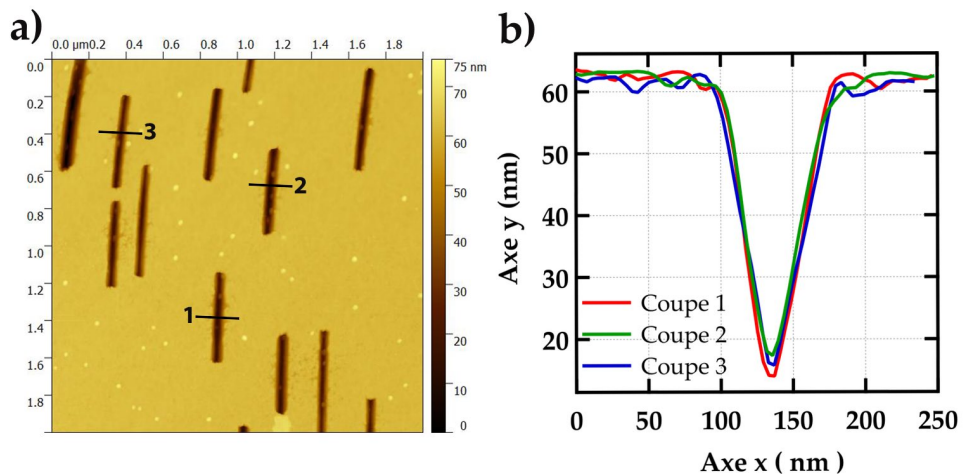


FIGURE 4.3: En a) topographie par analyse AFM de la surface d'InP après diffusion de zinc et bain d'acide. En b) sont présentés les profils mesurés des défauts.

Une analyse par un spectroscope Auger de la surface a été alors réalisée (figure 4.4). Elle permet de déterminer la composition du volume de quelques nanomètres cube sous le faisceau d'électrons par l'analyse de l'énergie des électrons Auger. Cette figure présente la cartographie de plusieurs éléments : l'indium, le phosphore et le zinc. Enfin le spectre complet de deux zones : un défaut positif (1) et la surface plane (2). Cette figure indique que les défauts positifs présentent un signal provenant des atomes d'indium et des atomes d'oxygène. La cartographie Auger ciblant l'indium (figure 4.4 b)), montre que la zone où le signal de l'indium est le plus fort correspond aux défauts

positifs observés par MEB. Ce sont des zones qui présentent également une concentration en phosphore inférieure au reste de la surface (cf. figure 4.4 c). Quant au zinc il est principalement détecté dans les zones de surface plates (zone 2), avec une concentration plus faible dans les défauts négatifs. La précision de la sonde Auger étant inférieure à $1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$, ce ne peut être du zinc dopant qui est détecté mais un véritable dépôt à la surface de l'InP. Cette dégradation pourrait provenir de la déphosphoration de l'InP, qui laisserait l'indium se condenser en bille.

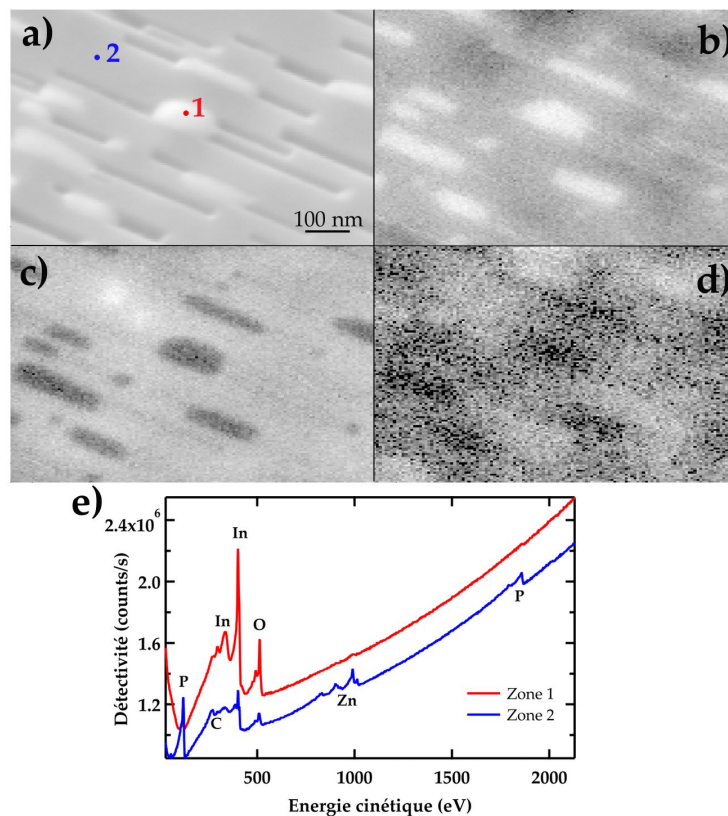


FIGURE 4.4: Analyse Auger de la surface d'InP après diffusion à 380 °C pendant 16 minutes sous DEZn. Cartographie Auger de l'Indium **b**), phosphore **c**) et du zinc **d**). En **e**) est présenté le spectrogramme Auger de la deux zones (1 et 2) de la surface.

Par ailleurs, la surface de l'InP a été analysé par microscopie MEB après avoir subi différents recuits en atmosphère neutre, le but étant de déterminer si l'InP est bien instable dans cette gamme de température. Le tableau 4.1 présente les résultats pour différents recuits. Au vu de ces résultats, c'est à dire qu'aucune dégradation de la surface n'apparaît sous 480°C il est évident que la surface de l'InP est stable dans la gamme de températures utilisées pendant les diffusions. Il faut que la température dépasse 480°C pour qu'un début de dégradation apparaisse. Il n'y a donc pas de dégazage du phosphore, que cela soit sous atmosphère inerte de diazote, d'argon ou sous dihydrogène à 0.1 ou 1 bar. La dégradation observée dans nos expériences doit provenir d'un autre mécanisme. Cette stabilité est confirmée par la littérature [224].

TABLEAU. 4.1: Test de la résistance de l'InP face à la température.

#	Température	Chambre	Durée	Atmosphère	Pression	Surface
1	300°C	Recuit	30 min	Argon	1 bar	Miroir
2	330°C	Recuit	30 min	Argon	1 bar	Miroir
3	360°C	Recuit	30 min	Argon	1 bar	Miroir
4	380°C	Recuit	30 min	Argon	1 bar	Miroir
5	430°C	Recuit	30 min	Argon	1 bar	Miroir
6	450°C	Recuit	30 min	Argon	1 bar	Miroir
7	480°C	Recuit	30 min	Argon	1 bar	Dégradée
8	360°C	MOCVD	8 min	H ₂	0.1 bar	Miroir
9	380°C	MOCVD	8 min	N ₂	0.1 bar	Miroir
10	380°C	MOCVD	8 min	H ₂	0.1 bar	Miroir

Diffusion sous atmosphère de TBAs

Nous avons tout de même essayé de compenser la perte de phosphore. Pour cela il faut théoriquement saturer l'atmosphère en élément V. Or la phosphine ne craque pas à ces températures. Un autre précurseur d'élément V a donc été utilisé, le tributylarsine TBAs, qui est en grande partie décomposée à 380°C [93], [98]. Après 16 minutes de réaction sous DEZn et TBAs, les échantillons et le suscepteur ont changé de couleur. Les imageries MEB sur ces échantillons d'InP et d'InGaAs (figure 4.5 a)), préalablement clivés, montrent qu'un dépôt d'environ 300 nanomètres a été déposé à leur surface. De plus sur l'échantillon d'InP, une seconde couche apparaît à l'interface entre l'InP massif et le dépôt. Une analyse Auger de ce dépôt montre qu'il s'agit d'une couche de ZnAs₂ (figure 4.5 b) et c)). Le profil complet du dépôt montre qu'il existe bien une seconde couche de dépôt de quelques dizaines de nanomètres, de composition Zn_xP₂, dont le phosphore ne peut provenir que de l'InP. Des résultats proches ont été trouvés par Neethling [225].

4.1.2 Compréhension des mécanismes responsables de la dégradation

Ainsi, le zinc doit être le véritable responsable de la dégradation de l'InP, par la formation de Zn_xP₂. Les problèmes de surface de l'InP pendant la diffusion de zinc ont été étudiés pour des plus hautes températures dans les années 80 par Tuck et Eger [181], [226] (voir figure 4.6). Ils expliquent cette dégradation par l'instabilité de l'InP dans ces conditions. L'addition de zinc provoque la formation d'une nouvelle phase : le Zn_xP₂, au dépend de l'InP. Eger ajoute que la diffusion de cadmium ne provoque pas la dégradation de la surface.

En considérant que les enthalpies standards de formation $\Delta_f H^\circ$ des différents composés présents à 298 K représentent bien leur stabilité à des températures où ils sont encore à l'état solide (l'effet de la température est considéré comme identique sur ces composés), leur comparaison permet de déterminer leur stabilité : plus le $\Delta_f H^\circ$ est fortement négatif plus le composé est stable. Ainsi la littérature donne les valeurs des enthalpies, présentées dans tableau 4.2. La valeur de l'InGaAs n'a pas été trouvée. Mais il est possible de calculer l'enthalpie de formation de l'InGaAs en utilisant les valeurs d'enthalpie de formation de l'InAs et du GaAs (analogie avec la loi de Vegard). Il est également possible de prendre en compte l'enthalpie de mélange des deux phases afin

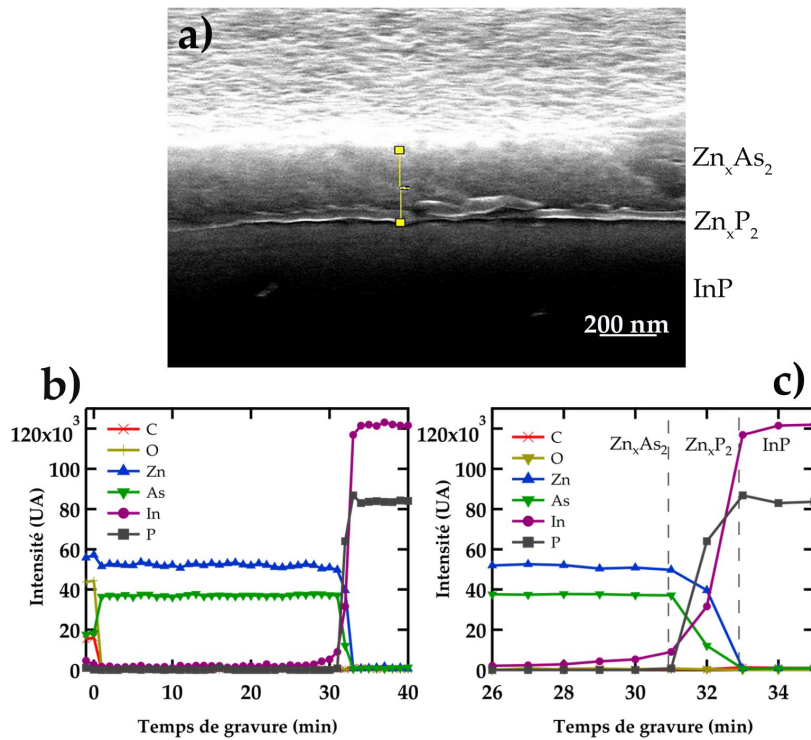


FIGURE 4.5: **a)** Image MEB de la surface d'InP clivée après diffusion sous TBAs et DEZn à 380 °C pendant 16 minutes. **b)** Profil spectroscopique Auger de ce même échantillon. **c)** Agrandissement de la zone de gravure entre 20 et 30 minutes.

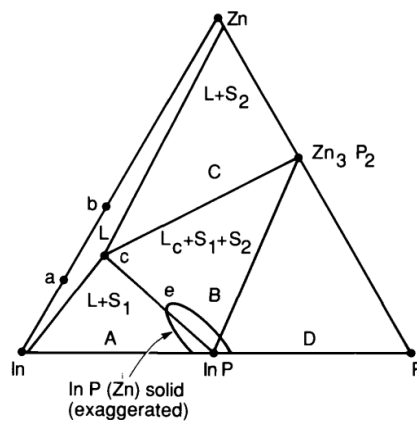


FIGURE 4.6: Diagramme schématique de stabilité des phases du système ternaire Zn-In-P. D'après [226]

de corriger le résultat. Sa valeur étant plus faible que la marge d'erreur des enthalpies de formation de l'InAs et de l'InGaAs, elle n'aura pas d'influence sur le résultat final.

$$\Delta_f H_{InGaAs}^{\circ} = 0,53 \cdot \Delta_f H_{InAs}^{\circ} + 0,47 \cdot \Delta_f H_{GaAs}^{\circ} \quad (4.1)$$

Ces valeurs d'enthalpies standards sont en accord avec les résultats : l'InP est moins

TABLEAU. 4.2: Enthalpie de formation de composés mis en jeu lors de la diffusion.

Composés	$\Delta_f H^\circ$	Références
<i>InAs</i>	$-62kJ.mol^{-1}$	[98], [227]–[229]
<i>GaAs</i>	$-84kJ.mol^{-1}$	[98], [227], [228]
<i>InP</i>	$-78 \pm 15kJ.mol^{-1}$	[98], [228]–[230]
<i>ZnP₂</i>	$-125 \pm 3kJ.mol^{-1}$	[231], [232]
<i>Zn₃P₂</i>	$-172.3 \pm 9kJ.mol^{-1}$	[232], [233]
<i>ZnAs₂</i>	$-60kJ.mol^{-1}$	[233]
<i>Zn₃As₂</i>	$-112 \pm 9kJ.mol^{-1}$	[231], [234]
<i>InAs</i>	$-62 \pm 15kJ.mol^{-1}$	[98], [227]–[229]
<i>GaAs</i>	$-84 \pm 13kJ.mol^{-1}$	[98], [227], [228]
<i>InGaAs</i>	$-72 \pm 15kJ.mol^{-1}$	calculé
<i>CdP₂</i>	$-55kJ.mol^{-1}$	[233]
<i>Cd₃P₂</i>	$-100.4kJ.mol^{-1}$	[235]
<i>CdAs₂</i>	$-33kJ.mol^{-1}$	[233], [236]
<i>Cd₃As₂</i>	$-433kJ.mol^{-1}$	[236]

stable que le *ZnP₂* mais est plus stable que le *CdP₂*. Lorsque la surface d'*InP* est en contact avec le zinc, il y a consommation du phosphore pour la production de *Zn_xP₂*. Par contre lorsque la température augmente ($T > 480^\circ\text{C}$), le *Zn_xP₂* n'est plus stable [237] et le phosphore commence à désorber, donc le dépôt n'apparaît pas.

Par le calcul (voir résultat dans le tableau 4.2), on remarque que l'*InGaAs* est plus stable que le *ZnAs₂* mais est moins stable que le *Zn₃As₂*. Donc l'*InGaAs* ne se dégrade pas en *ZnAs₂*. Pourquoi l'*InGaAs* ne se dégrade-t-il alors pas en *Zn₃As₂*? La réponse se trouve peut être dans le chemin réactionnel de la réaction de dégradation. Si l'on suppose que la réaction passe par le *ZnAs₂* comme intermédiaire réactionnel, qui est moins stable que l'*InGaAs*, alors la réaction est plus difficile. La cinétique est défavorable et donc l'*InGaAs* ne se dégrade pas.

Au vu de ces différents résultats, nous pouvons affirmer que la dégradation de l'*InP* est donc due à la consommation de son phosphore par le zinc au profit de la formation d'un composé *Zn_xP₂*. Phénomène non présent dans l'*InGaAs*. Or pour la réalisation de matrices Loophole en *InP-InGaAs*, le dopage localisé doit aboutir à des jonctions p-n sans dégrader les vias, aux risques de fortement dégrader les performance et/ou d'obtenir de fortes inhomogénéités. C'est pourquoi la sous partie suivante présente une méthode permettant la stabilisation de l'*InP* pendant la diffusion.

4.1.3 Méthodes pour la stabilisation de la surface d'*InP*

Essais préliminaires

Plusieurs méthodes ont été développées par le passé pour éviter la dégradation de l'*InP* et de l'*InGaAs*. La première méthode a été l'utilisation de cadmium lors de la diffusion. Le cadmium était soit mis en faible concentration en même temps que le zinc [226], soit utilisé comme dopant unique [238]. Mais puisque le laboratoire n'a pas de source de cadmium, cette méthode n'a pas pu être essayée dans les bâtis de MOVPE. Des tests, en collaboration avec l'institut de physique de l'université de Valence en Espagne ont été

réalisés. Dans des bâtis de petites tailles et jamais utilisés pour la diffusion d'espèces, des échantillons d'InP ont été diffusés par du zinc ou du cadmium. Alors que la surface d'InP étaient dégradée lors d'une diffusion de zinc, celle de l'InP après diffusion de cadmium est restée intègre, mais aucun dopage n'y fut observable. Malgré plusieurs essais, aucun dopage ne fut obtenu, il est possible qu'à cette température le coefficient de diffusion du cadmium qui est déjà presque deux fois plus faible que celui du zinc à 450°C, soit trop faible pour permettre l'apparition d'un front de diffusion mesurable [239].

Par contre une seconde solution, réalisable, a été proposée par plusieurs auteurs. Il s'agit de protéger la surface de l'InP par une très fine couche de silice SiO₂. Leurs travaux à 600°C, ont montré qu'une couche de 3,5, 5, 7 ou 20 nm empêchait la dégradation tout en permettant la diffusion du zinc ou du cadmium, en diminuant faiblement la profondeur de diffusion [238], [240]–[242].

Des échantillons, composés d'un substrats d'InP et de 1 μm d'InP ou d'InGaAs dopés type n ($2 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ et $6 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$) ont été recouvert par 5 nm ou 7 nm de silice par évaporation ou par PECVD. Puis des diffusions MOVPE de zinc à 525°C ou à 400°C pendant 32 minutes sont réalisées. Aucune dégradation de surface n'est visible, mais après retrait du dépôt par acide hydrofluorique dilué, les échantillons ne présentent pas de dopage type p, alors que les échantillons témoins d'InP et d'InGaAs présentent les résultats habituels dans ces conditions de diffusion. Il n'y a donc pas eu de diffusion du zinc à travers la couche de silice. Les différences de résultats avec les travaux précédemment cités peuvent provenir de deux facteurs :

- la température n'est pas assez élevée pour permettre une diffusion rapide à travers ces quelques nanomètres de SiO₂;
- et/ou les méthodes de dépôt s'étant améliorées depuis 30 ans, la silice est beaucoup plus couvrante (moins poreuse) limitant fortement la diffusion.

Un second diélectrique, connu pour être le lieu de diffusion élémentaire a aussi été testé : l'oxyde d'hafnium HfO₂. Dans un premier test, 5 nm de HfO₂ ont été déposés par évaporation sur une couche épitaxiée d'InP qui a ensuite enduré une diffusion MOVPE de 32 minutes à 400°C. La surface reste intacte. La figure 4.7 présente l'analyse C(V) de cet échantillon après retrait du diélectrique par acide fluorhydrique. Une zone dopée type p est clairement identifiable, celle-ci est par ailleurs affectée par des recuits d'activation. Cette zone de dopage type p ne pouvant provenir que de la diffusion de zinc, cette expérimentation montre qu'il est possible de diffuser du zinc à travers un dépôt fin d'oxyde d'hafnium, sans dégrader la surface de l'InP.

Etude de la diffusion à travers une fine couche d'oxyde d'hafnium

Dans une seconde campagne, des échantillons d'InP et d'InGaAs avec des couches de HfO₂ déposées par évaporation et ALD ont été diffusées. La figure 4.7 montre la surface de ces échantillons après diffusion de zinc. Il apparait que la surface peut présenter des zones noircies, et des zones intactes, le plus généralement de forme ronde. Après le retrait du diélectrique par oxyde d'hafnium, des fronts de diffusion ont pu être mesurés sur la plupart des échantillons malgré une très forte disparité dans les résultats.

Pour le dépôt par évaporation, il semble évident que ce n'est pas une méthode adaptée à une si fine épaisseur de diélectrique, le contrôle de l'épaisseur et de la qualité

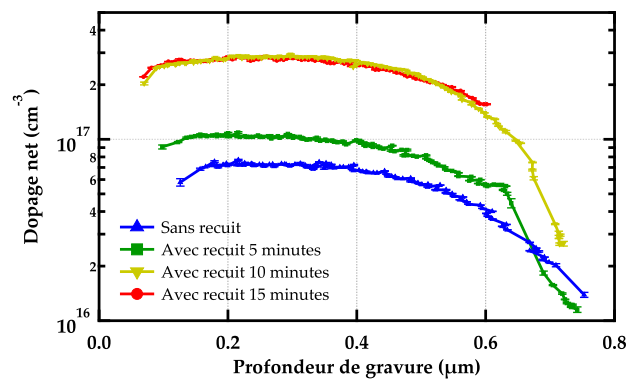


FIGURE 4.7: Profils de dopage de l'InP avec membrane de HfO_2 après diffusion zinc à 400°C pendant 32 minutes. Mesures avant recuit, puis après recuit de 5 minutes, 10 minutes et 15 minutes à 400°C sous atmosphère de diazote.

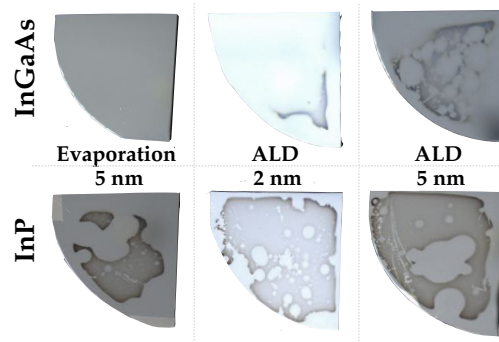


FIGURE 4.8: Photographies d'échantillons d'InP et d'InGaAs avec fine couche de HfO_2 après diffusion zinc MOVPD, sans préparation préliminaire de la surface.

crystalline étant impossible à cette échelle, d'autant plus que la géométrie Loophole exige un dépôt parfaitement conforme, pour recouvrir les parois des vias. Il a alors été décidé de réaliser les dépôts uniquement par ALD, puisque cette technique est connue pour donner des dépôts conformes et contrôlables à la mono-couche de matériau près. Ensuite, l'état de surface avant dépôt fut véritablement considéré. Pour cela plusieurs préparations de surface avant dépôt ont été testées :

- pas de préparation (notée dans les figures \emptyset), la surface dépendant de l'épitaxie et des conditions de stockage de l'échantillon, donc avec l'oxyde natif du III-V (peu ou pas contrôlé);
- bain dans l'isopropanol pur pendant 5 minutes, puis 5 minutes de rinçage dans de l'eau déminéralisé (EDI);
- bain dans l'acide sulfurique (98%) pendant 2 minutes, puis 5 minutes de rinçage dans l'EDI;
- bain acide sulfurique (98%) pendant 2 minutes, puis bain dans l'isopropanol pur pendant 5 minutes et enfin 5 minutes de rinçage dans l'EDI, (notée I dans les figures);

- gravure plasma par de l'argon directement dans le bâti de dépôt d'ALD sans préparation préliminaire (notée **Ar**);

La préparation par l'acide sulfurique doit éliminer l'oxyde de surface du semi-conducteur, qui est peu contrôlable et le bain d'isopropanol doit permettre la formation de radicaux -OH à la surface, qui vont servir à la formation de liaisons avec l'oxyde d'hafnium. Il est tout de même important de noter que les dépôts de fines couches, moins de cent cycles de dépôt, ne sont pas toujours parfaitement homogènes. Cela provient principalement du fait qu'il faut plus d'un cycle pour saturer toutes les liaisons pendantes à la surface du matériau. Il y aura donc des zones où la croissance sera un peu plus rapide. Après plusieurs cycles, ces différences d'épaisseur sont gommées.

Systématiquement, les échantillons avec une préparation de surface ont donné de meilleurs résultats d'état de surface après diffusion que les échantillons sans préparation. Des défauts de surface étaient presque toujours présents à la surface d'échantillon sans préparation alors que ceux avec préparation en étaient exempt. Mais la plupart présentaient tout de même des fronts de diffusion dus au zinc. Il a donc été possible de comparer les fronts de diffusion des différentes préparations de surface dans l'InP et dans l'InGaAs.

Maintenant comparons l'influence des différentes préparations de surface sur le front de diffusion dans des échantillons en InGaAs. On remarque sur la figure 4.9 deux comportements de fronts de diffusion. Un premier vers 300 nanomètres de profondeur et à un niveau de dopage de l'ordre 10^{19} cm^{-3} et un second à moins de 150 nm de profondeur et de niveau de dopage type p à 10^{18} cm^{-3} . Il y a donc des échantillons où la diffusion a été moins importante que dans d'autres. Or les fronts les moins profonds sont ceux qui ont reçu des préparations de surface, mis à part un avec préparation plasma Argon. Ce dernier résultat est certainement dû à un problème lors de la préparation in-situ.

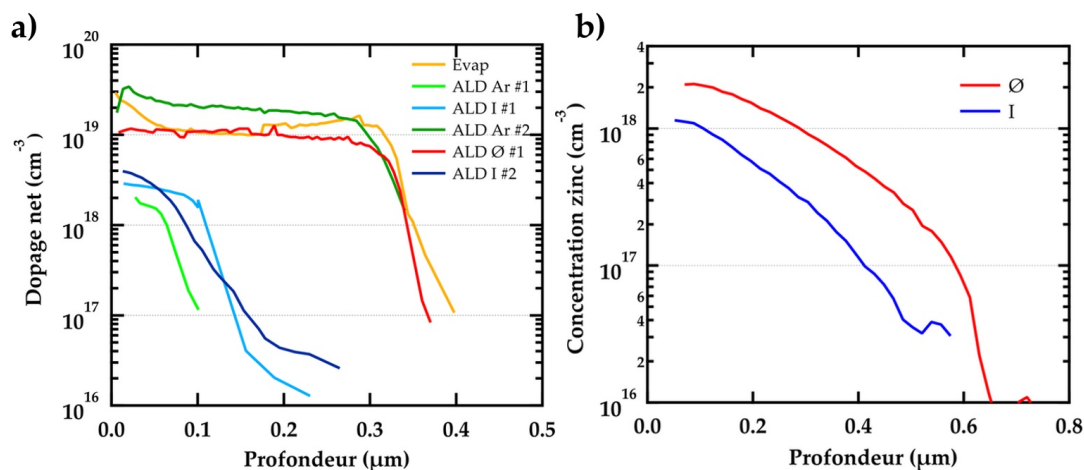


FIGURE 4.9: Profils de diffusion à 400°C pendant 32 minutes sur InP et InGaAs avec protection d'oxyde d'hafnium en surface. En a) dopage net de différent profil de diffusion sur des structures d'InGaAs dopées initialement type n à $6.10^{15} \text{ cm}^{-3}$. En b) profils SIMS de structure en InP, dopées initialement type n à $1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$

Comment expliquer une telle différence de profondeur et de niveau de dopage ? Premièrement on peut éliminer tout soupçon sur l'étape de diffusion, puisque ces mêmes résultats ont été obtenus à plusieurs reprises, en tâchant à chaque fois de diffuser des échantillons avec préparation et des échantillons sans. Ensuite, toutes ces structures ont été produites durant la même croissance d'épitaxie (dans un suscepteur type planétaire 3 x 2"). La cause est donc à chercher dans la préparation de surface. Nous avons vu précédemment que le manque de préparation de surface pouvait entraîner après diffusion un assombrissement de la surface de l'échantillon. Or cet assombrissement semble provenir d'une dégradation non pas du semi-conducteur mais de la fine couche d'oxyde d'hafnium. Ainsi, il est possible que la différence de front provienne d'une différence de qualité de la couche de HfO_2 . Lorsqu'il n'y a pas eu de préparation de surface, la croissance par ALD serait moins performante que lorsqu'il y a eu préparation, ce qui induirait, dans les dépôts fins (à nombre faible de cycles), une plus grande porosité vis à vis du zinc.

Ce phénomène est également observable sur des structures d'InP (voir figure 4.9 b)) mais à moins grande échelle. Parfois aucun front de diffusion ne fut détectable sur des échantillons avec préparation de surface.

De plus les rugosités de surface RMS des échantillons d'InGaAs et d'InP après dépôt de 2 nanomètres d'oxyde d'hafnium ont été calculées à l'aide d'analyses AFM. La rugosité évolue peu entre une surface n'ayant pas subi de préparation et une ayant été préparée par la combinaison acide sulfurique et isopropanol. Le calcul de RMS a été fait en prenant des surfaces comprenant le même nombre de marches. Pour l'InP, la RMS passe de 246 pm à 136 pm et pour l'InGaAs de 232 pm à 190 pm. Il y a donc un meilleur recouvrement lorsque la surface a été traitée. La porosité pourrait provenir de ce moins bon recouvrement de l'oxyde. Il est également intéressant de noter ici que l'épaisseur de diélectrique déposée a pu être vérifiée par des mesures ellipsométriques.

Enfin l'influence de l'épaisseur de la couche déposée d'oxyde a été étudiée. Lorsque l'épaisseur est augmentée à 5 nm deux comportements ont été obtenus :

- un front de diffusion très proche de celui d'un échantillon avec 2 nm d' HfO_2 ;
- pas de front mesuré par Polaron.

A ce stade nous n'avons pas pu analyser précisément la qualité des oxydes d'hafnium, mais il est possible qu'à des épaisseurs plus grandes la passivation agisse comme une barrière de diffusion.

Au contraire lorsque le dépôt est diminué à 1 nm le front de diffusion devient très perturbé et est constamment moins profond que sur une structure ayant reçue 2 nm. La surface peut alors être dégradée, conséquence probable d'un mauvais recouvrement du dépôt par ALD à cette échelle.

Caractère reproductible de la méthode

Il est également important d'évaluer la reproductibilité de la diffusion à travers cet oxyde. Pour cela plusieurs expériences utilisant les mêmes structures épitaxiées et le même procédé de déposition du HfO_2 ont été réalisées. La figure 4.10 montre les résultats de deux diffusions de zinc à 400°C pendant 32 minutes sur des échantillons d'InP.

Ceux-ci, de dopages n initial différents ont été clivés. Chaque morceau a eu sa surface protégée par oxyde séparément (2 nm sans préparation de surface). A la suite de cela, deux diffusions de zinc avec des conditions thermodynamiques identiques ont été réalisées sur un morceau de chaque structure. Sur les deux structures les profondeurs du front de diffusion coïncident, seul le niveau du plateau du front de diffusion semble être différent. Du fait que ces structures n'ont pas supporté un recuit d'activation des dopants, il est probable que ces différences proviennent de taux d'activation différents. Quoi qu'il en soit, les fronts des deux diffusions sont assez proches. Cette homogénéité est également observée sur d'autres échantillons (voir figure 4.9 a) pour l'InGaAs ou non présentés dans ce document), nous pouvons donc affirmer que cette étape de dopage est suffisamment reproductible pour pouvoir être utilisée dans la réalisation de jonction p-n.

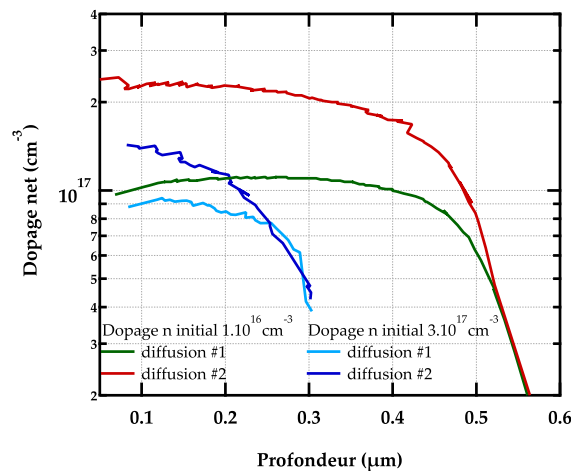


FIGURE 4.10: Evaluation de la reproductivité de la diffusion sur InP avec HfO_2 . Profils de diffusion à 400°C pendant 32 minutes sur InP avec 2 nm de HfO_2 pour deux dopages type n initial.

Ces différentes expériences montrent que l'utilisation d'une fine couche de diélectrique d'oxyde d'hafnium permet la protection de l'InP tout en permettant la diffusion du zinc. Les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque la déposition était faite par ALD. Mais nous sommes ici face à un dilemme. Faut-il préparer la surface, au risque d'obtenir des fronts de diffusion insuffisamment profonds et avec un niveau de dopage faible ou bien ne pas préparer la surface et risquer alors d'obtenir des surfaces dégradées ? Puisque nous recherchons à obtenir des fronts de diffusion de plus de 300 nm dans l'InP et surtout à un niveau de dopage supérieur à 1.10^{17}cm^{-3} il est préférable de ne pas préparer la surface et obtenir ainsi un front de diffusion au risque d'un noircissement de la surface que d'obtenir un front de diffusion incapable de compenser le dopage type n initial. Il reste encore l'inconnue du passage à la topographie LoopHole. L'ALD étant une méthode réputée conforme il est très probable que les résultats soient équivalents, mais seule la validation électrique et une analyse par TEM permettront d'en valider l'efficacité.

4.2 Étude du recuit, activation des dopants

4.2.1 Mise en évidence de l'activation des dopants

Un second problème de la diffusion (et même du dopage) dans l'InP et l'InGaAs est l'activation des dopants. Après la diffusion du zinc par MOVPD ou bien lors de l'épitaxie avec dopage type p en MOVPE, il a été remarqué que le matériau ne possédait pas toujours le niveau de dopage attendu et cela sur plusieurs ordres de grandeur. Par exemple, dans l'InP, le dopage type p après diffusion de zinc à 525°C pendant 11 minutes est de l'ordre de 10^{17}cm^{-3} alors qu'une mesure SIMS de la concentration en zinc montre une valeur de l'ordre 10^{18}cm^{-3} . De plus, si le même échantillon d'InP est recuit à 450°C pendant 5 minutes sous atmosphère inerte, le niveau de dopage p augmente fortement et est alors comparable à la concentration totale de zinc (cf. figure 4.11). Il y a donc une sous activation du zinc ou une compensation du dopage type p dans l'InP, qui disparaît après une étape de recuit. Au contraire dans l'InGaAs le niveau de dopage et la concentration en zinc sont proches avant et après recuit (voir figure 4.12). Puisqu'il n'y a pas d'effet apparent du recuit d'activation et que les courbes de dopage net et SIMS sont très proches, nous pouvons affirmer qu'il n'y a pas de zinc non actif après diffusion et donc que l'InGaAs ne nécessite pas de recuit d'activation. Par ailleurs, ces deux figures montrent des fronts de diffusion mesurés par Polaron ayant une forme anormale. Le front est concave dans la partie la plus en surface, alors qu'il doit être convexe puisque suivant une loi de type fonction erreur complémentaire. Quant aux fronts mesurés par SIMS, ils présentent la forme convexe commune. On peut supposer que la différence de comportement provient de la mesure Polaron.

Avant de pouvoir correctement étudier la diffusion de dopant accepteur dans l'InP et l'InGaAs, il faut donc comprendre ce problème et trouver les conditions de recuit pour obtenir les niveaux de dopages p recherchés. Plusieurs explications très différentes existent dans la littérature.

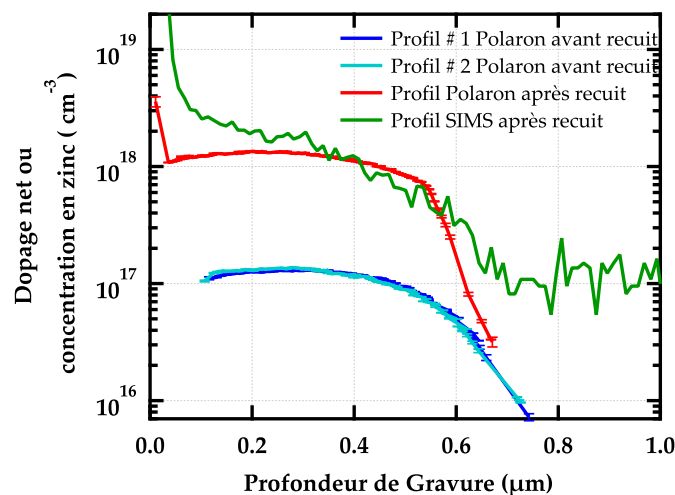


FIGURE 4.11: Profils C(V) et SIMS d'une couche d'InP initialement dopée type n à 2.10^{16}cm^{-3} qui fut diffusée par du zinc à 525 °C pendant 11 minutes et sous atmosphère riche en PH_3 .

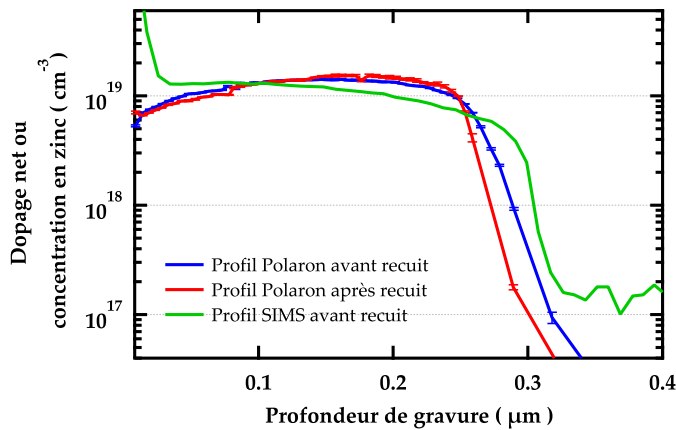


FIGURE 4.12: Profils SIMS et C(V) d'InGaAs diffusé par du zinc pendant 8 minutes à 425°C.

4.2.2 Les différentes explications

L'explication la plus simple serait de dire que le zinc interstitiel existe en forte concentration dans l'InP et est presque inexistant dans l'InGaAs. Le recuit permettrait de repositionner le zinc en position substitutionnelle [243]. Pour d'autres auteurs, tel que Van Grup [183], l'explication provient du fait que le zinc interstitiel est en assez forte concentration (>50% du total de zinc dans la matériau) et qu'il se comporte comme un dopant donneur. En outre, il remarque sur un échantillon diffusé qu'un recuit d'activation provoque la diminution de la concentration totale de zinc (par SIMS) et l'augmentation du niveau de dopage type p. Ce sont des résultats également obtenus dans ces deux publications : [188], [193]. Van Gurp avance donc l'hypothèse que le recuit permettrait d'évacuer le zinc interstitiel hors du matériau. Ainsi si ce phénomène existe dans l'InP avec le zinc mais pas avec le cadmium et jamais dans le GaAs, c'est probablement à cause de l'encombrement stérique de l'élément diffusant dans la maille. Plus l'élément serait gros par rapport aux atomes constitutifs de la maille et moins il serait susceptible de rester en position interstitielle.

Dans un troisième modèle, l'hydrogène est considéré comme le responsable de l'inactivation. Il peut provenir de différentes sources : la phosphine, l'arsine lors de l'épitaxie [244], mais aussi du gaz vecteur lors de la diffusion, de plasma lors d'une gravure, de l'eau [245]–[247].

Effectivement, l'hydrogène est connu comme passivant les III-V. Il a été remarqué qu'un recuit sous dihydrogène ne permettait pas l'activation de l'InP alors qu'un recuit sous diazote le permettait [248]. L'hydrogène formerait un complexe avec le zinc substitutionnel, ce qui romprait la liaison entre le zinc et l'élément V et donc le zinc substitutionnel ne serait plus accepteur [246], [249], [250] ou bien il deviendrait directement un dopant donneur [245]. Dans le cas de la formation d'un complexe, celui formé l'InP serait plus stable que celui formé dans le GaAs et l'InGaAs [249].

Aujourd'hui, le dernier modèle est privilégié, mais il ne semble pas exister de consensus sur la température et la durée nécessaire pour obtenir une activation complète de l'InP et l'InGaAs.

4.2.3 Recherche des bonnes conditions d'activation

Afin de trouver les bonnes conditions d'activation dans l'InP, plusieurs manipulations furent réalisées.

Tout d'abord, une structure d'InP fût épitaxiée. Cette structure présentait deux couches de niveaux de dopage type p différents avant recuit, à environ $7.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ sur 500 nanomètres et $3,5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ sur les 300 nanomètres suivant. L'échantillon fût alors clivé et chaque morceau recuit à des températures ou des durées différentes sous atmosphère inerte (diazote). La figure 4.13 présente ces résultats. Il est tout d'abord remarquable que le recuit ait un effet dès 200°C pendant 5 minutes (+10%). Ensuite, plus la température de recuit augmente et plus cet effet est important. Cependant à 450°C l'activation n'augmente plus. Tous les dopants sont alors activés.

Puis, nous avons testé l'effet de la durée de recuit sur l'activation des dopants. Des échantillons ont été recuit à 400°C pendant 5, 10 ou 15 minutes. La partie b de la figure 4.13 montre ces résultats. Sur ce graphe, la concentration du dopage net augmente avec l'allongement de la durée de recuit. L'activation est donc de plus en plus importante. Après 15 minutes, le dopage semble être entièrement activé.

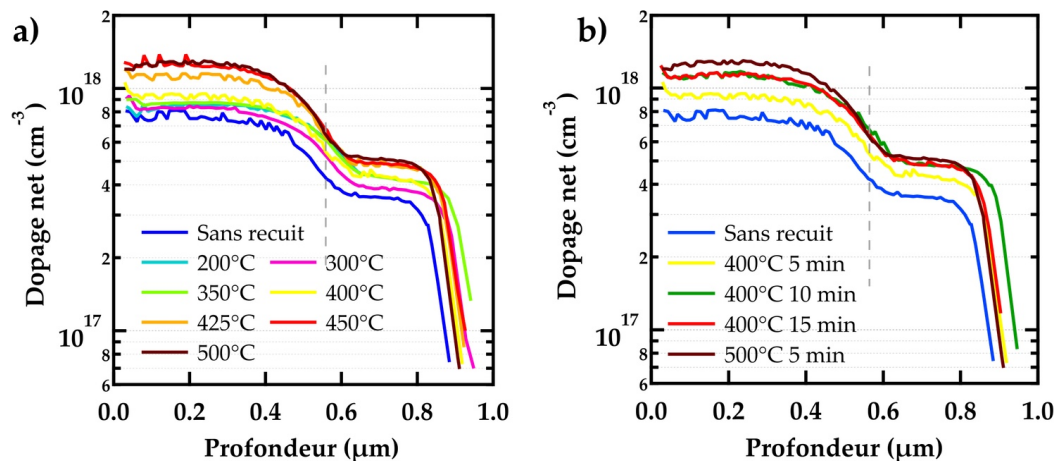


FIGURE 4.13: Recuit d'activation sur InP dopé pendant épitaxie par du zinc. a) Étude en fonction de la température de recuit. b) Étude en fonction de la durée du recuit d'activation à 400°C .

Ces expériences prouvent qu'il est possible d'activer les dopants dans l'InP à des températures compatibles avec le bilan thermique du circuit de lecture. Le recuit à 400°C nécessite simplement une durée plus longue que celui à 450°C . Passons maintenant au cas d'une activation de dopant après diffusion à travers oxyde d'hafnium. La figure 4.7 de la sous partie précédente montre l'effet du recuit sur ce genre d'échantillon. Un comportement comparable à celui retrouvé sur échantillon sans oxyde d'hafnium apparaît. Le dopage augmente de 300 % après un recuit à 400°C durant 10 minutes, sans évolution de la profondeur du front de diffusion. De plus, 5 minutes supplémentaires de recuit n'affectent pas son niveau de dopage. Par conséquent, on peut supposer que la totalité du zinc est dopant après 15 minutes de recuit, en comprenant 5 minutes supplémentaires pour s'assurer d'une activation complète.

Après ces premiers exemples de recuit sous atmosphère neutre (argon ou azote), le recuit d'activation des dopants suffisant a été fixé à 400°C pendant 15 minutes sur InP

sans oxyde d'hafnium. Mais nous verrons qu'un recuit plus important est nécessaire sur des échantillons avec oxyde.

Mais qu'en est il dans une structure épitaxiée d'InP dopée type n qui a été diffusée ? La figure 4.11 a montré qu'un recuit à 450°C permettait l'activation complète des dopants. Une seconde structure d'InP fût diffusée, mais cette fois ci la descente en température de la diffusion est réalisée non pas sous atmosphère de dihydrogène mais sous atmosphère de diazote. Cette structure diffusée présente alors un dopage supérieur à $1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (présenté figure 4.14). Les conditions de diffusion étant identiques sauf l'atmosphère de la descente en température, il est très probable que l'échantillon a été en partie activé durant la phase de remise à température ambiante. Cela rejoint les résultats de la littérature sur l'effet de l'hydrogène comme passivant des dopants.

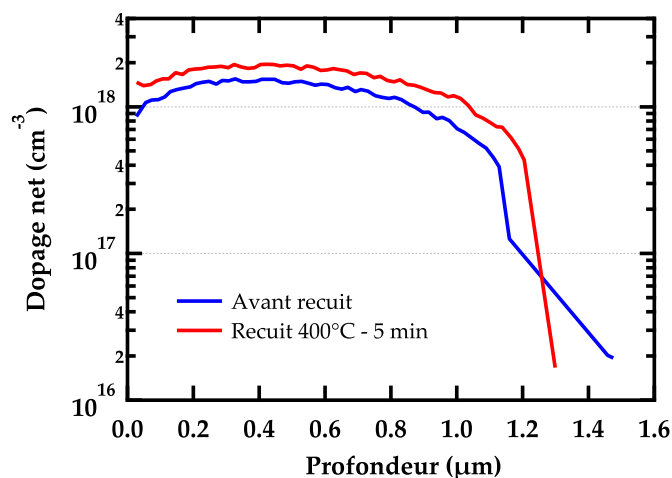


FIGURE 4.14: Profils SIMS et C(V) d'InP diffusé par du zinc pendant 8 minutes à 525°C et sous phosphine. La descente en température est quant à elle réalisée sous diazote. Le dopage type n initial de l'InP était de $6.10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

4.3 Analyse de la diffusion dans l'InP

Maintenant que nous avons vu qu'il est possible de diffuser du zinc dans des structures en InP lorsque sa surface a été préalablement protégée par un fin dépôt d'oxyde d'hafnium et qu'ils nécessitent un recuit afin d'activer les dopants, regardons l'influence des différents paramètres thermodynamiques sur le front de diffusion.

4.3.1 Effet de la durée sur le front de diffusion

Nous avons vu dans le chapitre 2 que la durée de la diffusion influence logiquement la profondeur du front de diffusion : plus la phase de diffusion dure longtemps et plus le front est profond. Pour nos expériences, la durée de diffusion est la période où le DEZn est injecté et où la température est stabilisée à la température de consigne. La figure 4.15 présente le dopage net de la diffusion de zinc dans des structures d'InP (protégées par de l'oxyde d'hafnium) à 400°C pendant 8 minutes, ou 16 minutes ou 32 minutes. Ces

trois fronts ont été mesurés avant recuit d'activation (les résultats après activation ne seront pas présentés du fait d'un problème de mesure sur l'échantillon de 16 minutes). Tout d'abord, le front de diffusion de 8 minutes est bien moins profond que celui de 16 minutes qui est moins profond que celui de 32 minutes. Le front est donc bien de plus en plus profond lorsque la durée augmente. Les plateaux du front de diffusion semblent différents sur ces trois courbes : à environ $9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pour la mesure de 8 minutes et de 16 minutes et à $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour la mesure de 32 minutes. Néanmoins cet écart est suffisamment faible pour correspondre à l'incertitude du Polaron, nous pouvons donc considérer que les trois plateaux sont à la même concentration.

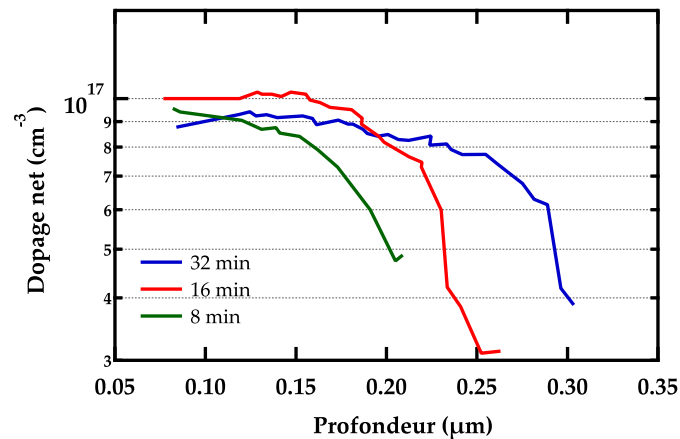


FIGURE 4.15: Dopage net mesuré par Polaron de structures d'InP avec 2 nm de HfO_2 diffusées par du zinc pendant 8, 16 et 32 minutes. Le dopage type n initial de l'InP était de $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Il est également possible de déterminer si la concentration de zinc entrant dans l'InP (à l'interface InP/ HfO_2) a été stable pendant la diffusion. Il faut regarder pour cela si il existe une relation en fonction de \sqrt{t} entre les trois fronts de diffusion. Deux méthodes ont été choisies pour vérifier cette relation : en prenant le point d'inflexion du front (graphiquement) puis en divisant la profondeur par la racine de la durée de diffusion, ou en intégrant le front par informatique puis à diviser la valeur obtenue par la racine de la durée. Le tableau 4.3 donne les résultats par ces deux méthodes :

TABLEAU. 4.3: Résultats des calculs des rapports de la concentrations au point d'inflexion sur \sqrt{t} (mesure graphique) ou de l'intégrale sur \sqrt{t} des courbes de la figure 4.15.

Durée	Par mesure graphique	Par intégration
8 min	$53 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1/2}$	$3,7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1/2}$
16 min	$54 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1/2}$	$3,8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1/2}$
32 min	$46 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1/2}$	$3,2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1/2}$

Les deux méthodes donnent des résultats équivalent, le quotient ne varie pas avec la durée de diffusion. La concentration de surface de l'InP a donc été stable pendant la diffusion. Cela signifie également que la concentration en zinc a été rapidement stabilisée dans la couche d'oxyde d'hafnium, le régime y était donc stationnaire.

4.3.2 Effet du dopage type n initial

La diffusion par le zinc dans des structures d'InP dopées initialement n avec une fine couche de diélectrique HfO_2 a été étudiée. Plusieurs dopages n ont été utilisés afin d'évaluer leurs effets sur le front de diffusion. Notons de plus qu'ici n_i est trop faible pour influencer significativement le niveau de porteur du matériau, il y aura donc un effet purement extrinsèque.

Quatre niveaux différents de dopage initiaux n ont été utilisés : $1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $1.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $3.10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Les figures 4.16 et 4.17 présentent les fronts de diffusion dans ces structures, après une diffusion de 32 minutes à 400°C . Sur chacun des échantillons, des recuits successifs ont été réalisés : un premier de 15 minutes à 400°C , puis 5 minutes à 450°C et enfin 15 minutes supplémentaires à 450°C . Tout d'abord, intéressons nous aux fronts de diffusion dans la structure initialement dopée à $1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (figure 4.16 a)) et à ses recuits. On remarque que le front après diffusion s'arrête à une profondeur d'environ 450 nanomètres, pour un plateau à $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Après un recuit de 15 minutes à 400°C , le front s'approfondi à 600 nm et le niveau de dopage diminue un peu à $1.6.10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Nous avons donc là un comportement différent de ce qui avait été observé précédemment. Un recuit de 5 minutes à 450°C augmente ensuite le plateau de diffusion à un niveau de dopage de $4.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ sans déplacer le front. Un troisième recuit de 15 minutes à 450°C ne produit pas d'effet visible, la totalité du zinc est alors activée. On remarque les mêmes comportements sur les trois autres échantillons (figure 4.16 b), c) et d)) sauf que leurs niveaux de dopage type p augmentent dès le premier recuit.

Comment expliquer le fait que le front de diffusion s'approfondisse dans ces quatre cas ? Cet effet est également observable dans les figures 4.7 et 4.14 mais dans une moindre proportion. Une explication serait une redistribution du zinc par diffusion dans la structure, parallèlement à une activation des dopants. Cette hypothèse suppose que le zinc soit mobile, donc qu'il continue constamment à diffuser vers la profondeur de l'échantillon, mais aussi à exo-diffuser et cela d'autant plus que la température est importante. Puisque la concentration en zinc interstitiel est considérée comme presque nulle, ce déplacement signifie que le zinc en position substitutionnelle doit quitter son site pour se placer en interstitiel puis diffuser et enfin retourner dans un site substitutionnel. Or le front semble se figer après un recuit suffisant et il présente toujours un plateau assez plat sans modification de sa forme. Ce phénomène ne peut donc pas provenir d'une diffusion du zinc, mais uniquement de l'activation des dopants par élimination de l'hydrogène. La progression du front serait uniquement due au fait qu'à son niveau, il y a par définition une diminution de la concentration en zinc: elle devient inférieure à la concentration n initiale et/ou à la concentration en hydrogène. C'est donc une zone où l'hydrogène aura le plus d'influence et par conséquent le recuit aussi.

Le zinc ne semble plus diffuser dans cette gamme de température s'il n'y a pas d'apport de zinc à la surface. Cette observation donne des indices sur le mécanisme de diffusion mis en jeu. En premier lieu, si le mécanisme était de type lacunaire, une montée à la même température que la température de diffusion provoquerait une redistribution du zinc dans la structure. Ce n'est pas le cas ici. Le cas d'un mécanisme par interstitiel peut être éliminé puisque le zinc doit être placé en site substitutionnel pour être dopant. Par contre si le zinc se déplace par sites interstitiels et se positionne ensuite en substitutionnel, il n'est pas choquant que le déplacement du zinc ne soit pas possible

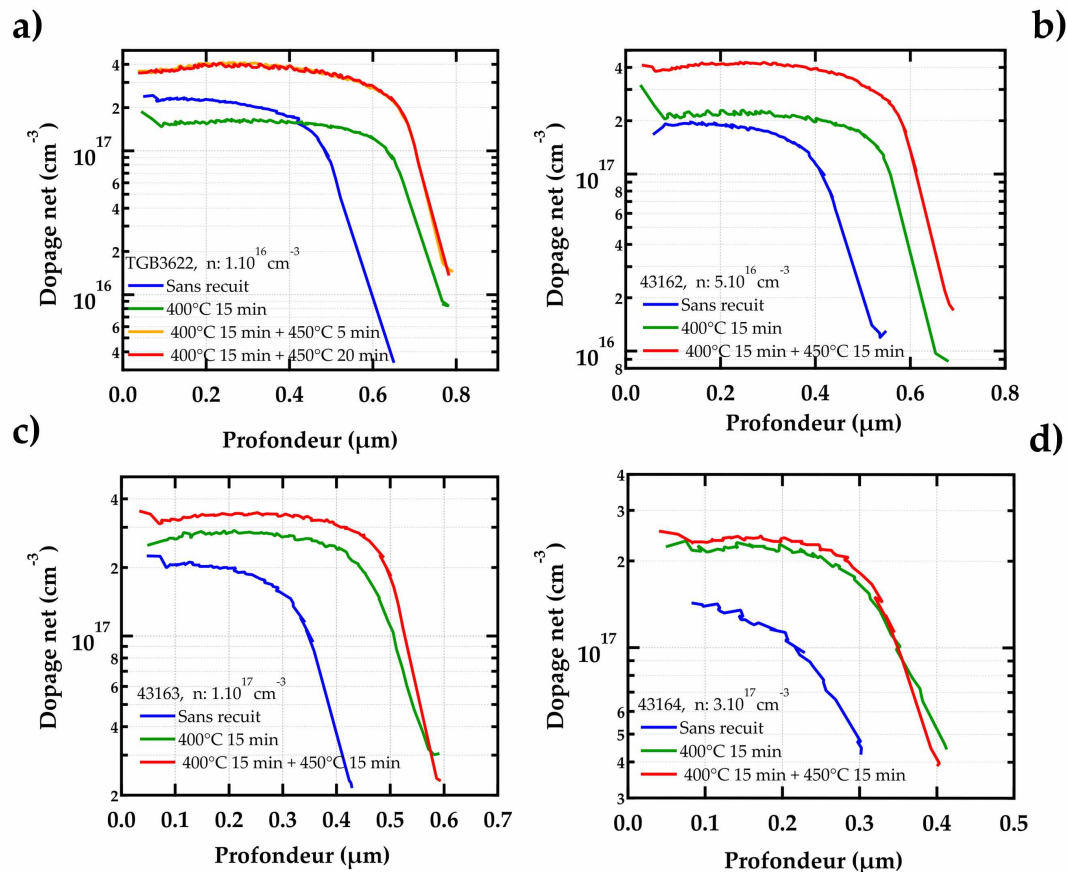


FIGURE 4.16: Profilométrie C(V) Polaron d'échantillon d'InP à dopage type n initial variant après diffusion de zinc à 400°C pendant 32 minutes sous 50 cc de DEZn et avant ou après des recuit d'activation des dopants, à température et durée variable.

lors d'un recuit d'activation. Cela signifie que l'énergie nécessaire à la migration du zinc est bien plus faible que l'énergie nécessaire pour le passage sur un site substitutionnel. On parle alors de mécanisme dissociatif ou par substitutionnel-interstitiel, il est décrit plus précisément dans le chapitre 2. C'est le mécanisme retenu dans la plupart des publications à propos de la diffusion dans l'InP.

Dans un mécanisme de type substitutionnel-interstitiel, il y a deux possibilités de mouvement : par Kick-Out (assisté par un auto-interstitiel) ou par Frank-Turnbull (assisté par des lacunes). Si le mécanisme est de type Frank-Turnbull alors le zinc entre en position interstitielle et diffuse vers la profondeur en saturant au fur et à mesure tous les sites substitutionnels possibles. Lorsqu'il y a recuit, pour que le zinc se déplace, il doit revenir sur un site interstitiel et diffuser vers le site substitutionnel le plus proche (dans le sens favorable thermodynamiquement). Ce changement d'état demande à l'atome de zinc d'être suffisamment agité thermiquement pour passer la barrière énergétique. Or si le zinc ne diffuse pas lors des recuit, c'est que le site substitutionnel doit être plus stable que le site interstitiel, la gamme de température de recuit n'apporte pas suffisamment d'énergie au zinc substitutionnel pour qu'il quitte son site. Si le mécanisme est de type Kick-Out, alors le zinc substitutionnel doit encore quitter son site pour un site interstitiel, mais cela met également en jeu un auto-interstitiel.

Il n'est pas possible à ce stade de différencier clairement lequel de ces deux mécanismes

est responsable de la diffusion. Dans la littérature, les auteurs proposent presque tous un mécanisme de type Frank-Turnbull [182], [183]. Une des observations qui permettrait de le prouver vient des résultats de Wada [195] à propos de l'influence de la pression de phosphore sur le front de diffusion. Il remarque que plus la pression en phosphore est importante dans l'ampoule scellée et plus le front de diffusion devient profond et de concentration élevée. Cet effet proviendrait de l'évolution de la concentration de lacunes de phosphore induite par la pression de phosphore dans l'ampoule et par conséquent de la concentration de lacunes III. Cet effet est souvent interprété comme une conséquence d'un modèle de type Frank-Turnbull.

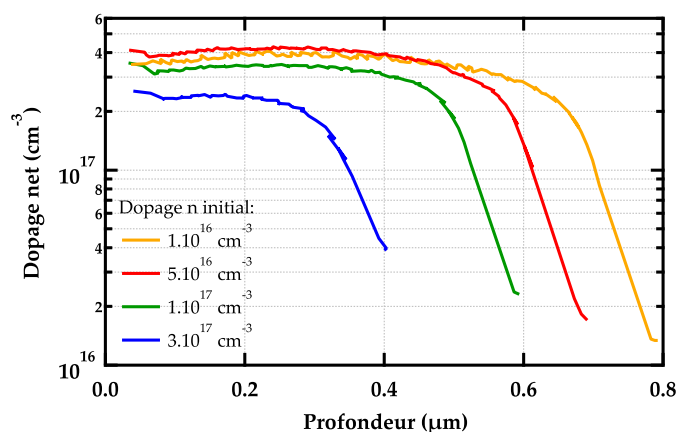


FIGURE 4.17: Comparaison des profils de diffusion par "Polaron" d'échantillon d'InP ayant des dopages n initiaux différents.

Comparons maintenant ces différentes structures entre elles, après activation des dopants (voir figure 4.17). Il est tout à fait remarquable que la profondeur de diffusion et le niveau maximum du dopage type p évoluent en fonction du dopage type n initial. Plus le dopage type n initial est fort et moins le front de diffusion est profond et moins le niveau de dopage type p est important, ce qui est conforme à ce qui a été obtenu dans la littérature [183]. Prenons maintenant en compte la compensation due au dopage initial afin de calculer la quantité totale de zinc entrée dans la structure. Pour cela il suffit d'intégrer la courbe des fronts de diffusion (ou plus exactement du dopage net observé par le polaron) et d'y additionner la contribution du dopage type n initial (considérée comme constant). Le tableau 4.4 présente ces résultats. Il est à remarquer que les quantités totales de zinc diffusées sont comparables entre ces quatre échantillons. Il y a eu la même quantité de zinc diffusée dans les quatre structures. C'est donc bien la vitesse de diffusion qui a été modifiée avec l'importance du dopage type n.

TABLEAU. 4.4: Quantité de zinc introduite dans des structures d'InP pendant diffusion.

Dopage n initial (cm ⁻³)	Quantité de zinc calculée (cm ⁻²)
1.10 ¹⁶	1,01.10 ¹³
5.10 ¹⁶	9,39.10 ¹²
1.10 ¹⁷	1,03.10 ¹³
3.10 ¹⁷	1,13 ¹³

Enfin l'effet de l'activation des dopants semble être équivalent sur ces quatre structures : 42-53% des dopants étaient non activés avant les recuits. Cela signifie, si on considère

un hydrogène par zinc non actif, que la concentration d'hydrogène dans la structure est de l'ordre de 1 à 2.10^{17}cm^{-3} . Cette valeur est comparable et compatible à ce qui est obtenu lors du recuit de la structure présentée dans la figure 4.7 (2.10^{17}cm^{-3}), mais est bien éloignée de ce qui peut être remarqué dans la figure 4.14, où la concentration d'hydrogène passivant serait d'environ 1.10^{18}cm^{-3} . Il y a donc deux concentrations bien différentes d'hydrogène passivant suivant la présence ou non de membrane d'oxyde. La concentration d'hydrogène pendant la diffusion étant sensiblement identique, cet effet doit provenir de l'existence de la fine couche d'oxyde. Celle-ci doit agir telle une barrière de diffusion de l'hydrogène, limitant ainsi la quantité d'hydrogène dans le matériau massif et donc abaissant sa concentration.

4.3.3 Analyse du coefficient de diffusion

Dans la mesure où la concentration de surface de l'InP est constante, il est possible d'appliquer l'équation 2.36 présentée dans le chapitre 2, permettant de déterminer le coefficient effectif D^* du front de diffusion. Utilisons donc cette méthode afin de révéler les phénomènes physiques mis en jeu lors de la diffusion. On remarque plusieurs domaines sur les différentes courbes de la figure 4.18. Aux plus grandes concentrations de porteurs, la courbe est presque verticale avec éventuellement plusieurs valeurs pour la même concentration. C'est tout à fait normal puisque les fronts de diffusion ne sont pas parfaits, le plateau ne présente pas une pente douce de type fonction erreur complémentaire. Le coefficient de diffusion effectif n'a donc de sens que dans la zone de diminution de la concentration en porteurs. Sur ce domaine, ce coefficient semble être linéaire en fonction de la concentration (en échelle logarithmique). Il est possible de déterminer la fonction affine de cette portion, représentant $\log(D^*) = a + b \cdot \log(C_{Zn})$ donc équivalent à $D^* \propto C_{Zn}^b$, avec a et b les deux constantes de la loi affine. Cette analyse nous donne des coefficients directeurs b toujours compris entre 1,5 et 1,7. La forme du front de diffusion étant fortement dépendante de la mesure $C(V)$ du Polaron, il faut prendre ces valeurs avec beaucoup de précaution. Par contre, il est possible de dire que la diffusion ne se déroule donc pas suivant un modèle simple de Fick puisque le coefficient de diffusion effectif est dépendant de la concentration et donc du dopage.

La diffusion mettrait donc en jeu des espèces chargées. Puisque le coefficient obtenu n'est pas 1, il est probable que cette espèce existe sous plusieurs formes ou qu'il existe un mélange de défauts différents. Par ailleurs nous avons vu dans le chapitre 2 que le zinc interstitiel pouvait être chargé. Son état de charge ne relève pas d'un consensus dans la littérature, plusieurs états sont envisageables : 0, +1 et +2.

De plus, plus le dopage net type p est élevé et plus le coefficient de diffusion effectif augmente. Cette observation rejoint celle faite à propos de l'influence du dopage type n : plus il est fort et moins le front de diffusion est profond et donc moins le coefficient de diffusion effectif est grand. Revenons donc sur l'expression du coefficient de diffusion vue dans le chapitre 2. Les équations 2.58 et 2.59 nous donnent les expressions de la concentration totale de zinc en fonction de la concentration de zinc interstitiel et l'expression du flux de zinc de la diffusion. À des fins purement de compréhension phénoménologique, nous allons maintenant fortement simplifier l'équation du flux afin d'obtenir une équation de diffusion de type Fick, c'est à dire de la forme de l'équation 2.31. Pour cela nous allons considérer qu'il n'existe pas dans la structure de gradient de porteurs, il y aurait alors iso-concentration, donc le champ électrique

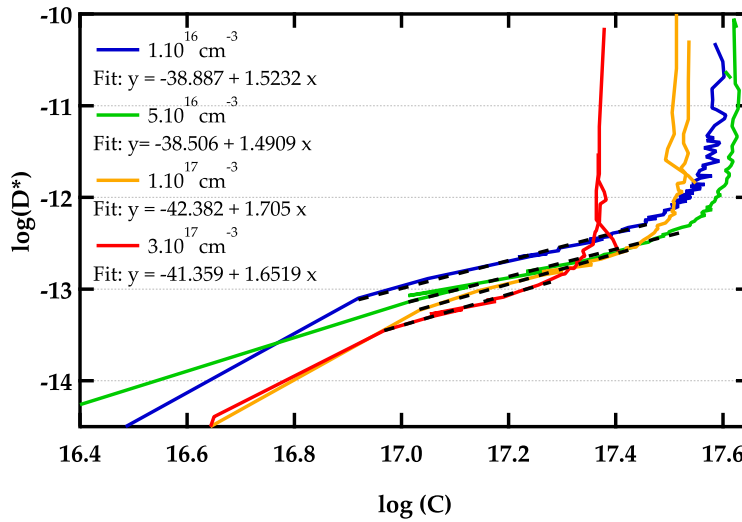


FIGURE 4.18: Coefficients de diffusion effectif dans l'InP diffusé avec protection HfO_2 calculés par méthode de Boltzmann-Matano sur les profils de dopage net de la figure 4.16

E est nulle. Le terme de dérive (Nernst) est supprimé et on peut considérer qu'il existe la relation suivante $[Zn] = cste.C_i$. Dans ce cas, l'injection de l'équation 2.58 dans l'équation 2.59 donne :

$$\frac{\partial[Zn]}{\partial t} = - \frac{D_i}{1 + \frac{\delta^- . n_i . [V_{III}^{\circ}]}{k_1 . p^{m+1}}} (1 + k_2 . (\delta^+)^2 [V_V]^2 . p) \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (4.2)$$

Par identification l'expression du coefficient effectif du zinc est possible :

$$D^* = \frac{D_i}{1 + \frac{\delta^- . n_i . [V_{III}^{\circ}]}{k_1 . p^{m+1}}} (1 + k_2 . (\delta^+)^2 [V_V]^2 . p) \quad (4.3)$$

Que l'on peut simplifier par :

$$D^* = \frac{D_i}{1 + \frac{\lambda_1}{x^{m+1}} (1 + \lambda_2 . x)} \quad (4.4)$$

Avec x égal à p/n_i et λ_1 et λ_2 deux constantes représentant les rapports de concentration C_i/C_s et C_n/C_s . Notons qu'il aurait été possible de reproduire expérimentalement ce cas de figure, en prenant par exemple des structures fortement dopées type p initialement avec un élément différent du zinc tel que le béryllium. Malheureusement les échantillons demandés n'ont pas été fournis à temps pour la thèse.

On remarque grâce à cette expression du coefficient de diffusion, que lorsque le dopage type n augmente, x tend vers 0 et donc D^* tend vers 0. Le front est alors de moins en moins profond. Lorsque x augmente (c.à.d le dopage type p), D^* croît et tend vers une valeur limite D_i (si m non égale à 0). Ce sont bien les phénomènes remarqués lors des diffusions.

Même si ce modèle demande de fortes approximations, il colle suffisamment bien aux résultats de dépendance du coefficient de diffusion effectif par rapport au dopage, ce

qui confirme à posteriori que le mécanisme de diffusion est bien assisté par lacunes et donc est de type Frank-Turnbull.

4.3.4 Effet d'une couche superficielle ou "cap layer"

Du fait de la dégradation de l'InP durant la diffusion, plusieurs alternatives ont été testées : le remplacement du zinc par le cadmium et la protection de la surface par un diélectrique. Une troisième solution a été évaluée : l'utilisation d'une fine couche (ou "cap layer") d'InGaAs pour la protection de l'InP. Dans une telle configuration, une couche d'InGaAs est déposée à la surface de l'InP avant la diffusion. Un problème majeur apparaît alors dans l'optique d'une fabrication compatible avec un ROIC : la température du procédé doit être inférieure à 400°C. Or une reprise d'épitaxie permettant la croissance à la surface de l'InP d'une fine couche d'InGaAs accordée et de bonne qualité n'est pas possible actuellement dans cette gamme de température. Il a donc été décidé de tester dans un premier temps l'effet d'une telle couche réalisée pendant l'épitaxie de la structure, donc un empilement suivant la direction z. Il est à noter que c'est déjà dans cette configuration que les matrices SWIR en InP/InGaAs sont diffusées. Nous voulions ici quantifier l'influence d'un tel "cap-layer" sur le niveau de dopage. La figure 4.19 montre les deux fronts de diffusion d'une structure avec ou sans couche de 50 nm d'InGaAs en surface.

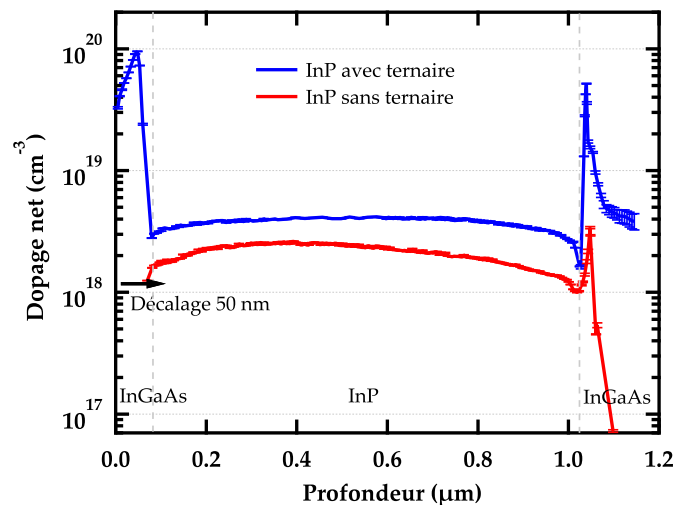


FIGURE 4.19: Profils C(V) d'InP diffusé par du zinc pendant 8 minutes à 525°C. Le dopage type n initial de l'InP était de $6.10^{15} \text{ cm}^{-3}$, celui de l'InGaAs de $2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

La diffusion des deux structures a été réalisée simultanément à 525°C et sous phosphine, afin de ne pas obtenir de dégradation de l'InP. Puis un recuit d'activation a été réalisé. L'InP diffusé sans "cap layer" donne un dopage n moyen inférieur (-30 %) par rapport à la structure d'InP avec cap layer. C'est un résultat proche de celui détecté par Van Geelen [203], puisqu'il obtient une diminution de -40% de la concentration en trous dans l'InP après un retrait de non plus 50 nanomètres mais de 500 nanomètres. La couche d'InGaAs a donc un effet sur la diffusion dans l'InP. Elle semble augmenter la concentration de zinc incorporé. Puisque ces échantillons ont subi les mêmes conditions de diffusion et que l'ensemble du zinc est actif, l'explication la plus vraisemblable

serait que l'InGaAs ayant une concentration de saturation dix fois plus élevée que l'InP, l'ajout d'une couche d'InGaAs donnerait une concentration de zinc à l'interface avec l'InP plus importante que si elle était directement en contact avec l'atmosphère riche en zinc.

Afin de comprendre l'influence de l'augmentation de la concentration de surface, supposons que la diffusion est modélisable par une simple fonction erreur. Le front de dopage (avec tout les dopants actifs) est donné par l'équation 2.34 dont l'une des paramètres est la concentration à la surface C_0 . Donc si la concentration en zinc est plus importante à l'interface InP/InGaAs qu'à l'interface InP/air alors cette concentration augmente et donc le front de diffusion est modifié totalement et dans notre cas il devient plus important.

Ce résultat montre une fois de plus que l'interface d'entrée du zinc pendant la diffusion a une forte influence sur le profil de diffusion. Ici l'interface InGaAs/InP donne un plateau de front de diffusion plus élevé que pour une interface air/InP. C'est donc un résultat à comparer avec les résultats de diffusion à travers oxyde d'hafnium. Il existe un fort effet de l'état de surface sur la profondeur du front de diffusion et du niveau de dopage.

4.4 Analyse de la diffusion dans l'InGaAs

Passons maintenant à la diffusion dans des structures d' $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$. Puisque ce matériau est stable dans les conditions de diffusion, les résultats de diffusion avec ou sans protection d'oxyde d'hafnium seront présentés.

4.4.1 Effet de la température

L'effet de la température sur le front de diffusion dans des structures d'InGaAs a été à plusieurs reprises documenté dans la littérature, mais jamais dans des gammes de températures inférieures à 500°C. Il était donc important d'y accorder une étude plus attentionnée. Des structures d'InGaAs initialement dopées n à $6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ont été diffusées pendant 8 minutes à plusieurs températures et sous atmosphère riche en DEZn. La figure 4.20 représente les mesures SIMS des trois fronts consécutifs de diffusion à des températures de 380°C, 400°C et 425°C. Tout d'abord, on remarque qu'il existe bien une diffusion dans ces structures d'InGaAs à des températures inférieures à 500°C, puis que le front de diffusion du zinc devient de moins en moins profond lorsque la température diminue. De 300 nanomètres à 425°C il baisse à 180 nanomètre à 400°C, puis à 100 nanomètres à 380°C. On retrouve le même comportement qu'aux températures supérieures à 500°C, le coefficient de diffusion est dépendant de la température.

En commençant par calculer le coefficient de diffusion effectif de chaque concentration en zinc des trois profils, puis en choisissant le point d'inflexion de chaque front comme point de comparaison (dopage d'environ $2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ sur les trois fronts) et enfin en linéarisant, il est possible de déterminer l'énergie d'activation effective de la diffusion du zinc. La figure 4.21 présente ces résultats. On obtient avec ces trois fronts une énergie d'activation effective de 0,43 eV. Cette valeur est à comparer avec celles de la littérature. Pour les diffusions en ampoule scellée, certains auteurs obtiennent des énergies d'activation plus importantes, c'est à dire 1,1 eV chez Yamamoto [178] et 2,68

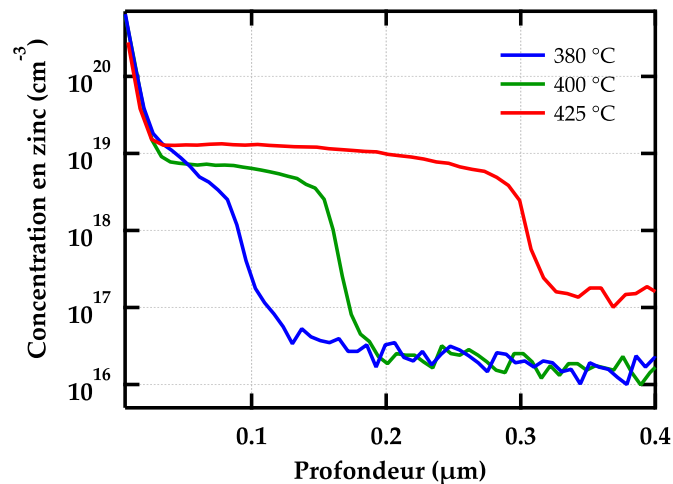


FIGURE 4.20: Profils SIMS de structures InGaAs diffusées par du zinc pendant 8 minutes à trois températures : 380°C, 400°C et 425°C. Le dopage type n initial de l'InGaAs était de $6.10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

eV chez Ettenberg [251]. Je n'ai pas trouvé dans la littérature de donnée spécifique à pour une diffusion du zinc par MOVPE dans l'InGaAs. Sur les valeurs existantes dans la littérature il est important de remarquer que les auteurs n'obtiennent pas la même valeur d'énergie d'activation. Leur méthode de calcul n'étant pas clair et puisqu'il existe de nombreuses variables agissant sur ce coefficient, il n'est donc pas prudent de comparer ces différents résultats.

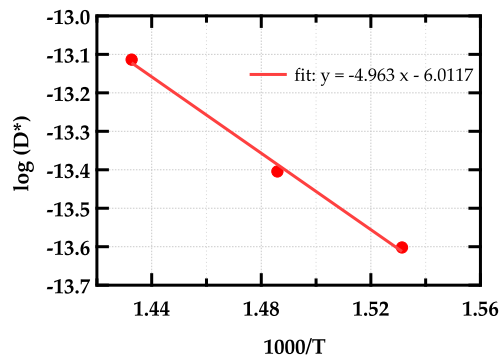


FIGURE 4.21: Coefficient de diffusion effectif de l'InGaAs pour un dopage type p net à $2,5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ provenant des fronts de diffusion de la figure 4.20.

Quoi qu'il en soit, l'énergie d'activation obtenue dans ces expérimentations est tout à fait utilisable pour la recherche de la température de diffusion dans le cas inverse où l'homme de l'art aurait besoin d'un front de diffusion spécifique.

Le second point remarquable de cette figure 4.20 est la variation avec la température de la quantité de zinc dissout dans la structure. La quantité de zinc incorporée augmente avec l'accroissement de la température. Comment expliquer que la concentration de zinc du plateau est d'autant plus forte que la température de diffusion est élevée ? En augmentant la température, la concentration en lacune III augmenterait, ce qui

provoque une concentration de saturation du zinc plus importante et finalement un plateau de diffusion de concentration plus élevée.

Dernier point, regardons la dépendance du coefficient de diffusion effectif en fonction du dopage net. La figure 4.22 représente les coefficients effectifs de diffusion des trois courbes de la figure 4.20.

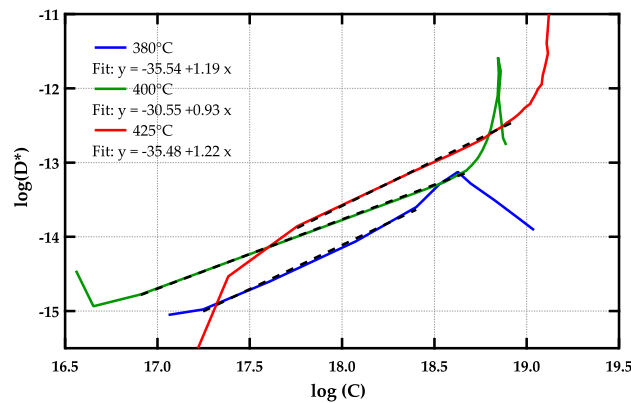


FIGURE 4.22: Coefficients de diffusion effectif de l'InGaAs pour un dopage type p net à $2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ provenant des fronts de diffusion de la figure 4.20.

4.4.2 Effet de la durée sur le front de diffusion

La durée de la diffusion est le second paramètre étudié. Des échantillons d'InGaAs, identiques (dopage type n initial à $6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) ont été diffusés à 380°C ou 400°C pendant 8, 16 ou 32 minutes (cf. figure 4.23). Ces deux figures montrent que globalement plus la durée de diffusion est longue et plus le front de diffusion est profond. Mais il est aussi remarquable que pour la température de diffusion de 400°C, le front de diffusion 16 minutes est moins profond que celui de 8 minutes. Or ces deux structures étant identiques et soumises à des conditions de diffusion similaires, il est difficile de trouver une raison physique de cet écart. Mais étant donné la faible profondeur de ces fronts, il est probable que l'erreur vienne de la mesure de profondeur, ou bien il y a eu un problème non détecté lors de la diffusion elle-même (défaut de DEZn ?).

Sur la figure à 380°C, le front de diffusion après 32 minutes (environ 120 nm) est à peu près deux fois plus profond que celui après 8 minutes de diffusion (environ 60 nm). Celui de 16 minutes étant placé entre les deux (environ 80 nm). On retrouve donc une variation de la profondeur de diffusion en fonction de \sqrt{t} (t la durée). On a bien sur ces trois courbes un comportement de type Boltzmann-Matano. Le système a donc dans cette gamme de température des conditions limites stables, permettant la reproductibilité des fronts de diffusion. Dans le cas de la diffusion à 400°C, les courbes de diffusion de 16 minutes et de 32 minutes sont reliées par la même cinétique, la diffusion de 8 minutes paraît par contre trop profonde pour les raisons évoquées. Nous avons tout de même ici une indication de la vitesse de diffusion du zinc, permettant de décrire empiriquement la profondeur du front de diffusion en fonction de la durée.

Nous n'avons malheureusement pas eu le temps et le nombre d'échantillons suffisant pour faire la même étude sur des échantillons avec couche de diélectrique. Mais ce

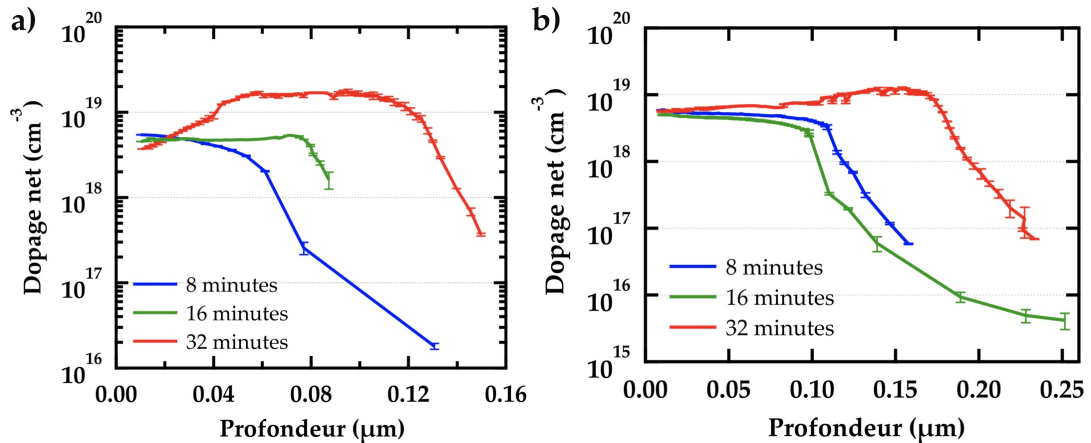


FIGURE 4.23: Comparaison de profils C(V) de front de diffusion du zinc dans des structures InGaAs à 380°C a) et 400°C b) pendant 8, 16 et 32 minutes. Le dopage type n initial de l'InGaAs était de $6.10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

comportement provenant directement des conditions de la diffusion, donc du caractère reproductible du procédé, il est tout à fait concevable que la diffusion avec passivation de la surface donne les mêmes résultats.

4.4.3 Effet du dopage initial

Un autre paramètre influençant la diffusion est le niveau de dopage initial de la structure diffusée. Deux dopages différents d'InGaAs ont été utilisés : $6.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et $5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$. De plus n_i vaut $5.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ à la température de diffusion, il a donc un effet non négligeable et il ne sera pas possible de remarquer des différences de diffusion entre deux structures d'InGaAs à un dopage type n initial inférieur à cette valeur de n_i .

Les figures 4.24 présentent les profils C(V) d'échantillons d'InGaAs de dopage type n initiaux différents après une diffusion à 400°C pendant 32 minutes. La figure de gauche représente le cas sans couche de diélectrique, la figure de droite avec un dépôt de 2 nm de HfO₂ (par ALD après préparation de la surface). Sur ces deux figures, le front de diffusion est moins profond lorsque le dopage type n initial est plus grand, avec environ un recul de 40% pour le cas sans oxyde et -20% avec. Il semble donc exister un plus fort effet sans diélectrique. Cet effet est comparable à l'effet vu sur InP, puisqu'une diminution d'environ 20% de la profondeur de diffusion fut identifiée lorsque le dopage augmentait de $1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ à $5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

La quantité totale de zinc entrée dans la structure d'InGaAs sans oxyde est donnée dans le tableau 4.5 et est calculée en intégrant les fronts de diffusion.

L'influence du niveau n initial sur la profondeur de diffusion dans les structures InP et InGaAs semble être identique. Plus le dopage type n initial est important moins le front de diffusion est profond. Par contre, alors que pour l'InP la quantité de zinc entrant dans la structure semblait être constante quelque soit le dopage type n initial, cela n'est plus le cas pour l'InGaAs. Plus de zinc semble avoir été incorporé dans la structure d'InGaAs. La forme du profil rouge de la figure 4.24 a) est anormale, elle présente une distribution plus proche d'une implantation que d'une diffusion. Il y a

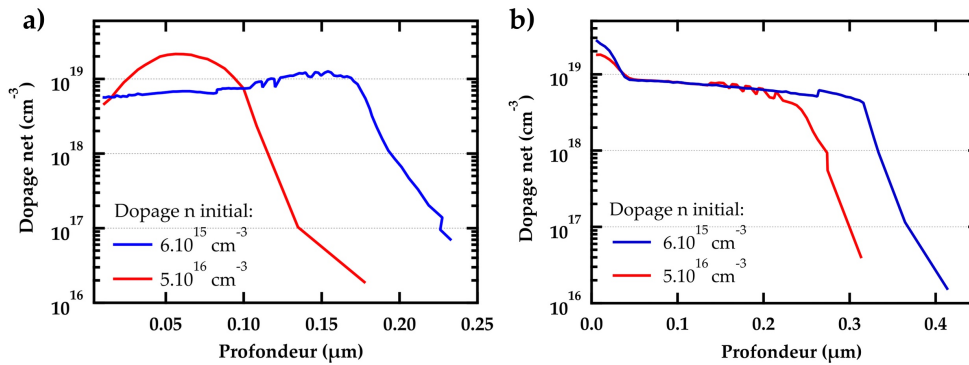


FIGURE 4.24: Profils C(V) de structures InGaAs de dopage type n initiaux à $6.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ou $5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ diffusées par du zinc pendant 32 minutes à 400°C . Les structures d'InGaAs en **b)** ont reçu un dépôt d'oxyde d'hafnium sans traitement chimique préliminaire.

TABLEAU. 4.5: Quantité de zinc introduite dans des structures d'InGaAs pendant diffusion.

HfO ₂	Dopage n initial (cm ⁻³)	Quantité de zinc calculée (cm ⁻²)
Non	6.10^{15}	$1,42.10^{14}$
Non	5.10^{16}	$1,44.10^{14}$
Oui	6.10^{15}	$2,53.10^{14}$
Oui	5.10^{16}	$1,99.10^{14}$

des raisons de penser que la mesure n'a pas été précise sur cet échantillon. Il est donc probable que la quantité totale de zinc soit plus faible que celle calculée.

Enfin, on remarque ici encore que la diffusion est fortement accélérée dans les structures avec diélectrique, la profondeur de diffusion étant presque multipliée par deux ! Il y a eu plus de zinc incorporé dans les structures avec oxyde que dans celle sans, ce qui à première vue n'est pas évident. Cela montre tout d'abord que le temps de traversée du zinc dans ce dépôt est négligeable par rapport à la durée de diffusion et que la couche est rapidement saturée. Elle n'est pas limitante de la diffusion. La seule explication possible à l'accélération est que l'oxyde d'hafnium donne une concentration de surface plus grande que la concentration de la surface d'InGaAs directement exposée au gaz chargé en zinc. Il y aurait donc un potentiel chimique du zinc plus grand dans le HfO₂ que dans le gaz du réacteur, ce qui favorise sa diffusion dans l'InGaAs.

4.5 Conclusion et approche pour les imageurs

Ce chapitre a permis de démontrer qu'il était possible de doper de type p des couches d'InP et d'InGaAs par diffusion sans dépasser la température limitante de nos circuits de lectures de $400 - 425^\circ\text{C}$. Il a été montré que dans cette gamme de température, les surfaces des structures d'InP se dégradent à cause du zinc. Celui-ci consomme le phosphore de l'InP afin de former une nouvelle phase : le Zn_xP₂. Cependant ce phénomène n'est pas visible sur des structures d'InGaAs. Puisque cette dégradation pouvait poser problème pour la réalisation de matrice de photodiode LoopHole, des méthodes de stabilisations de l'InP ont été testées. La solution retenue utilise une fine couche d'oxyde

d'hafnium (2 nm), déposée par ALD. Celle-ci permet à la fois la protection de la surface et la diffusion de zinc à travers elle dans les structures d'InP et d'InGaAs. L'état de surface avant ALD a un effet important sur le front de diffusion. En effet lorsque la surface a été préparée spécifiquement pour favoriser la croissance ALD, le front de diffusion est moins profond et moins intense. Il peut, dans le cas de l'InP donner une concentration de plateau de front trop faible pour pouvoir compenser le dopage type n initial. Nous supposons que cet effet est dû à une bien meilleure couverture du dépôt ALD, moins perméable au zinc. Malgré des surfaces pouvant noircir lorsque la surface n'a pas été traitée, il a donc été décidé de ne pas faire de préparation de surface des vias. Cela permettra d'obtenir des fronts de diffusion suffisamment profond et des concentrations suffisamment fortes pour la réalisation des jonctions p-n des LoopHoles.

En parallèle aux études sur la stabilisation de surface, il a été nécessaire d'étudier l'activation du zinc après diffusion. Dans un premier temps, nous avons pu montrer que dans l'InGaAs la totalité du zinc était électriquement actif après diffusion alors qu'il était au contraire fortement compensé par de l'hydrogène dans les structures d'InP. De plus, sur des échantillons d'InP ayant été protégés par HfO_2 , la proportion de zinc non actif est plus faible. Nous supposons que cet effet est dû à une moins grande solubilité de l'hydrogène dans l'oxyde d'hafnium, ce qui limiterait son entrée dans l'InP durant la diffusion. Cette passivation du zinc dans l'InP aboutissant à des zones dopées type p avec des niveaux de dopages trop faibles, il a fallu rechercher les bonnes conditions de recuit. Sur nos échantillons, pour une activation compétente du zinc, il faut un recuit de 15 minutes à 400°C sous atmosphère neutre (argon ou diazote). Cette étape de recuit est compatible avec le bilan thermique du circuit de lecture, donc elle pourra bien être appliquée lors du procédé de fabrication des imageurs.

Enfin, nous avons recherché les conditions de diffusion (durée/température) permettant l'obtention de fronts de diffusion propres à la réalisation de photodiodes fonctionnelles. Nous évaluons que pour obtenir des photodiodes LoopHoles, les fronts de diffusion dans l'InP et l'InGaAs doivent être au moins profonds de 300 nanomètres. Une telle profondeur est nécessaire car cela permettra de limiter l'effet des défauts créés dans la périphérie du via lors des gravures. Le comportement observé du front de diffusion vis à vis de la durée de diffusion et de la température correspond à celui de la littérature. Le front de diffusion va d'autant plus loin que la température et la durée sont grandes. Le comportement du front de diffusion vis à vis du dopage type n initial a été testé. Celui-ci a un impact très important sur la profondeur du front de diffusion, car une augmentation du dopage type n initial diminue la profondeur du front de diffusion. Ainsi, si nous augmentons le dopage type n dans l'InP afin d'améliorer l'extraction des porteurs, il y aura un front de diffusion moins profond. Dans le cadre de cette thèse, deux dopages initiaux d'InP ont été choisis : un premier à 2.10^{16}cm^{-3} et un second à 1.10^{17}cm^{-3} . Finalement, les conditions de diffusion choisies pour la fabrication d'imageurs sont de 400°C pendant 32 minutes. En tout, le procédé de dopage aura donc un impact acceptable sur le circuit de lecture, puisqu'il lui fera endurer 47 minutes à 400°C (plus les montées et descentes en température).

Chapitre 5

Fabrication et mesures opto-électroniques des Loop-Holes

5.1 La Réalisation de la matrice

Dans la première partie de ce manuscrit j'ai présenté généralement les grandes étapes de fabrication d'un imageur : l'épitanie, l'hybridation et la structuration. Dans cette sous-partie, je vais décrire spécifiquement le procédé de fabrication d'un imageur à photodiodes LoopHoles et plus précisément certaines briques technologiques qu'il a été nécessaire de développer. Pour des raisons évidentes de confidentialité du savoir-faire, les étapes présentées ne seront pas détaillées précisément.

5.1.1 Présentation du procédé de fabrication

Les étapes de fabrication

Revenons sur l'organisation générale des étapes de fabrication d'une diode LoopHole. Il faut dans un premier temps fabriquer par épitanie l'empilement d'InP et d'InGaAs dédié à la détection sur un "wafer" 100 mm et dans un second temps ajouter une couche d'InGaAs qui servira de couche d'arrêt lors du retrait du substrat (voir tableau 5.1 pour la superposition exacte). Le circuit de lecture est quant à lui fabriqué dans des fonderies silicium en 200 mm (ou plus).

TABEAU. 5.1: Les techniques d'épitanie d'imageurs à semi-conducteur.

Numéro	Composition	Epaisseur	Dopage	Fonction
1	InP	600 μm	$>10^{18} \text{ cm}^{-3}$	Substrat
2	InP	400 nm	10^{16} cm^{-3}	Transition
3	InGaAsP	10 nm	$2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$	Quaternaire
4	$\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$	500 nm	10^{16} cm^{-3}	Couche d'arrêt
5	InP	500 nm	$2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$	Passivant
6	InGaAsP	10 nm	$2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$	Quaternaire
7	$\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$	1,5 μm	$6.10^{15} \text{ cm}^{-3}$	Absorbeur
8	InP	500 nm	$2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$	Passivant

Ces deux "wafers" sont alors hybridés par collage moléculaire. Puis le substrat d'InP est éliminé. Le retrait du substrat de $600 \mu\text{m}$ en InP est réalisé par gravure chimique sélective (solution fortement concentrée d'acide chlorhydrique et d'acide ortho-phosphorique) dans une cuve. Afin d'éviter les redépôts et améliorer l'homogénéité de la gravure, la tranche (200 mm) est placée verticalement dans la cuve et la solution est agitée. L'élimination du substrat au rythme d'une vitesse de gravure de $3 \mu\text{m}/\text{min}$ dure en moyenne 4 heures. La gravure de l'InP, par rapport à l'InGaAs, s'arrête à l'interface de la couche d'arrêt en InGaAs. A la fin de l'élimination du substrat, une surface de type miroir est obtenue. Il aurait également été possible d'éliminer le substrat par une gravure mécano-chimique, mais cela aurait augmenté les risques d'arracher les matériaux collés.

Cependant, sur un des échantillons, le retrait ne s'est pas déroulé comme prévu. Après douze heures de gravure une zone n'avait toujours pas été éliminée. Celle-ci a nécessité une étape intermédiaire de gravure chimique par l'acide fluorhydrique pour être totalement éliminée. Une pollution par de la silice sur la face arrière du substrat d'InP pendant le dépôt de la silice de collage est probable.

Un "wafer" 100 mm avec petit et grand méplat, centré sur les couches reportées de III-V, est extrait par découpe laser. Cette étape est réalisée par un sous traitant : Rhone Alpe Laser. La figure 5.4 présente une schématisation la découpe. Lorsque la tranche dimensionnée en 100 mm est récupérée, la couche d'arrêt et le quaternaire d'interface sont éliminés par gravure chimique sélective (solution acide sulfurique - peroxyde d'oxygène et solution acide ortho-phosphorique - peroxyde d'oxygène). L'empilement final de matériau III-V pour détection SWIR est alors obtenu. Une couche de nitrure est ensuite déposée à la surface de cette tranche, puis la structuration 3D commence. Elle consiste en la gravure des vias de connexion à travers la passivation, la superposition de III-V, la silice de collage et la silice de passivation du circuit afin d'atteindre les contacts métalliques. Une représentation de la gravure est donnée dans la figure 5.1. Deux niveaux de lithographie sont nécessaires, un premier pour la gravure des couches d'InP et d'InGaAs et un second pour l'ouverture profonde du circuit de lecture. Lorsque les vias ont presque atteint le niveau top métal (il reste environ 100 nm de silice), tout le "wafer" est installé dans un réacteur MOVPE pour diffuser le zinc dans chaque via et ainsi doper localement les matériaux en type p. La diode est alors formée. Les 100 nm de silice/nitrure restant doivent protéger le métal des plots de contact d'éventuelles réactions avec le zinc utilisé lors de la diffusion.

Il s'en suit l'ouverture définitive du via pour les contacts avec le circuit par gravure sèche fluorée. Aucune lithographie n'est nécessaire, la faible épaisseur de silice restante dans le via au dessus du contact métallique peut être gravée rapidement, en ne gravant qu'une partie du nitrure de surface. Il faut alors connecter chaque via au circuit et préparer les plots de connexion de l'imageur. Or pour obtenir des contacts ohmiques, les contacts p et n doivent être composés d'alliages métalliques différents. Les métallisations doivent donc être réalisées en deux fois, ce qui signifie que plusieurs lithographies sont nécessaires. Ce sont les contacts p qui sont réalisés en premier, structurés grâce à un troisième niveau lithographique. Après le dépôt métallique, un recuit est nécessaire. C'est alors que peuvent être réalisées les métallisations du contact n (ou commun) en périphérie de la matrice. Afin d'obtenir un contact n suffisamment important, quatre bandes de nitrures sont éliminées en périphérie de la matrice pour permettre le contact direct sur la surface d'InP de type n. C'est alors que ces bandes sont métallisées. En même temps, la métallisation des plots de connexion de l'imageur est réalisée. Donc

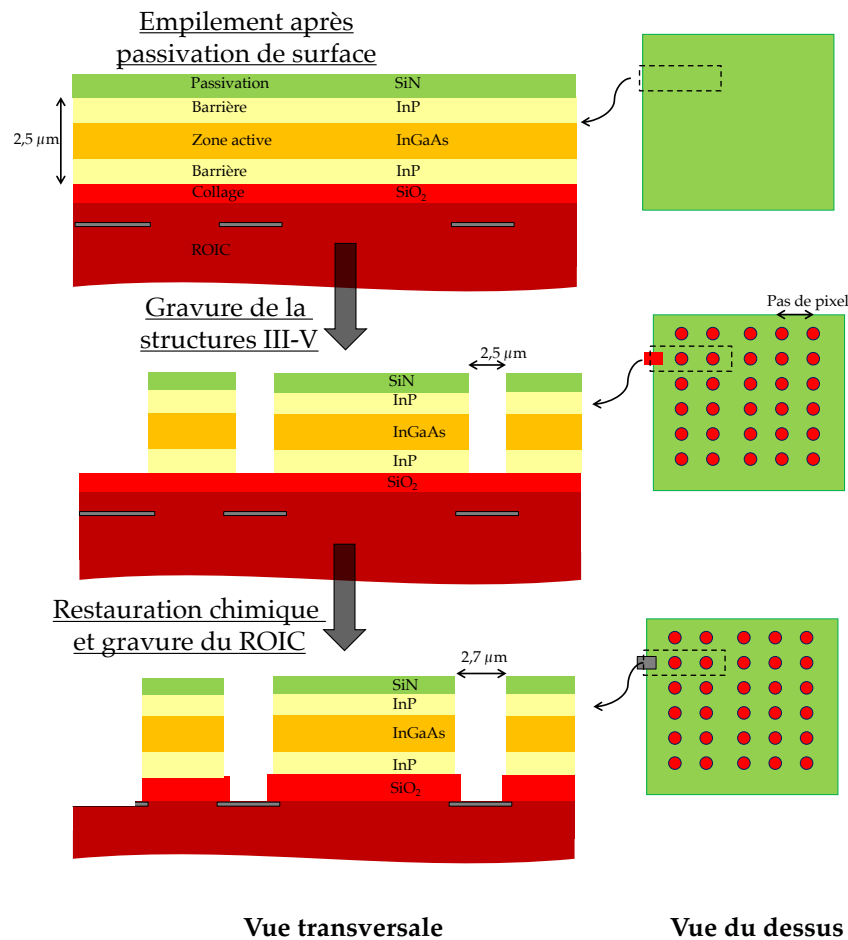


FIGURE 5.1: Schématisation des étapes du procédé permettant la réalisation de via de connexion.

deux étapes lithographiques sont nécessaires, la première pour les bandes d'ouverture du diélectrique et une seconde pour la métallisation des bandes et des plots de contact (cf. 5.2).

Les lithographies

Le procédé de fabrication nécessite un jeu de cinq masques de lithographie : deux pour la gravure des vias, un pour la métallisation des pixels et deux pour la métallisation du contact commun et des plots de connexion (une pour la gravure du diélectrique, la seconde pour la métallisation). Puisque deux circuits différents sont utilisés, il a fallu concevoir deux jeux de masques : un pour le circuit dit Intense et un pour le circuit dit "Snake".

Revenons rapidement sur le choix de la méthode de lithographie. Dans la première partie de ce manuscrit, j'avais rapidement défini ce qu'est la lithographie et les différentes méthodes. Voyons maintenant comment elles fonctionnent et quels sont leurs avantages et leurs inconvénients pour notre procédé. Il existe un grand nombre de

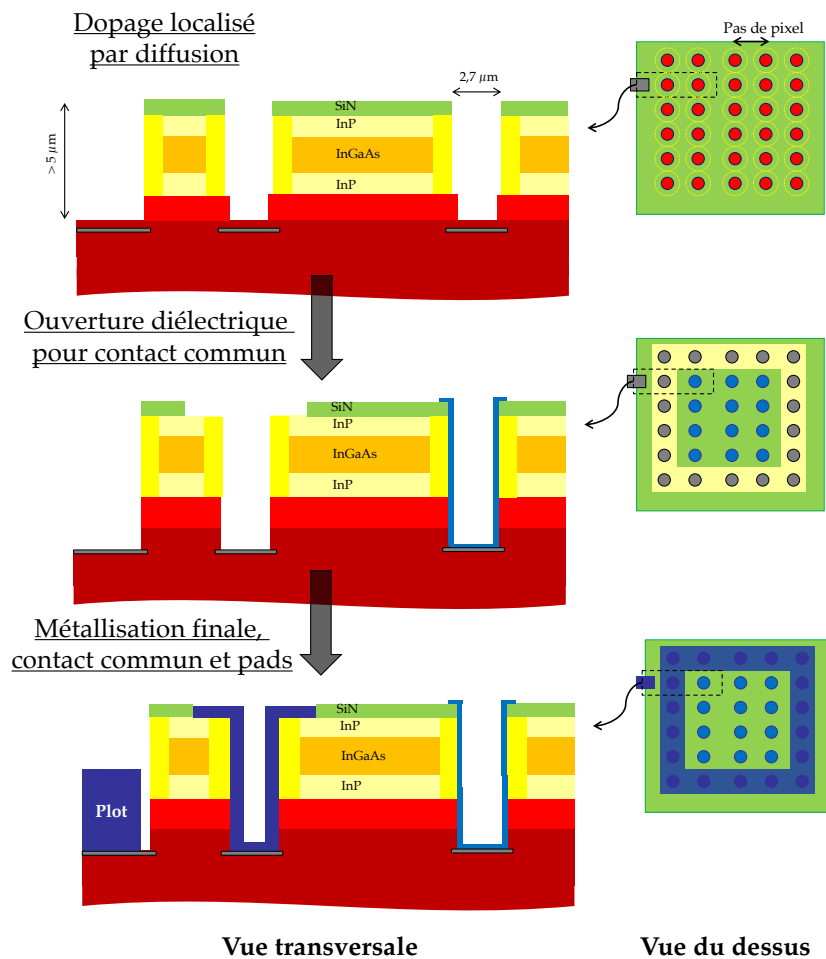


FIGURE 5.2: Schématisation des étapes du procédé permettant la métallisation des vias.

méthodes, je n'en présenterai que quatre familles, les plus adaptées à la fabrication industrielle : les lithographies UV en contact, les lithographies UV "Stepper", les lithographies "eBeam" et les lithographies "Nano-imprints".

- Les lithographies en contact reposent sur l'utilisation d'un masque en quartz sur lequel a été structuré un film de chrome opaque aux ultraviolets. Le système va alors mettre en contact la surface recouverte de résine photosensible de l'échantillon et le masque. Puis l'insolation a lieu à la surface du "wafer". Dans la majorité des cas, ce sont des lithographies avec un alignement manuel, où l'utilisateur doit repérer les marques d'alignement puis positionner correctement le masque par rapport à l'échantillon. C'est une technique bien adaptée pour les échantillons de taille inférieure à 3 pouces et dont la précision d'alignement sera au mieux de ± 500 nanomètres. De plus, la mise en contact peut arracher de la résine à la surface de l'échantillon, créant des trous dans le dépôt de résine, ceux-ci étant souvent d'ordre millimétrique. Ils peuvent fortement dégrader l'opérabilité d'une matrice, la rendant alors inutilisable.
- La technique par "eBeam" utilise un faisceau d'électrons qui va alors écrire les motifs à la surface du "wafer". Ce faisceau modifie les propriétés physiques

de la résine, rendant certaines zones solubles dans un développeur et les autres non. L'alignement de la plaque est fait de la même manière que sur le Stepper, le système repère des motifs puis positionne l'échantillon. Cette technique qui s'apparente à une écriture, permet la réalisation de structures de très petite taille (un point peut mesurer 7 nanomètres) mais cette méthode a l'inconvénient d'être longue et donc onéreuse.

- La lithographie par "nano-imprint" est très différente des précédentes. La structuration provient d'un effet mécanique sur la résine et non plus de son exposition à un rayonnement. Le système lithographique, après alignement, comprime la surface de la résine avec un masque structuré, la résine restant dans les zones comprimées est alors éliminée.
- Dans la lithographie par projection et plus particulièrement par projection Stepper, le masque n'est pas mis en contact avec l'échantillon mais il est placé à distance. Le système permet alors la focalisation de la lumière dans la résine. Il peut alors insoler toute la plaque ou bien seulement une seule zone, on parle alors de lithographie "Stepper". Lorsque l'insolation UV se fait en plusieurs étapes (ou "steps"), le masque ne représente plus qu'une cellule qui sera répétée sur la surface du "wafer". De plus, l'alignement n'est pas fait manuellement mais est réalisé automatiquement par le système, en reconnaissant les méplats ou bien en repérant des marques d'alignement spécifiques. C'est une technique très rapide lorsque les marques d'alignement sont bien reconnues. Elle permet en outre la structuration de grandes surfaces sans problème d'arrachement et donc est parfaitement adaptée à la réalisation d'imageurs sur des "wafers" 100 mm.

De plus, outre la réalisation des photodiodes, le fonctionnement d'un imageur dépend du bon alignement des structures dans la superposition III-V par rapport aux contacts métalliques du circuit de lecture. C'est à dire qu'il ne doit pas exister un décalage dans l'alignement des vias de connexion sur les plots de connexion. Dans le cas contraire, les pixels ne seraient pas connectés au circuit et donc seraient inopérants. Dans les faits, les plots de connexion sont plus larges ($5\ \mu\text{m}$ pour Intense, cf. figure 5.3 a) et $10\ \mu\text{m}$ pour Snake, cf. figure 5.3 b)) que les vias ($2.5\ \mu\text{m}$). Cela signifie qu'il peut exister un faible décalage sans altération des performances de l'imageur.

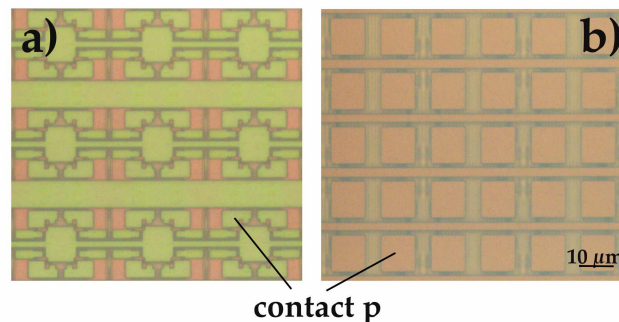


FIGURE 5.3: Photographie des contacts métalliques p des circuits de lecture. a) D'un circuit Intense. b) D'un circuit Snake.

Or après collage et élimination du substrat, le ROIC est toujours entièrement recouvert par le III-V, rendant impossible de repérer ses structures "Top Metal" et donc de s'aligner. C'est pourquoi une étape supplémentaire de détournage des alliages III-V

doit être réalisée. Après ce détournage, les marques d'alignement du circuit deviennent visibles en périphérie du "wafer". Il est possible de s'en servir directement pour aligner sur "Stepper" si elles sont compatibles ou bien pour placer de nouvelles marques d'alignement sur la totalité du "wafer". Cette étape lithographique peut être réalisée uniquement par lithographie contact, puisque les circuits utilisés ne possèdent pas de marque reconnaissable par le "Stepper" du laboratoire (voir figure 5.4). Après avoir déposé ces marques, toutes les étapes de lithographie peuvent être réalisées sur un "Stepper". Cela signifie que le procédé complet de fabrication nécessite deux niveaux de lithographie en contact pour le détournage et le dépôt de marque d'alignement "Stepper" puis cinq niveaux de lithographie "Stepper". De plus, il arrive que la surface d'un échantillon après collage et retrait du substrat présente des reliefs anormaux, telles que des bulles ou des arrachement de matériaux III-V. Dans ce cas, une lithographie en contact ne donnera pas de motif bien résolu et il existe un risque de dégradation de la surface et du masque de lithographie. C'est pourquoi l'utilisation de lithographies hors contact, comme le "Stepper", permet de s'affranchir des problèmes de relief et assure une bonne résolution.

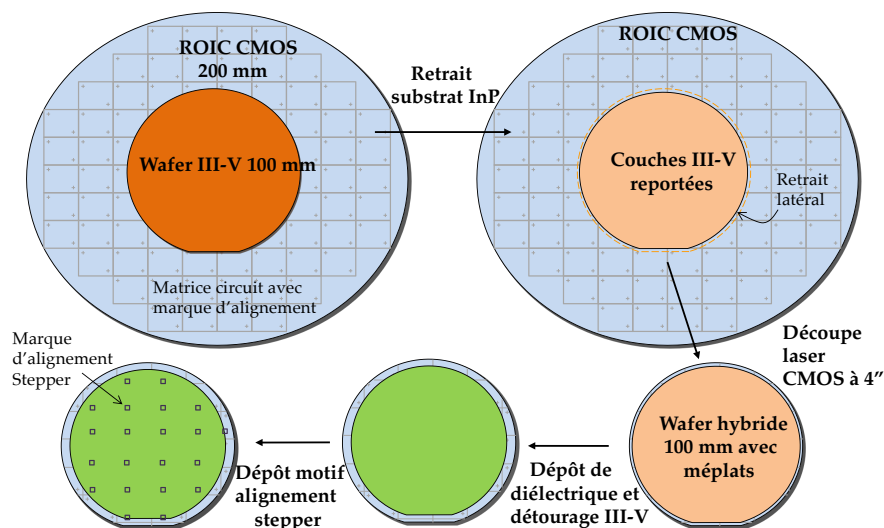


FIGURE 5.4: Méthode de détournage et d'installation de marque d'alignement d'une tranche collée sur un circuit de 200 mm pour son adaptation au procédé de structuration de diodes LoopHoles sur tranches 100 mm.

Enfin l'alignement du "Stepper" est possible grâce à l'utilisation de trois jeux de motif : les TVPA, les AGA_B et AGA_C (voir figure 5.5). Le système utilise deux marques TVPA éloignées pour corriger le désalignement global et la rotation de l'échantillon. Puis les AGA sont utilisées pour l'alignement précis, au total 10 AGA_B et 10 AGA_C, localisées sur toute la surface sont utilisées. Sur un "wafer" de 100 mm, une dizaine d'AGA_B et C sont utilisées. Après développement de la résine, l'alignement est contrôlé par un vernier. Il a été remarqué que le système s'aligne mieux lorsqu'il utilise des marques d'alignement faites par lithographie "Stepper" (~ 100 nm) que lorsqu'il utilise les marques d'alignement faites par lithographie en contact (~ 400 nm). C'est pourquoi il a été décidé d'utiliser dès la seconde lithographie "Stepper" les marques d'alignement créées lors de l'étape précédente et de ne plus utiliser dans la suite du procédé les marques faites par lithographie contact. La raison de cet écart n'est pas clair : moins bonne

définition des marques, déformation différente de la tranche lors de son aspiration, ...

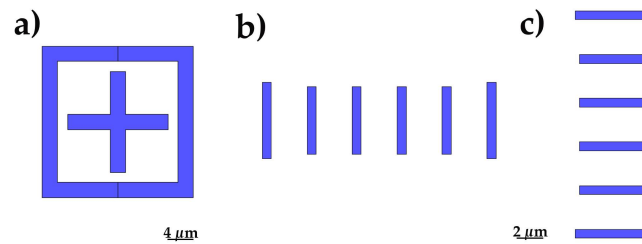


FIGURE 5.5: Marques d'alignement pour "Stepper" de la compagnie Canon : a) TVPA. b) AGA_B. c) AGA_C.

5.1.2 Le collage

Généralité et commentaires des résultats

Le premier point important à aborder dans la réalisation de matrices de photodiodes LoopHole est le collage de matériau III-V sur un ROIC-CMOS. Cette étape permet l'hybridation de tout le "wafer" InP sur le circuit.

Elle est réalisée par le CEA-LETI et consiste en plusieurs étapes : dans un premier temps, la surface du "wafer" de III-V est traitée après épitaxie afin d'améliorer son état de surface. Puis un dépôt PECVD de plusieurs microns de silice est réalisé sur toute sa surface. Celui-ci étant complètement conforme, les défauts provenant de l'épitaxie transmettent des reliefs (positifs et négatifs) à la surface de ce "wafer". Par un procédé de polissage mécano-chimique (CMP), une partie des reliefs est gommée. En moyenne, ce type de polissage consomme plus de 2 microns de silice. Dans notre cas, des dépôts de 3 micromètres ont été utilisés, aboutissant à en moyenne un micromètre de silice restant après CMP.

Afin de déterminer si le collage a été efficace, la plaque est analysée par "sonoscan". Cette méthode utilisant des ondes acoustiques, permet de repérer des variations dans la propagation des ondes et donc les interstices entre le circuit et le "wafer" d'InP. Or la présence d'interstices signifie que le collage n'est pas parfait. La figure 5.6 montre les "sonoscans" de trois "wafers", le premier présente un collage très mauvais, avec la majeure partie de l'interface de collage non adhérente. Celui du milieu a lui un "sonoscan" moins irrégulier, une partie du "wafer" d'InP est bien collée, le reste non. Enfin le "sonoscan" de droite semble presque parfait, il y a donc une bonne adhérence. Malgré tout une variabilité de réflexion acoustique est observable dans les zones sans pixel.

La seconde évaluation du collage est faite visuellement après le retrait du substrat. Les zones avec une mauvaise adhérence se détachent du circuit et laissent sa surface apparente. On remarque que les zones repérées par "sonoscan" concordent avec celles qui sont éliminées lors du retrait (voir figure 5.6).

Enfin, il est également possible de regarder par microscopie électronique l'interface de collage. Cela peut être réalisé par **SEM** ou par **TEM**. Dans les deux cas, la structure doit être préparée spécifiquement, puisqu'il est difficile de cliver proprement ce type de structure hybride Si/III-V. Par exemple, la mise évidence de l'interface par **MEB**

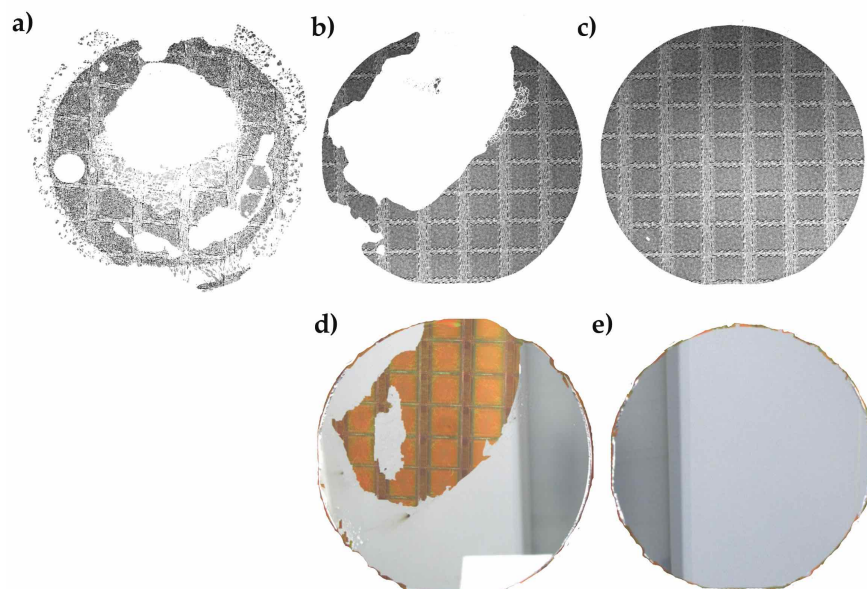


FIGURE 5.6: **a)**, **b)** et **c)** "Sonoscan" de trois wafers avec superposition InP/InGaAs/InP collées sur ROIC-CMOS Intense. En **d)** et **e)** photographies de deux "wafers" d'InP avec superposition InP/InGaAs/InP sur ROIC-CMOS Intense après retrait du substrat.

peut être faite par couplage avec une gravure **FIB**. D'autres moyens d'analyse sont possibles. Citons par exemple les techniques de thermographie.

Il est difficile de déterminer pourquoi les collages des échantillons a) et b) ne se sont pas déroulés correctement. Il a été remarqué que le rendu final du collage dépend fortement de la planéité ou courbure de la plaque et de la rugosité de surface des deux "wafers". Or la planéité des structures III-V a très certainement été affectée par le dépôt PECVD de la silice de collage. Les 3 micromètres déposés ont pu augmenter la flèche de certaines plaques dans une trop grande proportion, flèche qui n'a alors pas été gommée par la CMP et qui a donc fortement dégradé le collage moléculaire. Il a également été observé une mauvaise tenue du diélectrique de collage lorsque la surface de l'InP n'a pas été traitée spécifiquement, problème qui fût corrigé. De plus durant le projet, il y eut un changement de la machine de dépôt au LETI qui a impacté les résultats.

Il faut maintenant faire un bilan de l'ensemble des collages réalisés dans le cadre du projet pour la réalisation d'imageur SWIR. En tout, 10 tranches ROIC-CMOS Intense ont été utilisées, deux tranches Snake et trois "wafers" dit mécaniques en silicium et autant de "wafers" III-V avec empilement pour imageur LoopHole. Le collage a été systématiquement testé avant recuit par "Sonoscan" afin de repérer les meilleurs lots. Lorsqu'un lot ne convenait pas, la structure d'InP était recyclée, c'est à dire la silice retirée et une nouvelle couche déposée. Or la manipulation et encore plus le recyclage des tranches III-V ont abouti à de nombreuses casses, du fait de leur fragilité naturelle et exacerbée par le dépôt de silice. Sur l'ensemble, 2 tranches collées sur Intense furent parfaitement collées et deux sortirent avec la moitié de la surface décollée. Les autres ne permirent pas un collage. Malheureusement, une des deux tranches Intense fût cassée lors de la découpe laser. Les morceaux furent récupérés et servirent de matériau de test pour le développement du procédé. Il ne resta donc qu'une seule tranche Intense intègre pour le procédé complet de fabrication. Concernant les tranches "Snake", une sur les

deux fût parfaitement collée, la seconde fût cassée pendant l'étape de collage. Enfin les "wafers" mécaniques donnèrent deux plaques bien collées. Elles furent coupées en quatre pour le développement. La première de ces plaques permis de tester un collage sans dégazage préalable de la silice de collage, ce qui ne donna pas de bons résultats. On obtient finalement un rendement de collage de 5/15 (33%). La figure 5.7 présente les résultats du collage pour les trois dernières plaques collées, soit celles qui ont été utilisées pour la réalisation de matrices. L'aspect miroir de la surface d'un échantillon Snake et un échantillon Intense est visible. Il y a également une correspondance entre le défaut apparent au "Sonoscan" et ceux de la photographie sur l'échantillon Intense détérioré.

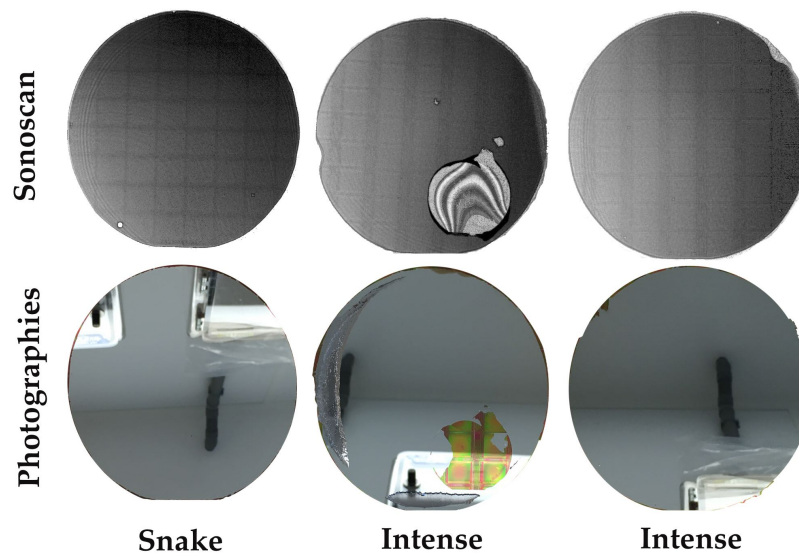


FIGURE 5.7: "Sonoscan" de trois wafers avec superposition InP/InGaAs/InP collées sur ROIC-CMOS Intense et Snake. Et photographies de trois "wafers" d'InP avec superposition InP/InGaAs/InP sur ROIC-CMOS Intense et Snake après retrait du substrat.

Caractéristiques des couches reportées

Il est également possible d'étudier la structure des couches reportées par diffraction des rayons X. La figure 5.8 présente le diffractogramme X d'une structure épitaxiée type LoopHole mais avec en surface une couche supplémentaire après épitaxie de 70 nanomètres d'InGaAs, et deux autres diffractogrammes de structures type LoopHole (donc sans les 70 nm) après le collage moléculaire et retrait du substrat. L'un présentait un collage parfait (plaque "Snake"), le second un collage très dégradé. Après épitaxie, le signal est bien représentatif d'une structure d'InP et d'InGaAs. Un pic de Bragg principal à 31.89 deg. apparaît, représentatif du substrat d'InP avec un second pic proche représentatif du léger désaccord de l'InGaAs. Des franges d'interférence dues aux 70 nm d'InGaAs sont identifiables aux angles compris entre 31,5 et 31,8 deg. et une frange due aux 10 nanomètres de quaternaire est également visible à environ 33 deg.. Sur l'échantillon collé, ce pic principal est toujours présent et toujours centré sur 31,89 deg. avec encore un pic secondaire présentant un léger décalage angulaire dû au désaccord de paramètre de maille. Par contre le pic principal est sensiblement déformé (plus large). Cette déformation du pic de Bragg est également observée par Czornomaz

[3]. La simulation du diagramme utilisant la théorie dynamique de la diffraction des rayons X par des structures déformées montre que l'absence de la couche de 70 nm d'InGaAs et du substrat d'InP ne suffit pas à expliquer cette déformation. Il y a donc certainement une forte contrainte appliquée à la structure. Sur une troisième structure dont le collage n'a pas été parfait (nombreuses cloques) le pic est bien plus déformé (structure défectueuse), la contrainte est probablement encore plus forte.

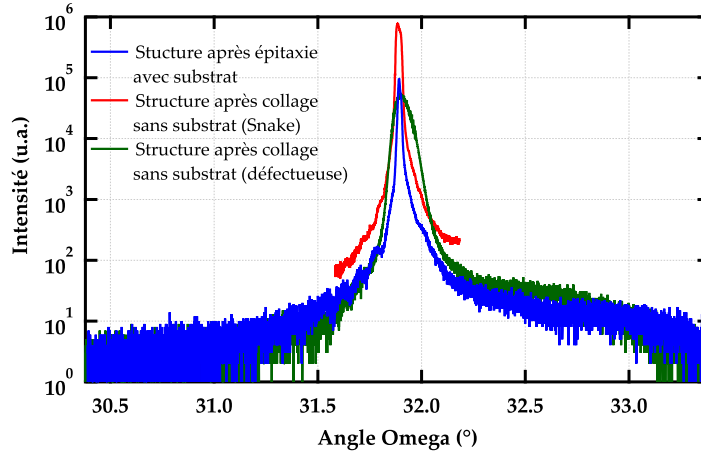


FIGURE 5.8: Diagramme de diffraction des rayons X des plans (004) d'une structure type Loopholes (InP(substrat)/InP/InGaAs/InP) avant et après collage moléculaire et retrait du substrat. La structure analysée avant collage possède une couche supplémentaire d'InGaAs en surface de 70 nm.

Les flèches des "wafers" 100 mm ont été mesurées. Sur un échantillon collé directement sur silicium par 500 nm de silice, une flèche de 4,5 micromètres a été mesurée dans l'axe perpendiculaire au grand méplat et une flèche de 9 μm a été mesurée dans l'axe parallèle. De même sur une structure pour diodes LoopHole collée sur un CMOS "Snake", des flèches de 1 μm sur l'axe parallèle au grand méplat et 2,5 μm sur l'axe perpendiculaire ont été relevées. On obtient donc des déformations suffisamment faibles pour que les échantillons puissent être utilisés sur un système de lithographie. Sauf sur la plaque collée défectueuse où des flèches de 20 μm ont été observées. Ces observations rejoignent les résultats de diffraction X, il existe une déformation des structures qui engendre une contrainte sur le matériau. Calculons donc cette contrainte σ . Une flèche de 2,5 μm représente un rayon de courbe R de 1 km et une flèche de 20 μm un rayon de courbure de 125 m. Or à partir de ce rayon de courbure il est possible par la loi de Stoney de calculer la contrainte appliquée au matériau reportée [252].

$$\sigma = \frac{E}{1 - \nu_u} \cdot \frac{h_s^2}{6 \cdot h_r \cdot R} \quad (5.1)$$

Avec E le module de Young du silicium, ν_u le coefficient de Poisson, h_s l'épaisseur du substrat et h_r (600 μm) l'épaisseur de la couche reportée (2,5 μm). En prenant $\frac{E}{1 - \nu_u}$ égale à 180 GPa [252], on obtient une contrainte de 4,3 MPa sur la structure de la tranche "Snake" et 35 MPa sur la tranche collée défectueuse.

Le but du projet étant la réalisation de matrices de pixels pour imageur, des analyses dites de "Surfscan" ont été faites pour déterminer le nombre de défauts de surface.

Ceux-ci ont en effet un impact direct sur l'opérabilité des matrices. Ces analyses consistent à photographier à l'aide d'un microscope toute la surface du "wafer". Dans le cas d'une tranche 100 mm le microscope prend à l'aide d'un système automatisé 2966 photographies. Un programme analyse ensuite l'image totale afin de détecter les défauts de surface (taille supérieure à 880 nanomètres). Pour une structure collée sur CMOS Snake, après retrait du substrat, les défauts suivants ont été comptés:

- 2872 défauts de taille comprise entre 1 et 50 μm ;
- 19 défauts de taille comprise entre 50 et 100 μm ;
- 10 défauts de taille supérieure à 100 μm .

L'image correspondant à la détection est présentée dans la figure suivante 5.9 a)). Sur cette figure apparaissent par des rectangles rouges les zones analysées, le bord de la plaque étant par la suite éliminé, il n'est pas comptabilisé. Chaque point coloré représente un défaut détecté, avec en vert les défauts de taille comprise de 1 à 50 microns, en bleu pour les défauts de taille comprise entre 50 et 100 μm et en rouge les défauts de taille supérieure à 100 micromètres. Or pour la réalisation de matrices de photo-diodes planaires, un "wafer" entrant dans les spécifications a après épitaxie une surface présentant en moyenne :

- 51 défauts de taille comprise entre 1 et 50 μm ;
- 8 défauts de taille comprise entre 50 et 100 μm ;
- 3 défauts de taille supérieure à 100 μm .

Il y a donc beaucoup plus de défauts à la surface de notre "wafer". On peut en outre remarquer que la densité de défauts est plus élevée sur la périphérie de la plaque que sur le centre. C'est une statistique que nous retrouvons également sur des plaques en sortie d'épitaxie.

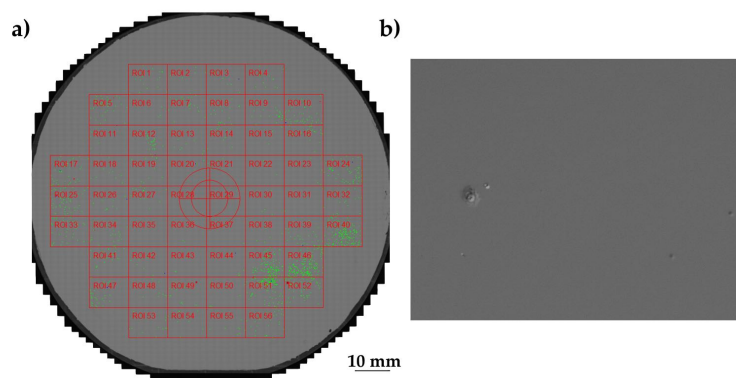


FIGURE 5.9: Analyse des défauts de surface sur échantillon 100 mm collé sur CMOS. En a) une cartographie "surfscan". En b) une photographie des défauts comptés.

Un défaut est présenté dans sur la figure 5.9 b). Les défauts sont majoritairement de forme ronde et de relief négatif. Il est difficile de se prononcer sur leur origine, étant donné que cette mesure n'a pu être réalisée que sur une seule plaque (le laboratoire ne disposaient pas de "surfscan" avant). Ceux ci peuvent provenir de l'épitaxie, ou bien des différentes étapes de collage et surtout du retrait du substrat.

Par ailleurs, un décalage entre le centre du "wafer" d'InP et le centre du "wafer" 200 mm du circuit peut exister. Celui-ci est la conséquence de la méthode semi-manuelle utilisée pour le collage. Or pour que le "Stepper" puisse aligner l'échantillon le décalage ne doit pas excéder 7,5 mm. Sur les trois échantillons obtenues, leur décalages moyens étaient de 4 mm sur l'axe x et de 1 mm sur l'axe y. La découpe ne doit pas non plus donner un angle trop important entre le grand méplat et l'axe de symétrie du circuit car le "Stepper" ne pourra alors pas aligner l'échantillon.

Évaluation de la tenue du collage pendant le procédé

L'évaluation de la résistance du collage pendant le procédé est faite au fur et à mesure de la fabrication, afin de s'assurer que les couches reportées restent parfaitement collées. Des descentes et montées en températures cryogéniques, de même que des essais mécaniques ont été tentés. Cela permettra également d'identifier la compatibilité au premier ordre d'un collage avec un fonctionnement cryogénique d'un imageur.

TABLEAU. 5.2: Tenue du collage moléculaire après différents traitements.

Traitements	Conditions	Tenue du collage
Thermique	80 K	Intacte
	500K	Intacte
	700K	Bulles
Mécanique	Clivage	Intacte
	Scie Mécanique	Intacte
	Impacte	Intacte
Chimique	H ₂ SO ₄	Intacte
	H ₃ PO ₄	Intacte
	HF	Parfois bulles

Par contre il semble que lorsque la matrice est soumise à des températures élevées, des bulles ou "cloques" de diamètre supérieur à 50 μm peuvent apparaître (cf. figure 5.10 a) et b)). C'est un véritable problème pour la fabrication de matrices puisque cela risque d'arracher le matériau du circuit et donc d'entraîner la formation de zones non fonctionnelles sur les matrices (baisse de l'opérabilité) tout en perturbant les étapes de lithographies.

Des tests supplémentaires sur des échantillons collés sur silicium avec par endroits des matrices de vias montrent qu'après être montées en température, les zones avec vias ne présentent pas de bulles, alors que les zones sans en sont entièrement recouvertes (voir les photographies de la figure 5.10 et l'image MEB de la figure 5.11 b)). Il est donc possible d'affirmer que les vias empêchent l'apparition des bulles.

Plusieurs explications sont possibles : les vias pourraient permettre au gaz contenu dans la silice de collage d'être évacué et ainsi de ne plus former de bulles. C'est une théorie également défendue dans la référence [253]. Cela rejoint également une observation faite au début des tests de collage, où aucun recuit n'avait été fait après le dépôt de la silice par PECVD. Il avait alors été remarqué que le collage était parasité par de nombreuses bulles après le recuit de collage. Or il est couramment admis que les dépôts de silice par PECVD donnent des diélectriques avec des concentrations en eau et en hydrogène incorporées non négligeables. Il est donc possible qu'une étape à température

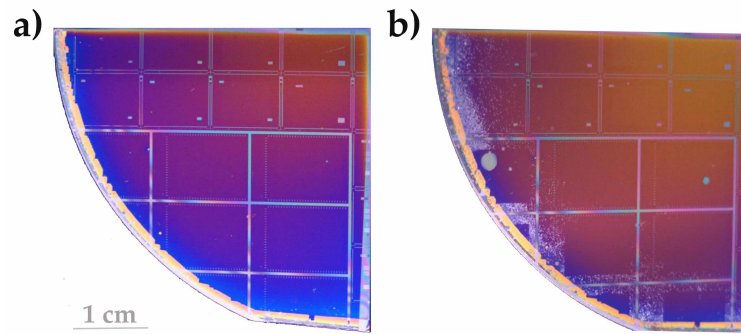


FIGURE 5.10: Photographies d'un "wafer" d'InP avec superposition InP/InGaAs/InP collée sur un "wafer" silicium avant a) et après diffusion de zinc b).

plus élevée, c'est à dire supérieure à 300°C , provoque le dégazage du reste du gaz non évacué lors du recuit de dégazage (après le dépôt de diélectrique, voir la figure 1.23) et provoque alors la formation de bulles.

Une seconde hypothèse à ce phénomène serait que du fait de la forte différence de dilatation thermique entre le silicium et les matériaux III-V ($2,6 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ pour le silicium et $4,6 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ pour l'InP [118]), les fortes montées en température augmenteraient les contraintes sur l'interface de collage et rompraient ainsi les liaisons, formant les bulles. Les zones avec vias, permettraient de diminuer ces contraintes et ainsi empêcheraient la formation de via. Cet effet compensateur des vias a été remarqué alors que les vias n'étaient pas complètement ouverts (voir figure 5.11), donc n'offrant pas de canal pour évacuer les gaz.

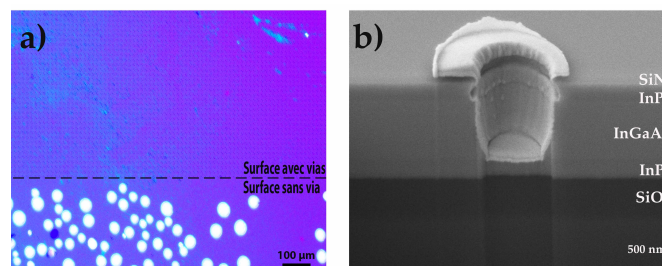


FIGURE 5.11: Superposition InP/InGaAs/InP collée sur un ROIC type Intense après structuration LoopHole. En a) Image microscope optique de la surface sur une zone avec et sans via. En b) Image MEB de l'interface de collage après FIB. Le via a été métallisé.

A ce stade nous ne pouvons pas discriminer le mécanisme générateur de bulle, nous supposons donc que la réalité est une combinaison des deux phénomènes. Malgré cela, l'utilisation de via évitant l'apparition de cloque semble fonctionner.

5.1.3 La formation des vias

La seconde brique technologique qu'il a fallu développer fût la gravure de vias à travers les couches reportées et le circuit. Cette gravure doit être homogène sur une plaque 100 mm et surtout reproductible. C'est une étape de fabrication pouvant de plus avoir un

très fort impact sur les performances de l'imageur, puisque c'est à ce moment que la couche à petit gap est ouverte et donc peut être détériorée. C'est aussi un moment critique pour le circuit puisque c'est ce qui permettra de mettre en contact les plots de contact du ROIC avec les couches absorbantes. La formation des vias demande des gravures successives : des gravures sèches fluorées, une gravure sèche chlorée et une gravure humide bromée. Les différentes gravures ont été développées séparément, sur des échantillons qui n'étaient pas totalement représentatifs des superpositions pour imagerie.

La gravure des vias dans les matériaux III-V

Le premier niveau de lithographie permet la structuration du masque de gravure de la couche de diélectrique de surface lors d'une gravure plasma RIE (O_2 et CHF_3). Ce dépôt, après avoir été ouvert jusqu'à la surface de la première couche d'InP, fait office de masque de gravure lors de la gravure plasma ICP chlorée de la superposition d'InP/InGaAs/InP. Sans entrer encore dans les détails des conditions du plasma, celui-ci est formé à partir d'argon, de dichlore et de dihydrogène, à température ambiante, avec deux régimes de concentration, un premier plus riche en argon et un second plus riche en dichlore. La première étape permet d'amorcer la gravure de l'InP en favorisant la volatilité des composés $InCl_x$ [254], par un effet de gravure mécanique de l'argon. La figure suivante 5.12 montre un via après la gravure ICP chlorée sur un échantillon de substrat InP. Le fond semble parfaitement plan, avec une faible rugosité sur les parois. Les parois des vias sont quant à eux très verticaux. Les rainures des parois du via sur l'image MEB proviennent de la résolution du masque lors de la lithographie réalisée par contact dans ce cas.

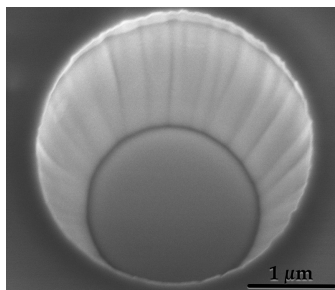


FIGURE 5.12: Image MEB d'un via pour loophole après gravure ICP chlorée sur substrat InP.

La gravure de la silice pour la connexion aux plots du circuit

La partie III-V du via est alors gravée. Il faut ensuite ouvrir la silice de collage et la silice de la surface du circuit. Sur les échantillons collés sur circuit Intense, l'épaisseur de silice à percer a été estimée à environ $2 \mu m$: plus d'un micromètre de silice de collage restant après CMP et 720 nm de diélectrique de passivation du circuit. De plus, la silice de passivation n'est pas homogène, l'image MEB exposée dans la figure 5.13 montre qu'il existe vraisemblablement 3 natures différentes de passivation, dont une fine couche de nitrure. Cela aura certainement un effet sur la gravure.

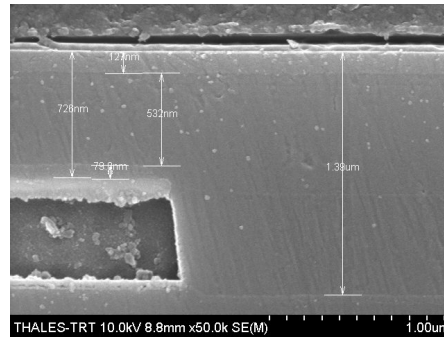


FIGURE 5.13: Image MEB de la passivation au-dessus d'un plot de contact d'un pixel d'un circuit de lecture type intense.

La méthode choisie doit être rapide (c'est à dire ne doit pas durer plusieurs heures) tout en ne dégradant ni les couches de III-V superficielles, ni les plots de contacts à chaque pixel. Une gravure sèche type ICP fût ainsi utilisée. Cependant, le masque de gravure constitué uniquement de nitrure n'est plus adapté.

Si le masque de gravure était uniquement une couche de nitrure déposée après retrait du substrat, il aurait fallu en déposer plusieurs microns, ce qui n'était pas envisageable. Des masques de résines épaisses (type SPR) ont été alors testés, ceux-ci permettent de résister aux gravures avec une assez bonne sélectivité, mais la résine risque d'être fortement dégradée lors des gravures ICP. Elle nécessite donc des recuits dits de consolidation (paliers de température jusqu'à la transition vitreuse de la résine), ce qui a pour conséquence de déformer les motifs par fluage, donc les vias et les marques d'alignement. Cela nécessite de plus des résines très épaisses (plusieurs micromètres), ce qui empêche de former des structures de petite taille. C'est pourquoi un masque de gravure métallique a été choisi. Le choix du métal dépend de sa résistance à la gravure sèche, mais aussi de sa facilité de dépôt et de retrait. Ce métal devant être entièrement éliminé après la gravure, son élimination ne doit pas affecter les contacts du circuit pouvant apparaître après ouverture qui sont en aluminium et en cuivre. Le seul métal disponible répondant à ces trois critères est le nickel.

Afin de le déposer et de l'ouvrir au niveau des vias, deux méthodes sont possibles : par lift-off de résine ou par usinage, la première méthode ayant le désavantage de demander un parfait alignement sur les vias et la seconde d'être un usinage par bombardement ionique risquant de dégrader les couches de III-V du via et de nano-structurer la silice du fond des vias. Les deux méthodes requièrent une étape de lithographie supplémentaire pour permettre la structuration du nickel. C'est la première méthode qui a été choisie.

Dans ce cas pourquoi ne pas avoir déposé le nickel juste après le dépôt de nitrure et l'utiliser en tant que masque de gravure lors de la gravure plasma RIE fluorée et la gravure ICP chlorée ? La réponse est simple, les métaux sont très rapidement attaqués par les plasmas chlorés. On aurait pu également imaginer une superposition nitrure/Ni/nitrure ou bien nitrure/nickel/résine mais il s'avère que la moindre surface de nickel apparaissant lors de la gravure ICP chlorée est directement pulvérisée dans le via, ce qui provoque un nano-masquage au fond du via et finalement une gravure de très mauvaise qualité. Pour plus de détails sur les différentes techniques possibles, leurs avantages et inconvénients respectifs, voir le tableau 5.3. Chaque méthode a été

testée. Seule la méthode retenue, c'est à dire double lithographie avec masque nitrure puis masque nickel a permis la réalisation de vias conformes.

TABLEAU. 5.3: Tableau récapitulatif des masques de gravure possibles pour former des vias.

Masques de gravure	Avantages	Inconvénients
Si_3N_4 ou SiO_2 seul	+ Une lithographie + Forme inchangée	- Dépôt long - Fort facteur de forme
Si_3N_4 /résine durcie	+ Une lithographie + Faible épaisseur de Si_3N_4	- Résine épaisses requise - Via de $1 \mu\text{m}$ impossible - Tenue de la resine
Si_3N_4 /résine	+ Une lithographie + Faible épaisseur de Si_3N_4	- Recuit nécessaire - Via de $1 \mu\text{m}$ impossible - Motifs déformés
Si_3N_4 /Ni partout	+ Une lithographie	- Incompatible ICP chlorée
Si_3N_4 /Ni/ Si_3N_4	+ Une lithographie + Dépôt rapide + Forme et côte inchangée	- Interface Ni/nitrure - Pollution nickel
Si_3N_4 /Ni/résine	+ Via de $1 \mu\text{m}$ possible + Forme et côte inchangée	- Deux lithographies - Usinage ionique - Pollution nickel
Si_3N_4/Ni structuré	+ Pas de pollution du nickel + Via de $1 \mu\text{m}$ possible + Forme et côte inchangée	- Deux lithographies - Alignement parfait requis

Enfin, la gravure pour la silice a nécessité le CHF_3 comme gaz précurseur et un ajout faible d'argon ou d'oxygène. Ce mélange permet une gravure directionnelle. Aucune différence de vitesse de gravure ou de forme de via n'a été remarquée entre un plasma à faible potentiel avec peu d'oxygène ou peu d'argon. En outre, le choix du potentiel appliqué pour accélérer le plasma de gravure a alors un impact important sur la vitesse de gravure mais également sur la sélectivité entre le masque de gravure et le matériau à graver. Par exemple dans nos conditions de plasma, en multipliant la tension d'accélération des ions par deux, la vitesse de gravure de la silice augmente de 50% mais la vitesse de gravure du nickel augmente elle de presque 1000%. Cet effet est plus encore important dans un plasma argon. Il y a donc une moins bonne sélectivité. Celle-ci provient principalement d'un changement de propriété de la gravure, qui devient de plus en plus physique (effets proches de l'usinage) et moins chimique. Par contre le masque de nickel n'est pas totalement parfait. Du fait de son dépôt par évaporation, il présente une rugosité qui se répercute fortement sur les parois de silice du via. L'image de la figure 5.14 donne une vue de la surface de nickel après une telle gravure plasma.

Suivis de gravures

Enfin, les gravures sont contrôlées par suivis interférométriques dans des zones prévues à cette effet. Lors d'une gravure sans problème, des oscillations du signal apparaissent, ce qui permet de déterminer la profondeur de gravure, ou plus exactement le positionnement du front de gravure par rapport à une interface. Plus il est proche d'un

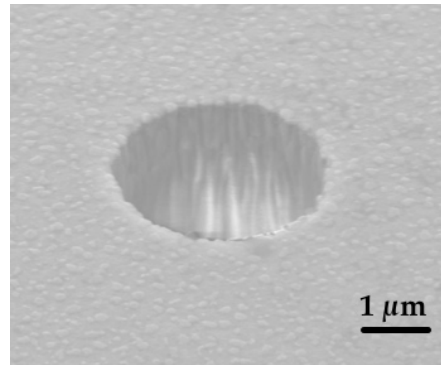


FIGURE 5.14: Image MEB d'un via réalisée après gravure dans un dépôt épais de silice.

changement de matériau (dioptré optique) et plus le signal oscille rapidement (voir figure 5.15). Le signal peut aussi révéler un défaut de gravure, par exemple lorsque le signal devient presque nul et sans oscillation. Cela peut provenir d'un effet de nanomasquage du fond de gravure et correspond donc à une mauvaise gravure. Dans la figure 5.15, la courbe verte présente le cas du suivi pendant une gravure avec nanomasquage alors que les courbes bleue et rouge présentent des suivis de gravures correctes. En outre, après chaque gravure des mesures par profilomètre mécanique sont réalisées, permettant d'obtenir une mesure exacte de la profondeur et de déterminer l'homogénéité sur la surface du "wafer".

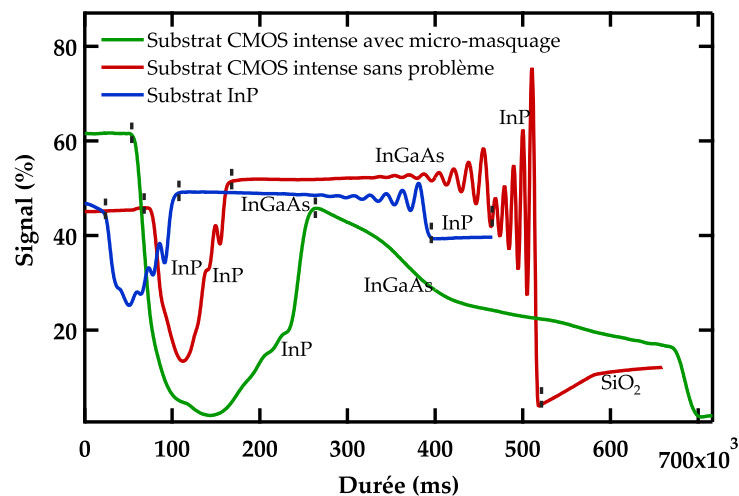


FIGURE 5.15: Suivi de gravure ICP chlorée de structure InP/InGaAs/InP par interférométrie.

Ces suivis sont réalisés dans des ouvertures extrêmement larges (pavés de plusieurs centaines de micromètres de large) par rapport aux vias, ce qui signifie que leur rapport de forme est différent et donc que la profondeur de gravure variera [255]. C'est pourquoi il est nécessaire de vérifier après chaque étape de gravure la profondeur du via pour chaque diamètre de via. Deux méthodes peuvent être utilisées : l'imagerie MEB après une coupe par FIB et la profilométrie optique. Sur une coupe FIB observée par microscopie MEB, il est possible d'obtenir la profondeur et la forme exacte du via, de même que son positionnement par rapport au plot de contact. Par contre c'est une

TABLEAU. 5.4: Vitesse de gravure d'un procédé plasma ICP chlorée sur des structures en InP et InGaAs.

Composition	Position	Vitesse (nm/min)	Ecart type (nm/min)
InP	1	280	29
InP	>1	505	26
InGaAs	1	205	6
InGaAs	>1	273	21
SiN	-	34	

méthode destructive, assez longue à mettre en œuvre et coûteuse. C'est par conséquent une méthode utilisable pour le développement du procédé de gravure mais pas de suivi de procédé. La profilométrie optique mesure quant à elle la profondeur des vias par focalisation dynamique. C'est une méthode rapide, sans contact (non destructive), donc parfaitement adaptée au suivi. Afin d'obtenir des mesures précises (jusqu'à un nanomètre) elle demande tout de même des surfaces totalement opaques au rayonnement utilisé. Cela signifie que le nitrure de surface et la silice en profondeur risquent de perturber la mesure. Il faut donc avant chaque mesure préparer l'échantillon, par exemple en le recouvrant entièrement (surface et fond du via) d'un métal, tel que le nickel. Ainsi on peut obtenir une cartographie 3D d'une zone de la surface et en déduire la profondeur du via. La figure 5.16 présente les mesures réalisées sur un ensemble de vias après gravure ICP chlorée. Sur cet échantillon (via de $2,5 \mu m$ de diamètre) avec une sur-gravure de 5 minutes (+52%), on remarque un fond de gravure plat, des surfaces homogènes et surtout, la profondeur de gravure obtenues est d'environ $2,7 \mu m$, ce qui signifie, en soustrayant l'épaisseur de nitrure de surface (200 nm), que la superposition III-V a été gravée sur $2,5 \mu m$ de profondeur. La gravure a donc seulement abouti à la silice de collage. On remarque par ailleurs un élargissement des vias latéralement, passant de $2,5 \mu m$ à $3,5 \mu m$. Or la mesure de profilométrie optique est une mesure par interférométrie qui a une précision de l'ordre du nanomètre sur le relief (axe z). Mais elle a aussi une précision de mesure sur les axes x et y beaucoup moins bonne puisque limitée par les optiques (presque $1 \mu m$ au grossissement permettant de voir les vias). Il faut donc réaliser une vérification de la mesure par microscopie électronique si on souhaite obtenir une mesure précise de l'élargissement latéral du via lors de la gravure. Sur un via de $2,5 \mu m$ de diamètre, proche de celui présenté en figure 5.16 mais avec un substrat InP et non silicium, le diamètre du via a été mesuré à $2,7 \mu m$, pour une profondeur de matériaux III-V gravé de 2,8 micromètre. Il y a eu une sur-gravure latérale de seulement 100 nanomètres, ce qui est tout à fait acceptable pour notre procédé de fabrication.

Une étude plus systématique a été réalisée afin de déterminer la durée de gravure idéale pour chaque diamètre de via. La figure 5.17 présente la profondeur de gravure de vias de diamètre de $2 \mu m$ à $4 \mu m$ en fonction du temps de gravure, dans deux types de structures : une superposition ROIC/SiO₂/InP/InGaAs/InP, nommée S1 et une seconde structure S2 avec une couche de 500 nm d'InGaAs en plus à la surface. Il apparaît qu'il faut effectivement plus de temps pour graver complètement (jusqu'à l'interface de collage) un via de diamètre $2 \mu m$ qu'un via de diamètre $4 \mu m$. Il existe donc un fort effet du facteur de forme. Cela signifie qu'il faut une sur-gravure d'au moins 50% pour obtenir des vias de $2,5 \mu m$ débouchant sur la silice de collage. C'est à dire, pour une gravure durant 10 minutes, qu'un minimum de 5 minutes devra être additionné à la durée de gravure.

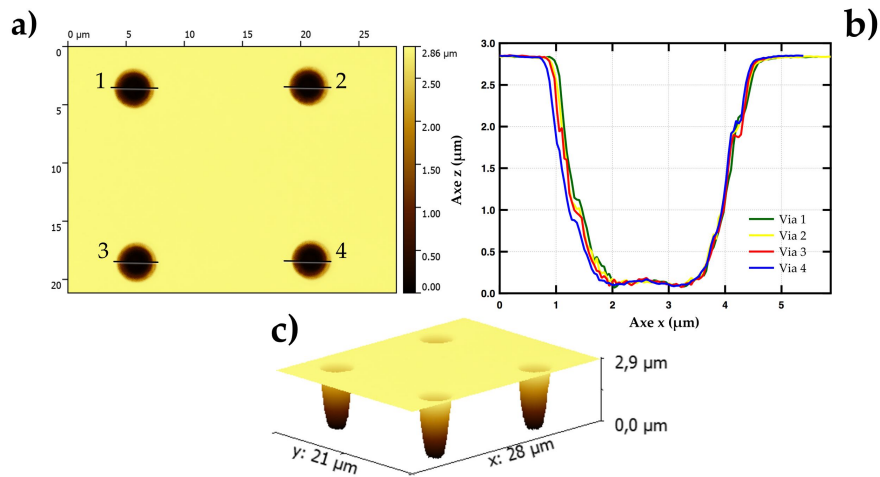


FIGURE 5.16: Mesures par profilométrie optique de vias gravés sur CMOS intense, après plasma chloré (sur-gravure de 5 minute). En a), image du dessus, en b) tracé des profils et en c) vu 3D.

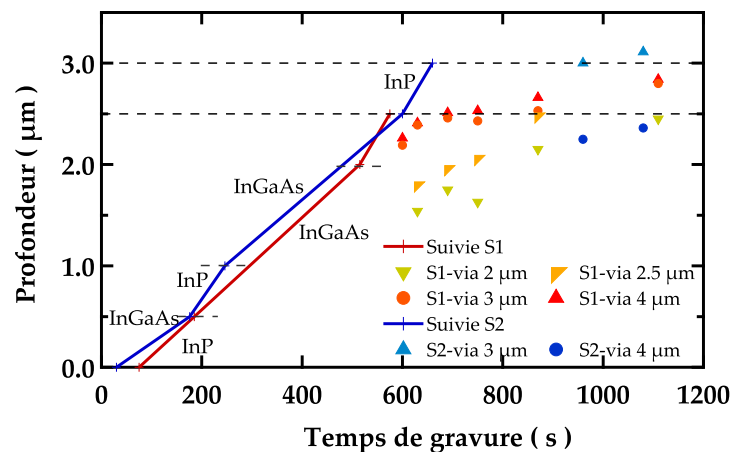


FIGURE 5.17: Profondeur de via après gravure ICP chlorée. Les mesures ont été réalisées par profilométrie optique et comparées aux suivis interférométriques de deux structures. Une première, en rouge, correspondant à une structure collée sur CMOs : ROIC/SiO₂/InP/InGaAs/InP et une seconde collée sur ROIC //InP/InGaAs/InP.

Des expériences similaires ont été réalisées afin de déterminer l'effet du rapport de forme sur le procédé de gravure de la silice. Elles ont été réalisées sur des échantillons non collés, mais où l'épaisseur de silice de passivation et de collage a été simulée. Dans ces conditions une sur-gravure de 30% par rapport aux ouvertures de suivie est nécessaire afin d'ouvrir totalement les vias de 2,5 μm de diamètre .

Gravure de la superposition dans des conditions réelles

Le passage à des échantillons de taille supérieure à 3 centimètres carrés sur circuit de lecture a apporté de nouveaux problèmes. Alors que le via présente un fond et des

parois lisses lorsqu'il est gravé sur un échantillon de petite taille (voir figure 5.18 a)), il est devenu très rugueux lorsque la gravure a été réalisée sur une tranche 100 mm. La figure 5.18 b) montre un via après la gravure plasma ICP chlorée. Lors de cette gravure, le suivi interférométrique a montré que la gravure n'était pas conforme aux gravures habituelles sur substrat InP, silicium ou ROIC. Le fond du via est particulièrement rugueux avec des micro-structures, les parois sont parsemées de cavités et un relief positif en forme de collerette apparaît autour du via. Des phénomènes sont donc intervenus lors de cette gravure, ce qui a fortement dégradé l'état du via. De plus ces défauts se retrouvent sur l'ensemble de cet échantillon mais également sur le second échantillon 100 mm collé sur circuit de lecture Intense.

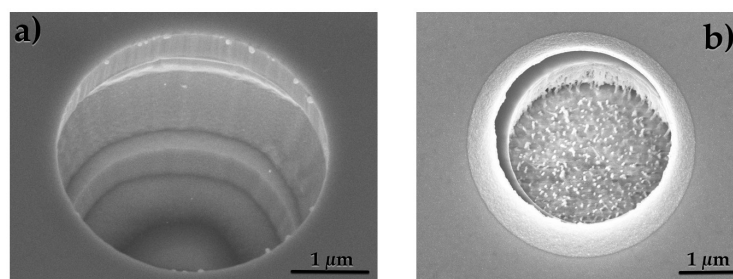


FIGURE 5.18: Vias après gravure plasma chlorée. En a) image MEB provenant d'un échantillon de 2 cm² et en b) image MEB provenant d'une tranche 100 mm.

Plusieurs origines sont envisageables:

- le métal, provenant des marques d'alignement "Stepper", rapidement gravé par le plasma, ne serait pas bien évacué et se serait redéposé dans les vias. Il aurait alors créé un micro-masquage dans les fonds;
- le passage à une plus grande surface d'échantillon a provoqué un défaut de réactif de gravure;
- le passage à une plus grande surface d'échantillon a limité l'évacuation des sous-produits de la gravure qui se sont redéposés dans les vias;
- du fait de sa taille la dissipation thermique a été modifiée, ce qui a abouti à un échauffement du matériau et donc une évolution de la gravure.

De plus, la figure 5.19 présente un via équivalent à celui présenté dans la figure 5.18 a) après l'étape de gravure de la silice de collage par plasma ICP fluoré. Le fond du via qui était lisse devient très rugueux, des nano-structures apparaissent. Le centre des vias présente moins de rugosité. En outre le suivi interférométrique de cette gravure n'a pas présenté d'anomalie particulière.

L'observation des grandes ouvertures (zones des chemins de découpe, montrées dans la figure 5.20) montre que le fond est lisse, mais le flanc de gravure présente une rugosité importante. Des reliefs, de forme proche de ceux dans les vias, marquent le flanc. Il semble donc que plus le fond de gravure a lieu près du flanc de matériau III-V et plus il y a de rugosité. Ce phénomène peut donc être la conséquence de la pulvérisation des atomes de III-V (et plus particulièrement de l'indium) du flanc de gravure, qui en se déposant dans le fond des vias provoquent un micro-masquage.

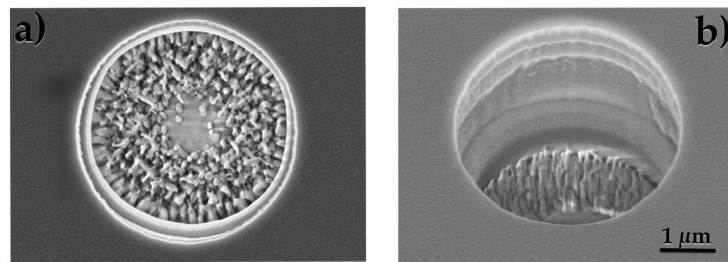


FIGURE 5.19: Via après gravure plasma chlorée et gravure plasma fluorée sur substrat ROIC-CMOS. Images présent à une accélération de 5 keV et à deux angles d’observation : a) 0° et b) 20°.

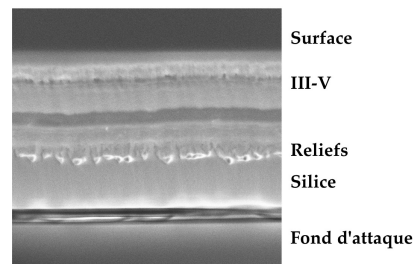


FIGURE 5.20: Flanc d’un chemin de découpe après gravure plasma chlorée et gravure plasma fluorée sur substrat ROIC-CMOS.

Dans ces conditions l’enchaînement gravure chlorée puis gravure fluorée ne permet d’ouvrir les vias correctement.

La restauration chimique par gravures humides

Les différentes gravures plasmas provoquent la dégradation des matériaux par des défauts ponctuels dans le réseau cristallin, qui peuvent avoir un impact important sur la densité de courant d’obscurité et donc sur les performances du capteur. En conséquence le matériau entourant le via doit être éliminé sur 50 à 100 nm. On parle alors de restauration. La méthode la plus douce est une attaque par gravure humide et puisqu’il faut éliminer aussi bien de l’InGaAs et de l’InP, la gravure chimique ne doit pas être sélective par rapport à la composition de l’alliage, ni par rapport à l’orientation cristalline. Le mélange d’acide bromhydrique, peroxyde d’hydrogène dilué étant presque totalement isotrope et non sélectif vis à vis des alliages III-V [256], il a donc été choisi.

Les premiers tests montrèrent une gravure beaucoup moins homogène qu’attendue (figure 5.21 b)). Deux zones apparaissent clairement :

- proche de la surface, de profil droit, mais avec de nombreuses cavités et une forte rugosité;
- en profondeur, rugosité faible et avec des parois non verticales.

Il semble exister une différence de contraste, indépendante de la composition du matériau sur la figure, qui coïncide avec les deux zones décrites précédemment. Ce voile

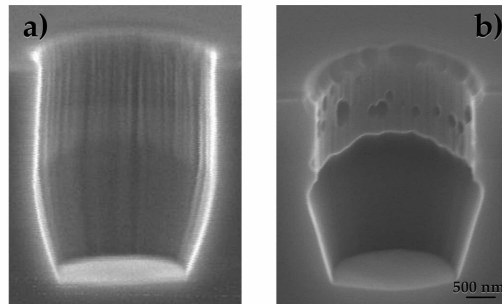


FIGURE 5.21: Images MEB d'un via avant **a)** et après **b)** restauration chimique par HBr/H₂O₂.

blanchâtre est probablement la cause de la différence de gravure dans le via. D'où peut-il donc provenir ? Un premier point de compréhension réside dans le fait qu'une rapide attaque chimique par une solution très diluée d'acide fluorhydrique avant la restauration chimique permet la disparition de l'inhomogénéité de gravure lors de la gravure HBr/H₂O₂ (cf. figure 5.22). Ce voile est donc probablement composé d'une très fine couche de diélectrique, provenant de la pulvérisation du masque de gravure SiN lors de la gravure ICP chlorée.

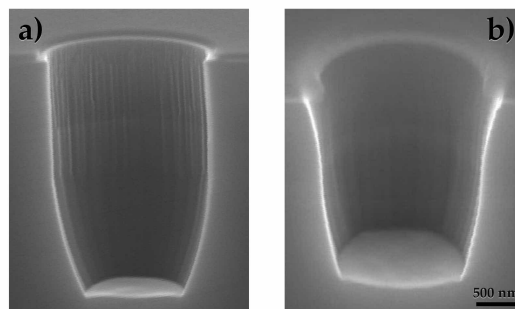


FIGURE 5.22: Images MEB d'un via préalablement exposé à une solution HF diluée avant **a)** et en **b)** après restauration chimique par HBr/H₂O₂.

5.1.4 Les métallisations

Notre procédé de fabrication sur circuit demande plusieurs métallisations. Il est possible de les séparer en deux groupes : celles pour les contacts métalliques p et n et celles purement structurales. Pour obtenir un bon contact métallique il faut que ceux-ci soient de type ohmiques. Il faut également que le métal recouvre entièrement toute la surface du via, du contact "top metal" du ROIC au nitrure de surface. Des dépôts métalliques très couvrants doivent donc être utilisés. De plus, il est préférable de réaliser un recuit pour améliorer l'interface entre le III-V et la métallisation dans les contacts p. Dans le cas d'un contact p, le platine est utilisé. Dans le contact n, c'est une superposition de titane/platine/or qui est utilisée. La technique de dépôt la plus adaptée est la pulvérisation. Mais il serait tout à fait possible de faire ce dépôt avec des méthodes parfaitement conformes comme par exemple l'ALD de TiN ou PtN ou bien l'"electroless" puis de faire croître une épaisseur plus importante par électro-dépôt.

La figure 5.23 présente des vias après métallisation type contact p. La technique employée sur cet échantillon est la pulvérisation. Le via en **a)** semble être entièrement métallisé. L'épaisseur de métal semble plus importante au fond du via et à la surface que sur les parois verticales. Un résultat similaire était par ailleurs visible dans la figure 5.11 **b)**. Afin de vérifier la présence d'une métallisation continue sur toute la paroi, l'échantillon a été immergé dans un bain d'acide bromo-hydrique. Après 30 secondes, il fut à nouveau clivé et observé au microscope électronique, le résultat est présenté dans la figure 5.23 **b)**. Sur cette image, la paroi du via n'apparaît plus être verticale, les couches d'InP et d'InGaAs ont bien été gravées par l'acide HBr. Cependant une membrane verticale apparaît, continue sauf au niveau de l'interface InP/InGaAs. Cette membrane est vraisemblablement le reste de la métallisation, la gravure ayant réussi à graver les matériaux à travers elle. Ce résultat signifie que la métallisation a bien couvert tout le LoopHole et donc que la technique choisie convient pour la réalisation de via à faible profondeur. Pour la connexion à un circuit de lecture les vias seront plus profonds, il pourrait donc y avoir une moins bonne continuité électrique.

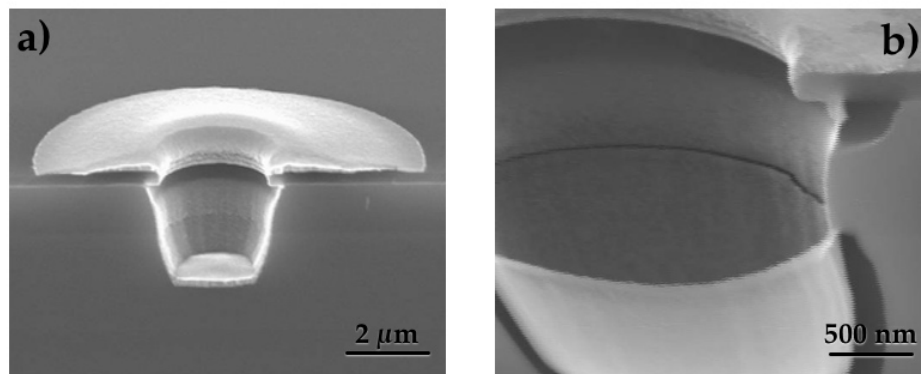


FIGURE 5.23: Métallisation d'un via LoopHole sur substrat InP. En **a)** vue transversale après clivage. En **b)** vue transversale après gravure humide HBr et clivage.

Les métallisations structurales, au nombre de deux, ne sont pas choisies pour leurs caractéristiques électriques. La première permet uniquement de poser des marques d'alignement lisibles par le "Stepper" afin de s'aligner sur le circuit. Cette métallisation doit donc être parfaitement conforme au motif souhaité et donner un contraste fort par rapport au diélectrique. Un dépôt de titane par évaporation est donc parfaitement adapté. Le second dépôt métallique de cette catégorie est bien différent du premier puisqu'il officie comme un masque de gravure pour la silice de collage. Il est composé d'un alliage suivant les contraintes citées dans la sous partie sur la gravure des vias. Un dépôt de 100 nm de nickel est réalisé. Cette épaisseur est suffisante pour résister à la gravure du via.

5.1.5 Organisation de la cellule et son adaptation au procédé de fabrication

Revenons maintenant sur l'organisation des structures fabriquées sur un "wafer". La surface de chaque "wafer" de 100 mm est décomposée en plusieurs cellules, chacune

comprenant nominalement une matrice de pixels (contacts p et n), des plots de connexions de l'imageur ou "pads" et les structures de suivi de fabrication. Deux organisations ont été utilisées, chacune adaptée à un circuit de lecture.

Sur le circuit de lecture Intense, la cellule est composée de trois zones, une première qui deviendra l'imageur, une seconde séparée électriquement intégrant des motifs d'analyses de courant et tout autour les chemins de découpe. La figure 5.24 présente une schématisation de son organisation. Dans la zone pour l'imageur, la matrice est constituée de 640 colonnes de 512 lignes de LoopHoles qui donnent les pixels autour desquels 7 rangées de via supplémentaires sont additionnées. Dans ces sept rangées, les trois rangées en contact avec les pixels servent de protection électronique des pixels, les trois plus éloignées donnent le contact commun (n) et la rangée intermédiaire joue le rôle de simple séparateur (elle peut être nommée "contact mécanique"). A environ un millimètre de cet ensemble et sur trois des ces quatre bords sont disposés les plots de l'imageur. Chaque plot ou "pad" est connecté au circuit non pas par une ouverture rectangulaire simple mais par des vias de connexion de $4\ \mu\text{m}$, afin de limiter l'exposition des connexions du circuit lors des différentes gravures et donc de ne pas les dégrader.

De plus, au vu des risques d'apparition de bulles au niveau des surfaces collées non ouvertes par des vias, les zones non utiles de l'imageur sont aussi entièrement recouvertes de vias. Des vias de 1 micromètre sont alors utilisés en évitant lors des gravures d'atteindre les niveaux "top métal" du CMOS pour ne pas risquer de la détériorer.

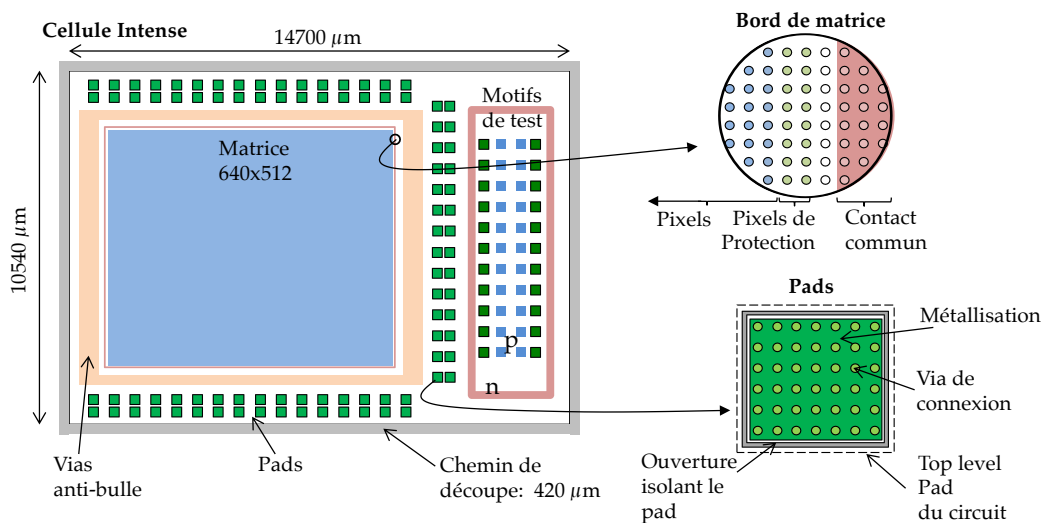


FIGURE 5.24: Organisation d'une cellule intense.

Les cellules "Snake" (cf. figure 5.25) sont bien différentes des cellules Intense, tout d'abord parce qu'elles ne possèdent que la zone dédiée à l'imagerie. Sa surface est donc plus petite. Les plots sont également disposés différemment, mais surtout il n'y a pas sur cette architecture de ligne de pixel d'isolation. La matrice de pixels est composée uniquement de 640×512 pixels (contact p) avec à sa périphérie 6 lignes de pixels de contact n.

Après fabrication d'une tranche type "Intense", aucune cloque n'a été observée dans les zones avec vias de $2,5$ et $1\ \mu\text{m}$ de diamètre, ni autour. De petites cloques sont tout de même apparus dans la zone de motif de test et le chemin de découpe où les marques

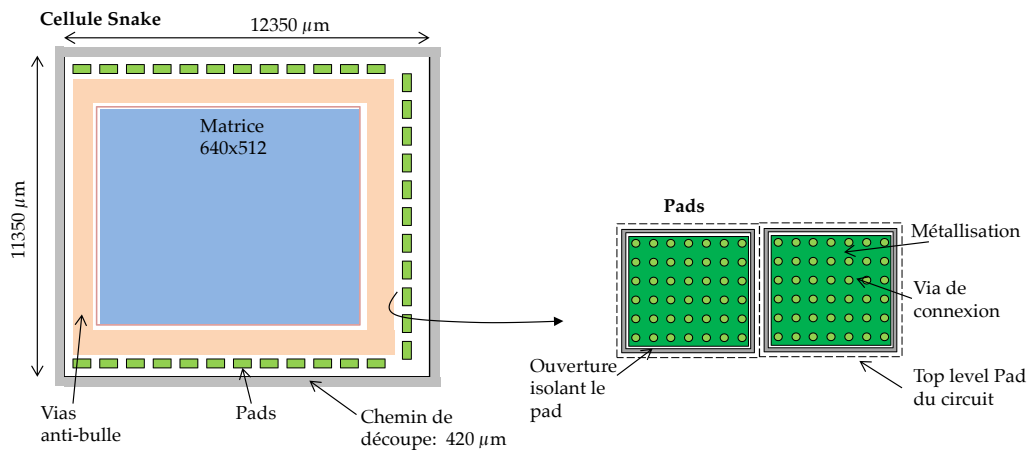


FIGURE 5.25: Organisation d'une cellule "Snake".

d'alignement et des. Ces résultats confirment l'importance de structurer totalement la surface de la matrice avec des vias de $1 \mu m$ de diamètre.

5.1.6 Modifications à prévoir de la technologie

La réalisation de matrice fonctionnelle n'a finalement (malheureusement) pas été possible au moment où s'achève la rédaction de ce manuscrit. Les causes sont multiples, mais elles sont principalement liées aux contraintes du projet. Les circuits de lecture n'ayant pas été développés spécifiquement, ils se sont avérés peu adaptés à la réalisation de photodiodes type LoopHole. Plusieurs modifications du circuit sont à prévoir :

- diminuer l'épaisseur de passivation afin de limiter la gravure de silice demandée pour l'ouverture des vias jusqu'aux plots de contact;
- adapter la surface des plots de contact, avec des métaux résistant à une gravure plasma;
- ajouter des motifs d'alignement utilisables par le "Stepper", ce qui permettra de s'affranchir de l'étape d'installation des premiers motifs d'alignement par lithographie contact;
- prévoir des zones de suivie de la gravure de la silice de collage et de passivation avec par exemple un plot rectangulaire d'environ $100 \mu m$ de côté, au même niveau lithographique que les plots de contact des pixels;
- augmenter son bilan thermique. Par exemple en augmentant sa température à $425^\circ C$ il y aurait moins de risque de l'endommager lors des stabilisations en température. Si sa résistance thermique était élevée à plus de $500^\circ C$, l'étape de diffusion ne demanderait plus de protection par oxyde d'hafnium.

Il faut également revoir le report des couches III-V sur le circuit. Le rendement de l'étape de collage doit être beaucoup plus élevé. La couche de silice de collage devra être réduite. L'ouverture des vias dans les couches de silice serait fortement simplifiée

s'il y avait une épaisseur totale de la silice de collage et de la silice de passivation inférieure à un micromètre.

5.2 Résultats Optoélectroniques

Le procédé de fabrication présenté plus haut représente le cas de figure de la structuration complète d'un imageur, des couches épitaxiées au dernier niveau de métallisation. Au cours de ma thèse, je n'ai pas attendu de développer complètement le procédé pour mesurer des diodes. Au contraire, au fur et à mesure de l'avancement du développement de toutes les étapes, des échantillons ont été mesurés. Cette sous-partie présente l'ensemble des caractérisations.

5.2.1 Résultats sur matériaux massifs

Caractérisation I(V)

Les premiers résultats opto-électroniques furent obtenus non pas sur des matrices complètes reportées mais sur des groupes de diodes tests sur substrat InP. Sur ce type d'échantillon, il n'y a pas eu d'étape de gravure de la silice de collage, la diffusion a été réalisée sans protection de la surface d'InP par HfO₂. De plus la restauration chimique n'avait pas été mise au point.

La figure 5.26 présente les caractéristiques I(V) de groupes de LoopHoles sur InP massif à 300 K et à pression atmosphérique. L'organisation de ces groupes est présentée dans le chapitre 3 de ce manuscrit. Tout d'abord, ces groupes présentent bien une caractéristique électrique de diode. La caractéristique est non symétrique, il y a là un comportement redresseur du dispositif. Ensuite, on remarque des niveaux de courant différents entre chaque groupe de pixels. Des diodes avec des pas de 15 μm , 10 μm et 7.5 μm sont obtenues. Aucune diode de pas 30 et 5 micromètre n'est obtenue, de même que des diodes avec un diamètre de via supérieure à 2 microns. L'inexistence de diode de via de diamètre 3 et 4 μm peut s'expliquer par la profondeur de gravure obtenue. Si la gravure plasma ICP chlorée de la superposition III-V a été trop profonde, le via débouche dans le substrat en InP, fortement dopé type n. Si le via est connecté directement au substrat, un court-circuit entre le contact commun et le contact p se forme. Mesurer la caractéristique I(V) des photodiodes n'est plus possible.

Sur les différents motifs mesurés, les meilleures performances sont obtenues sur des diodes de pas 10 μm et de diamètre de via de 2 μm , à 300 K. Elles présentent un courant d'obscurité à -0.1 V de 185 fA par diode. Ensuite il est remarquable qu'à pas de pixel donné, les groupes de diodes de diamètre de via à 2 microns donnent des courants d'obscurité inférieurs aux groupes de diodes à 1 μm de diamètre. De même, à un diamètre de via fixé on remarque que le courant d'obscurité augmente avec la diminution du pas de pixel.

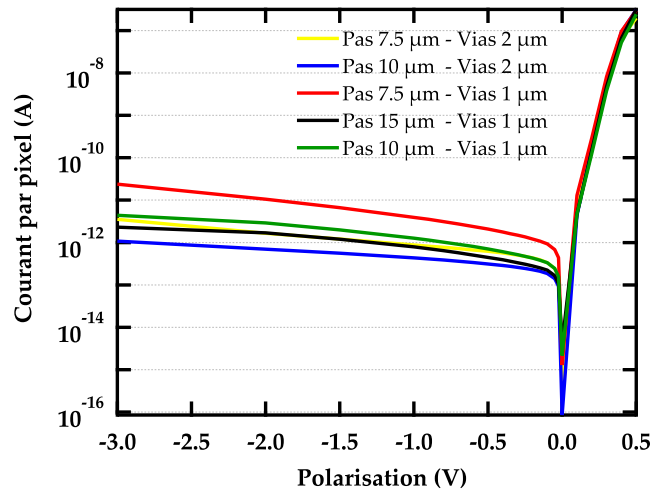


FIGURE 5.26: Caractéristiques I(V) de motif de diodes LoopHoles sur substrat InP à température ambiante.

Analyse des mécanismes de génération des courants

La caractéristique I(V) en fonction de la température a également été réalisée sur l'échantillon afin de retrouver les mécanismes de génération des courants d'obscurité. La figure 5.27 présente les caractéristiques d'un groupe de diodes de pas 10 μm et de diamètre 2 μm pour une variation de la température de 250 K à 310 K. On remarque que le courant augmente bien en même temps que la température de façon homogène. En traçant les courbes $\log(I)$ en fonction de $1000/T$, les courbes deviennent linéaires, elles sont présentées dans la figure 5.28 a). Cette linéarisation permet d'obtenir l'énergie d'activation thermique des courants pour chaque groupe de diodes et pour chaque potentiel appliqué (cf. chapitre 2). La figure 5.28 b) montre que cette énergie d'activation varie en fonction de la tension appliquée aux diodes. A des potentiels importants, l'énergie d'activation varie de 370 à 390 meV, ce qui est proche de l'énergie d'activation de n_i pour l'InGaAs (407 meV). Cela signifie que les courants d'obscurité sont dominés par des mécanismes provenant de la zone désertée de type SRH et donc qu'il y a une grande concentration de défauts ponctuels dans la couche d'InGaAs. A plus faible potentiel, l'énergie d'activation est plus élevée (>500 meV), les courants proviennent certainement de plusieurs mécanismes en particulier SRH et diffusif.

Une seconde méthode d'analyse du mécanisme de génération-recombinaison des porteurs est l'étude de la partie direct de la caractérisation I(V). L'analyse se fait pas la variation du potentiel, en utilisant l'équation de définition du courant vue dans le chapitre 2 du manuscrit :

$$I = I_s \left(e^{\frac{eV}{nkT}} - 1 \right) \quad (5.2)$$

En prenant $\log(I)$ les courbes de fonction affines en fonction de V avec pour coefficient directeur e/nkT . La figure 5.29 montre cette linéarisation sur cinq motifs différents (identiques à ceux de la figure 5.26). Ces courbes présentent trois domaines, un premier avant 0,025 V non linéaire, un second linéaire entre 0,025 V et 0,4 V et un troisième après 0,4 V qui tend vers une limite en courant (seulement le début de ce domaine est présenté sur cette figure). Le troisième domaine provient certainement d'un effet

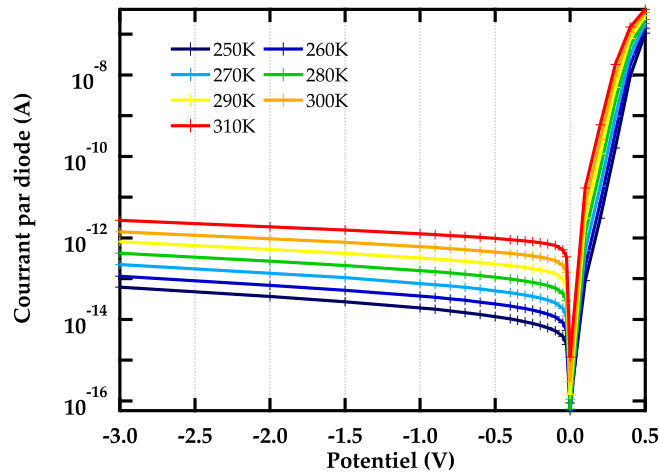


FIGURE 5.27: Caractéristique I(V) en fonction de la température d'un groupe de diodes LoopHoles de pas $10 \mu m$ et de diamètre $2 \mu m$.

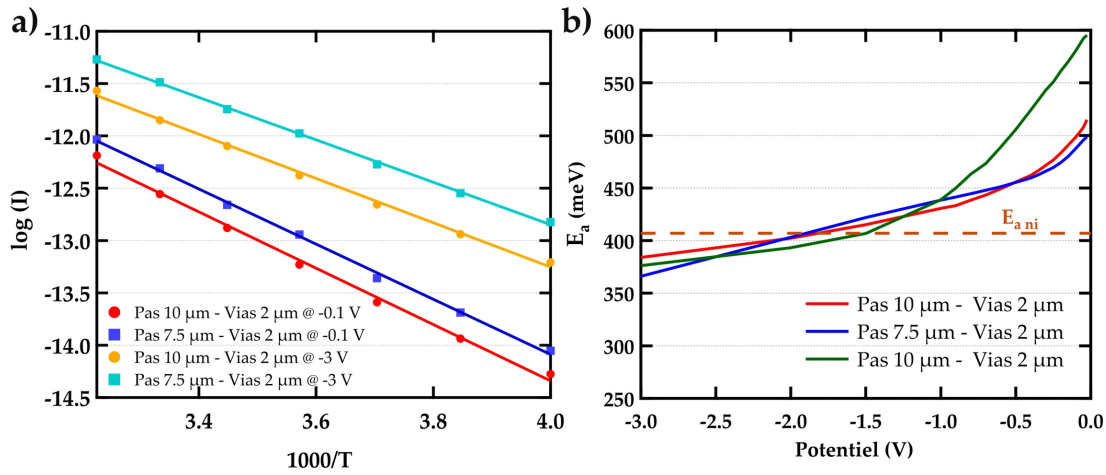


FIGURE 5.28: **a)** Linéarisation par rapport à la température du courant de saturation de deux groupes de diodes LoopHole sur substrat massif InP (LH6) pour un potentiel appliqué de $-0.1 V$ et $-3 V$. **b)** Energie d'activation de différents groupes de diodes LH6 en fonction de la polarisation.

de saturation du courant. Il provient certainement de résistances d'accès importantes. En premier lieu le pico-ampèremètre n'est pas adapté pour des courants forts, il sera alors saturé en direct. De plus il existe dans le scanner une résistance d'accès qui limite d'autant plus le courant. Ensuite les matériaux dans lesquelles les électrons diffusent pour rejoindre le contact n sont faiblement dopés type n ($2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ dans l'InP et $6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ dans l'InGaAs), il y a donc un risque de résistance d'accès bien plus fort que dans une architecture planaire (dopage dans la couche InP n+ de $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). En simplifiant la résistance du système à seulement la résistance d'accès d'un électron traversant le matériau du pixel au contact n, celle-ci s'écrit ainsi :

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} = \frac{1}{n \cdot e \cdot \mu_e} \cdot \frac{l}{A} \quad (5.3)$$

Avec ρ la résistivité du matériau, l la distance moyenne entre un pixel et le contact n (pris à 0,5 mm), A la section traversée égale au pas de pixel ($15\mu\text{m}$) multiplié par l'épaisseur de la couche (500 nm pour l'InP et $1,5\mu\text{m}$ dans le cas InGaAs) et n le dopage de la couche traversée. La mobilité des électrons a été prise sur le site ioffe.ru [118] à $1300\text{ cm}^2/(\text{V.s})$ dans l'InP et $10000\text{ cm}^2/(\text{V.s})$ dans l'InGaAs. On obtient ainsi une résistance d'accès de $640\ \Omega$ pour une structure planaire et de $18\text{ k}\Omega$ dans une structure LoopHole. Par ce simple calcul on voit bien que la résistance sera bien plus importante dans notre structure.

Effectivement sur cette échantillon une résistance d'accès de $100\text{ k}\Omega$ a été calculée graphiquement (inverse de la dérivé de la courbe $I(V)$). Pour résoudre ce problème plusieurs solutions existent; augmenter le dopage des couches d'InP sans trop limiter la diffusion du zinc, ou bien créer un maillage en surface; de métal (type architecture [170]) ou de matériaux fortement dopées.

Le second domaine doit permettre de calculer le coefficient d'idéalité. A partir de cette figure, les coefficients directeurs obtenus sont compris entre $14,9\text{ V}^{-1}$ et $15,8\text{ V}^{-1}$ soit en moyenne $15,4\text{ V}^{-1}$. Le coefficient n nommé coefficient d'idéalité calculé est alors de 2,57. Le coefficient est proche de deux ce qui correspond à un mécanisme de type SRH avec une structure à forte résistance d'accès. Ce résultat est donc équivalent à celui obtenu par la méthode de la variation de la température.

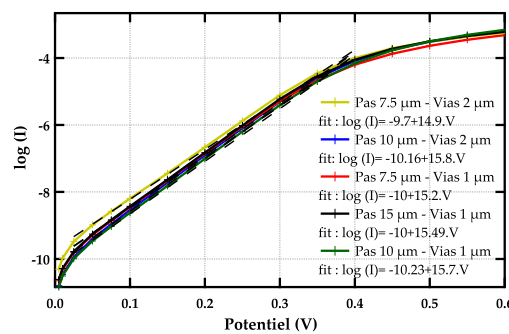


FIGURE 5.29: Calcul du coefficient d'idéalité par variation du potentiel sur des diodes LoopHoles fabriquées sur substrat InP à température ambiante (293 K).

Détermination de la longueur de collection des porteurs

A partir des mesures électriques $I(V)$ sur des groupes de diodes il est possible d'estimer la longueur de collection des porteurs. Cette longueur représente le trajet d'un porteur minoritaire dans la structure et est donc la conséquence de plusieurs phénomènes : diffusion et recombinaisons parasites d'interface. Elle est homogène et équivalente à la longueur de diffusion présenté dans le chapitre 2. Pour la calculer il est possible de réaliser une seconde série de mesures sans utiliser la garde de diode. Dans le cas où la garde est connectée à la masse, le courant d'obscurité provient uniquement des diodes connectées. Il n'y a pas collection des porteurs en dehors de la zone connectée de surface $300 \times 300\ \mu\text{m}^2$, alors que dans le cas sans connexion de la garde, le système collecte également les porteurs en dehors des pixels dans la limite de la longueur de collection, donc sur une surface $(300 + 2 \cdot L_p)^2\ \mu\text{m}^2$. Si la densité de courant est considérée comme

identique, alors le rapport r entre le courant d'obscurité obtenu sans garde et le courant avec garde est identique au rapport de surface de collection :

$$r = \frac{(300 + 2.L_p)^2}{300^2} \quad (5.4)$$

Il est alors possible d'estimer la longueur de collection. Or les mesures I(V) sans garde réalisées ont donné des résultats aberrants (longueur proche de $1 \mu m$).

Une mesure de la différence de réponse spectrale des diodes avec et sans garde permet également de calculer la longueur de collection des porteurs. C'est une mesure plus fiable que la précédente car moins dépendante des aléas technologiques. En prenant la valeur de la réponse au maximum d'absorption, avant et après mise à la masse de la garde de diode, la longueur de collection peut être déterminée par un calcul équivalent à celui présenté plus haut.

TABLEAU. 5.5: Calcul de la longueur de collection des porteurs par mesure de la réponse spectrale.

Pas de pixel (μm)	Sans garde	Avec garde	L_p (μm)
10	11,1	8,4	21,8
10	8,6	8,6	-0,6
15	10,5	8	22
7,5	11,5	9,2	17
7,5	9,2	9,4	-1,5
10	12,1	9,8	16,9
10	11,1	9,3	14,1
7,5	11,3	8,8	20,1

Avec cette méthode de calcul la longueur de collection obtenue est de l'ordre de $20 \mu m$ (hors valeurs aberrantes). La longueur de collection des porteurs (trous) est inférieure à celle observée dans la littérature sur des diodes planaires. Or il a été vu précédemment que ces diodes présentaient un fort courant d'obscurité en partie produit par des phénomènes de génération recombinaison de type SRH. Et donc puisqu'il existe une densité de défaut plus important dans ces échantillons que dans ceux de la littérature, le temps de vie des trous du aux recombinaison SRH va être plus court, ce qui aboutie à une longueur de diffusion plus petite. La longueur de collection est assez proche de la dimension des pas de pixel, et puisque la diode LoopHole est une diode horizontale, il est possible que les porteurs en se déplaçant depuis la zone hors garde vers les contacts p soient bloquées par les zones déplétées autour des diodes de la garde, ce qui va alors diminuer la longueur de collection.

Mesure de la réponse optique

La mesure de FTIR sur un groupe de diode de présenté dans la figure 5.26 (pas de $15 \mu m$, via de diamètre $2 \mu m$) donne l'efficacité quantique des diodes tracée figure 5.30. On remarque bien une forte absorption de la structure par l'InGaAs. En comparant avec l'efficacité quantique de diodes planaires de même dimension (avec substrat non éliminé), il est évident que la diode se comporte bien comme une photodiode SWIR. La structure absorbe les photons de longueur d'onde comprise entre $0,9$ et $1,7 \mu m$.

L'efficacité quantique est supérieure à 60 % dans cette gamme spectrale. De plus on remarque qu'à surface de diode égale, les photodiodes de type LoopHole sur substrat InP ont une efficacité quantique supérieure aux diodes type planaire. Cela s'explique principalement par le fait que les diodes LoopHoles sont éclairées face avant et non face arrière. Elles ne sont donc pas affectées par l'absorption par porteurs libres du substrat.

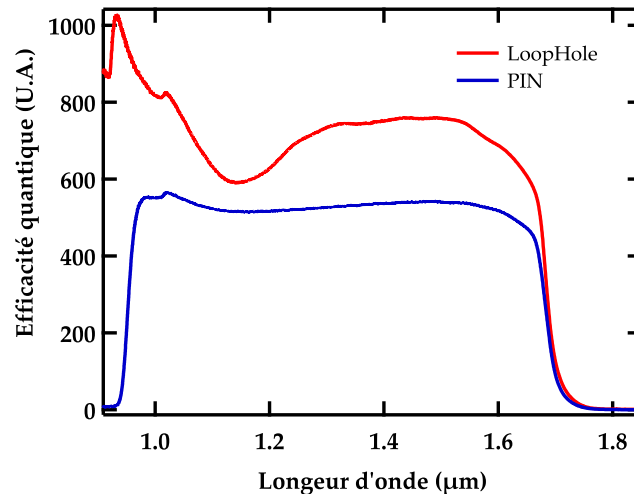


FIGURE 5.30: Mesure de l'efficacité quantique à 300 K et 0 V des photodiodes LH6 par FTIR et comparaison avec celle de diode planaire 15 μm .

Second point remarquable sur cette figure, il existe une réponse pour une longueur d'onde de moins de 0,9 μm sur les diodes LoopHoles, inexistant chez les diodes planaires. Celle-ci provient de l'absorption des photons par l'InP (gap 0,92 μm). S'il existe dans la réponse de la structure LoopHole et non dans la réponse spectrale des diodes planaire, c'est encore du fait de l'éclairage face arrière et donc de la contribution du substrat en InP. Celui-ci étant épais (faible élimination du substrat, il reste environ 300 μm), il va entièrement absorber le rayonnement d'énergie proche de son gap énergétique, sans produire un signal électronique pouvant être collecté par les contacts. Tout le signal est alors perdu. Au contraire dans une structuration type LoopHole, les deux couches d'InP d'encapsulation de l'InGaAs (deux fois 500 nm) vont absorber normalement ces photons et produire des paires électrons trous pouvant être séparés et collectés, car elles présentent une structuration type diode p-n horizontale. Notre méthode d'analyse reposant uniquement sur un FTIR, nous ne pouvons pas obtenir directement le rendement quantique de la structure. Par contre le rendement quantique de cette diode planaire est connu : 50%. Nous pouvons donc raisonnablement avancer un rendement quantique de 60% pour nos diodes LoopHoles. Plusieurs méthodes ont été envisagées afin d'obtenir une valeur mais malheureusement elles n'ont pas pu être réalisées à temps pour le manuscrit.

En outre, la forme de l'efficacité quantique des deux courbes diffère. Alors qu'elle est presque constante dans les diodes planaires, il existe une gamme spectrale présentant un défaut d'efficacité quantique pour la structure LoopHole, ce qui n'est pas un comportement voulu pour un imageur. Généralement, ils présentent un rendement quantique homogène dans la gamme spectrale visée. Dans ce cas précis, ce phénomène est dû à une non adaptation du diélectrique de surface (300 nm de Si_3N_x) et à l'existence

sur la surface de l'échantillon de diodes planaires d'un traitement anti-reflet adapté à la gamme SWIR choisie.

Enfin vers $1,05 \mu\text{m}$, un pic apparaît sur les deux courbes. Son origine est vraisemblablement matériel (FTIR).

Caractère reproductible

Ces différentes mesures démontrent qu'il est possible de réaliser sur substrat InP des diodes LoopHoles SWIR en InP/InGaAs. Le concept de base a donc été démontré. Par contre, je présente également dans le tableau 5.6 les résultats électriques d'autres échantillons fabriqués. Les résultats ne sont pas reproductibles et il n'a pas été possible de reproduire les mêmes performances.

TABLEAU. 5.6: Récapitulatif des performances des lots de fabrication.

Numéro	Courant d'obs	Minimum pas
LH5	$1,8 \cdot 10^{-11} \text{ A}$	$10 \mu\text{m}$
LH6	$1,85 \cdot 10^{-13} \text{ A}$	$7.5 \mu\text{m}$
LH7	$2,8 \cdot 10^{-12} \text{ A}$	$10 \mu\text{m}$
LH8	$1,08 \cdot 10^{-10} \text{ A}$	$7.5 \mu\text{m}$
LH11	$2,4 \cdot 10^{-8} \text{ A}$	$7.5 \mu\text{m}$
LH12	$1,79 \cdot 10^{-8} \text{ A}$	$7.5 \mu\text{m}$

Comment expliquer une telle inhomogénéité des résultats ? Tout d'abord, comme nous l'avons vu dans la partie 1 du chapitre 4, l'InP n'est pas stable lors d'une diffusion de zinc à 400°C , ce qui provoque la dégradation du matériau et impacte la réalisation des jonctions p-n. Cette dégradation a bien été observée dans les vias, au fond sur substrat InP et sur les parois (voir figure 5.31). Or, dans une disposition des diodes en grappes mises en parallèle, il y a un impact important des mauvaises performances d'une seule diode sur l'ensemble du groupe. Ainsi, cela abaisse globalement les performances. Enfin, un paramètre qui semble mineur mais qui peut avoir un effet majeur sur les performances des diodes avait évolué : le recuit en température. Le bâti de recuit ayant été changé après la réalisation des diodes LH6 et LH7, il est probable que les recuits sur les cellules suivantes n'ait pas été efficace. Dans ce cas, les deux fronts de diffusion dans l'InP ont pu être sous activés et/ou les contacts métalliques p ont pu ne pas être bien établis.

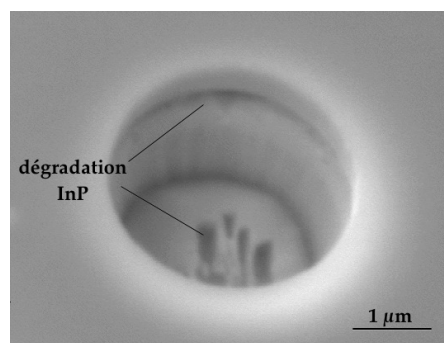


FIGURE 5.31: Image MEB d'un via dégradé après diffusion de zinc à 400°C sur un substrat en InP.

5.2.2 Résultats tests sur des structures collées

La caractérisation de diodes LoopHole sur substrat silicium a été plus difficile. Les premiers tests n'ont donné aucun fonctionnement type diode. Nous supposons que cela est dû à :

- une gravure III-V extrêmement dégradée (micromasquage au fond des vias);
- une dégradation de l'InP pendant le dopage;
- un mauvais recuit de la métallisation pour le contact p.

Puis deux cellules de test collées sur ROIC ont été fabriquées. Leur fabrication a été faite sans connexion au ROIC, avec des motifs type cellule de test, donc elles n'ont pas subies les étapes de gravure de la silice de collage et de passivation du circuit. Par contre le temps de gravure ICP chlorée n'étaient pas suffisant, puisque des images MEB après FIB ont révélé une sous gravure d'environ 400 nm dans les vias de 2 micromètres de diamètre. Quant à la diffusion, elle a été réalisée à 400°C après dépôt d'une fine couche d'oxyde d'hafnium, deux épaisseurs ont été testées 3 et 5 nm.

Dans la figure suivante, qui présente les caractéristiques I(V) de ces deux cellules tests, on peut remarquer que les performances sont assez médiocres.

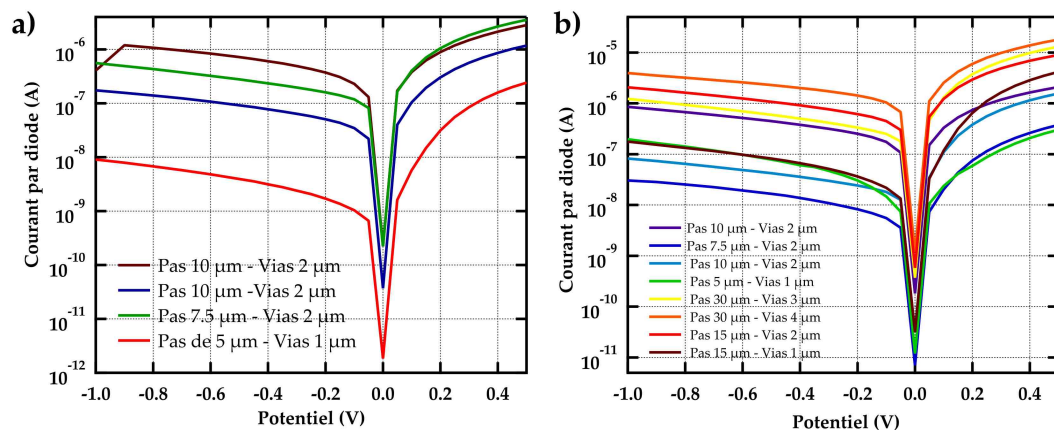


FIGURE 5.32: Caractéristiques I(V) de deux structures de test collées sur CMOS. En a), avec un dépôt d'oxyde d'hafnium de 3 nm et en b) de 5 nm.

Afin d'expliquer de telles performances, il faut avant tout se pencher sur les échantillons. Ceux-ci proviennent d'un "wafer" avec report de matériaux III-V qui après retrait du substrat a été détruit lors de la découpe laser. Ils proviennent donc de deux morceaux de "wafer" de l'ordre de 2 cm². Des mesures I(V) à plusieurs températures ont alors été testées. Dans la gamme de température de 150 K à 300 K, on remarque une faible croissance des courants d'obscurité. Le calcul de l'énergie d'activation de ces courants nous donne des énergies très faibles : de 50 meV à 150 meV. Ces valeurs n'ont pas d'explication de type mécanisme SRH, radiatif ou Auger, puisque trop faibles. Ce n'est certainement pas non plus dû à des effets tunnel puisque les densités de courant sont très fortes et les tensions sont basses. Par contre, elles sont cohérentes avec des diodes en court circuit dans les différentes grappes. En d'autre terme il n'y a pas vraiment de diode.

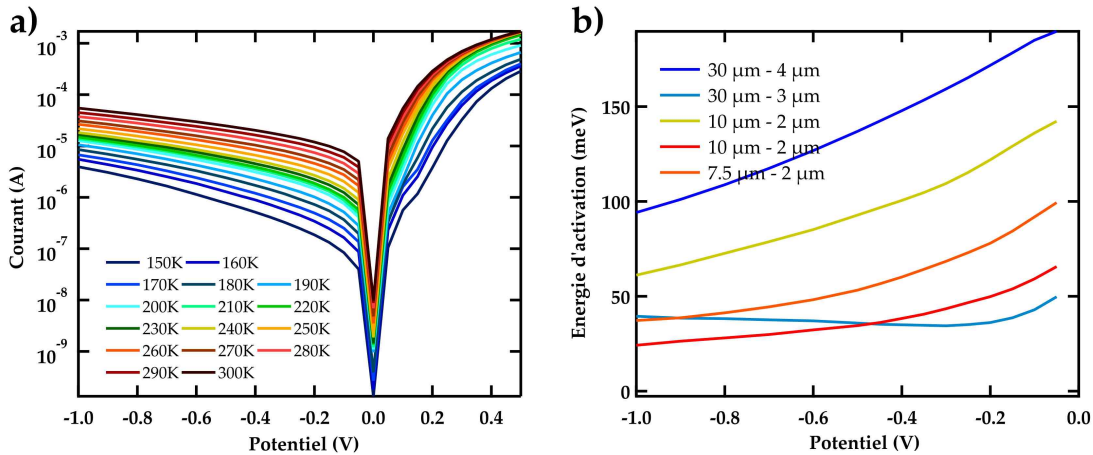


FIGURE 5.33: Analyses en température des courants d'obscurité de l'échantillon présenté dans la figure 5.32 b). Le groupe analysé en a) est un des ensembles de 400 diodes de diamètre 2 μm et de pas 15 μm .

Enfin il n'a pas été possible de mesurer la réponse optique de ces diodes. Leurs courants d'obscurité étant très élevés, le signal provenant de l'absorption de photon est trop bruité et n'est donc pas mesurable.

5.2.3 Résultats sur tranche 100 mm

Au moment de l'écriture de ce manuscrit il n'a pas été possible de fabriquer complètement un imageur dans une structure collée sur un circuit de lecture. La raison principale à cela est que les gravures des vias sur une plaque collée 100 mm ne se sont pas déroulées correctement. Or nous n'avons obtenu que trois plaques 100 mm collées, dont une très endommagée et les deux restantes avec des architectures de circuit différentes. Ce faible nombre d'échantillon nous a obligé de tester le procédé de fabrication en condition réelle sur les échantillons prévues pour la démonstration. Malheureusement les conditions de gravure plasma du III-V développées sur des petites surfaces de matériau se sont avérées non adaptées aux grands échantillons, ce qui a abouti à la détérioration des deux plaques collées sur "Intense" (voir la figure 5.18). La dernière plaque, collée sur "Snake" n'a pas été gravée mais stockée afin d'être utilisée à posteriori lorsque le procédé de gravure sera opérationnel.

La première tranche "Intense" a tout de même été amenée jusqu'à la fin du procédé de fabrication. La figure 5.34 donne les résultats I(V) rapportées à une diode pour plusieurs motifs. Seulement une partie des I(V) y est présentée.

Des caractéristiques "redresseuses" sont détectées sur des motifs avec des pas de pixel de 30 μm , 15 μm , 10 μm et 7,5 μm et des diamètres de via de 4 μm , 3 μm , 2 μm et 1 μm . De plus sur cette figure deux motifs équivalents (pas de pixel de 30 μm et diamètre de via de 2 μm) ne donnent pas le même résultat. C'est également le cas des autres motifs. Il y a donc une forte dispersion des résultats ce qui signifie que la fabrication n'a donc pas été homogène sur l'ensemble de la tranche 100 mm. Ce dont nous nous doutions vu l'état des vias après gravures. Ensuite le niveau de courant est trop faible (moins de 2fA à 5 mV) sur certains motifs, par exemple sur ceux avec un pas de pixel 15 μm et un diamètre de via de 2 μm . Ce qui n'est pas possible. Or ces caractéristiques

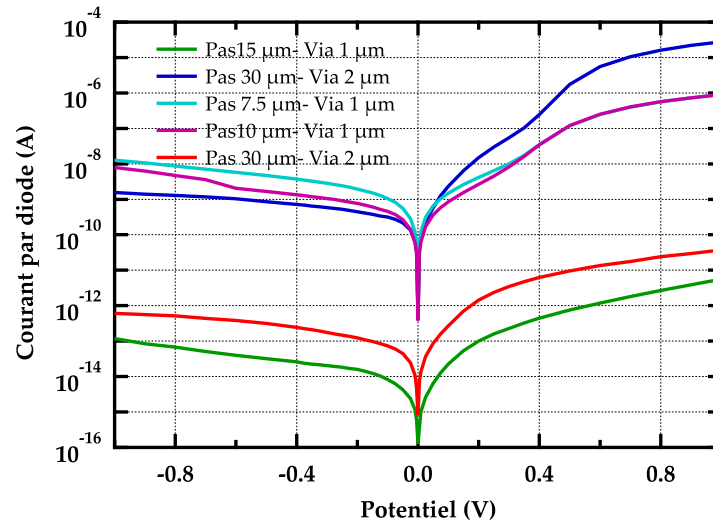


FIGURE 5.34: Caractéristique I(V) de motif de diodes sur une tranche 100 mm collée sur circuit Intense à 293 K.

présentées sont issues du rapport entre le courant mesuré I(V) et les nombres de diodes dans un motif, il est possible que le nombre de diodes connectées soit faible par rapport au nombre total de diodes. Une autre origine du faible niveau de courant observé est la forte résistance d'accès visible en particulier en polarisation directe.

L'énergie d'activation thermique des courants d'obscurité a pu être mesurée sur certains motifs de 220K à 300K. La valeur calculée par cette méthode est de 300 meV, ce qui est là encore proche d'une énergie d'activation de mécanisme de type SRH.

Enfin la mesure de réponse optique a pu être réalisée sur cet échantillon. Le FTIR ayant été modifié il n'a pas été possible de mesurer la réponse à des longueurs d'onde inférieures à $1,3 \mu\text{m}$. La figure 5.35 donne le résultat pour un motif à 300 K et 0 V.

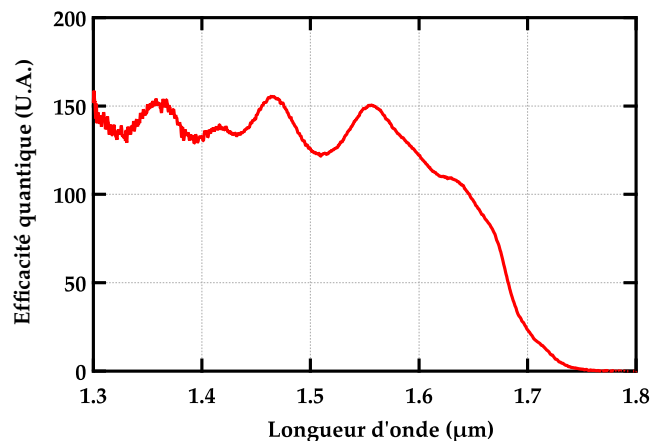


FIGURE 5.35: Mesure de l'efficacité quantique à 300 K et 0 V des photodiodes sur tranche Intense par FTIR.

Une réponse optique au SWIR est bien obtenue et cela sans avoir à appliquer un potentiel sur la structure. Un champ électrique interne existe au niveau des vias ce qui signifie que des photodiodes ont bien été réalisées. La forme de la réponse spectrale

n'est pas normal. La variation du signal, avec un pas de 110 nm, proviendrait d'effet d'oscillations type Fabry-Perot, du fait de l'encapsulation de la structure par d'un coté le nitrure et de l'autre la silice. La forte dégradation de la surface a également pu influencer la réponse.

Nous avons donc réussi à fabriquer des photodiodes par un procédé dont les températures sont compatibles avec un circuit de lecture. Il reste encore à vérifier que le fonctionnement du circuit mais cela demande de réussir à ouvrir correctement la silice de passivation et de collage protégeant les plots du circuit.

Conclusion

La réalisation d'imageur bas-coût ou à grand format n'est pas possible avec la technologie actuel à bille d'indium et diodes planaires en InGaAs. Une solution est d'intégrer directement les matériaux III-V sur le circuit de lecture par collage et de réaliser ensuite tout le procédé avec des moyens de lithographie avancés. On parle alors de fabrication "above IC". L'architecture de diode la plus favorable est alors la diode LoopHole. Celle-ci ayant une architecture très différente de la diodes planaire, il a fallu développer un procédé de fabrication spécifique, le tout avec la contrainte imposée par le circuit de lecture : la température ne doit pas dépasser 400°C. Plusieurs "briques" technologiques permettant leur réalisation ont été identifiées :

- report des structures III-V sur circuit de lecture;
- dopage localisé de type p;
- lithographies et alignement des structures sur le circuit de lecture;
- gravure des vias pour la connexion et la structuration des pixels;
- métallisation pour les contacts p et n.

Le report a été possible par l'utilisation de collage moléculaire et a été réalisé par le CEA-LETI. Malgré un rendement faible en nombre de plaques, le collage a permis l'obtention de tranche 100 mm propre à la réalisation d'imageurs.

Après avoir exclu l'utilisation de l'implantation comme moyen de dopage localisé, la méthode de dopage utilisée a été la diffusion par MOVPD. Elle consiste à l'injection de diéthyl-zinc gazeux dans un réacteur type MOVPE. Le zinc gazeux entre dans le réseau cristallin de l'InP et de l'InGaAs et diffuse en position interstitielle. Lorsqu'un atome de zinc se place en position substitutionnelle il se bloque et devient un dopant accepteur pour le matériau, donc provoque un dopage de type p. Ce déplacement se fait par un mécanisme dit interstitiel-substitutionnel et est gouverné par les gradients de concentration en zinc et du gradient de charges. Lors des tests préliminaires il a été remarqué que l'InP se dégrade pendant cette étape pour des températures inférieures à 450°C, alors que l'état de surface de l'InGaAs n'est pas altéré. Cette détérioration de l'InP n'était pas présent pour les conditions standard à plus haute température. Par la réalisation de diffusion dans des conditions spécifiques, c'est-à-dire dans des atmosphères très riches en zinc et en élément V (arsine ou phosphine), nous avons démontré que le zinc est le responsable d'une telle dégradation et nous avons pu proposer une explication d'origine thermodynamique par la comparaison des différentes enthalpies libres de formation. Lors d'une diffusion de zinc par MOVPD sous la température de 450°C, le zinc consomme le phosphore de l'InP pour former le Zn_xP_2 , alors que dans l'InGaAs le zinc diffuse sans dégradation. Par la suite, des méthodes permettant le dopage type p sans détérioration de l'InP et du circuit du ROIC-CMOS ont été recherchées. Théoriquement il a été montré que le passage d'une diffusion par cadmium pouvait fonctionner

mais nous n'avons pas réussi à mettre en place une telle diffusion (coefficient de diffusion trop faible, forte toxicité...). Par contre il a été montré que des couches minces de diélectrique, par exemple HfO_2 permettent de protéger la surface de la dégradation tout en laissant toujours diffuser le zinc. Plusieurs méthodes de dépôts et de préparation de surface ont été essayées afin d'obtenir des fronts de diffusion reproductibles. Un dépôt par ALD a ainsi été choisi. En outre il a été remarqué que cette fine couche d'oxyde a une forte influence sur la diffusion. Par exemple, elle a tendance à accélérer le front de diffusion. Cependant la réalisation de front de diffusion dans l'InP après des diffusions sous 450°C a mis en évidence un second problème relatif à l'InP et pas toujours à l'InGaAs. En effet il existe un effet de passivation de l'hydrogène provenant de la diffusion sur le zinc dopant dans la structure d'InP. Il provient du gaz vecteur et/ou sous-produit du craquage du diéthylzinc. L'activation de ces dopants a alors été possible par un recuit à 400°C sous atmosphère neutre. L'influence sur le front de diffusion de plusieurs paramètres a été également étudiée, tels que la durée, et le dopage initial des structures, et l'état de surface. Cela a également permis d'obtenir des informations sur les mécanismes de diffusion : la concentration de surface du zinc ne varie pas durant la diffusion, le mécanisme est de type interstitiel-substitutionnel (Frank-Turnbull) et les impuretés mises en jeu existent probablement sous forme chargée dans le matériau (zinc interstitiel, lacune III et V). Tout cela nous a permis de mettre au point un procédé de diffusion adapté à nos besoins pour photodiodes LoopHoles, c'est-à-dire une diffusion de zinc pendant 32 minutes à 400°C après passivation de la surface des matériaux par 2 nanomètres d'oxyde d'hafnium. Il serait pourtant intéressant de compléter ces travaux par deux études. La première à propos de diffusion du zinc dans des matériaux fortement dopés type p (si possible béryllium) afin de calculer le coefficient de diffusion D_0 du zinc; et la seconde sur l'analyse de la diffusion latérale du zinc dans les vias.

Les vias au niveau des couches d'InP et d'InGaAs ont été gravés par un procédé plasma anisotrope formé dans un mélange argon, dichlore et dihydrogène en utilisant un masque de gravure nitrure. Puis la couche de silice de collage, d'une épaisseur supérieure à $2\ \mu\text{m}$ est gravée par un plasma fluoré. A cette étape un masque résistant à une longue gravure plasma fluorée et pouvant être facilement éliminé a dû être développé. C'est pourquoi, un masque de gravure métallique en nickel a été utilisé. Ensuite la zone périphérique en III-V des vias, endommagée par les gravures successives, est éliminée par une gravure chimique isotrope $\text{HBr-H}_2\text{O}_2$. Celle-ci demande par contre une pré-gravure par de l'acide fluoridrique dilué afin d'éliminer la faible couche d'oxyde déposé pendant les gravures. Lors du passage aux échantillons de 100 mm de diamètre les gravures plasmas ont réagi différemment. Par exemple la gravure à l'interface InP/silice de collage ne s'amorce pas correctement. Des suggestions sur l'évolution du circuit et du collage permettant la future réalisation de matrices fonctionnelles ont été faites.

Des échantillons présentant des grappes de diodes de diamètre de via et de pas de pixel différents ont ainsi été fabriqués. Sur substrats InP donc sans collage, leurs caractéristiques I(V) ont pu être mesurées. Des comportements redresseurs, typiques de diodes p-n ont été obtenus sur des ensembles de diodes de pas de $7.5\ \mu\text{m}$, $10\ \mu\text{m}$, $15\ \mu\text{m}$ et $30\ \mu\text{m}$. Sur les meilleurs groupes de photodiodes, c'est-à-dire pour des pas de $10\ \mu\text{m}$ et un diamètre de via de $2\ \mu\text{m}$, un courant d'obscurité de 150 fA par diode à $-0.1\ \text{V}$ et à 300 K a été observé. En faisant varier la température des mesures I(V) sur ces groupes de diodes, il a été possible de déterminer l'énergie d'activation de la génération du courant d'obscurité. Sur ces échantillons, l'énergie d'activation évolue en fonction du

potentiel appliqué, à potentiel supérieur à 1 V, entre 370 meV et 390 meV. Ces valeurs montrent une activation proche de celle de la moitié de l'énergie mi-gap et donc indique que la génération de courant d'obscurité provient principalement de mécanisme Shockley Read Hall dans la zone désertée. La longueur de collection des porteurs a été calculée à moins de 20 μm . Enfin, sur ces échantillons, la réponse spectrale mesurée par FTIR est conforme à la réponse spectrale recherchée pour un imageur SWIR, c'est-à-dire une absorbance importante dans la gamme 0.9 à 1.65 μm . Le rendement quantique a pu être évalué à 60 %. Nous avons ainsi réussi à produire les premières photodiodes LoopHoles en matériau III-V dans le monde.

Par contre, sur les échantillons collés, les résultats optoélectroniques ont été moins bons. Cette dégradation des résultats provient très certainement de problèmes de court-circuit dans les groupes de diodes, engendrant de forts courants de fuite. Mais des photodiodes sensibles au SWIR ont pu être réalisées.

En conclusion, la plupart des briques technologiques ont pu être développées durant cette thèse : collage de tranche InP 100 mm sur circuit de lecture 200 mm, diffusion basse température, activation des dopants, alignements et lithographies sur matériaux reporté. Malheureusement une démonstration complète n'a pas pu être terminée, ce qui a empêché la réalisation d'imageur fonctionnel. Il y a deux raisons à cela : il est très difficile de graver des vias dans un empilement de matériaux hétérogènes et le manque d'échantillon collé a limité le nombre d'essais possibles. Il a tout de même été possible de réaliser des mesures opto-électroniques sur matériaux massifs et reportés. Les résultats obtenues sont encourageants et compatibles avec certaines applications (imagerie active,...). Celles-ci ont démontré la faisabilité de photo-diodes LoopHoles en InP/InGaAs. Afin de finir le développement de la technologie, il reste plusieurs actions à mener :

- finir le développement de la gravure des vias afin de connecter le circuit et limiter la concentration en défauts,
- analyser le dopage type p dans les vias (méthode type SCM, ...),
- développer des métallisations conformes pour connecter le circuit,
- mesurer le niveau de bruit dans les photodiodes,
- mesurer proprement la réponse quantique des diodes, par comparaison avec des photodiodes calibrées ou de corps noir,
- montrer l'homogénéité sur un imageur et une tranche 100 mm.

Mes derniers mots seront donc les suivants, la technologie LoopHole est pour moi viable industriellement et peut permettre la réalisation d'imageurs SWIR bas coût, grand format et à faible pas de pixel, mais cela demande encore des efforts de développement, principalement technologique.

Références Bibliographiques

- [1] A. Rogalski, "History of infrared detectors", *Opto-Electronics Review*, vol. 18, no. 2, pp. 121–136, 2010.
- [2] J. D. E. B. D. Liang, "Recent progress in lasers on silicon", *Nature Photonics*, vol. 4, no. July, pp. 511–517, 2010.
- [3] L. Czornomaz, "Filière technologique hybride InGaAs/SiGe pour applications CMOS", PhD thesis, Grenoble, 2016.
- [4] I. M. Baker, G. J. Crimes, C. K. Ard, R. A. Salingall, and C. T. Elliot, *Hybrid CdHgTe-Silicon infrared focal plane arrays*, 1990.
- [5] G. Licina and J. Tibbetts, "A Review on Night Enhancement Eyedrops Using Chlorin e6", *Science for the mass*, 2015.
- [6] F. W. Herschel, "Investigation of the power of the prismatic colours to heat and illuminate objects", *Philosophical Transactions of the Royal Society*, vol. 90, pp. 255–283, 1800.
- [7] G. Kirchhoff, "Ueber das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht", *Annalen der Physik*, vol. 185, no. 2, pp. 275–301, 1860.
- [8] M. Planck, "Ueber irreversible Strahlungsvorgänge", *Annalen der Physik*, vol. 306, no. 1, pp. 69–122, 1900.
- [9] —, "Entropie und Temperatur strahlender Wärme", *Annalen der Physik*, vol. 306, no. 4, pp. 719–737, 1900.
- [10] —, "Ueber eine Verbesserung der Wienschen Spectralgleichung", *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, vol. 2, no. 12, pp. 202–204, 1900.
- [11] W. Wien, "Ueber die Energievertheilung im Emissionsspectrum eines schwarzen Körpers", *Annalen der Physik*, vol. 294, no. 8, pp. 662–669, 1896.
- [12] Météo-France, *La composition de l'atmosphère*, 2015.
- [13] J. W. Strohbehn, *Laser Beam Propagation in the Atmosphere*. SPIE, 1990, p. 98.
- [14] I. Meinel, A. B., "OH Emission Bands in the Spectrum of the Night Sky. II.", *The Astrophysical Journal*, vol. 112, p. 120, 1950.
- [15] C. Bellisario, "Modélisation du rayonnement proche infrarouge emis par la haute atmosphère, etude théorique et observationnelle", PhD thesis, Versaille Saint Quentin, 2016.
- [16] M. L. Vatsia, U. K. Stich, and D. Dunlap, "Night-Sky Radiant Sterance from 450 to 2000 Nanometers", Army Electronics Command, Tech. Rep. AD-750 609, 1972, pp. 1–42.
- [17] F. W. High, C. W. Stubbs, B. Stalder, D. K. Gilmore, and J. L. Tonry, "Sky Variability in the y Band at the LSST Site", *Advances*, vol. 122, no. 892, p. 8, 2010.
- [18] T. Midavaine, E. Belhaire, and S. Pelliard, "Solid State Low Light Level Imaging From UV To IR , Needs and Solutions", in *OPTRO 2010*, 2010.
- [19] M. Al Naboulsi, "Contribution à l'étude des liaisons optiques atmosphériques : propagation, disponibilité et fiabilité", PhD thesis, 2007.
- [20] Sinfrared, "Seeing the invisible with SWIR",

- [21] M. P. Hansen and D. S. Malchow, "Overview of SWIR detectors, cameras, and applications", in *Proceedings SPIE*, vol. 6939, SPIE, 2008, pp. 69390I–69390I–1.
- [22] W. K. Krebs, J. S. McCarley, T. Kozek, G. M. Miller, M. J. Sinai, and F. S. Werblin, "An evaluation of a sensor fusion system to improve drivers' nighttime detection of road hazards", in *Proceedings of the Human Factors and Ergonomics Society 43 nd annual meeting*, vol. 43, 1999, pp. 1333–1337.
- [23] B. Göhler and P. Lutzmann, "SWIR laser gated-viewing at Fraunhofer IOSB", in *Electro-Optical Remote Sensing, Photonic Technologies, and Applications IX*, SPIE, 2015, p. 964901.
- [24] R. L. McCally, C. B. Barger, J. A. Bonney-Ray, and W. R. Green, "Laser eye safety research at APL", *Johns Hopkins APL Technical Digest (Applied Physics Laboratory)*, vol. 26, no. 1, pp. 46–54, 2005.
- [25] M. C. Norton, R. Kindsfather, and R. Dixon, "Shortwave (1 to 2.8 um) imagery applications for fun and profit", in *Terrorism and Counter-Terrorism Methods and Technologies*, vol. 2933, SPIE, 1997, pp. 9–31.
- [26] K. Miyamoto, "Fish Eye Lens", *Journal of the Optical Society of America*, vol. 54, no. 8, p. 1060, 1964.
- [27] Y. Y. M. Yamazawa K. Yagi, "Obstacle detection with omnidirectional image sensor HyperOmniVision", in *Robotics and Automation Conference*, IEEE, 1995.
- [28] M. H. Ettenberg and D. S. Malchow, "SWIR Imaging An Industrial Processing Tool", *SWIR Imaging Photonics Handbook*, 2015.
- [29] Y. Roggo, C. Gendrin, and C. Spiegel, "Intérêt de l'imagerie chimique proche infrarouge pour l'industrie pharmaceutique", *Spectra Analyse*, vol. 258, 2007.
- [30] S. Chung, D. Fried, M. Staninec, and C. L. Darling, "Near infrared imaging of teeth at wavelengths between 1200 and 1600 nm", in *Proceedings of SPIE*, D. F. Peter Rechmann, Ed., vol. 7884, SPIE, 2011, pp. 78840X–78840X–6.
- [31] W. a. Fried, J. C. Simon, S. Lucas, K. H. Chan, C. L. Darling, M. Staninec, and D. Fried, "Near-IR imaging of cracks in teeth.", in *Proceedings - Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers*, vol. 8929, SPIE, 2014, 89290Q.
- [32] C. M. Logan, K. U. Co, W. A. Fried, J. C. Simon, M. Staninec, D. Fried, and C. L. Darling, "Multispectral near-infrared imaging of composite restorations in extracted teeth", in *Lasers in Dentistry XX*, vol. 8929, SPIE, 2014, 89290R.
- [33] D. J. Naczynski, M. C. Tan, M. Zevon, B. Wall, J. Kohl, A. Kulesa, S. Chen, C. M. Roth, R. E. Riman, and P. V. Moghe, "Rare-earth-doped biological composites as in vivo shortwave infrared reporters", *Nature Communications*, vol. 4, p. 2199, 2013.
- [34] P. Hu, M. Mingozzi, L. M. Higgins, V. Ganapathy, M. Zevon, R. E. Riman, C. M. Roth, P. V. Moghe, and M. C. Pierce, "Small animal imaging platform for quantitative assessment of short-wave infrared-emitting contrast agents", in *Molecular-Guided Surgery: Molecules, Devices, and Applications*, SPIE, 2015.
- [35] EARSC, *WorldView-3: setting new standards in Earth Observation*, 2015.
- [36] I. Leifer, W. J. Lehr, D. Simecek-Beatty, E. Bradley, R. Clark, P. Dennison, Y. Hu, S. Matheson, C. E. Jones, B. Holt, M. Reif, D. A. Roberts, J. Svejovsky, G. Swayze, and J. Wozencraft, "State of the art satellite and airborne marine oil spill remote sensing: Application to the BP Deepwater Horizon oil spill", *Remote Sensing of Environment*, vol. 124, pp. 185–209, 2012.
- [37] API, "Remote Sensing in Support of Oil Spill Response Planning Guidance", American Petroleum Institute, Tech. Rep. September, 2013.

- [38] M. a. Cappelletti, U. Urcola, and E. L. P. Y. Blancá, "Radiation-damaged simulation PIN photodiodes", *Semiconductor Science and Technology*, vol. 21, no. 3, pp. 346–351, 2006.
- [39] J.-G. Boureau and L. Maire, "L'image proche infrarouge : une information essentielle", Tech. Rep., 2010, pp. 1–12.
- [40] A. Ghulam, Z. L. Li, Q. Qin, H. Yimit, and J. Wang, "Estimating crop water stress with ETM+ NIR and SWIR data", *Agricultural and Forest Meteorology*, vol. 148, no. 11, pp. 1679–1695, 2008.
- [41] L. Hedges, W. Y. Lam, A. Campos-Arceiz, D. M. Rayan, W. F. Laurance, C. J. Latham, S. Saaban, and G. R. Clements, "Melanistic leopards reveal their spots: Infrared camera traps provide a population density estimate of leopards in malaysia", *Journal of Wildlife Management*, vol. 79, no. 5, pp. 846–853, 2015.
- [42] Edmund Optics, *The Correct Material for Infrared (IR) Applications*, 2016.
- [43] G. Petrie, "Airborne Pushbroom Line Scanners: An alternative to Digital Frame Cameras", *GeoInformatics*, no. January, pp. 50–57, 2005.
- [44] P. Magnan, "Detection of visible photons in CCD and CMOS: A comparative view", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 504, no. 1-3, pp. 199–212, 2003.
- [45] A. Hoffman, M. Loose, and V. Suntharalingam, "CMOS detector technology", *Experimental Astronomy*, vol. 19, no. 1-3, pp. 111–134, 2006.
- [46] V. Guériaux, "Contribution à l'étude expérimentale et théorique des photodétecteurs infrarouges à multipuits quantiques couvrant la bande spectrale 3 – 20 micrometers", PhD thesis, Paris 7, 2010.
- [47] J. T. Caulfield, P. L. Mccarley, J. P. Curzan, and M. A. Massie, "Efficiency of Image Processing Architectures Near the Focal Plane Array", in *Infrared Technology and Applications XXXII*, SPIE, 2006, p. 620 613.
- [48] A. E. Mudau, C. J. Willers, D. Griffith, and F. P. J. Le Roux, "Non-uniformity correction and bad pixel replacement on LWIR and MWIR images", in *Saudi International Electronics, Communications and Photonics Conference*, IEEE, 2011.
- [49] J. Das, K. Vanhoof, G. Gielis, B. Gouverneur, and K. Wouters, "Smart onboard image enhancement algorithms for SWIR day and night vision camera", in *Infrared Technology and Applications XLI*, vol. 9451, SPIE, 2015, p. 94512D.
- [50] R. K. Mcewen, D. Jeckells, S. Bains, and H. Weller, "Developments in Reduced Pixel Geometries with MOVPE Grown MCT Arrays", in *Infrared Technology and Applications XLI*, SPIE, 2015, p. 94512D.
- [51] F. P. García de Arquer, A. Armin, P. Meredith, and E. H. Sargent, "Solution-processed semiconductors for next-generation photodetectors", *Nature Reviews Materials*, vol. 2, no. 16100, p. 16 100, 2017.
- [52] a. Rogalski, "Optical detectors for focal plane arrays", *Opto-Electronics Review*, vol. 12, no. 2, pp. 221–245, 2004.
- [53] M. Pierre, P. Isae, K. Stavros, P. Université, and P. Vii, "Du photon unique aux applications", PhD thesis, Lyon, 2012, pp. 1–68.
- [54] M. Kinch, *State-of-Art Infrared Detector Technology*. SPIE, 2014.
- [55] Sze, *Physics of Semiconductor Devices Physics of Semiconductor Devices*, Second. Wiley, 1995, vol. 10, pp. 739–751.
- [56] P. Klipstein, O. Klin, S. Grossman, N. Snapi, B. Yaakovovitz, M. Brumer, I. Lukomsky, D. Aronov, M. Yassen, B. Yofis, A. Glozman, T. Fishman, E. Berkowitz, O.

- Magen, I. Shtrichman, and E. Weiss, "MWIR InAsSb XBn detectors for high operating temperatures", in *Quantum Sensing and Nanophotonic Devices VII*, vol. 7608, SPIE, 2010, 76602Y.
- [57] A. Rogalski, "Progress in focal plane array technologies", *Progress in Quantum Electronics*, vol. 36, no. 2-3, pp. 342–473, 2012.
- [58] L. Esaki and R. Tsu, "Superlattice and Negative Differential Conductivity in Semiconductors", *IBM Journal of Research and Development*, vol. 14, no. 1, pp. 61–65, 1970.
- [59] M. Delmas, "Analyse des performances des photodiodes à superréseaux InAs/GaSb pour le moyen infrarouge", PhD thesis, Montpellier, 2015.
- [60] J. Imbert, "Modélisation des propriétés opto - électroniques des superréseaux de type III InAs/GaSb", PhD thesis, Université de Montpellier, 2015.
- [61] E. Lhuillier, "Transport Electronique Dans Les Super Reseaux : Applications Aux Detecteurs Infrarouges a Grandes Longueur D'onde", PhD thesis, Polytechnique, 2010.
- [62] A. Delga, "Du phénomène quantique au dispositif macroscopique, transport électronique dans les détecteurs inter-sousbandes.", PhD thesis, Paris VII, 2012, p. 226.
- [63] S. Krishna, "Quantum dots-in-a-well infrared photodetectors", *Infrared Physics and Technology*, vol. 47, no. 1-2, pp. 153–163, 2005.
- [64] S. D. Gunapala, S. V. Bandara, C. J. Hill, D. Z. Ting, J. K. Liu, S. B. Rafol, E. R. Blazejewski, J. M. Mumolo, S. A. Keo, S. Krishna, Y.-C. Chang, and C. A. Shott, "640x512 Pixels Long-Wavelength Infrared (LWIR) Quantum-Dot Infrared Photodetector (QDIP) Imaging Focal Plane Array", *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 43, no. 3, pp. 230–237, 2007.
- [65] M. D. Petroff, *Blocked impurity band detectors*, 1986.
- [66] J. E. Huffman, A. G. Crouse, B. L. Halleck, T. V. Downes, and T. L. Herter, "Si:Sb blocked impurity band detectors for infrared astronomy", *Journal of Applied Physics*, vol. 72, no. 1, pp. 273–275, 1992.
- [67] G. Niu, L. Wang, R. Gao, B. Ma, H. Dong, and Y. Qiu, "Inorganic iodide ligands in ex situ PbS quantum dot sensitized solar cells with I/I₃ electrolytes", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 33, p. 16 914, 2012.
- [68] G. Konstantatos and E. H. Sargent, "Solution-processed quantum dot photodetectors", *Proceedings of the IEEE*, vol. 97, no. 10, pp. 1666–1683, 2009.
- [69] G. B. Lemos, V. Borish, G. D. Cole, S. Ramelow, R. Lapkiewicz, and A. Zeilinger, "Quantum imaging with undetected photons", *Nature*, vol. 512, no. 7515, pp. 409–412, 2014.
- [70] X. Hugon, O. Amore, and S. Cortial, "Near-room operating temperature SWIR InGaAs detectors in progress", in *Infrared Technology XXI*, SPIE, 1995, p. 738.
- [71] P. Chorier and P. Tribolet, "High performance HgCdTe SWIR detectors development at Sofradir", in *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, vol. 4369, SPIE, 2001, pp. 698–712.
- [72] P. Norton, "HgCdTe Infrared Detectors", *Opto-Electronics Review*, vol. 10, no. 3, pp. 159–174, 2002.
- [73] A. I. D'Souza and E. W. Robinson, "Visible to SWIR response of HgCdTe HDVIP detectors", in *Infrared Technology and Applications XXXV*, SPIE, 2009.
- [74] R. DeWames and R. Littleton, "Properties of In_{0.53}Ga_{0.47}As and Hg_{0.39}Cd_{0.61}Te P+ n Photodiodes for Low Light Level Visible - Shortwave Infrared Imaging", in *U.S. workshop on the Physics and Chemistry of II-VI materials*, vol. 227, 2009.

- [75] J. Liu, R. Camacho-Aguilera, J. T. Bessette, X. Sun, X. Wang, Y. Cai, L. C. Kimerling, and J. Michel, "Ge-on-Si optoelectronics", *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 8, pp. 3354–3360, 2012.
- [76] M. Steglich, M. Oehme, T. Käsebier, M. Zilk, K. KostECKI, E. B. Kley, J. Schulze, and A. Tünnermann, "Ge-on-Si photodiode with black silicon boosted responsivity", *Applied Physics Letters*, vol. 107, no. 5, 2015.
- [77] V. Koifman, *Image Sensors World: SK Hynix Invests in Stratio*, 2015.
- [78] B. Ackland, C. Rafferty, C. King, I. Aberg, J. O. Neill, T. Sriram, A. Lattes, C. Godek, S. Pappas, and N. Sky, "A Monolithic Ge-on-Si CMOS Imager for Short Wave Infrared", *NoblePeak*, vol. 1, no. 781, pp. 1–4, 2012.
- [79] D. Fu, J. Liu, B. Xu, Y. Xu, G. Song, and X. Wei, "Polarization-independent broadband absorption enhancement of thin-film InGaAs photodetector", in *International Symposium on Optoelectronic Technology and Applications 2014: Infrared Technology and Applications*, vol. 9300, SPIE, 2014, p. 9300.
- [80] M. Verdun, B. Portier, K. Jaworowicz, J. Jaeck, C. Dupuis, and J.-L. Pelouard, "New design of InGaAs guided-mode resonance photodiode for SWIR low dark current imaging", in *Nanophotonics VI*, SPIE, 2016, p. 9884.
- [81] H. Inada, *Method for Solid Phase Diffusion of Zinc Into an Inp-Based Photodiode and an Inp Photodiode Made With the Method*, 2005.
- [82] A. M. Hoang, A. Dehzangi, S. Adhikary, and M. Razeghi, "High performance bias-selectable three-color Short-wave/Mid-wave/Long-wave Infrared Photodetectors based on Type-II InAs/GaSb/AlSb superlattices", *Scientific Reports*, vol. 6, no. April, p. 24 144, 2016.
- [83] J. P. Clifford, G. Konstantatos, K. W. Johnston, S. Hoogland, L. Levina, and E. H. Sargent, "Fast, sensitive and spectrally tuneable colloidal-quantum-dot photodetectors.", *Nature nanotechnology*, vol. 4, no. 1, pp. 40–44, 2009.
- [84] E. Heves and Y. Gurbuz, "PbS colloidal quantum dot photodiodes for SWIR detection", in *Procedia Engineering*, vol. 47, 2012, pp. 1426–1429.
- [85] E. J. D. Klem, J. Lewis, C. Gregory, D. Temple, P. S. Wijewarnasuriya, and N. Dhar, "Low-cost SWIR sensors: advancing the performance of ROIC-integrated colloidal quantum dot photodiode arrays", in *Infrared Technology and Applications XL*, vol. 9070, SPIE, 2014, pp. 907 036–907 039.
- [86] X. Gong, M. Tong, Y. Xia, W. Cai, J. S. Moon, Y. Cao, G. Yu, C.-L. Shieh, B. Nilsson, and A. J. Heeger, "High-Detectivity Polymer Photodetectors with Spectral Response from 300 nm to 1450 nm", *Science*, vol. 325, no. 5948, pp. 1665–1667, 2009.
- [87] B. Chitara, L. S. Panchakarla, S. B. Krupanidhi, and C. N. R. Rao, "Infrared photodetectors based on reduced graphene oxide and graphene nanoribbons", *Advanced Materials*, vol. 23, no. 45, pp. 5419–5424, 2011.
- [88] Z. Sun, Z. Liu, J. Li, G. A. Tai, S. P. Lau, and F. Yan, "Infrared photodetectors based on CVD-grown graphene and PbS quantum dots with ultrahigh responsivity", *Advanced Materials*, vol. 24, no. 43, pp. 5878–5883, 2012.
- [89] B. Pradhan, K. Setyowati, H. Liu, D. H. Waldeck, and J. Chen, "Carbon nanotube-polymer nanocomposite infrared sensor", *Nano Letters*, vol. 8, no. 4, pp. 1142–1146, 2008.
- [90] J. E. Carey and J. Sickler, "Black Silicon sees further into the IR", *Laser Focus World*, pp. 40–44, 2009.
- [91] J. Handy, *What's It Like in a Semiconductor Fab?*, 2011.
- [92] A. Nationale, "N 997 assemblée nationale", Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, Tech. Rep., 2008.

- [93] U. W. Pohl, *Epitaxy of Semiconductors: Introduction to Physical Principles*. Springer, 2013, p. 325.
- [94] G. W. Iseler, "Liquid-encapsulated Czochralski growth of InP crystals", *Journal of Crystal Growth*, vol. 54, no. 1, pp. 16–20, 1981.
- [95] O. Patard, "Etude des reprises d'épitaxie MOVPE pour intégration sur InP de circuits photoniques à guide enterrés", PhD thesis, INSA Rennes, 2012.
- [96] A. Katz, *Indium Phosphide and Related Materials: Processing, Technology, and Devices*. Artech House, 1992.
- [97] J.-L. Reverchon, J. Decobert, A. Djedidi, J.-L. Gentner, O. Huet, N. Lagay, A. Rouvié, J.-A. Robo, J.-P. Truffer, E. Costard, Y. Ni, B. Arion, Y. Zhu, and P. Potet, "High dynamic solutions for short-wavelength infrared imaging based on In-GaAs", *Optical Engineering*, vol. 50, no. 6, p. 061 014, 2011.
- [98] G. B. Stringfellow, *organometallic vapor-phase Epitaxy: theorie and practice*. Academic Press, 1989.
- [99] M. Caccia, "The challenge of hybridization", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 465, no. 1, pp. 195–199, 2001.
- [100] C. Li, C. J. Han, and G. Skidmore, "Overview of DRS uncooled VOx infrared detector development", *Optical Engineering*, vol. 50, no. 6, p. 061 017, 2011.
- [101] T. Bria, "Etude de mécanisme d'hybridation pour les détecteurs d'imagerie infrarouge", PhD thesis, Paris Sud, 2012.
- [102] A. Aintila, A. Bjorklof, E. Jarvinen, and S. Lalu, "Electroless Ni/Au bumps for flipchip-on-flex and TAB applications", in *16th IEEE/CPMT International Electronic Manufacturing Technology Symposium*, 1994, pp. 160–164.
- [103] W. B. Naceur, F. Marion, F. Berger, A. Gueugnot, and D. Henry, "Bare Die Assembly on Silicon Interposer at Room Temperature", in *Minapad*, 2014.
- [104] B. G. De Brugière, F. Marion, M. Fendler, V. Mandrillon, A. Hazotte, M. Volpert, and H. Ribot, "A 10 μ m pitch interconnection technology using micro tube insertion into Al-Cu for 3D applications", in *Electronic Components and Technology Conference*, IEEE, 2011, pp. 1400–1406.
- [105] C. C. Yap, C. Brun, D. Tan, H. Li, E. H. T. Teo, D. Baillargeat, and B. K. Tay, "Carbon nanotube bumps for the flip chip packaging system.", *Nanoscale research letters*, vol. 7, no. 1, p. 105, 2012.
- [106] D. Tan, C. C. Yap, D. Hee, J. Yu, J. L. Reverchon, P. Bois, D. Baillargeat, and B. K. Tay, "Carbon nanotube array as high impedance interconnects for sensing device integration", in *Proceedings - Electronic Components and Technology Conference*, 2013, pp. 154–158.
- [107] J. Don Beck, P. Mitra, C. Wan, and M. Kinch, *Method of Operating an Avalanche Photodiode for Reducing Gain Normalized Dark Current*, 2009.
- [108] D. Bordel, "Développement de nouveaux substrats compliant pour l'hétéroépitaxie de semiconducteurs", PhD thesis, Centrale Lyon, 2007.
- [109] H. Moriceau, F. Rieutord, F. Fournel, Y. Le Tiec, L. Di Cioccio, C. Morales, A. M. Charvet, and C. Deguet, *Overview of recent direct wafer bonding advances and applications*, 2011.
- [110] E. Jalaguier, B. Aspar, S. Pocas, J. F. Michaud, A. M. Papon, and M. Bruel, "Transfer of thin InP films onto silicon substrate by proton implantation process", in *IPRM.*, 1999, 26–27 suppl.
- [111] H. Moriceau and B. Aspar, *Procédé pour le transfert d'un film mince comportant une étape de création d'inclusion*, 1999.

- [112] T. Akatsu, K. Bourdelle, and N. Daval, *Heat treatment after smart cut separation*, 2005.
- [113] R. Krause, "Wafer bonded 4-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells", in *10th International Conference on Concentrator Photovoltaics*, A. conference proceedings, Ed., AIP, 2014, pp. 45–49.
- [114] P. Chen, W. V. Chen, P. K. L. Yu, C. W. Tang, K. M. Lau, L. Mawst, C. Paulson, T. F. Kuech, and S. S. Lau, "Effects of hydrogen implantation damage on the performance of InP/InGaAs/InP p-i-n photodiodes transferred on silicon", *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 1, 2009.
- [115] Stratio, [Http://www.stratiotechnology.com/hsi/](http://www.stratiotechnology.com/hsi/), 2017.
- [116] E. Rosencher and B. Vinter, *Optoélectronique*, 2nd ed. Dunod, 2002.
- [117] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, "Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys", *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 11 I, pp. 5815–5875, 2001.
- [118] Ioffe, www.ioffe.ru, 2015.
- [119] S. H. Wei and A. Zunger, "Proposal for III-V ordered alloys with infrared band gaps", *Applied Physics Letters*, vol. 58, no. 23, pp. 2684–2686, 1991.
- [120] R. Pelzel, "A Comparison of MOVPE and MBE Growth Technologies for III-V Epitaxial Structures", in *CS MANTECH Conference*, 2013, pp. 105–108.
- [121] W. N. Lennard, M. L. Swanson, D. Eger, A. J. Springthorpe, and F. R. Shepherd, "The lattice position of diffused Zn in InP", *Journal of Electronic Materials*, vol. 17, no. 1, pp. 1–3, 1988.
- [122] F. Germain, "Etudes spectroscopiques du dopage dans les matériaux II-VI pour les détecteurs infrarouge et les cellules photovoltaïques", PhD thesis, Grenoble, 2012, p. 180.
- [123] A. Zemel and M. Gallant, "Current-voltage characteristics of metalorganic chemical vapor deposition InP/InGaAs p-i-n photodiodes: The influence of finite dimensions and heterointerfaces", *Journal of Applied Physics*, vol. 64, no. 11, pp. 6552–6561, 1988.
- [124] A. R. Wichman, R. E. Dewames, and E. Bellotti, "Three-dimensional numerical simulation of planar P + n heterojunction In_{0.53}Ga_{0.47}As photodiodes in dense arrays Part I: Dark current dependence on device geometry", in *Infrared Technology and Applications XL*, SPIE, 2014, p. 9070.
- [125] J. Trezza and M. Ettenberg, *Multicolor detectors and applications thereof*. 2010.
- [126] S. R. Forrest, "Performance of In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y} Photodiodes with Dark Current Limited by Diffusion, Generation Recombination, and Tunneling", *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 17, no. 2, pp. 217–226, 1981.
- [127] A. Dhouib, A. Conjeaud, B. Maloumbi, and L. Gousskov, "Propriétés électriques et photoélectriques d'homojonctions InP p + / n diffusées Zn", *Journal de Physique*, vol. 46, no. 6, pp. 947–954, 1985.
- [128] M. Verdun, "Photodétecteurs InGaAs Nanostructurés pour l'Imagerie Infrarouge", PhD thesis, Paris Saclay, 2016.
- [129] A. Rouvié, J.-L. Reverchon, O. Huet, A. Djedidi, J.-A. Robo, J.-P. Truffer, T. Bria, M. Pires, J. Decobert, and E. Costard, "InGaAs focal plane array developments at III-V Lab", in *Proceedings of SPIE*, vol. 8353, 2012, pp. 835308–1–835308–12.
- [130] R. DeWames, R. Littleton, K. Witte, a. Wichman, E. Bellotti, and J. Pellegrino, "Electro-Optical Characteristics of P+n In_{0.53}Ga_{0.47}As Hetero-Junction Photodiodes in Large Format Dense Focal Plane Arrays", *Journal of Electronic Materials*, vol. 44, no. 8, pp. 2813–2822, 2015.

- [131] W. Shockley and W. T. Read, "Statistics of the Recombination of Holes and Electrons", *Physical Review*, vol. 87, no. 46, pp. 835–842, 1952.
- [132] A. A. Lopez, "Electron-hole recombination in bismuth", *Physical Review*, vol. 175, no. 3, pp. 823–840, 1968.
- [133] F. Ducroquet, "Influence des niveaux profonds sur les caractéristiques des photodiodes InGaAs part 2", PhD thesis, INSA Lyon, 1889.
- [134] G. Marre, B. Vinter, and V. Berger, "Strategy for the design of a non-cryogenic quantum infrared detector", *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 18, no. 4, pp. 284–291, 2003.
- [135] N. K. Dutta and R. J. Nelson, "The case for Auger recombination in $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ ", *Journal of Applied Physics*, vol. 53, no. 1, pp. 74–92, 1982.
- [136] R. D. Dupuis, J. C. Campbell, and J. R. Velebir, "InGaAs/InP photodiodes grown by metalorganic chemical vapor deposition", *Journal of Crystal Growth*, vol. 77, no. 1-3, pp. 598–605, 1986.
- [137] M. J. Robertson, C. P. Skrimshire, S. Ritchie, S. K. Sargood, A. W. Nelson, R. H. Walling, L. Davis, and R. R. Sutherland, "High Reliability Planar InGaAs /InP Photodiodes made with High Yield by Atmospheric Pressure MOVPE", in *Fibre Optics 88*, SPIE, 1988.
- [138] V. S. Ban, G. Erickson, S. Mason, K. Woodruff, G. Gasparian, and G. H. Olsen, "Room -Temperature Detectors for 800 -2600 nm Based on InGaAsP Alloys", in *Future Infrared Detector Materials*, SPIE, 1989, p. 1006.
- [139] A. M. Joshi, G. H. Olsen, and S. R. Patil, "Reliability of InGaAs Detectors and Arrays", in *Fiber Optic Components and Reliability*, SPIE, 1991, p. 949.
- [140] M. J. Cohen and G. H. Olsen, "Room temperature InGaAs camera for N imaging", in *Infrared Detectors and Instrumentation*, SPIE, 1993, p. 1946.
- [141] G. J. Shaw, S. R. Messenger, R. J. Walters, and G. P. Summers, "Radiation-induced reverse dark currents in $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ photodiodes", *Journal of Applied Physics*, vol. 73, no. 11, pp. 7244–7249, 1993.
- [142] X. Hugon, O. Amore, and S. Cortial, "Near-room operating temperature SWIR InGaAs detectors in progress", in *Infrared Technology XXI*, SPIE, 1995, p. 738.
- [143] M. J. Cohen, M. H. Ettenberg, M. J. Lange, and G. H. Olsen, "Commercial and Industrial Applications of Indium Gallium Arsenide Near Infrared Focal Plane Arrays", in *Infrared Technology and Applications XXV*, SPIE, 1999, p. 3698.
- [144] O. Amore, J. P. Bonifaci, G. Giannini, X. Hugon, S. Lacroix, J. P. Moy, and A. Grenoble, "InGaAs SWIR Imaging detectors hardening against proton irradiation.", in *Infrared Technology and Application XXVIII*, SPIE, 2003, p. 4820.
- [145] T. Martin, R. Brubaker, P. Dixon, M.-A. Gagliardi, and T. Sudol, "640x512 InGaAs focal plane array camera for visible and SWIR imaging", in *Proc. SPIE*, vol. 5783, SPIE, 2005, pp. 12–20.
- [146] B. M. Onat, W. Huang, N. Masaun, M. Lange, M. H. Ettenberg, and C. Dries, "Ultra-low dark current InGaAs technology for focal plane arrays for low-light level visible-shortwave infrared imaging", in *Proc. SPIE*, vol. 6542, SPIE, 2007, pp. 65420L–65420L–9.
- [147] J. Boisvert, T. Isshiki, R. Sudharsanan, P. Yuan, and P. McDonald, "Performance of Very Low Dark Current SWIR PIN Arrays", in *Proc. of SPIE Vol. 6940 69400L-1*, vol. 6940, SPIE, 2008, pp. 69400L–69400L–8.
- [148] M. Macdougall, J. Geske, C. Wang, S. Liao, J. Getty, and A. Holmes, "Low Dark Current InGaAs Detector Arrays for Night Vision and Astronomy", in *Infrared Technology and Applications XXXV*, SPIE, 2009, p. 7298.

- [149] P. Dixon, N. Masaun, M. Evans, J. U. McHale, J. Trezza, and M. Ettenberg, "Monolithic planar InGaAs detector arrays for uncooled high-sensitivity SWIR imaging", in *Airborne Intelligence Surveillance Reconnaissance ISR Systems and Applications VI*, 2009.
- [150] M. MacDougal, A. Hood, J. Geske, J. Wang, F. Patel, D. Follman, J. Manzo, and J. Getty, "InGaAs focal plane arrays for low-light-level SWIR imaging", in *Infrared Technology and Application XXVII*, vol. 8012, SPIE, 2011, pp. 801221–801221–10.
- [151] J. A. Trezza, N. Masaun, M. Ettenberg, and I. Diodes, "Analytic Modeling and Explanation of Ultra-Low Noise in Dense SWIR Detector Arrays", in *Infrared Technology and Applications XXXVII*, vol. 2012, SPIE, 2011, 80121Y.
- [152] R. Fraenkel, D. Aronov, Y. Benny, E. Berkowicz, L. Bykov, Z. Calahorra, T. Fishman, A. Giladi, E. Ilan, P. Klipstein, L. Langof, I. Lukomsky, D. Mistele, U. Mizrahi, D. Nussinson, A. Twitto, M. Yassen, and A. Zemel, "SCD's cooled and uncooled photo detectors for NIR SWIR", in *Infrared Technology and Applications XXXVIII*, vol. 8353, SPIE, 2012, pp. 835305–835305–10.
- [153] H. Yuan, M. Meixell, J. Zhang, P. Bey, J. Kimchi, and L. C. Kilmer, "Low Dark Current Small Pixel Large Format InGaAs 2D Photodetector Array Development at Teledyne Judson Technologies", in *Infrared Technology and Applications XXXVIII*, SPIE, 2012, p. 8353.
- [154] R. Fraenkel, E. Berkowicz, L. Bykov, R. Dobromislin, R. Elishkov, A. Giladi, I. Grimberg, I. Hirsh, E. Ilan, C. Jacobson, I. Kogan, P. Kondrashov, I. Nevo, I. Pivnik, and S. Vasserman, "High definition 10 μ m pitch InGaAs detector with asynchronous laser pulse detection mode", in *Infrared Technology and Applications XLII*, SPIE, 2016, p. 9819.
- [155] Y. Kim, I. Noh, H. Noh, J. Park, and K. Yang, "A low dark current planar-type InGaAs guard-ring PIN photodiode using an ALD-Al₂O₃ passivation for short-wave infrared imaging applications", in *IPRM and 43rd ISCS*, IEEE, 2016.
- [156] X. Li, H. Gong, J. Fang, X. Shao, H. Tang, S. Huang, T. Li, and Z. Huang, "The development of InGaAs Short Wavelength Infrared Focal Plane Arrays with high performance", *Infrared Physics & Technology*, 2016.
- [157] G. S. Buller, R. E. Warburton, S. Pellegrini, J. S. Ng, J. P. R. David, L. J. J. Tan, A. B. Krysa, and S. Cova, "Single-photon avalanche diode detectors for quantum key distribution", *IET Optoelectron*, vol. 1, no. 6, pp. 249–254, 2007.
- [158] M. Jack, J. Wehner, J. Edwards, G. Chapman, D. N. B. Hall, and S. M. Jacobson, "HgCdTe APD-based Linear-Mode Photon Counting Components and LADAR Receivers", in *Proceedings of SPIE*, vol. 8033, SPIE, 2011, pp. 80330M–80330M–18.
- [159] K. Nishida and M. Ogura, *Compound Semiconductor Light Receiving Element Array*, 2013.
- [160] W. P. Dumke, M. R. Lorenz, and G. D. Pettit, "Intra- and interband free-carrier absorption and the fundamental absorption edge in n-type InP", *Physical Review B*, vol. 1, no. 12, pp. 4668–4673, 1970.
- [161] E. A. Rezek, P. D. Wright, and N. Holonyak, "Planar Zn diffusion in InP", *Solid State Electronics*, vol. 21, no. 2, pp. 325–329, 1978.
- [162] N. Susa, H. Kanbe, H. Ando, and Y. Ohmachi, "Plasma enhanced CVD Si₃N₄ film applied to InP avalanche photodiodes", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 19, no. 11, pp. L675–L678, 1980.
- [163] J. Rutkowski, "Planar junction formation in HgCdTe infrared detectors", *Opto-Electronics Review*, vol. 12, no. 1, pp. 123–128, 2004.

- [164] I. Baker, H. Weller, P. Thorne, and J. Delaney, "HgCdTe Electron Avalanche Photodiode Arrays, Detector Technology and Applications", 2011.
- [165] C. L. Chen, D. R. Yost, J. M. Knecht, D. C. Chapman, D. C. Oakley, L. J. Mahoney, J. P. Donnelly, A. M. Soares, V. Suntharalingam, R. Berger, V. Bolkhovsky, W. Hu, B. D. Wheeler, C. L. Keast, and D. C. Shaver, "Wafer-scale 3D integration of InGaAs image sensors with Si readout circuits", in *3D System Integration*, 2009.
- [166] M. A. Kinch and C. G. Roberts, *Infrared Detector and Method*, 1992.
- [167] M. A. Kinch, "HDVIP FPA technology at DRS", in *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, vol. 4369, SPIE, 2001, pp. 566–578.
- [168] A. I. D'Souza, M. G. Stapelbroek, E. R. Bryan, A. L. Vinson, J. Beck, M. Kinch, C.-F. Wan, and J. Robinson, "HgCdTe HDVIP detectors and FPAs for strategic applications", in *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, vol. 5074, SPIE, 2003, pp. 146–156.
- [169] P. Ashcroft, P. Thorne, H. Weller, and I. Baker, "Infrared sensors for Earth observation missions - art. no. 67440W", in *Sensors, Systems, and Next-Generation Satellites Xi*, vol. 6744, SPIE, 2007, W7440–W7440\700.
- [170] M. A. Kinch, "50 years of HgCdTe at Texas instruments and beyond", in *Infrared Technology and Applications XXXV*, vol. 7298, SPIE, 2009, 72982T (23 pp.)
- [171] J. M. Armstrong, M. R. Skokan, M. A. Kinch, and J. D. Luttmer, "HDVIP five-micron pitch HgCdTe focal plane arrays", in *Spie*, vol. 9070, SPIE, 2014, p. 907 033.
- [172] P. Mitra, J. Beck, and R. Skokan, *Radiation detector having a bandgap engineered absorber*, 2014.
- [173] P. D. Dreiske, "Development of Two-Color Focal-Plane Arrays Based on HDVIP", in *Infrared Technology and Applications XXXI*, SPIE, 2005.
- [174] P. Mitra, J. E. Robinson, and J. Dell, *Spectrally tunable infrared image sensor having multi-band stacked detectors*, 2009.
- [175] W. Tennant, *Simultaneous Unipolar Multispectral Integrated Technology Detectors*, 2009.
- [176] J. Decobert and G. Patriarche, "Transmission electron microscopy study of the InP/InGaAs and InGaAs/InP heterointerfaces grown by metalorganic vapor-phase epitaxy", *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 10, pp. 5749–5755, 2002.
- [177] D. Mathiot, *Implantation ionique et traitement thermique en technologie du Silicium*. Lavoisier, 2011, pp. 181–237.
- [178] Y. Yamamoto and H. Kanbe, "Zn Diffusion in In x Ga 1- x As with ZnAs 2 Source", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 19, no. 1, pp. 121–128, 1980.
- [179] François Launey, "Etude d'une nouvelle technique de diffusion dans les semi-conducteurs III-V et application à la réalisation de composants optoélectroniques", PhD thesis, Université de Caen, 1984.
- [180] U. M. Gosele, "Fast Diffusion in Semiconductors", *Ann. Rev. Mater. Sci*, vol. 18, no. Figure 3, pp. 257–82, 1988.
- [181] B. Tuck, *Introduction to diffusion in semiconductors*, Peter Peregrinus, Ed. 1974, p. 236.
- [182] K. Kazmierski and B. de Cremoux, "Double zinc diffusion fronts in inp: Correlation with models of varying charge transfer during interstitial-substitutional interchange", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 24, no. 2 R, pp. 239–242, 1985.
- [183] G. J. Van Gurp, P. R. Boudewijn, M. N. C. Kempeners, and D. L. A. Tjaden, "Zinc diffusion in n-type indium phosphide", *Journal of Applied Physics*, vol. 61, no. 5, pp. 1846–1855, 1987.

- [184] S. N. G. Chu, R. A. Logan, M. Geva, N. T. Ha, and R. F. Karlicek, "Substitutional, interstitial, and neutral zinc incorporation into InP grown by atmospheric pressure metalorganic vapor phase epitaxy", *Journal of Applied Physics*, vol. 80, no. 3221, 1996.
- [185] R. L. Longini and R. F. Greene, "Ionization interaction between impurities in semiconductors and insulators", *Physical Review*, vol. 102, no. 4, pp. 992–999, 1956.
- [186] G. J. Van Gurp, D. L. A. Tjaden, G. M. Fontijn, and P. R. Boudewijn, "Zinc diffusion in InGaAsP", *Journal of Applied Physics*, vol. 64, no. 7, pp. 3468–3471, 1988.
- [187] B. D. I. Scienze, "Zn Diffusion into InP Using Dimethylzinc as a Zn Source", *Jpn. J. Appl. Phys*, vol. 28, no. 10, pp. 1700–1703, 2009.
- [188] M. Glade, J. Hergeth, D. Grützmacher, K. Masseli, and P. Balk, "Diffusion of Zn acceptors during MOVPE of InP", *Journal of Crystal Growth*, vol. 108, no. 3-4, pp. 449–454, 1991.
- [189] O. J. Pitts, W. Benyon, D. Goodchild, and A. J. Springthorpe, "Multiwafer zinc diffusion in an OMVPE reactor", *Journal of Crystal Growth*, vol. 352, no. 1, pp. 249–252, 2012.
- [190] S. Chichibu, M. Kushibe, K. Eguchi, M. Funemizu, and Y. Ohba, "High concentration Zn doping in InP grown by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition", *Journal of Applied Physics*, vol. 68, no. 2, pp. 859–861, 1990.
- [191] P. Alpuim, V. Chu, and J. P. Conde, "Doping of amorphous and microcrystalline silicon films deposited at low substrate temperatures by hot-wire chemical vapor deposition", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 19, no. 5, pp. 2328–2334, 2001.
- [192] B. Tuck and A. Hooper, "Surface features on zinc-diffused indium phosphide", *Journal of Materials Science*, vol. 11, no. 3, pp. 491–499, 1976.
- [193] J. Wisser, M. Glade, H. J. Schmidt, and K. Heime, "Zinc diffusion in InP using diethylzinc and phosphine", *Journal of Applied Physics*, vol. 71, no. 7, pp. 3234–3237, 1992.
- [194] M. Glade, D. Grotzmacher, R. Meyer, E. G. Waelk, and P. Balk, "Activation of Zn and Cd acceptors in InP grown by metalorganic vapor phase epitaxy", *Applied Physics Letters*, vol. 54, no. 24, pp. 2411–2413, 1989.
- [195] M. Wada, K. Sakakibara, and Y. Sekiguchi, "Effects of phosphorus pressure on low-energy emission bands in zn-diffused inP", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 30, no. 11R, pp. 2683–2692, 1991.
- [196] K. Kazmierski and B. Cremoux, "A simple model and calculation of the influence of doping and intrinsic concentrations on the interstitial-substitutional diffusion mechanism: Application to zn and cd in inP", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 25, no. 8, pp. 1169–1173, 1986.
- [197] C. Blaauw, F. R. Shepherd, and D. Eger, "Secondary ion mass spectrometry and electrical characterization of Zn diffusion in n-type InP", *Journal of Applied Physics*, vol. 66, no. 2, pp. 605–610, 1989.
- [198] H. Sugiura, S. Kondo, M. Mitsuhashi, S. Matsumoto, and M. Itoh, "Be–Zn interdiffusion and its influence on InGaAsP lasers fabricated by hybrid growth of chemical beam epitaxy and metalorganic vapor phase epitaxy", *Applied Physics Letters*, vol. 70, no. 21, p. 2846, 1997.
- [199] M. Yamada, P. K. Tien, R. J. Martin, R. E. Nahory, and A. A. Ballman, "Double zinc diffusion fronts in InP - Theory and experiment", *Applied Physics Letters*, vol. 43, no. 6, pp. 594–596, 1983.

- [200] E. Veuhoff, H. Baumeister, R. Treichler, and O. Brandt, "Mg diffusion during metalorganic vapor phase epitaxy of InP", *Applied Physics Letters*, vol. 55, no. 10, pp. 1017–1019, 1989.
- [201] B. Tuck, "Mechanisms of atomic diffusion in the III-V semiconductors", *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 18, no. 4, pp. 557–584, 1985.
- [202] K. Vanhollebeke, M. D'Hondt, I. Moerman, P. Van Daele, and P. Demeester, "MOVPE based Zn diffusion into InP and InAsP/InP heterostructures", *Journal of Crystal Growth*, vol. 233, no. 1-2, pp. 132–140, 2001.
- [203] A. Van Geelen, T. de Smet, T. van Dongen, and W. van Gils, "Zinc doping of InP by metal organic vapour phase diffusion (MOVPE)", *Journal of Crystal Growth*, vol. 195, no. 1-4, pp. 79–84, 1998.
- [204] M. A. Di Forte-Poisson, C. Brylinski, and J. P. Duchemin, "Growth of ultrapure and Si-doped InP by low pressure metalorganic chemical vapor deposition", *Applied Physics Letters*, vol. 46, no. 5, pp. 476–478, 1985.
- [205] G. Bosker, H. G. Hettwer, A. Rucki, N. A. Stolwijk, H. Mehrer, W. Jäger, and K. Urban, "The influence of phosphorus, arsenic and antimony vapour ambients on the diffusion of zinc into gallium arsenide", *Materials Chemistry & Physics*, vol. 42, no. 1, pp. 68–71, 1995.
- [206] I. Yun and K. S. Hyun, "Zinc diffusion process investigation of InP-based test structures for high-speed avalanche photodiode fabrication", *Microelectronics Journal*, vol. 31, no. 8, pp. 635–639, 2000.
- [207] P. K. Tien and B. I. Miller, "Diffusion of Cd acceptors in InP and a diffusion theory for III-V semiconductors", *Applied Physics Letters*, vol. 34, no. 10, pp. 701–704, 1979.
- [208] R. Bhat, M. A. Koza, J. I. Song, S. A. Schwarz, C. Caneau, and W. P. Hong, "Reduction of zinc diffusion into the collector of InP-based double heterojunction bipolar transistors grown by organometallic chemical vapor deposition", *Applied Physics Letters*, vol. 65, no. 3, pp. 338–340, 1994.
- [209] U. Wielsch, P. Ambree, and B. Gruska, "Simultaneous diffusion of Zn and Cd in InGaAs", *Semiconductor Science and Technology*, vol. 5, no. 9, pp. 923–927, 1990.
- [210] U. König, H. Haspeklo, P. Marschall, and M. Kuisl, "Spin-on and boat diffusion of Zn into InP and InGaAs grown by metalorganic vapor-phase epitaxy and liquid-phase epitaxy", *Journal of Applied Physics*, vol. 65, no. 2, pp. 548–552, 1989.
- [211] K. Kadoiwa, K. Ono, and Y. Ohkura, "Zn diffusion behavior at the InGaAsP/InP heterointerface grown using MOCVD", *Journal of Crystal Growth*, vol. 297, no. 1, pp. 44–51, 2006.
- [212] Tsurumi D., Hamada K., and Kawasaki Y., "Observation of two-dimensional p-type dopant diffusion", *Journal of Applied Physics*, vol. 113, p. 114901, 2013.
- [213] M. Razeghi, *The MOCVD Challenge: Volume 2: A Survey of GaInAsP-GaAs for Photonic and Electronic Device Applications*. IOP, 1995, p. 23.
- [214] T. Wolff, M. Rapp, and T. Rotter, "Electrochemical etching and CV-profiling of GaN", *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, vol. 201, no. 9, pp. 2067–2075, 2004.
- [215] H. Yin, Y. Li, W. Wang, H. Xia, X. Li, H. Gong, and W. Lu, "Scanning capacitance microscopy characterization on diffused p-n junctions of InGaAs/InP infrared detectors", in *5th International Symposium on Advanced Optical Manufacturing and Testing Technologies*, vol. 7658, SPIE, 2010, p. 7658.
- [216] A. Djedidi, A. Rouvie, J. L. Reverchon, M. Pires, N. Chevalier, D. Mariolle, A. Fresnel, P. Cedex, M. Campus, and G. Cedex, "Investigation of the Influence of

- Zn-diffusion profile on the electrical properties of InGaAs / InP photodiodes", *2012 International Conference InP & Related Materials (IPRM)*, pp. 110–112, 2012.
- [217] M. Djamei, "Etude de l'implantation ionique des accepteurs de zinc dans InP et InGaAs suivie de recuits thermiques conventionnels et rapides", PhD thesis, Orsay, 1987.
- [218] S. Gouraud, "Croissance selective d'InP dopé fer par MOVPE assisté par TBCL. Application à la réalisation de modulateurs électro-optiques à base de GaInAsP et d'AlGaInAs sur substrat InP", PhD thesis, Université Blaise Pascal- Clermont Ferrand, 2005.
- [219] Y. S. Kim, Y. S. Won, H. Hagelin-Weaver, N. Omenetto, and T. Anderson, "Homogeneous decomposition mechanisms of diethylzinc by Raman spectroscopy and quantum chemical calculations", *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, no. 18, pp. 4246–4253, 2008.
- [220] C. Thiandoume, V. Sallet, R. Triboulet, and O. Gorochoy, "Decomposition kinetics of tertiarybutanol and diethylzinc used as precursor sources for the growth of ZnO", *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, no. 5, pp. 1411–1415, 2009.
- [221] R. L. Puurunen, "Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process", *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 121301, 2005.
- [222] T. J. Knisley, L. C. Kalutarage, and C. H. Winter, "Precursors and chemistry for the atomic layer deposition of metallic first row transition metal films", *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 257, no. 23-24, pp. 3222–3231, 2013.
- [223] H. Kim, "Atomic layer deposition of metal and nitride thin films: Current research efforts and applications for semiconductor device processing", *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 21, no. 6, pp. 2231–2261, 2003.
- [224] F. Riesz, L. Dobos, and J. Karanyi, "Thermal decomposition of bulk and heteroepitaxial (100) InP surfaces: A combined in situ scanning electron microscopy and mass spectrometric study", *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 16, no. 5, pp. 2672–2674, 1998.
- [225] J. H. Neethling, G. J. Scriven, and T. Krekels, "A TEM investigation of Zn₃As₂ grown on (001) and (111) InP by MOVPE", *Journal of Materials Science*, vol. 36, no. 16, pp. 3997–4002, 2001.
- [226] D. Eger, A. J. Springthorpe, A. Margittai, F. R. Shepherd, R. A. Bruce, and G. M. Smith, "The effect of zn on inp surfaces during diffusion", *Journal of Electronic Materials*, vol. 16, no. 3, pp. 163–167, 1987.
- [227] C. Pupp, J. J. Murray, and R. F. Pottie, "Vapour pressures of arsenic over InAs(c) and GaAs(c). The enthalpies of formation of InAs(c) and GaAs(c)", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 6, no. 2, pp. 123–134, 1974.
- [228] M. Ilegems and G. L. Pearson, "Phase studies in III-V, II-VI and IV-VI compound semiconductor alloy systems", *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 5, pp. 345–371, 1975.
- [229] M. Tmar and C. Chatillon, "Refinement of the vapour pressures in equilibrium with InP and InAs by mass spectrometry", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 19, no. 10, pp. 1053–1063, 1987.
- [230] V. P. Vasil'ev and J. .-C. Gachon, "Thermodynamic properties of InP", *Inorganic Materials*, vol. 42, no. 11, pp. 1171–1175, 2006.
- [231] W. Zdanowicz and L. Zdanowicz, "Semiconducting Compounds of the AII BV Group", *Annual Review of Materials Science*, vol. 5, no. 1, pp. 301–328, 1975.

- [232] H. Tu, F. Yin, X. Su, Y. Liu, and X. Wang, "Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Al-P-Zn ternary system", *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, vol. 33, no. 4, pp. 755–760, 2009.
- [233] V. P. Sanygin, S. G. Mikhailov, and K. K. Palkina, "Crystal-Chemical Aspect of Formation of CdAs-ZnAs Solid Solutions", *Inorganic Materials*, vol. 41, no. 1, pp. 3–6, 2005.
- [234] V. N. Guskov, J. H. Greenberg, and V. B. Lazarev, "P-T-X Phase diagram and non-stoichiometry of Zn₃As₂", *Thermochimica Acta*, vol. 92, no. C, pp. 603–605, 1985.
- [235] V. B. Lazarev, J. H. Greenberg, V. J. Shevchenko, S. F. Marenkin, and S. E. Kozlov, "Sublimation thermodynamics of Cd₃P₂", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 8, no. 1, pp. 61–65, 1976.
- [236] V. J. Lyons and V. J. Silvestri, "Solid-Vapor Equilibria for the compounds Cd₃As₂ and CdAs₂", *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 64, no. 2, pp. 266–269, 1960.
- [237] H. Okamoto, "P-Zn phase system", *Journal of phase equilibria and diffusion*, vol. 32, no. 1, p. 79, 2011.
- [238] P. K. Tien and B. I. Miller, "Diffusion of Cd acceptors in InP and a diffusion theory for III-V semiconductors", *Applied Physics Letters*, vol. 34, no. 10, pp. 701–704, 1979.
- [239] H. Ando, N. Susa, and H. Kanbe, "Low-Temperature Zn and Cd-Diffusion Profiles in InP and Formation of Guard Ring in InP Avalanche Photodiodes", *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 29, no. 9, pp. 1408–1413, 1982.
- [240] P. Ambrée and K. Wandel, "Capability of plasma-enhanced chemical-vapor-deposited SiO₂ films as diffusion barriers on InGaAs", *Journal of Applied Physics*, vol. 76, no. 2, pp. 880–886, 1994.
- [241] R. J. Roedel, J. L. Edwards, A. Righter, and P. Holm, "Reproducible "Leaky Tube" Diffusion of Zinc into GaAs with Submicron Junction Depths", *J. Electrochem. Soc., Solid State Science and Technology*, vol. 131, no. 7, pp. 1726–1729, 1984.
- [242] Edwards J. L. and Roedel R. J., "Use of a sputtered SiO₂ coating for surface protection during leaky tube diffusion of zinc into GaAs", *Electronics Letters*, vol. 19, no. 23, p. 962, 1983.
- [243] J. K. Hsu, "Photoluminescence studies of interstitial Zn in InP due to rapid thermal annealing", *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 12, no. 3, p. 1416, 1994.
- [244] G. R. Antell, A. T. R. Briggs, B. R. Butler, S. A. Kitching, J. P. Stagg, A. Chew, and D. E. Sykes, "Passivation of zinc acceptors in InP by atomic hydrogen coming from arsine during metalorganic vapor phase epitaxy", *Applied Physics Letters*, vol. 53, no. 9, pp. 758–760, 1988.
- [245] —, "Passivation of zinc acceptors in InP by atomic hydrogen coming from arsine during metalorganic vapor phase epitaxy", *Applied Physics Letters*, vol. 53, no. 9, pp. 758–760, 1988.
- [246] M. Stavola, S. J. Pearton, J. Lopata, and W. C. Dautremont-Smith, "Vibrational characteristics of acceptor-hydrogen complexes in silicon", *Applied Physics Letters*, vol. 50, no. 16, pp. 1086–1088, 1987.
- [247] B. Theys, A. Jalil, J. Chevallier, A. M. Huber, C. Grattapain, P. Hirtz, and B. Pajot, "Hydrogen neutralization of dopant in p-type Ga_{0.47}In_{0.53}As", *Physica B: Physics of Condensed Matter*, vol. 170, no. 1-4, pp. 421–425, 1991.
- [248] S. He and Y. Zhao, "An experimental investigation of Zn diffusion into InP and InGaAs", *Semiconductor Science and Technology*, vol. 20, pp. 149–151, 2005.

- [249] J. Chevallier, A. Jalil, B. Theys, J. C. Pesant, M. Aucouturier, B. Rose, A. Mircea, M. Aucouturiert, A. Mirceas, D. Physique, P. A. Briand, and M. Principal, "Hydrogen passivation of shallow acceptors in p-type InP", *Semiconductor Science and Technology*, vol. 4, no. 2, pp. 87–90, 1989.
- [250] M. C. Wagener, J. R. Botha, and A. W. R. Leitch, "Trap-limited diffusion of hydrogen in Zn-doped GaAs", *Physical Review B.*, vol. 60, no. 3, 1999.
- [251] M. H. Ettenberg, M. J. Lange, A. R. Sugg, M. J. Cohen, and G. H. Olsen, "Zinc diffusion in InAsP/InGaAs heterostructures", *Journal of Electronic Materials*, vol. 28, no. 12, pp. 1433–1439, 1999.
- [252] C. Malhaire, "Caractérisation et modélisation de microtransducteurs de pression à hautes performances intégrés sur silicium.", PhD thesis, INSA Lyon, 1998.
- [253] D. Liang, G. Roelkens, R. Baets, and J. E. Bowers, "Hybrid integrated platforms for silicon photonics", *Materials*, vol. 3, no. 3, pp. 1782–1802, 2010.
- [254] R. Chanson, "Gravure de l'InP par plasma ICP chloré et HBr/Ar : Modélisation multiéchelle et analyse XPS", PhD thesis, 2012.
- [255] S. Avertin, "Développement et caractérisation de procédés de gravure plasma de T.S.V (Through Silicon Via) pour l'Intégration Tridimensionnelle de Circuits Intégrés", PhD thesis, Grenoble, 2012.
- [256] A. R. Clawson, "Guide to references on III-V semiconductor chemical etching", *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 31, no. 1-6, pp. 1–438, 2001.

Intégration de matériaux semi-conducteurs III-V dans des filières de fabrication silicium avancées pour imagerie proche infrarouge.



Résumé

Afin de réaliser des imageurs proche infrarouge bas-coût, la méthode d'hybridation entre le circuit de détection sensible au rayonnement et le circuit de lecture doit être modifiée. La solution présentée durant cette thèse est de transférer les structures III-V absorbantes directement sur le circuit de lecture par un collage moléculaire permettant la fabrication collective des matrices. Cela demande le développement d'une nouvelle architecture pour la connexion au circuit de lecture et la formation de diodes. Elle consiste en la réalisation de via de connexion à partir desquels un dopage localisé est produit et formant alors des diodes circulaires autour de chaque via appelées LoopHoles. Ce dopage est réalisé par diffusion MOVPE dont la température ne doit pas dépasser 400°C. Malgré des phénomènes physiques parasites il a été possible de réaliser dans l'InP et l'InGaAs des jonctions p-n adaptées. Les caractéristiques opto-électroniques de groupes de diodes LoopHoles sur substrat InP et sur matériaux reportés ont ainsi pu être mesurées.

Summary

Nowadays short wavelength infrared (SWIR) imaging based on InP/InGaAs photo-diodes is quite popular for uncooled camera. The state of the art technology is a double layer planar heterointerface focal plane array. But, it remains expensive. Its cost comes essentially from the individually hybridization of photo-diodes array with read-out circuit, by the mean of an indium-bumps flip-chip process. We suggest an alternative method for hybridization, in order to lowering the cost and providing a sustainable process to decrease the pixel pitch. It consists in a direct integration by bonding silica of InP/InGaAs/InP structure above a finished read-out circuit (with CMOS technology) and circular diode architecture named "LoopHoles". This diode consists in via-hole through the III-V materials and bonding silica layer down to top metal layer in the readout circuit for each active pixel. Via-hole is also used to diffuse laterally zinc in III-V layer in order to create p-type doping area. Because of the read-out circuit, temperature of diffusion has to be below 400°C which induces parasitic phenomena's. We have found that a HfO₂ coating on InP surface prevent this degradation while allowing zinc diffusion. We were able to control depth of p-n junction inside InP and InGaAs. We also investigated few steps of the processes like the molecular bonding, via etching and metallization. Finally, we succeeded to produce LoopHole photodiodes on bulk InP and on bonded materials with a high spectral efficiency, low pitch and a lower dark current of 150 fA at room temperature.

Photodiodes, SWIR, InGaAs, Molecular bonding, Diffusion, zinc