

THÈSE

PRÉSENTÉE À L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

SPÉCIALITÉ : ÉLECTRONIQUE, MICROÉLECTRONIQUE, NANOÉLECTRONIQUE ET
MICRO-ONDES

PAR

THOMAS DEMONCHAUX

Étude de semiconducteurs III-V non-stœchiométriques pour l'échantillonnage de signaux hyperfréquences

SOUTENUE LE 16 MAI 2018 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN.

Membres du jury :

D. STIÉVENARD

Président

G. BRÉMONT

Rapporteur

A. LE CORRE

Rapporteur

S. FORMONT

Examineur

R.-M. SAUVAGE

Membre invité

J.-F. LAMPIN

Membre invité

B. GRANDIDIER

Directeur de thèse

X. WALLART

Co-directeur de thèse

«Quidquid latine dictum sit, altum sonatur»

Résumé

Découvert à la fin des années 80, l'arséniure de gallium épitaxié à basse température (GaAs-BT) présente des propriétés intéressantes pour des applications opto-électroniques. Ses propriétés sont intimement liées à la présence de défauts ponctuels, dont les niveaux profonds donnent des temps de vie compatibles avec son utilisation en tant que couche active dans des photo-commutateurs. Dans le but d'améliorer la connaissance actuelle sur l'origine physique du temps de vie et ainsi d'optimiser celui-ci, ce travail de thèse a consisté à mener une étude approfondie du matériau, en particulier en combinant des analyses macroscopiques avec une caractérisation microscopique. Il comporte cinq chapitres, le premier présentant un état des connaissances sur le GaAs-BT, le second décrivant les différentes techniques utilisées dans le cadre de cette étude. Le troisième chapitre s'intéresse à la composition chimique de la couche épitaxiée à basse température et à sa caractérisation structurale par diffractométrie des rayons X. Il révèle la croissance de composés ternaires ou quaternaires fortement dilués en phosphore et en indium et suggère la présence d'antisites d'éléments V. En raison de la présence de phosphore, il soulève la question de la nature chimique de ces antisites. Le chapitre suivant a pour objectif d'identifier les défauts ponctuels incorporés dans le matériau grâce à une étude par microscopie à effet tunnel à basse température. Bien que la majorité des défauts se différencie des antisites observés dans la littérature par un état de charge négatif et une apparence changeante au passage de la pointe, une analyse des conditions d'imagerie en fonction de la température confrontée à des calculs ab-initio indique la formation préférentielle d'antisites d'arsenic par rapport à la formation d'antisites de phosphore. Le dernier chapitre est consacré à la caractérisation du matériau après recuit. La particularité de cette partie repose sur la découverte que les antisites ne précipitent pas pour une température de croissance de 325°C et sont donc à l'origine du temps de vie le plus intéressant pour les applications souhaitées.

Summary

Since its discovery in the late 80's, low temperature grown gallium arsenide (LTG-GaAs) has shown interesting properties for optoelectronics. These properties are closely related to point defects within the material, which deep levels permits carrier lifetimes compatible with its use as an active layer in photoswitches. In order to improve the current knowledge on the physical origin of carrier lifetime thus allowing optimizing it, this thesis work consisted in leading a thorough study of the material, particularly by combining macroscopic analysis with microscopic characterization. It consists of five chapters, the first one presents a state of the art on LTG-GaAs while the second describes the different techniques used throughout this study. The third chapter focuses on the chemical composition of the LTG-layer and on its structural characterization through X-ray diffraction study. It reveals the growth of highly diluted ternary or quaternary compound containing phosphorus and indium so that the presence of element V antisites is conceivable. Thus, the presence of phosphorus requires to determine the chemical nature of these antisites. The next chapter aims to identify the incorporated point defects within the material through microscopic study by low temperature scanning tunneling microscopy. Although, the majority of defects differs from observed antisites in the literature with a negative charge state and a changing appearance during scanning, analysis of imaging conditions in relation with the temperature confronted with ab-initio calculation shows the preferential formation of arsenic antisites with regard to the formation of phosphorus antisites. The last chapter is dedicated to characterizing the material after annealing. This part particularity relies on the discovery that antisites do not cluster for a growth temperature of 325°C and thus are the origin of the most interesting carrier lifetimes for wanted applications.

Remerciements

Cette thèse a été menée sur plusieurs sites dont je remercie les directeurs pour m'y avoir accueilli : Lionel BUCHAILLOT, directeur de l'Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN), Andréas KAISER et Thierry OCCRE, directeurs successifs de l'Institut Supérieur d'Électronique et du Numérique (ISEN) de Lille.

Je tiens à remercier Didier STIÉVENARD d'avoir bien voulu présider le jury de ma thèse ainsi que Georges BRÉMONT et Alain LE CORRE de s'être intéressés à mes recherches et d'en être les rapporteurs. Je remercie également Stéphane FORMONT d'avoir accepté d'examiner mon travail mais aussi Rose-Marie SAUVAGE et Jean-François LAMPIN d'avoir participé au jury.

J'adresse mes remerciements à Bruno GRANDIDIER et à Xavier WALLART, respectivement directeur et co-directeur de thèse, pour leurs conseils, enseignements et pour le temps et l'énergie qu'ils m'ont consacrés.

Je sais gré à mes encadrants Jean-François LAMPIN et Maxime BERTHE de la transmission de leur expérience et de leur bonne humeur.

J'adresse ma gratitude à Malika DEBUYSCHERE, Florence SENEZ et Laetitia FLORENT pour leur aide dans les démarches administratives, qui sont par certains aspects bien plus complexes que d'observer les atomes par effet tunnel.

Merci encore à Jean-Philippe NYS pour sa grande connaissance en technique expérimentale, pour m'avoir appris la préparation d'échantillon au clivage et pour sa conversation.

J'aimerais également exprimer ma reconnaissance à Ahmed ADDAD, Christophe COINON, David TROADEC et Marc VEILLEROT qui m'ont aidé à obtenir tant de résultats expérimentaux.

Je remercie également Isabelle LEFEBVRE et Frank KODJO pour les simulations qu'ils ont menés. En particulier Isabelle qui a partagé avec moi la joyeuse découverte de défauts atypiques dans le matériau.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Christophe DELERUE, Philippe EBERT et Didier STIÉVENARD pour leur clairvoyance et leur aide dans l'interprétation de résultats parfois «casse-tête».

Merci beaucoup à Masaya SHIGENO et Charlène BRILLARD pour leurs participations à l'élaboration du banc optique, en particulier pour l'alignement de la ligne à retard.

Un grand merci à Salman NADAR pour m'avoir consacré du temps pour la confection d'un masque de lithographie, pour l'humour et la culture qu'il m'a partagé.

Mes remerciements s'adressent également à mes amis notamment Louis DUPIN et Flora RANAIVO GOEDEFROIT et à ma famille, pour leur soutien indéfectible et les bons moments qu'ils ont partagés avec moi durant cette épreuve de longue haleine.

À ma famille.

Table des matières

Remerciements	vii
Table des matières	x
Introduction	xv
I Le GaAs épitaxié à basse température	2
I.1 Fabrication	3
I.1.1 Croissance	3
I.1.2 Recuits	4
I.2 Les défauts cristallins	5
I.2.1 Les défauts ponctuels	7
I.2.2 Les défauts volumiques	19
I.3 Propriétés optiques	23
I.4 Propriétés électriques	29
I.5 Conclusion	31
II Les moyens d'études du matériau	32
II.1 Fabrication : Épitaxie par Jets Moléculaires	33
II.1.1 Principe de fonctionnement	33
II.1.2 Instrumentation	34
II.1.3 Analyses in-situ	36
II.2 Caractérisation chimique : Spectroscopie de Masse des Ions Secondaires . .	38
II.2.1 Principe de fonctionnement	38
II.2.2 Instrumentation	39
II.2.3 Quantification	41
II.3 Caractérisation structurale : Diffraction des Rayons X	44
II.3.1 Principe de fonctionnement	44
II.3.2 Instrumentation	45
II.4 Caractérisation structurale et électronique : Microscopie par Effet Tunnel .	47
II.4.1 Principe de fonctionnement	47

II.4.2	Description des instruments	55
II.4.3	Préparation des pointes	59
II.5	Caractérisation optique : Réflectométrie Résolue Temporellement par Pompe-Sonde	62
II.5.1	Principe de fonctionnement	62
II.5.2	Instrumentation	63
II.6	Conclusion	65
III	Caractérisation macroscopique du matériau	66
III.1	Description des couches épitaxiées.	67
III.2	Analyse chimique.	70
III.3	Analyse structurale.	73
III.4	Analyse des diagrammes de diffraction X.	78
III.4.1	Estimation de la concentration de phosphore.	78
III.4.2	Estimation de la concentration en antisites.	82
III.5	Conclusion	87
IV	Caractérisation microscopique :	
	<i>Nature des défauts</i>	90
IV.1	Préparation des échantillons au clivage sous ultravide.	91
IV.1.1	Amincissement	91
IV.1.2	Clivage sous ultravide	93
IV.2	Repérage de l'hétérostructure	94
IV.3	Identification des défauts	95
IV.3.1	Position du niveau de Fermi dans le GaAs-BT	96
IV.3.2	Importance des états de surface C_3 sur les images STM	97
IV.3.3	Charge des défauts en surface	99
IV.3.4	Structure des défauts	99
IV.3.5	État de charge des défauts en fonction de la profondeur	101
IV.3.6	Concentration des défauts	105
IV.3.7	Énergie de formation d'antisites d'arsenic ou de phosphore	108
IV.3.8	Nature des défauts	111
IV.4	Conclusion	112
V	Caractérisation microscopique :	
	<i>Effets du recuit sur le matériau</i>	114
V.1	Préparation des échantillons.	115
V.2	Effet du recuit	116
V.2.1	Échantillon fabriqué à très basse température.	116
V.2.1.1	Étude microscopique	116
V.2.1.2	Temps de vie des porteurs	120
V.2.2	Échantillon fabriqué à basse température.	122
V.2.2.1	Étude microscopique	122

V.2.2.2	Temps de vie	124
V.3	Variation du temps de vie	127
V.3.1	Effet de la température sur le temps de vie	127
V.3.2	Stabilité du temps de vie après dépôt	128
V.3.3	Variation du temps de vie avec le vieillissement	129
V.4	Conclusion	132
Conclusion		134
A	Développement instrumental : SPPX-STM	136
A.1	Principe de fonctionnement	137
A.1.1	Potentiel de surface photo-induit (SPV)	137
A.1.2	Dilatation de la pointe	141
A.2	Mise en œuvre	142
A.2.1	Modulation du retard	142
A.2.2	Modulation par alternance de retard	143
A.2.3	Modulation électrique du retard	144
A.3	Développements	144
Bibliographie		146

Introduction

Après le dépôt de brevet en 1897 sur les transmissions par ondes radio par Nikola Tesla [1], Reginald Fessenden parvient à transmettre une voix humaine par message radio [2]. Cette découverte s'avèrera particulièrement cruciale lors de la guerre russo-japonnaise de 1904-1905. En particulier lors de la bataille de Tsushima, qui marquera la victoire de la guerre par le Japon grâce à l'emploi des télécommunications. Cette victoire symbolise d'une certaine manière les prémices du changement que va subir le déroulement des guerres. Avec le développement de l'aviation pendant la première guerre mondiale suivi du radar dans les années 1930, la guerre électronique prendra tout son essor pendant la seconde guerre mondiale. L'utilisation de l'aviation pour les bombardements et pour les parachutages de troupes fera prendre une importance cruciale aux systèmes de détection pour la défense anti-aérienne. Commence alors une bataille encore menée de nos jours par les systèmes de détection radar : la maîtrise du spectre électromagnétique. La guerre électronique vise à utiliser les ondes électromagnétiques pour détecter sans être détecté, intercepter et brouiller les informations circulant sur le système adverse. Dans le cadre du radar, cela se traduit par l'emploi d'impulsions à différentes fréquences. La fréquence de l'impulsion va impacter sur la conception du radar, notamment, sur le mécanisme de détection. Puisque le signal est une impulsion, il est difficile de le détecter en balayant la plage de fréquence utilisée par les signaux radars avec une détection synchrone. Pour contourner cet obstacle, il faut mettre au point des dispositifs capables de détecter un signal sur une grande plage de fréquence et adapter la détection pour écouter la plage de fréquence utilisée par les signaux radars grâce à un récepteur superhétérodyne.

Parmi ces dispositifs, on peut utiliser un photo-commutateur pour numériser les signaux radars à haute-fréquence et faciliter leur détection. En particulier, la mise au point d'une structure verticale de photo-commutateur (Figure 1) permet de meilleurs rendements que la structure planaire [3]. Le matériau actif recherché pour ces composants doit remplir

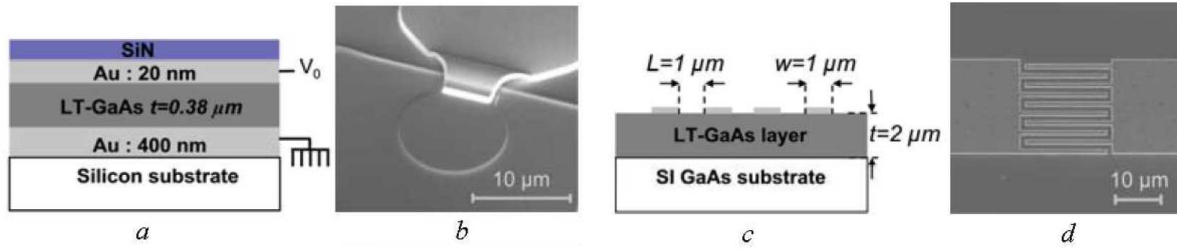


FIGURE 1: Schéma des structures de photo-commutateur vertical (a) et planaire (c) et leur image MEB associée (b) et (d).

plusieurs conditions de fonctionnement : une forte résistivité hors éclaircissement pour obtenir des signaux contrastés, des porteurs de charge au temps de vie très court pour produire des impulsions de courant très brèves et de mobilité élevée pour générer des signaux intenses. Également, ces matériaux doivent disposer d'une grande tension de claquage pour supporter les tensions utilisées pour l'amplification des signaux électriques. On cherchera parmi les matériaux semi-conducteurs ceux à bande interdite direct qui permettent une recombinaison radiative évitant l'échauffement que provoque une recombinaison.

Pour raccourcir le temps de vie des matériaux semi-conducteurs, il faut introduire des défauts de manière reproductible et contrôlée. À cette fin, deux techniques ont été développées : la croissance à basse température (BT) et l'implantation/irradiation ionique. Les matériaux soumis à l'implantation/irradiation ionique permettent de contrôler précisément le temps de vie puisque celui-ci est inversement proportionnel à la dose d'ions implantés. On peut obtenir des matériaux présentant des temps de vie aussi bas que 200 fs [4]. Par contre, ils présentent généralement une résistivité d'obscurité assez faible ($< 10 \Omega.cm$) bien que des résultats plus satisfaisants aient été obtenus ($5 \times 10^4 \Omega.cm$) [5]. Les matériaux fabriqués par épitaxie à basse température de substrat présentent à la fois de faibles temps de vie de porteur, une grande résistivité d'obscurité et un bon transport des charges. Parmi ces matériaux, on pourrait considérer l' $In_xGa_{1-x}As$ -BT qui possède une bande interdite adaptée aux télécommunications ($1,55 \mu m$). Seulement, sa résistivité reste faible avant recuit (quelques $\Omega.cm$) et augmente avec le recuit contrairement au $GaAs$ -BT. Découvert à l'origine pour servir de couche tampon dans des transistors III-V, l'arséniure de gallium épitaxié à basse température de substrat a révélé par la suite des propriétés adaptées à l'opto-électronique soit un faible temps de vie de porteur et une grande résistivité d'obscurité. Seulement, les propriétés du matériau sont déterminées par les conditions de fabrication (température de fabrication, température de recuit). Puisque le matériau est fabriqué à basse température, la reproductibilité de fabrication du

matériau est longtemps restée problématique et a donné des résultats plutôt hétérogènes dans la littérature. Suite aux progrès techniques, la température de croissance, et donc l'excédent d'arsenic introduit, est aujourd'hui maîtrisée et invite à approfondir les études physiques menées sur ce matériau depuis les années 90.

Nous exposerons une revue bibliographique de l'arséniure de gallium épitaxié à basse température. Nous montrerons la disparité des résultats obtenus jusqu'ici dans la littérature. Il s'agira également de référencer les défauts envisagés dans le matériau et les propriétés qu'ils induisent au travers de différents modèles. Connaissant les défauts et leurs effets, nous présenterons l'instrumentation utilisée pour compléter les analyses standards du matériau avec des études microscopiques.

Pour étudier le temps de vie des porteurs de charge dans le matériau, nous utiliserons la réflectométrie définie temporellement par pompe-sonde sur des couches fabriquées dans une gamme de température allant de 240°C à 325°C . Le faible temps de vie de porteur est associé dans la littérature à la présence d'états dans la bande interdite. Ceux-ci étant associés tantôt aux antisites d'arsenic ou à la présence de précipités d'arsenic. Par l'étude des couches BT en microscopie à effet tunnel (STM) et en microscopie électronique en transmission (TEM), nous lèverons l'ambiguïté sur les défauts responsables du faible temps de vie des porteurs. Nous estimerons la concentration de l'excédent d'atomes d'arsenic responsables de ces défauts par diffraction des rayons X (XRD) sur les couches non-recuites et montrerons par l'étude des couches recuites que le matériau consistait en un alliage dilué de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ce qui est confirmé par l'analyse chimique des couches par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS). Ces études permettront de déterminer l'influence des conditions de croissance sur la structure du matériau, sur sa composition et sur la nature des défauts présents dans le matériau avant et après recuit. Le matériau étant destiné à être utilisé dans des applications sensibles (détection radar), l'effet de la température et du vieillissement sur le temps de vie de porteur sera étudié.

La nature des défauts présents dans les alliages BT dilués n'a pas été étudiée jusqu'à présent. L'utilisation d'un alliage notamment ternaire de GaAsP-BT pose la question de l'énergie de formation des antisites de phosphore par rapport à celle des antisites d'arsenic. Nous montrerons que les éléments V placés en antisite et responsables du faible temps de vie des porteurs de charge dans ces matériaux sont des atomes d'arsenic et non de phosphore ce qui donne à nos couches des propriétés similaires à celles du GaAs-BT.

Chapitre I

Le GaAs épitaxié à basse température

Dans les années 1980, le développement de l'épitaxie par jets moléculaires a permis de fabriquer des couches d'arséniure de gallium de grande qualité. La croissance de ces couches repose sur l'utilisation d'un substrat orienté [001] porté à une température de 580-680°C. Le gallium est évaporé de sa source, s'adsorbe et diffuse sur le substrat sans pouvoir se désorber de la surface, où il réagit avec l'arsenic. Ce dernier est incorporé soit en l'évaporant d'une source solide soit en craquant des molécules d'arsine. L'arsenic étant plus volatil que le gallium et la surface étant plus chaude que la source, il ne peut pas s'y condenser mais peut s'y chimisorber en se liant aux atomes de gallium en surface. L'arséniure de gallium ainsi produit est assurément stœchiométrique tant que l'on s'assure d'avoir un ratio de pression équivalente des jets V/III assez fort. À la fin des années 1980, la croissance de GaAs par épitaxie par jets moléculaires à des températures de substrat inférieures à celles utilisées habituellement est malgré tout démontrée [6]. Le GaAs épitaxié à basse température (GaAs-BT ou LTG-GaAs pour Low Temperature Grown GaAs en anglais) a des propriétés isolantes tout en étant compatible avec les substrats III-V ce qui suscite un intérêt particulier pour ce matériau [7, 8]. Plus tard, ses propriétés de photoconduction sont étudiées et on démontre la faisabilité de photodétecteur picoseconde [9]. Cet intérêt sera renouvelé quand de nouvelles structures de photodétecteur permettant une efficacité accrue seront mises au point quelques années plus tard [3]. Dans ce chapitre, on présentera le procédé de fabrication du matériau, les défauts formés et leurs effets sur ses propriétés, qui varient en fonction des recuits appliqués.

I.1 Fabrication

I.1.1 Croissance

Le GaAs non-stœchiométrique est un matériau semiconducteur fabriqué par EJM (Épitaxie par Jets Moléculaires, le principe de cette technique est détaillé dans le Chapitre II) à des températures de substrat inférieures à la température de croissance du GaAs standard tout en conservant une grande qualité cristalline [10]. La faible température de substrat - entre 200 et 400°C - permet l'adsorption d'arsenic en excès en surface ce qui se manifeste par la formation de différents défauts dans le matériau et entraîne un grossissement du paramètre de maille [11]. Ces défauts sont des antisites d'arsenic (As_{Ga}), des atomes d'arsenic interstitiels (As_i) et des lacunes de gallium (V_{Ga} pour gallium Vacancy en anglais). Un nombre limité d'études envisagent que certains antisites d'arsenic se combinent avec des atomes d'arsenic interstitiels pour former des complexes aux propriétés similaires à l'antisite mais moins stable. Ce complexe ($As_{Ga} - As_i$) serait à l'origine de la sensibilité aux traitements thermiques du matériau [12].

La croissance de couches de GaAs-BT contenant une concentration de défauts reproductible a longtemps été problématique car les pyromètres utilisés pour mesurer la température dans les bâtis d'EJM ne fonctionnent pas aux gammes de températures nécessaires à la fabrication de matériaux non-stœchiométriques (200-300 °C). Le contrôle délicat des conditions de croissance (température de substrat, ratio des pressions équivalentes des jets (ou BEP pour Beam Equivalent Pressure en anglais), précurseurs utilisés) entraîne une disparité dans les résultats obtenus dans la littérature. Ainsi, différentes croissances référencées à la même température de croissance auront une concentration de défauts différente comme l'illustre la Figure I.1 qui met en relation la variation du paramètre de maille mesuré par diffraction des rayons X avec la température de croissance pour des échantillons de GaAs-BT non-recuits [13, 11, 14, 15, 12].

Sur cette figure semble se dessiner une relation linéaire entre la température de croissance et la variation du paramètre de maille dans le matériau non-recuit. S'il n'est pas possible de quantifier rigoureusement l'excédent d'arsenic introduit en fonction de la température on peut néanmoins dégager une tendance : plus la température de croissance est faible et plus la concentration de défauts est grande.

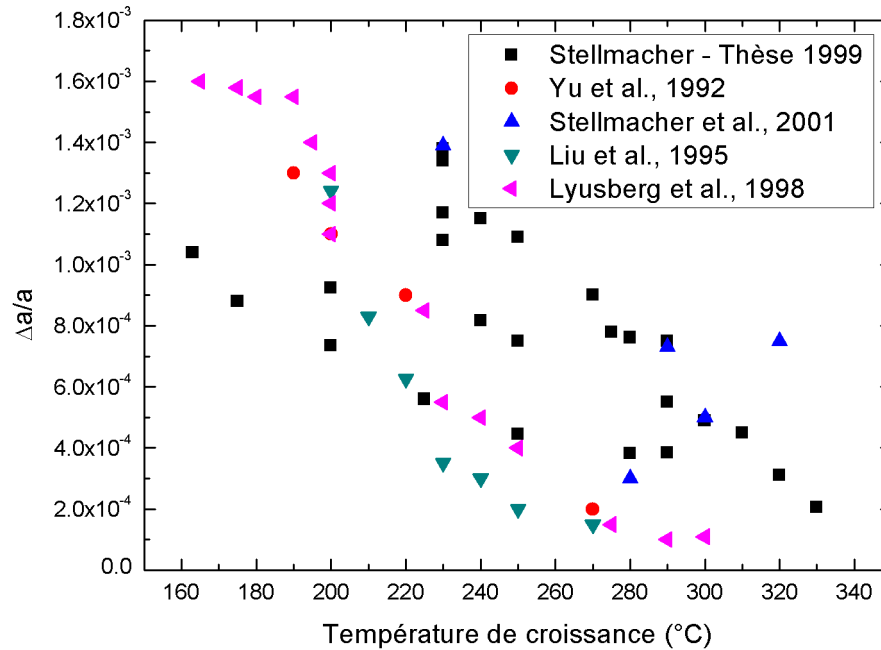


FIGURE I.1: Variation du paramètre de maille en fonction de la température de croissance d'échantillons de GaAs-BT non-recuit.

I.1.2 Recuits

Le recuit est un traitement thermique auquel on soumet le matériau après la croissance. Il consiste en un chauffage à des températures de 400 à 800 °C pendant un temps pouvant aller de 15 secondes à plusieurs heures pour certaines études. Il entraîne un changement structural du matériau [10], la formation de précipités d'arsenic [16], l'augmentation de la résistivité électrique et du temps de vie de porteurs [17]. Il existe plusieurs modèles pour expliquer ces changements de propriétés avec le recuit. Le premier paru explique l'augmentation de la résistivité par la formation de précipités d'arsenic [18].

Ces précipités métalliques forment des barrières Schottky dans le semiconducteur qui bloquent le niveau de Fermi en milieu de bande interdite. Autour de ces précipités se forment des zones de déplétions (voir Figure I.2) qui si elles se recouvrent, c'est-à-dire pour un faible espacement entre précipités ou pour un niveau de dopage très bas, donnent au matériau des propriétés semi-isolantes (cf subsection I.2.2).

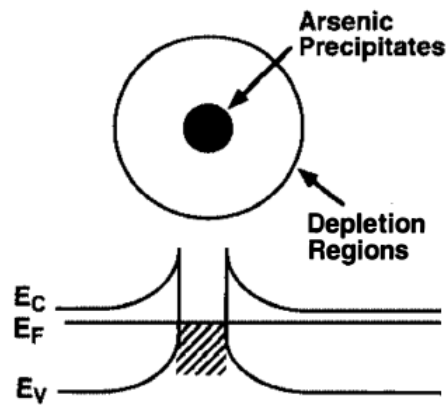


FIGURE I.2: Schéma d'un précipité d'arsenic formant une barrière Schottky avec le matériau.

I.2 Les défauts cristallins

La structure cristalline de l'arséniure de gallium est de type zinc-blende. On peut voir sur la Figure I.3 comment s'organisent les atomes d'arsenic avec les atomes de gallium.

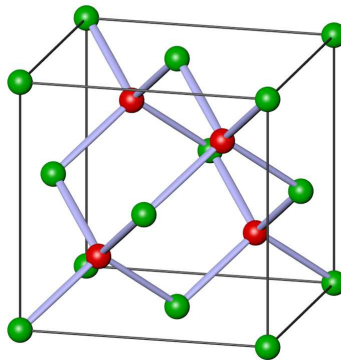


FIGURE I.3: Image d'une maille unitaire de GaAs. C'est une structure Zinc-Blende, c'est à dire deux structures cubiques face centrées embriquées l'une dans l'autre et décalées d'un quart de paramètre de maille dans chaque direction. En vert les atomes de gallium et en rouge les atomes d'arsenic.

La non-stœchiométrie du GaAs-BT se manifeste par des défauts cristallins ponctuels ou volumiques [19, 20]. On notera la présence de différents types de défauts ponctuels : l'antisite d'arsenic est la substitution d'un atome de gallium par un atome d'arsenic, les atomes d'arsenic interstitiels sont des atomes d'arsenic qui ne sont pas situés sur un site cristallin et des lacunes de gallium désignent les sites cristallins de gallium qui sont vides.

Ces différents défauts ponctuels sont représentés sur la Figure I.4. Les défauts volumiques sont le résultat de la précipitation de l'arsenic excédentaire [21].

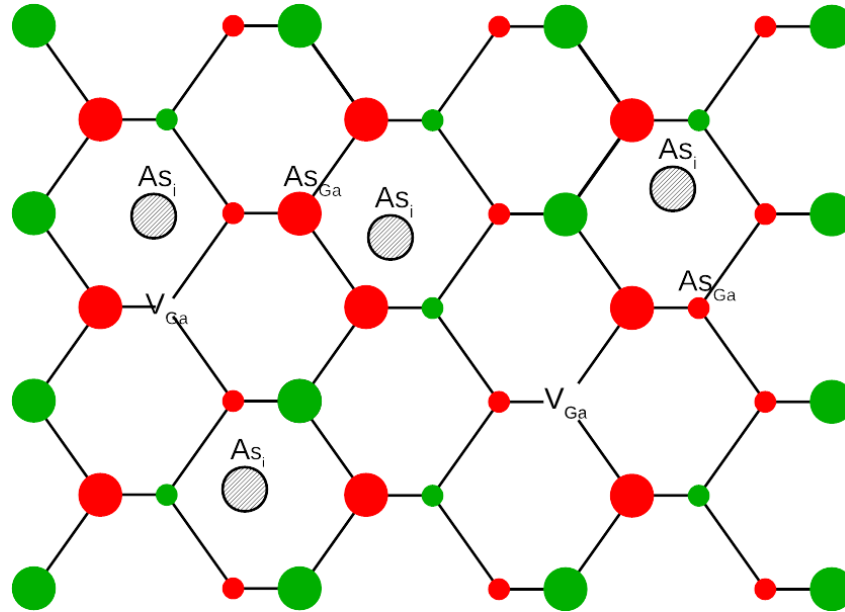


FIGURE I.4: Vue schématique des deux premières couches atomiques de la surface (110) de GaAs épitaxiée à basse température. Les cercles rouges (verts) indiquent la position des atomes d'arsenic (gallium), leur taille étant reliée à la profondeur de la couche. Les points hachurés représentent les atomes interstitiels d'arsenic. Les lacunes de gallium sont indiquées par le symbole V_{Ga} .

Ces défauts sont à l'origine des propriétés du GaAs-BT. Ainsi, il est important de connaître leur concentration ainsi que les modifications électroniques et optiques qu'ils apportent au matériau. En principe, un défaut est caractérisé premièrement par sa configuration atomique c'est à dire son voisinage atomique et la distorsion de la maille qu'il induit et deuxièmement par son niveau énergétique et sa fonction d'onde. À partir de ces données, il est possible de déduire la section de capture des porteurs, si le défaut se comporte en tant que centre de recombinaison ou de diffusion et de connaître son impact sur les propriétés optiques du GaAs-BT. Pour accéder à ces informations, l'étude du matériau doit être effectuée par diverses techniques de caractérisation. En effet, chacune d'entre elles n'offre que des informations partielles. Pour cette raison, il est nécessaire de comparer tous les résultats expérimentaux pour identifier correctement la nature des défauts présents dans le matériau.

I.2.1 Les défauts ponctuels

Les antisites d'arsenic. Lors de la croissance, la faible température du substrat permet le remplacement de certains atomes de gallium par des atomes d'arsenic. Ces défauts sont des antisites d'arsenic (notés As_{Ga}). Plus la température de croissance est basse et plus leur concentration augmente. La présence de ces défauts peut être détectée grâce à plusieurs techniques.

La caractérisation du GaAs-BT a été dans un premier temps purement électrique. Les concentrations de densité de porteurs et les mobilités étaient relevées par mesure du coefficient de Hall et de la résistivité à 77 K , les valeurs limites obtenues furent de $n = 1 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ et de $\mu = 1,3 \times 10^2\text{ cm}^2/V \cdot s$ pour une croissance à 380°C . En deçà de cette température la résistance des couches était trop grande pour permettre ces mesures [6]. Très vite, la caractérisation du matériau par spectroscopie Auger révèle un excédent d'arsenic de 1% [22]. S'en suit une étude plus poussée, qui révèle par microscopie électronique en transmission (TEM pour Transmission Electron Microscopy en anglais) et diffraction des rayons X (XRD pour X-Ray Diffraction en anglais) une grande qualité cristalline et caractérise l'excédent d'arsenic comme étant des antisites d'arsenic As_{Ga} par résonance paramagnétique électronique (EPR pour Electron Paramagnetic Resonance en anglais) [23]. La concentration des donneurs (N_{Dc}) et des accepteurs dans le matériau respectivement associée à la concentration d'antisites d'arsenic neutre [As_{Ga}^0] et d'antisites d'arsenic chargé [As_{Ga}^+] est mesurée par effet Hall [24]. Ces valeurs sont confirmées par absorption proche-infrarouge (NIRA pour Near InfraRed Absorption en anglais) pour [As_{Ga}^0] [25] et par dichroïsme magnétique circulaire d'absorption (MCDA pour Magnetic Circular Dichroism of Absorption en anglais) pour [As_{Ga}^+] [26]. Ces techniques, si elles permettent de relever les concentrations des défauts, ne rendent pas possible l'observation directe de l' As_{Ga} ce qui est accompli par microscopie par effet tunnel (STM pour Scanning Tunneling Microscopy en anglais) [19, 27].

La microscopie par effet tunnel (STM) fait partie des rares techniques qui permettent de voir des défauts uniques et de sonder directement leur structure électronique.

Puisque cette microscopie est une technique d'analyse de surfaces, elle n'a d'abord pas été utilisée pour étudier les défauts en volume dans les matériaux semi-conducteurs car leurs surfaces présentent généralement une reconstruction avec formation de liaisons pendantes possédant des états d'énergie dans la bande interdite. Ces états empêchent l'observation de

défauts sous la surface (par exemple la reconstruction 7×7 du silicium [28]). Cependant la surface GaAs (110) clivée étant naturellement passivée [29] les défauts ponctuels profonds perturbent le potentiel de surface et modifient l'intensité du courant mesuré localement. Aussi, il a été possible d'imager de tels défauts en forte concentration volumique dans des couches III-V fabriquées à basse température [19, 27, 30] et dans des nanofils GaAs également épitaxiés à basse température [31]. Les images obtenues à polarisation négative sur du GaAs-BT dopé p^+ , illustrées sur la Figure I.5, montrent les quatre formes observées qui ont toutes été associées à l'antisite d'arsenic.

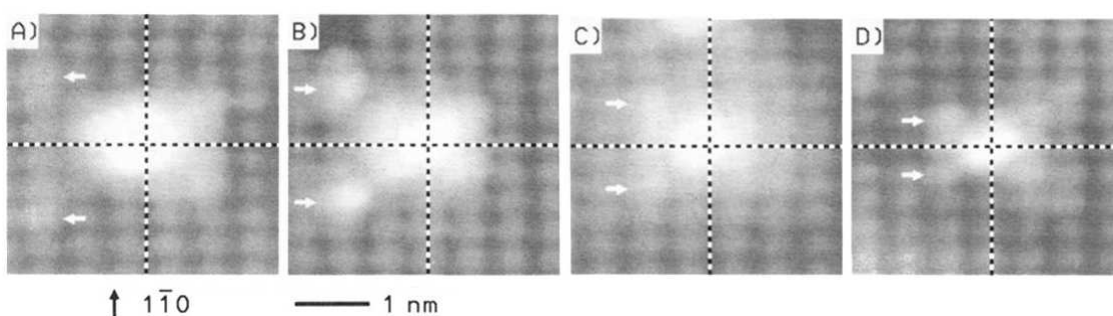


FIGURE I.5: Images STM d' As_{Ga} situés sur différentes couches atomiques [19]. Les plans de symétrie $(1\bar{1}0)$ sont représentés par les pointillés.

Feenstra et al. indiquent que le défaut A correspond à un As_{Ga} sur la première couche atomique (celle qui présente une rugosité atomique), le défaut B serait placé sur la deuxième, le C sur la troisième et le D sur la quatrième couche atomique. Il le justifie par des raisons de symétrie grâce à la position du cœur du défaut par rapport aux rangées atomiques d'arsenic en surface. Si l' As_{Ga} est situé sur une couche impaire (défauts A et C), le plan de symétrie $(1\bar{1}0)$ de celui-ci doit passer entre les atomes d'arsenic de la surface. De la même manière, si l' As_{Ga} est situé sur une couche paire (défauts B et D), ce plan de symétrie passera sur les atomes d'arsenic. Ces résultats seront confirmés par simulation [32, 33] hormis pour le défaut A. Ce dernier semble ne pas correspondre avec les résultats d'études théoriques et expérimentales plus récentes qui montrent que l' As_{Ga} situé en surface ne présente pas de caractéristique électronique particulière [33, 34]. Aussi, le défaut A correspond à un antisite situé sur la troisième couche et le défaut C sur la cinquième couche.

La Figure I.6 montre une simulation d'image obtenue par microscopie par effet tunnel à polarisation négative des états électroniques de l' As_{Ga} associé au défaut B. Elle présente deux pics satellites éloignés du motif principal suivant les directions $[1\bar{1}2]$ et $[\bar{1}12]$ qui

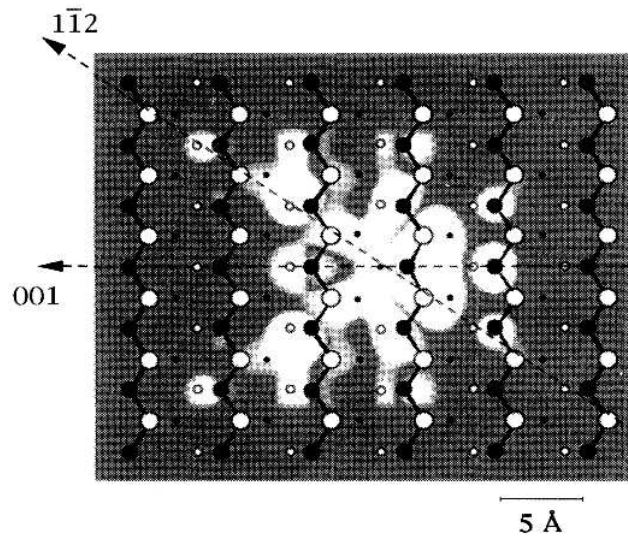


FIGURE I.6: Image STM simulée des états électroniques occupés d'un antisite d'arsenic appartenant à la deuxième couche atomique sous la surface de GaAs (110). Les points noirs (blancs) indiquent la position des atomes d'arsenic (gallium) des deux premières couches atomiques [32].

accompagnent une tache centrale et d'autres pics proches de celle-ci, en accord avec l'image expérimentale. La densité de charge induite par l'antisite en surface s'étend plus dans les directions $[1\bar{1}2]$ et $[\bar{1}12]$ que dans la direction $[001]$. Cette propriété a été attribuée à la rupture de symétrie provoquée par la présence de la surface au-dessus du défaut.

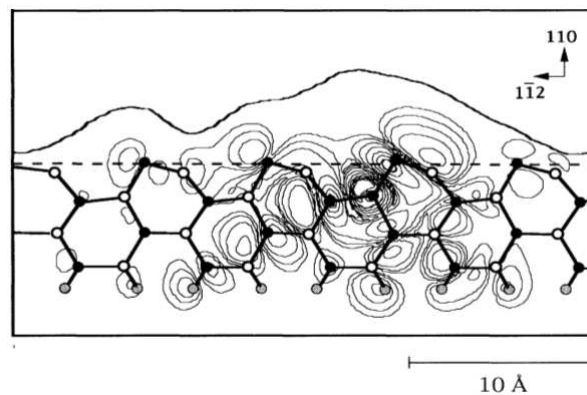


FIGURE I.7: Coupe de densité de charge théorique et profil expérimental de la distance pointe-surface d'un As_{Ga} situé dans le plan sous la surface [32].

Ces défauts présentent également une signature particulière sur les spectres tunnel. Le principe de cette technique repose sur la mesure du courant en fonction de la tension appliquée à l'échantillon en conservant une distance pointe-surface constante. Cela permet

l'extraction de la structure électronique du matériau et du défaut. Le passage du courant tunnel dans le défaut implique un échange entre le défaut, la bande de conduction ou de valence et la pointe. Pour qu'un courant tunnel ait lieu du défaut vers la pointe (ou de la pointe vers le défaut) il faut non seulement que le niveau de Fermi de la pointe soit inférieur (supérieur) au niveau du défaut mais aussi que ce dernier soit plein (vide). Le courant tunnel n'est alors détectable que si une fois rempli (ou vidé) le niveau énergétique échange suffisamment d'électrons (ou de trous) à partir de la bande de conduction ou de valence [35] comme on peut le voir sur la Figure I.8 [36].

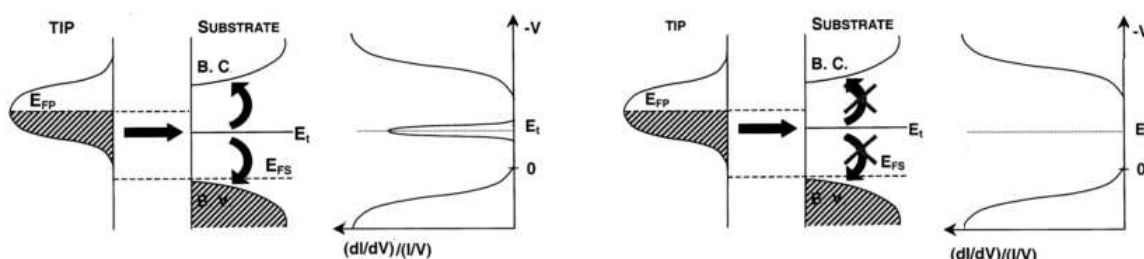


FIGURE I.8: Diagramme en énergie du défaut illustrant les transitions électroniques possibles via le défaut et la caractéristique associée de la conductance différentielle associée [37]. À gauche, l'échange de charges du niveau piège avec les bandes de conduction et de valence permet la spectroscopie sur le niveau. À droite, l'absence de transport de charge hors du niveau empêche la formation d'un courant tunnel à travers le niveau piège.

Cependant, dans le cas de l' As_{Ga} dans le GaAs-BT, les probabilités de capture et d'émission d'électrons ou de trous par le défaut sont trop faibles pour expliquer son observation par spectroscopie tunnel comme sur la Figure I.9. L'observation de ce niveau énergétique dans la bande interdite est donc associée à une conduction par saut rendue possible par la grande concentration de défauts dans le matériau ($> 5 \times 10^{19} \text{ at./cm}^3$) [37].

L'introduction de dopants accepteurs dans le matériau faisant varier la position du niveau de Fermi par rapport aux niveaux énergétiques des défauts a permis d'identifier les As_{Ga} comme des donneurs à deux niveaux de transition $+/+$ et $+/0$. Il est à noter que le niveau associé à la transition $+/+$ est situé profondément dans la bande interdite et correspond à celui de l'EL2 c'est-à-dire $0,5 \text{ eV}$ au-dessus du haut de bande de valence, soit la valeur relevée par EPR par Weber et al.[38].

Le GaAs-BT contient des antisites d'arsenic dont l'état de charge peut varier (As_{Ga}^0 ou As_{Ga}^+) et qui en théorie participent de la même manière à la dilatation de paramètre de

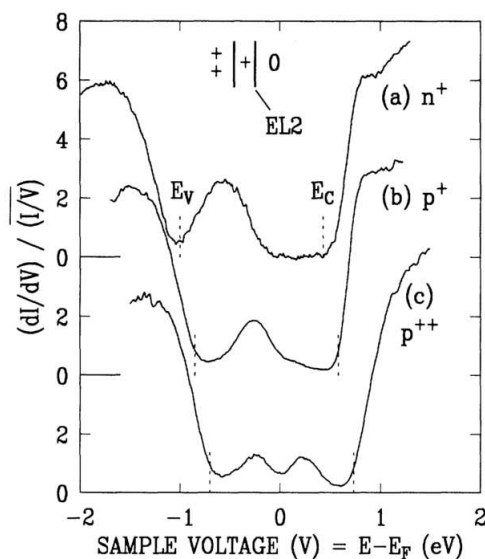


FIGURE I.9: Spectroscopie tunnel sur des antisites d'arsenic pour différent niveau de dopage [27].

maille quel que soit l'état de charge. Liu et al. [11] ont montré qu'il y avait proportionnalité entre la concentration d'antisites totale contenue dans le matériau et la variation du paramètre de maille comme le montre la Figure I.10.

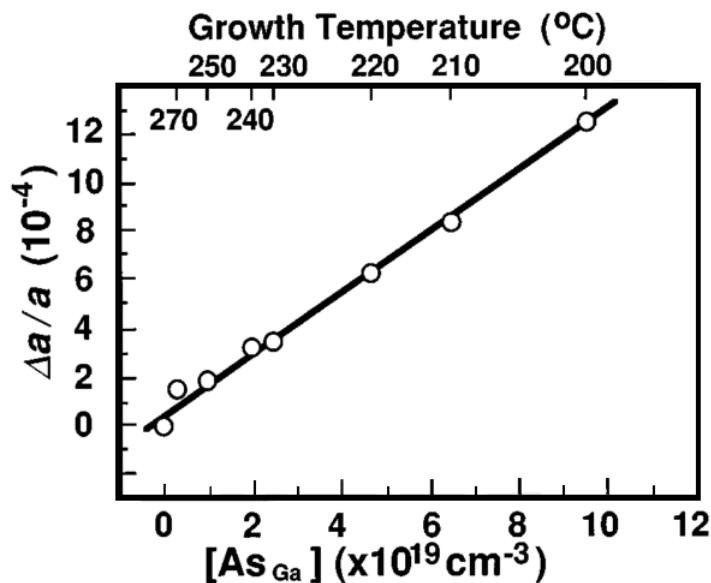


FIGURE I.10: Variation de paramètre de maille en fonction de la concentration d' As_{Ga} pour du GaAs-BT fabriqué à différentes températures [11].

Pour corrélérer la variation du paramètre de maille à la concentration d'antisites d'arsenic totale, il a fallu mesurer les concentrations d'antisites d'arsenic neutres et chargés,

$[As_{Ga}^0]$ et $[As_{Ga}^+]$, respectivement par Absorption Proche Infrarouge (NIRA pour Near-InfraRed Absorption en anglais) et par Dichroïsme Circulaire Magnétique d’Absorption (MCDA pour Magnetic Circular Dichroism of Absorption). Les résultats montrent que non seulement la concentration d’antisites d’arsenic totale est proportionnelle à la dilatation du paramètre de maille (voir Figure I.10) mais permettent également de déterminer la concentration d’ As_{Ga}^+ par MCDA.

Le modèle donne la relation suivante entre la variation du paramètre de maille et à la concentration d’antisites d’arsenic.

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_r = 1,24 \times 10^{-23} \cdot [As_{Ga}] \quad (\text{I.1})$$

Avec $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_r$ la variation du paramètre de maille relaxée (sans unité) et $[As_{Ga}]$ la concentration d’antisites d’arsenic en $at./cm^3$.

Les premières études sur les défauts présents dans le GaAs-BT, et plus particulièrement sur les défauts liés aux antisites, ont été menées par Résonance de Spin Électronique (aussi appelée Résonance Paramagnétique Électronique (RPE ou EPR pour Electronic Paramagnetic Resonance en anglais)). Cette technique de caractérisation a l’avantage de fournir des informations sur la nature de l’atome constituant le défaut mais aussi sur les atomes environnants. De cette manière, il est possible d’obtenir des informations sur la fonction d’onde du défaut, de détailler sa symétrie, son extension et donc la distorsion et la relaxation de la maille aux alentours du défaut.

La RPE a aussi été utilisée pour caractériser les défauts présents dans de l’arséniure de gallium semi-isolant produit par procédé Czochralski (SI-GaAs). Les études sur ce matériau [39] ont révélé que le défaut majoritaire était un piège d’électrons nommé EL2 (pour Electron trap 2 [40]). Il est admis que celui-ci est au moins constitué d’un antisite d’arsenic [41]. Ces résultats sont confirmés par les mesures de RPE de Wagner et al.[42] qui identifient le signal quadruplet de l’antisite d’arsenic illustré sur la Figure I.11.a [43] et les résultats de Weber et al.[38] et de Baumler et al.[44] qui révèlent un niveau énergétique et un comportement à la photoexcitation identiques pour l’antisite d’arsenic et l’EL2. Le niveau $EL2^{+/0}$ (associé à $As_{Ga}^{+/0}$) a été placé à $0,75 eV$ sous le bas de bande de conduction du GaAs alors que le niveau $EL2^{++/+}$ (associé à $As_{Ga}^{++/+}$) se trouve $0,52 eV$ au-dessus du haut de la bande de valence. Sa section de capture est estimée à $\sigma = (1,2 \pm 0,1) \times 10^{-13} cm^2$

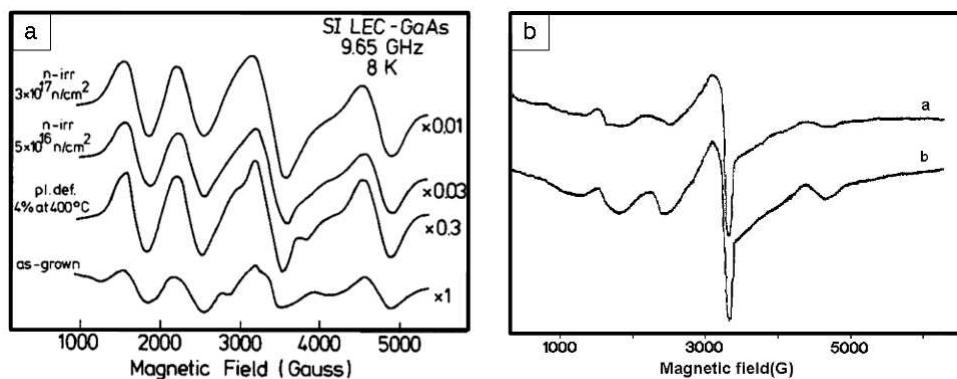


FIGURE I.11: Signal RPE de l'EL2 dans du SI-GaAs (a) [43] et de l'antisite dans du GaAs-BT(b) [23].

[45]. Malgré ces propriétés bien connues, la configuration exacte du défaut est encore sujette à débat. Cette polémique tire son origine de l'explication de la métastabilité du défaut après illumination. Dans le cas où l'EL2 est considéré comme un antisite isolé, cette propriété est associée à un mouvement non symétrique de l'antisite dans la direction [111] sous l'effet de l'excitation lumineuse [46, 47]. D'autres études expliquent cette caractéristique en modélisant l'EL2 comme un complexe $As_{Ga} - As_i$. Sa métastabilité serait alors le résultat du déplacement de l' As_i [48]. En résumé, EL2 est un piège d'électrons qui présente des états profonds dans la bande interdite, il est photoexcitable et peut être dans un état métastable. Ses premiers voisins sont des atomes d'arsenic formant un tétraèdre et il est constitué d'un antisite d'arsenic complexé ou non avec un atome d'arsenic interstitiel suivant les modèles. Il est thermiquement stable jusqu'à des températures dépassant les $1000^\circ C$.

La signature des As_{Ga} dans le GaAs-BT est semblable à celle de l'EL2 présent dans le SI-GaAs, c'est-à-dire qu'il présente un signal RPE à 4 pics caractéristiques de l'antisite d'arsenic tel qu'illustré sur la Figure I.11.b [23]. Cependant, il diffère de l'EL2 sur différents points. Premièrement, son interaction hyperfine isotropique centrale $A = (866 \pm 13) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ diffère de l'EL2 qui a pour valeur $A = (890 \pm 10) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Cette différence d'interaction hyperfine est associée à une différence du voisinage atomique du défaut. D'autre part, EL2 est thermiquement stable jusqu'à des températures dépassant les $950^\circ C$ contrairement aux défauts associés à l'antisite d'arsenic dans le GaAs-BT qui semblent disparaître pendant le recuit comme le montre la relaxation du paramètre de maille sur les figures de diffraction des rayons X.

Les lacunes de gallium. L'incorporation d'antisites d'arsenic chargés As_{Ga}^+ doit en principe être compensée électriquement par l'apparition de lacunes de gallium V_{Ga}^- pour assurer la neutralité du matériau. La caractérisation de lacunes peut être effectuée par STM (Figure I.13) comme dans le cas des antisites. Mais cette fois-ci, seules les lacunes en surface peuvent être observés. Le clivage sous ultra-vide d'un substrat orienté [001] pour donner une surface (110) permet d'observer l'effet de la lacune de gallium sur les atomes environnants. En effet, le clivage provoque sur la surface une rugosité atomique (ou buckling) au niveau des deux premières couches atomiques tel qu'illustré dans la Figure I.12 [29]. Les atomes d'arsenic et de gallium ne seront pas au même niveau en surface pour minimiser leur énergie.

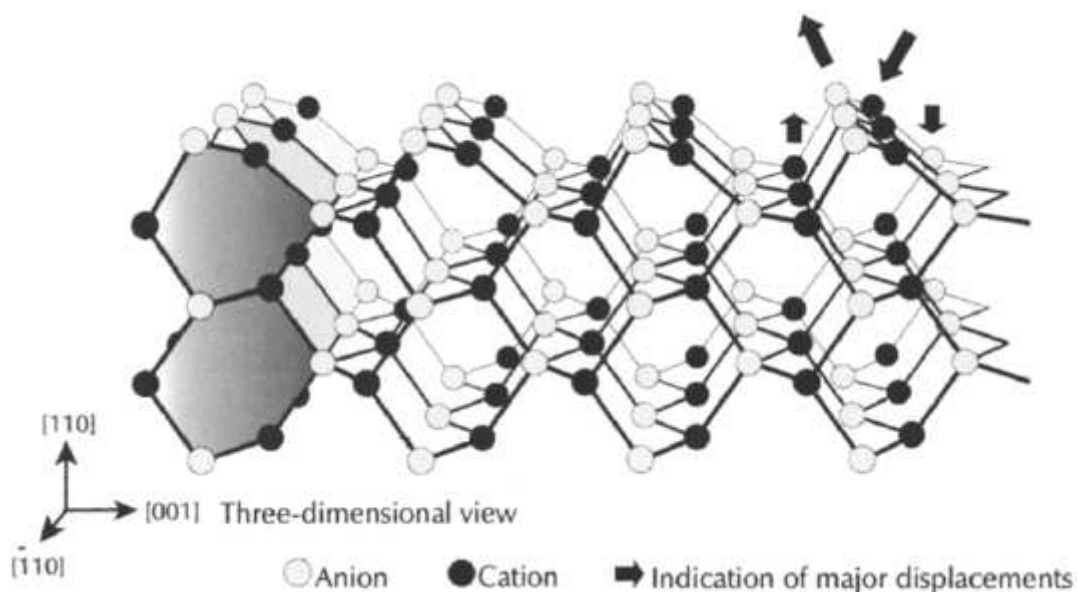


FIGURE I.12: Vue 3D d'une surface de semiconducteur III-V (110) relaxée.

Lorsqu'un atome de gallium manque sur la surface, il provoque la relaxation de deux atomes d'arsenic voisins en surface ce qui va se manifester lors de l'imagerie STM des états pleins par deux taches claires dans la direction $[\bar{1}10]$ telles qu'illustrées sur la Figure I.13.

Lors de l'imagerie par effet tunnel, la différence de potentiel entre la pointe et la surface permet, dans le cas du GaAs, d'imager soit les liaisons pendantes occupées de l'atome d'arsenic soit les liaisons pendantes inoccupées de l'atome de gallium. Sur la Figure I.13, on peut observer à gauche (à droite) les états pleins (vides) correspondants aux liaisons pendantes des atomes d'arsenic (de gallium). L'absence d'un atome de gallium est observée directement sur l'image des états vides par une tache sombre, c'est-à-dire une liaison pendante vide absente. On peut aussi voir l'effet de cette lacune sur le réseau des atomes

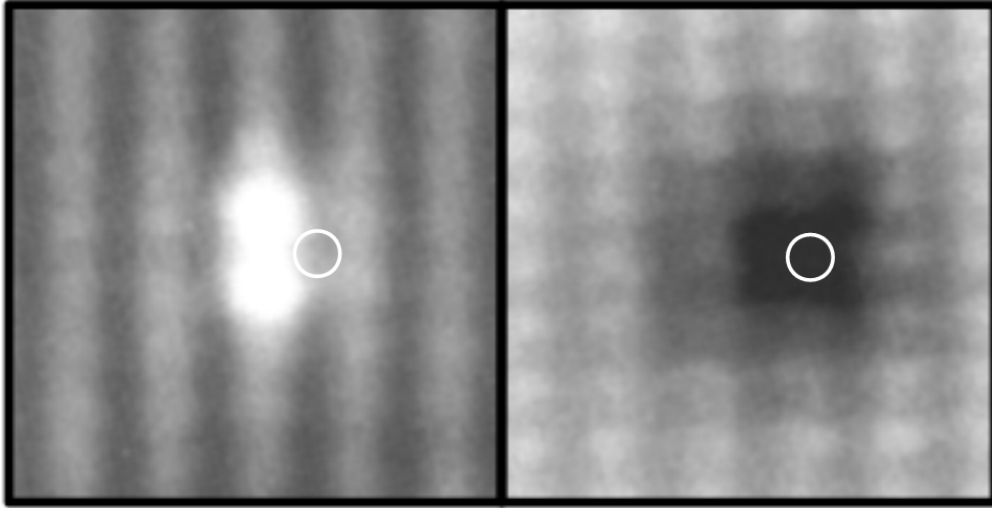


FIGURE I.13: Image STM des états occupés (à gauche) et des états vides (à droite) provoqué par une lacune de gallium (entourée en blanc)[29].

d'arsenic voisins qui possède une liaison pendante insaturée provoquant ainsi deux taches claires sur l'image des états occupés. Toutefois, les lacunes observées à la surface peuvent être provoquées lors du clivage.

Les lacunes de gallium en volume seraient à l'origine de l'instabilité thermique du matériau en favorisant la migration des As_{Ga} [49]. Cette instabilité thermique se traduit par la formation de précipités visible par TEM et par la diminution du signal caractéristique de l' As_{Ga} en absorption infrarouge.

Le modèle proposé par Bliss et al. [49] décrit la concentration d'arsenic en fonction du temps de recuit par l'Equation I.2 dans laquelle le taux de recuit est défini comme $\frac{1}{\tau_{As}} = 4\pi C_p r_0 D$ avec C_p et r_0 la concentration et le rayon des précipités d'arsenic et D la diffusivité considérée proportionnelle à la concentration de lacunes de gallium. Dans un premier temps est défini l'évolution de la concentration d'arsenic $C_{As}(t)$ au cours du temps de recuit. Ce dernier dépend de la concentration d'arsenic initiale C_{As}^0 .

$$C_{As}(t) = C_{As}^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{As}}\right) \quad (I.2)$$

L'expression de D est donnée par l'Equation I.3 et dépend de la diffusivité initiale D_0 et de τ_V la constante de temps associée aux lacunes diffusant au cours du recuit.

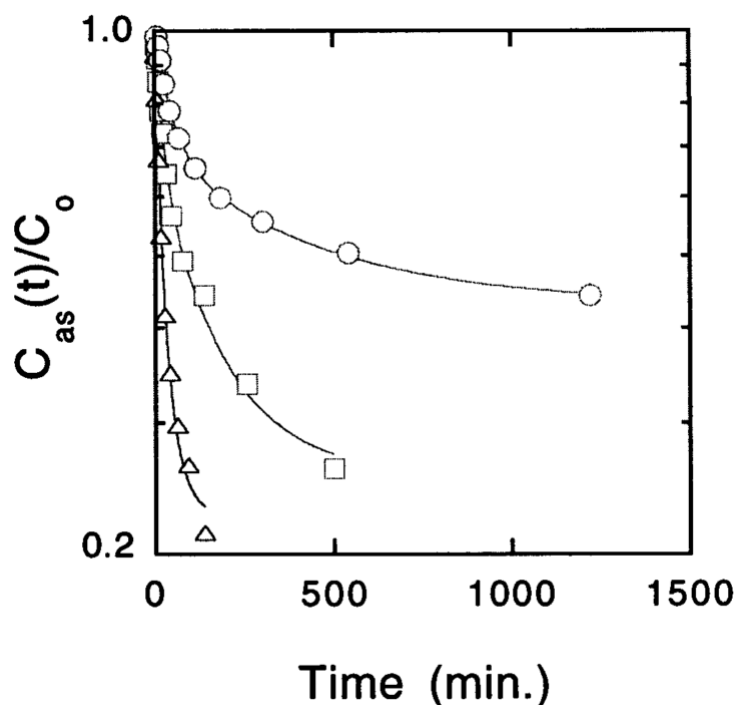


FIGURE I.14: Concentration normalisée d' As_{Ga} mesurée par absorption infrarouge en fonction du temps de recuit. Les symboles sont les points expérimentaux. Les températures de recuit utilisés étaient \circ $400^{\circ}C$, \square $450^{\circ}C$ et \triangle $480^{\circ}C$. Les lignes sont les tracés ajustés de l'Equation I.4 [49].

$$D(t) = D_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_V}\right) \quad (I.3)$$

En ajoutant la contribution des défauts non-photoexcitables et en combinant les deux équations, ils obtiennent l'Equation I.4 dans laquelle f est la fraction de défauts photoexcitables et τ_{NPQ} la constante de temps associée au recuit des défauts non-photoexcitables.

$$C_{As}(t) = C_{As}^0 \left\{ (1-f) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{NPQ}}\right) + (f) \exp\left(-\frac{\tau_V}{\tau_{As}}\right) \exp\left[\frac{\tau_V}{\tau_{As}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_V}\right)\right] \right\} \quad (I.4)$$

Cette équation décrit bien la décroissance exponentielle de la concentration d'antisites en fonction du temps de recuit observée expérimentalement (Figure I.14). Ces résultats sont également confirmés théoriquement par la description du phénomène de migration des lacunes dans le matériau par El-Mellouhi et al. [50].

Plus encore que la géométrie et l'environnement atomique, la charge du défaut déterminera le chemin de migration emprunté parmi quatre possibilités. La migration peut s'effectuer

avec le premier, le quatrième ou le deuxième voisin (via deux différents chemins pour celui-ci). Grâce à l'enthalpie nécessaire à la migration du défaut, il est possible de déterminer le chemin de migration et la charge du défaut. Les enthalpies de migration mesurées par Bliss et al. [49] de $1,1 \pm 0,3 \text{ eV}$ et $1,5 \pm 0,3 \text{ eV}$ correspondent aux valeurs calculées $0,84 \text{ eV}$ et $1,7 \text{ eV}$ respectivement pour une migration de lacunes chargées ($q=-1$) au premier et deuxième voisin [50].

La migration vers le premier voisin de la lacune de gallium chargée négativement est provoquée par l'étirement des liaisons "arrière" de l'atome diffusant. Les liaisons ($As^{1er} - Ga^{2nd}$) vont s'étirer jusqu'à la rupture provoquant la migration du As^{1er} sur un site interstitiel formant un complexe $(V_{As} + As_i + V_{Ga})^{-1}$. Ce complexe est métastable et ne peut pas se changer en complexe $(As_{Ga} + V_{As})^{-1}$ puisque ce dernier est instable.

La migration vers le second voisin de V_{Ga}^{-1} peut se produire en théorie de deux manières différentes : soit la migration se fait par passage de plan (plane-passing mechanism en anglais) [51] soit la migration est assistée par les précipités (cluster-assisted mechanism en anglais) [50]. Dans le GaAs-BT, seul le premier mécanisme a été démontré, les valeurs d'enthalpie nécessaires à la migration de lacune par mécanisme assisté par les précipités ne correspondant pas à celles relevées par l'expérimentation [49, 50]. La migration de V_{Ga}^{-1} par passage de plan (plane-passing mechanism en anglais) peut être décrite comme un atome de gallium se plaçant entre deux lacunes de gallium ($V_{Ga} + Ga_i + V_{Ga}^{2nd}$) (Figure I.15).

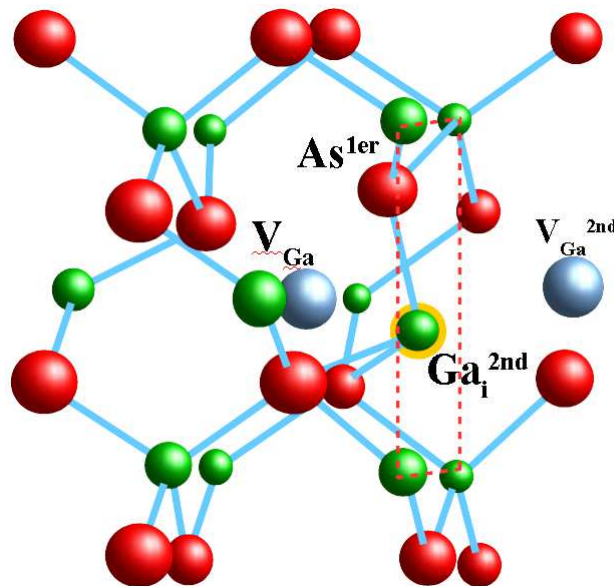


FIGURE I.15: Illustration de la configuration finale après une migration de lacune de gallium par passage de plan (d'après Fig.3 dans [50])

Les atomes d'arsenic interstitiels. La présence d'atomes d'arsenic interstitiels est sujette à débat tant d'un point de vue théorique sur la configuration du défaut [52] que d'un point de vue expérimental [11] sur son existence. N'étant pas placé sur un site cristallin, il a fallu prouver expérimentalement son existence et mener des études théoriques sur la configuration la plus probable du défaut.

Tandis que certaines études expliquent l'instabilité thermique inhabituelle de l' As_{Ga} par la présence des V_{Ga} [49], d'autres modèles ont vu le jour pour décrire ce phénomène. Un modèle permettant de décrire le phénomène de précipitation [53] provoqué par le recuit considère que l'origine de l'instabilité est la présence d' As_i [54]. Dans ce modèle, la diffusivité est définie par l'Equation I.5 dans laquelle E_m est l'énergie de migration.

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{E_m}{kT}\right] \quad (\text{I.5})$$

La concentration de défauts semblables à l'EL2 est décrite par l'Equation I.6 dans laquelle α est une fonction de la distance par rapport aux sites de précipitation, C_0 étant la concentration initiale de défauts.

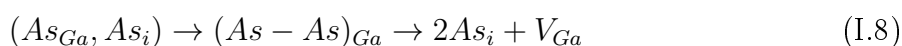
$$C(t) = C_0 \exp\left[-(\alpha Dt)^{\frac{3}{2}}\right] \quad (\text{I.6})$$

Grâce à ces équations, il est possible d'extraire une énergie d'activation $E_m = 0,45 \text{ eV}$ à partir des données de Look et al. [55] ce qui correspond aux valeurs trouvées pour l'énergie de migration de As_i dans du GaAs implanté d'ions As^+ ($0,44 \text{ eV}$) [56] et est en accord avec la valeur déduite de mesures électriques ($0,5 \text{ eV}$) [39]. Il est également possible d'extraire cette énergie d'activation à partir de la taille des précipités. Avec le modèle de précipitation utilisé, le volume des précipités évolue comme $(Dt)^{\frac{3}{2}}$ et donc le rayon des précipités R_p varie selon $(Dt)^{\frac{1}{2}}$. À partir de l'évolution du rayon des précipités en fonction des températures de recuit [57, 58], une énergie de migration de $0,44 \text{ eV}$ est extraite, ce qui correspond à l'énergie de migration de l' As_i . Ce modèle relie également la concentration de précipités N_p avec la diffusivité (Equation I.7).

$$N_p(t) = N_p^0 \{1 - \exp[-(\alpha Dt)^{\frac{3}{2}}]\} \quad (\text{I.7})$$

À partir de la relation entre la concentration de précipités et la température de recuit relevée par Look et al. [55] une énergie de migration de $0,44 \text{ eV}$ est extraite, ce qui permet de confirmer que l'élément responsable de l'instabilité thermique du matériau

est l' As_i . Les atomes d'arsenic interstitiels seraient donc responsables de la formation des précipités métalliques dans le GaAs-BT lors du recuit. Le mécanisme de précipitation proposé par Stellmacher et al. (Equation I.8) explique la disparition des antisites d'arsenic et l'apparition de ces précipités lors du recuit grâce à plusieurs étapes [12]. D'abord les antisites d'arsenic sont liés aux atomes d'arsenic interstitiels pour former des complexes (As_{Ga}, As_i) ayant des propriétés électroniques proches de celles de l'antisite d'arsenic isolé. Lors du recuit, l'antisite quitte le site gallium et le complexe prend une configuration décentrée $(As - As)_{Ga}$. Ensuite la liaison $(As - As)_{Ga}$ se rompt pour former deux As_i et une lacune.



La formation de ces éléments $(2As_i + V_{Ga})$ permet soit la précipitation de l' As_i ou la reformation d'un As_{Ga} par la recombinaison d'un As_i avec un V_{Ga} (Equation I.9).



Dans ce dernier cas, le complexe pourra être reformé si l' As_{Ga} se lie avec un As_i (Equation I.10).



I.2.2 Les défauts volumiques

Bien que certaines propriétés électriques de l'arséniure de gallium épitaxié à basse température soient expliquées par les défauts ponctuels qu'il contient, il reste cependant quelques "mystères" comme la nature semi-isolante de couches fortement dopées en donneurs ($N_D > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) même après recuit. Pour expliquer la nature semi-isolante du matériau, des études par microscopie électronique en transmission (TEM pour Transmission Electron Microscopy en anglais) ont été menées et ont révélé la présence de précipités d'arsenic dans les croissances après recuit [18] comme l'illustre la Figure I.16. Celle-ci montre une densité de précipités de l'ordre de $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, de diamètres compris entre 2 et 10 nm pour une croissance effectuée à 250°C et un recuit à 600°C pendant 10 min. À partir de ces données, en considérant une densité de précipités de 10^{17} cm^{-3} et un diamètre moyen de 3 nm, une concentration d'excédent d'arsenic est estimée à $5 \times 10^{20} \text{ at./cm}^3$ ce qui correspond environ à l'excédent d'arsenic contenu dans ce type de matériau [8].

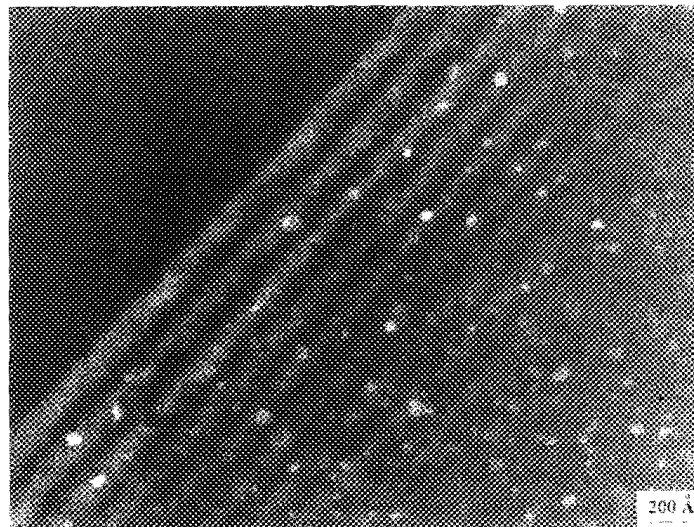


FIGURE I.16: Image TEM en champ sombre de GaAs-BT fabriqué à 220°C et recuit à 600°C pendant 15 min [18].

Pour expliquer la nature semi-isolante du matériau, Warren et al. expliquent que les précipités d'arsenic métalliques forment des barrières Schottky avec le matériau semi-conducteur, assez hautes pour permettre la déplétion des porteurs de charge quel que soit le dopage pourvu que l'excédent d'arsenic soit suffisant. Pour que le matériau soit semi-isolant, il faut que la densité de précipités soit suffisamment grande par rapport au niveau de dopage du matériau pour que les zones de déplétion de porteurs de charge se recouvrent comme le montre la Figure I.17.

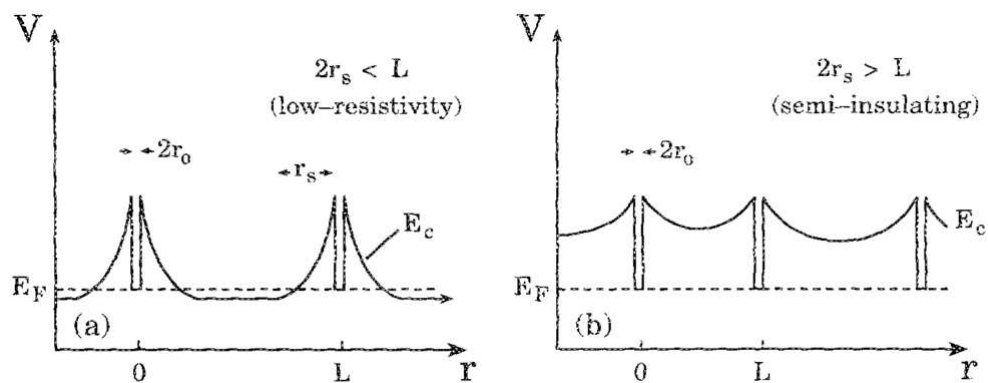


FIGURE I.17: Schéma de bande pour un matériau à basse résistivité (a) et semi-isolant (b) [18].

Le rayon r_s de la zone de charge d'espace est relié au rayon du précipité r_0 et à la barrière de potentiel ϕ_b par l'équation de Poisson (en supposant une géométrie sphérique).

$$\phi_b = \left(\frac{qN_D}{6\epsilon}\right)\left[\left(\frac{2r_s^3}{r_0}\right) + r_0^2 - 3r_s^2\right] \quad (\text{I.11})$$

Pour une densité de donneurs N_D estimée à $1 \times 10^{18} \text{ cm}^3$ et une hauteur de barrière de potentiel de $0,8 \text{ eV}$, le rayon de la zone de déplétion r_s est égal à 19 nm . Pour que le matériau soit semi-isolant, il faut que la densité de précipités soit alors supérieure à $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Ce modèle est confirmé par l'étude STM de surfaces clivées (110) d'échantillons GaAs-BT fabriqués à 225°C et recuits à 600 ou 800°C [20]. Les résultats de spectroscopie tunnel de cette étude (Figure I.18) montrent que les précipités d'arsenic épinglent le niveau de Fermi au milieu de la bande interdite. En fonction du recuit, les précipités les plus gros donnent lieu à des bandes d'états métalliques dans la bande interdite du GaAs.

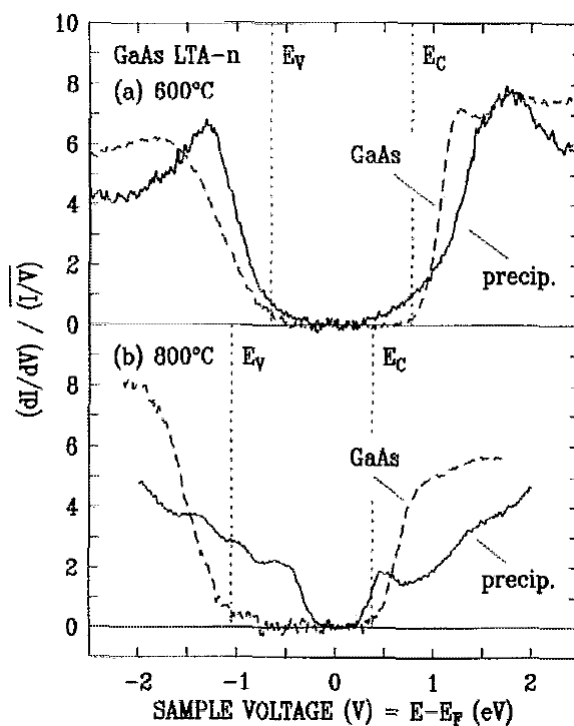


FIGURE I.18: Spectre tunnel pour un échantillon recuit à 600°C (a) et un échantillon recuit à 800°C (b). Les spectres obtenus sur le fond sont en pointillés et ceux obtenus sur les précipités sont en traits pleins [20].

L'observation TEM de couches de GaAs-BT delta-dopées révèle que la formation des précipités est affectée par la concentration et le type de dopants contenus dans le matériau [16]. Pour comprendre d'avantage ce phénomène, des jonctions pn dans du GaAs épitaxié à 250°C et recuit à (a) 700°C et (b) 900°C pendant 30 s ont été étudiées (Figure I.19). On y observe qu'avec l'augmentation de la température de recuit il y a une précipitation préférentielle de l'arsenic dans les zones dopées n . La dépendance de la précipitation de l'arsenic avec le dopage serait due à la nature métallique des précipités [59]. Dans le GaAs-BT dopé n , les précipités sont chargés négativement alors qu'ils sont chargés positivement dans le matériau dopé p . Donc, si un atome d'arsenic (en antisite ou interstitiel) est émis d'un précipité lors du traitement thermique il sera chargé positivement, attiré par les précipités chargés négativement dans le matériau dopé n et repoussé par les précipités chargés positivement du matériau dopé p . La précipitation de l'arsenic lors du recuit est donc plus stable dans le GaAs-BT dopé n ce qui explique la précipitation préférentielle observée précédemment [59].

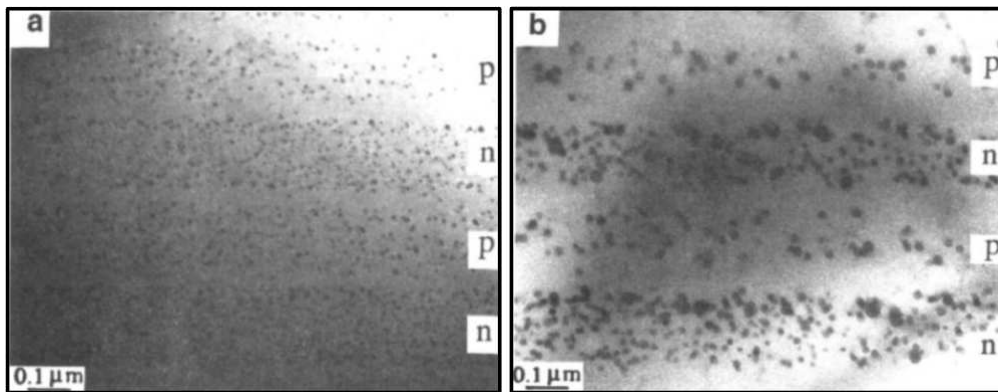


FIGURE I.19: Image TEM d'un empilement de couches np dopées respectivement avec du Si à $1 \times 10^{18} \text{ at./cm}^3$ ou du Be à $1 \times 10^{18} \text{ at./cm}^3$ puis recuit à (a) 700°C et à (b) 900°C pendant 30 s [60].

I.3 Propriétés optiques

L'arséniure de gallium épitaxié à basse température utilisé initialement dans la fabrication de couches tampons semi-isolantes [7] révèle très vite des propriétés optiques intéressantes pour l'optoélectronique [9]. L'origine de ces propriétés est attribuée aux défauts contenus dans le matériau d'où l'intérêt de l'étude structurale du matériau mise en relation avec l'étude de ses propriétés physiques.

La mesure du temps de vie par mesure optique a été permise par l'apparition de lasers impulsionnels femtoseconde. Parmi ceux-ci, les lasers titane-saphir (*Ti* : Al_2O_3) sont particulièrement adaptés à l'études de matériaux utilisés pour l'optoélectronique. Ces lasers sont accordables sur une grande plage de longueurs d'onde, de 640 à 1140 *nm* (soit de 1,93 à 1,1 *eV*), et émettent des impulsions ultra-courtes d'une durée de 10 *fs* à quelques *ps*. Le faisceau laser est divisé en deux parties. La première, la pompe, permet l'excitation des porteurs de charge et la deuxième, la sonde, passe par une ligne à retard variable pour mesurer les changements de concentration des porteurs de charges relaxés en fonction du retard avec la pompe (en mesurant la transmission ou la réflexion).

Les mesures de réflectivité résolue temporellement (OPPTR pour Optical Pump-Probe Transient Reflectivity en anglais) donnent accès au temps de vie de porteurs et ont l'avantage de ne pas nécessiter de préparation d'échantillon. Sur la Figure I.20, on peut voir le schéma d'une expérience de mesure de réflectivité résolue temporellement par pompe-sonde. Le faisceau de pompe est modulé en amplitude par un hacheur et la réflexion de la sonde est mesurée par une photodiode reliée à une détection synchrone.

On peut voir sur la Figure I.21 le signal obtenu pour un échantillon de GaAs standard à partir duquel on peut extraire le temps de vie. L'excitation des électrons dans le matériau engendre une modification de l'absorption qui se manifeste par un changement de l'indice de réfraction lui-même relié à une variation de concentration des porteurs. Dans le cas simple, la relaxation des porteurs de charge est un phénomène exponentiel décrit par $N(t) = N_0 \exp(-\frac{t}{\tau})$. Le temps de vie des porteurs est déterminé en extrayant la pente de la courbe qui, affichée en échelle semi-logarithmique, est une droite.

La mesure de la transmittivité résolue temporellement par pompe-sonde est également possible. Bien qu'elle nécessite de travailler avec des couches très fines (1 à 3 μm) [61], elle permet de relever le temps de vie ainsi que la concentration des centres de recombinaisons associés à l'antisite d'arsenic chargé [62, 61, 63, 64].

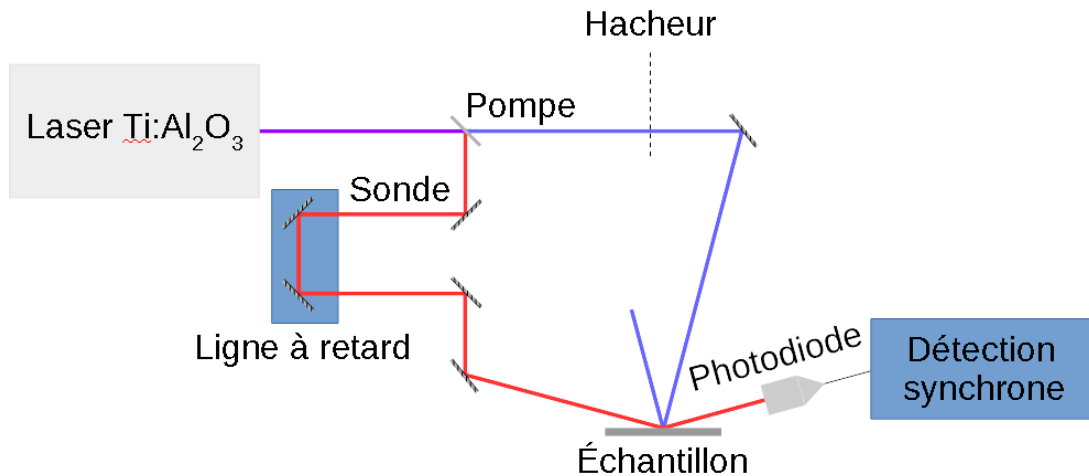


FIGURE I.20: Schéma d'une expérience de mesure de réflectivité résolue temporellement par pompe-sonde.

Cependant, sur la Figure I.22, qui met en relation le temps de vie de porteurs avec les conditions de fabrication et de recuit, on peut voir une grande disparité des résultats pour les croissances réalisées à très basse température ($< 300^\circ\text{C}$). Les échantillons présentés sur la figure ont été soumis à un recuit de 30 s.

L'hétérogénéité des résultats obtenus à très basse température ($< 300^\circ\text{C}$) s'explique par la mesure de la température par thermocouple placé en face arrière du substrat peu adapté à ces gammes de température. Pour pallier à cette disparité, certaines publications précisent également l'excédent d'arsenic pour comparer les différents échantillons [65, 66, 61].

Le temps de vie court des porteurs de charges dans l'arséniure de gallium fabriqué à basse température est expliqué en partie par des recombinaisons aidées par des niveaux dans la bande interdite appelées recombinaisons Shockley-Read-Hall (SRH). Lors de l'étude des propriétés optiques des matériaux, d'autres phénomènes pouvant intervenir dans la chute de réflectivité ont été mis à jour comme le remplissage de bande et la renormalisation de la bande interdite [67].

La relaxation rapide des porteurs de charge dans le GaAs-BT est expliquée par la présence d'une bande d'états dans la bande interdite provoquée par des défauts (As_{Ga} ou précipités d'arsenic suivant les modèles) qui favorise la recombinaison par mécanisme SRH. Le

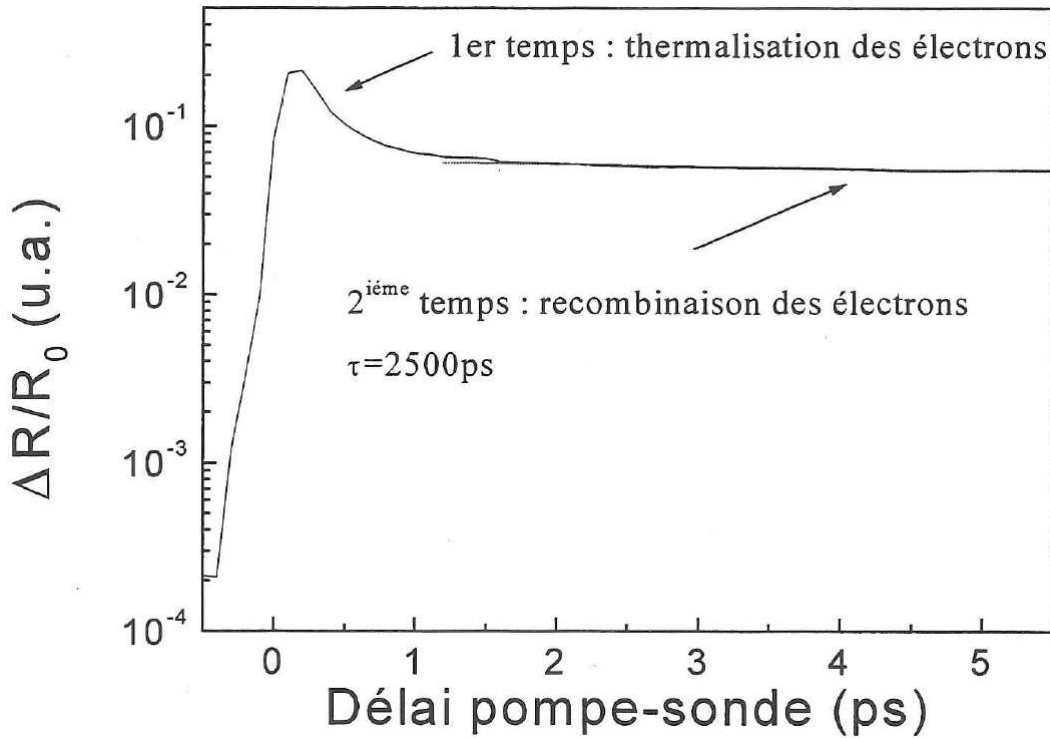


FIGURE I.21: Variation de réflectance de GaAs standard en fonction du délai entre le faisceau de pompe et le faisceau de sonde [15]

phénomène est décrit par un système de trois équations différentielles Equation I.12.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn}{dt} = \frac{I}{h\nu} \alpha - \beta_{CB} n (N_T - n_T) \\ \frac{dp}{dt} = \frac{I}{h\nu} \alpha - \beta_{VB} n_T p \\ \frac{dn_T}{dt} = \beta_{CB} n (N_T - n_T) - \beta_{VB} n_T p \end{array} \right. \quad (\text{I.12})$$

Dans ce système d'équations, N_T est la densité des défauts, n_T est la densité des défauts non-ionisés. Les porteurs de charges, n (électrons) et p (trous), photogénérés via l'impulsion laser d'intensité I varient au cours du temps. La densité de défauts non-ionisés est déterminée par un modèle basé sur la densité d'accepteurs présents dans le matériau ($N_A = N_T - n_T$). La densité d'accepteurs permet la capture des électrons de la bande de conduction avec un coefficient de capture β_{CB} , augmentant ainsi la concentration de pièges non-ionisés n_T . Ces pièges non-ionisés peuvent se charger à nouveau en capturant un trou de la bande de valence avec un coefficient de capture β_{VB} . Ces procédés déterminent le(s) temps de vie des porteurs de charges. Les coefficients de capture sont définis

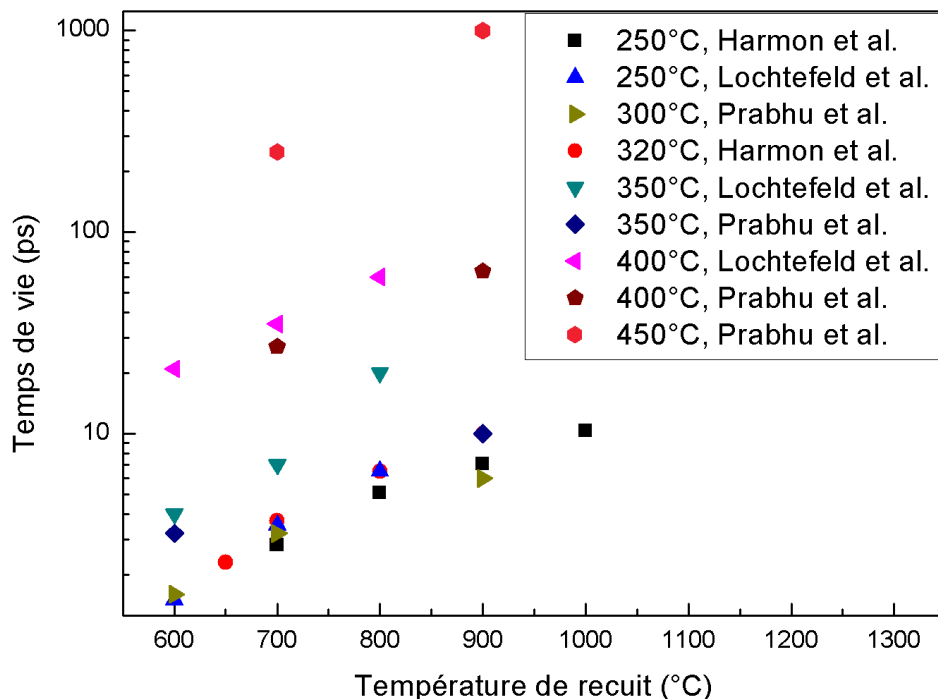


FIGURE I.22: Variation de temps de vie de porteur mesuré sur du GaAs-BT soumis à un recuit de 30 s en fonction de la température de recuit et de la température de croissance.

comme le produit de la section de capture des pièges avec la vitesse quadratique moyenne des porteurs de charge [65, 68]. Bien que ce modèle (illustré sur la Figure I.23) décrive les changements d'états électroniques des porteurs de charges, il ne traite pas la dynamique de la distribution énergétique des porteurs, c'est-à-dire qu'il ne décrit ni les phénomènes de thermalisation de porteurs ni n'explique directement le changement d'indice de réfraction.

La courbe sur la Figure I.21 peut être simulée et expliquée par la variation de l'indice de réfraction Δn (la réflectance étant reliée à l'indice de réfraction du matériau par $\frac{\Delta R}{R} = \frac{4\Delta n(t)}{(n-1)^2}$). La variation de l'indice de réfraction Δn peut être exprimée en fonction du coefficient d'absorption $\Delta\alpha$ par une intégrale de Kramers-Kronig décrite dans l'Equation I.13 [69] avec c la vitesse de la lumière et h la constante de Planck.

$$\Delta n(n, p, E) = \frac{ch}{2\pi^2} PV \int_0^\infty \frac{\Delta\alpha(n, p, E')}{E'^2 - E^2} dE'. \quad (\text{I.13})$$

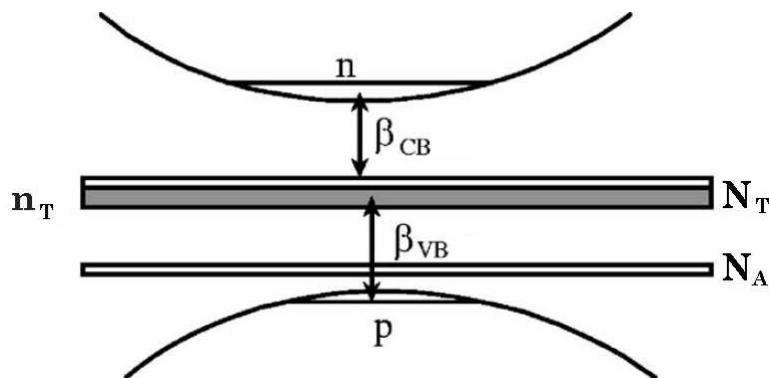


FIGURE I.23: Schéma de bande d'une recombinaison SRH via la bande induite par les défauts dans la bande interdite.

Dans cette équation, PV représente la valeur principale de Cauchy, $\Delta\alpha$ et Δn sont respectivement les variations de coefficient d'absorption et d'indice de réfraction qui sont fonction de l'énergie des photons (E) et de la densité de porteurs injectée (n et p). Bennett et al. ont montré que le changement d'indice de réfraction dû à l'injection de porteurs de charge pouvait être décrit par deux processus [69]. Le premier, la renormalisation de la bande interdite (ou BGR pour Band Gap Renormalization en anglais), décrit une réduction de la bande interdite provoquée par l'écrantage électron-électron et trou-trou. Il est causé principalement par les forces répulsives de Coulomb et par le principe d'exclusion de Pauli des fermions de même spin. Le second processus, le remplissage de bande (ou BF pour Band Filling en anglais), décrit la réduction du coefficient d'absorption pour des énergies de photon supérieures à la bande interdite. Cette diminution est due à l'occupation des états de basse énergie dans la bande de conduction et de valence respectivement par les électrons et les trous.

Certaines croissances de GaAs-BT, avec ou sans recuit, réalisées à très basse températures ($< 260^\circ C$), présentent un signal de réflectivité résolue temporellement négatif aussi appelé signal bipolaire qui ne peut pas être expliqué par un changement du coefficient d'absorption provoqué par les processus de BF et BGR (combiné ou indépendamment). Pour comprendre cette particularité, différentes hypothèses ont été envisagées. Premièrement, le signal négatif est associé à une faible section de capture des trous qui provoque un remplissage longue durée des pièges par des électrons uniques. Il tire son origine de l'absorption optique des états donneurs profonds qui conduit au transfert d'électrons dans la bande de conduction. Bien que cette hypothèse décrive bien les signaux d'échantillons non-recuits, elle n'est pas en accord avec les résultats d'échantillons recuits.

Finalement, l'effet des précipités d'arsenic est pris en compte dans la modification de l'indice de réfraction causant un signal bipolaire. Les précipités d'arsenic, formant des barrières Schottky dans le matériau, sont capables de capturer à la fois des électrons et des trous. De plus, les précipités peuvent capturer plus qu'un électron ou un trou [18, 17], ce qu'on traduira dans les équations de recombinaison par un facteur de stœchiométrie (S). Pour rendre compte de ces différences, les équations décrivant la recombinaison des porteurs doivent présenter la variation des électrons et des trous piégés (respectivement n_T et p_T) et leur recombinaison via les précipités (β_R). Pour modifier en conséquence le modèle de recombinaison SRH, on ne prendra pas en compte la présence de la densité de défauts ponctuels accepteurs (N_A). Le système d'équations ainsi modifié (Equation I.14) permet de décrire la recombinaison des porteurs après une impulsion lumineuse et par conséquent le signal de réflectivité résolue temporellement [67] à partir des données obtenues dans la littérature [18, 66, 17, 70].

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn}{dt} = \frac{I}{h\nu}\alpha - \beta_{CB}n(N_T - n_T/S + p_T). \\ \frac{dp}{dt} = \frac{I}{h\nu}\alpha - \beta_{VB}p(N_T - p_T/S + n_T). \\ \frac{dn_T}{dt} = \beta_{CB}n(N_T - n_T/S + p_T) - \beta_R n_T p_T. \\ \frac{dp_T}{dt} = \beta_{VB}p(N_T - p_T/S + n_T) - \beta_R n_T p_T. \end{array} \right. \quad (\text{I.14})$$

I.4 Propriétés électriques

La résistivité élevée de l'arséniure de gallium épitaxié à basse température est la première propriété qui fut remarquée et qui fit du matériau un bon candidat à la fabrication de couches tampons isolantes dans les transistors III-V [7]. Le matériau possède, malgré la concentration de défauts, une bonne qualité cristalline d'où une bonne mobilité des porteurs.

La mobilité des porteurs. Le temps de vie détermine la fréquence de commutation des dispositifs optoélectroniques alors que la résistivité d'obscurité élevée est à l'origine de la grande dynamique de la résistance entre l'état avec et sans éclairage. La mobilité des porteurs définit la sensibilité, c'est-à-dire qu'un matériau possédant une grande mobilité de porteurs permettra la détection de signaux d'intensité faible. Donc, un matériau, comme l'arséniure de gallium fabriqué à basse température, présentant un faible temps de vie, une grande résistivité en obscurité et une importante mobilité des porteurs est effectivement intéressant. La mobilité des porteurs peut être relevée grâce des expériences d'effet Hall [7], la réponse de photocommutateur [71] et des mesures THz [61]. Si le GaAs-BT est fabriqué à relativement haute température (donc faiblement non-stœchiométrique), la mobilité μ_q est déterminée par le modèle de Drüde (Equation I.15) dans laquelle τ est le temps moyen entre deux collisions, q est la charge et m^* la masse effective de cette dernière.

$$\mu_q = \frac{q\tau}{m^*} \quad (\text{I.15})$$

Si la non-stœchiométrie est importante (c'est-à-dire pour des températures $< 300^\circ$), du fait de la concentration importante de défauts, la mobilité n'est plus décrite par ce modèle. Les mesures de mobilité des porteurs par effet Hall de Look et al. sur des croissances non-recuites [55], révèlent que la conduction se fait par saut entre les défauts ponctuels ce qui est confirmé par les résultats de spectroscopie tunnel sur les défauts [37]. La mobilité des porteurs de charge (décrite dans l'Equation I.16) dépend alors fortement de la concentration des défauts N_t et de la température T de mesure (en Kelvin) avec $K_1 = 1,02 \times 10^{22} \text{ cm}^{-1}/\text{V.s}$ un coefficient de proportionnalité permettant d'adapter la formule d'Erginsoy au niveau énergétique des donneurs profonds $E_D = 0,75\text{eV}$ [55].

$$\mu = \frac{N_t}{K_1} + \frac{1}{8500 \left[\frac{300}{T} \right]^{3/2}} \quad (\text{I.16})$$

Le GaAs-BT présente une grande variété de temps de vie et de mobilité en fonction des conditions de fabrication. Il est un matériau de choix dans l'optoélectronique car il permet des temps de vie de quelques picosecondes tout en conservant une bonne mobilité (de ~ 150 [72] à $4000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [73]).

La résistivité. De manière analogue à la mobilité des porteurs, la description de la résistivité change en fonction de l'excédent d'arsenic présent dans le matériau. Quand il est suffisamment faible, c'est-à-dire que la température de croissance est proche des valeurs utilisés pour la fabrication de GaAs standard, la résistivité ρ est décrite par le modèle de conduction classique donné dans l'Equation I.17 dans lequel q est la charge, n la concentration de charge et μ_q la mobilité.

$$\rho^{-1} = nq\mu_n + pq\mu_p \quad (\text{I.17})$$

Dans les matériaux fortement non-stœchiométriques, les précipités d'arsenic forment des barrières Schottky (voir le paragraphe I.2.2) avec le matériau environnant et des zones de charges d'espace qui peuvent se recouvrir provoquant la forte résistivité du matériau [18]. La conduction dans ces couches se fait par saut entre les précipités d'arsenic. En considérant la concentration de précipités d'arsenic N_T , α le facteur de décroissance de la fonction d'onde dans un précipité et δ la fréquence de saut, on peut décrire la résistivité ρ du matériau par l'Equation I.18, [57] avec k la constante de Boltzmann et T_M la température de la mesure :

$$\rho = \left(\frac{32\pi\alpha}{N_T} \right)^{1/2} \frac{kT_M}{e^2\delta} \exp \left[2, 1 \left(\frac{\alpha^3}{N_T} \right)^{1/4} \right] \quad (\text{I.18})$$

Comme la concentration des précipités diminue avec le recuit (les précipités s'espacent et grossissent), la résistivité augmente en accord avec les mesures expérimentales [57]. Le GaAs-BT, permet non seulement d'obtenir des temps de vie courts et une bonne mobilité mais aussi une bonne résistivité d'obscurité qui peut varier de ~ 10 à $10^6 \text{ } \Omega.cm$ [55] suivant le recuit appliqué.

I.5 Conclusion

Les défauts présents dans le GaAs-BT semblent être multiples (antisite d'arsenic, lacune de gallium et précipités d'arsenic) et sont à l'origine des propriétés optiques et électriques de ce matériau. Les résultats publiés dans la littérature montrent une grande dispersion et il est encore aujourd'hui difficile de comprendre l'origine des propriétés optiques et électriques en fonction des conditions de fabrication et de traitement des échantillons. Ce qui ressort de ces études est la nécessité de mener des études multiphysiques complémentaires, en analysant en particulier les échantillons à l'échelle du défaut unique pour aboutir à un meilleur contrôle dans l'incorporation de ces défauts dans le GaAs-BT.

Chapitre II

Les moyens d'études du matériau

Dans ce chapitre, nous détaillons les moyens de fabrication et de caractérisation du matériau mis en œuvre au cours de cette thèse. Pour chaque technique, nous expliquons les principes de fonctionnement et l'instrumentation utilisée. La caractérisation du matériau est menée de sorte que les techniques se complètent et permettent une identification des défauts et une meilleure compréhension de leur impact sur les propriétés optoélectroniques du matériau. Ainsi, nous décrirons dans un premier temps la technique de croissance utilisée pour produire les couches à basse température. La caractérisation chimique de ces couches sera assurée par la spectroscopie de masse des ions secondaires tandis que la diffraction des rayons X nous renseignera sur les caractéristiques structurales du matériau. Pour compléter ces analyses, l'étude des défauts, de leurs propriétés électroniques et structurales (à l'échelle atomique) sera effectuée par microscopie par effet tunnel. Pour finir, les propriétés optiques, en termes de temps de vie de porteur, seront déterminées par réflectométrie résolue temporellement par pompe-sonde.

II.1 Fabrication : Épitaxie par Jets Moléculaires

II.1.1 Principe de fonctionnement

L'Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy en anglais) est une technique de croissance utilisée pour fabriquer des couches minces de semi-conducteurs [74]. Pour cela, on place un substrat cristallin dans une enceinte sous ultra-vide ($P < 10^{-10}$ mbar) en face de creusets (sources) contenant les éléments constituant les matériaux à épitaxier. La Figure II.1 schématise le principe de fonctionnement de l'épitaxie par jets moléculaires.

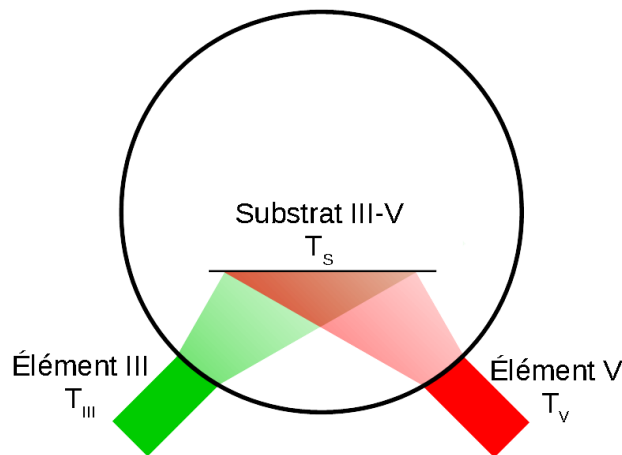


FIGURE II.1: Schéma de fonctionnement de l'épitaxie par jets moléculaires. Le flux d'élément III(V) est symbolisé par le cône vert (rouge)

S'en suit un jeu de température, les sources contenant les éléments III et V (des colonnes du tableau périodique) et le substrat étant chauffés respectivement aux températures T_{III} , T_V et T_S telles que $T_V < T_S < T_{III}$. Ainsi, les éléments III se condensent sur le substrat et les éléments V ne s'adsorbent à la surface que si un élément III y est présent pour se lier chimiquement de manière ordonnée avec ce dernier (Figure II.2).

La faible vitesse de croissance des couches (1 à 2 $\mu m/h$) permet un contrôle fin de leur épaisseur et de leur qualité cristalline [74].

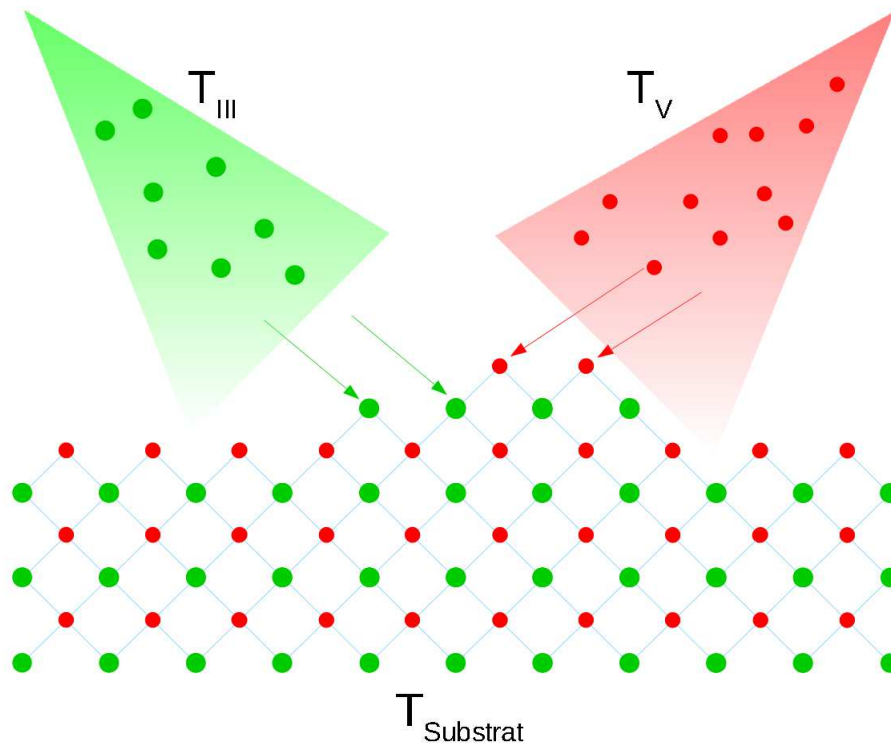


FIGURE II.2: Schéma de la croissance d'un semiconducteur III-V dans la direction [001].
Les points verts (rouges) représentent les éléments III(V).

II.1.2 Instrumentation

Le bâti utilisé pour réaliser les croissances dans le cadre de cette thèse est un modèle Riber 32P à sources gazeuses. Ce système utilise des sources d'éléments III sous forme solide et d'éléments V sous la forme gazeuse telle l'arsine (AsH_3) et la phosphine (PH_3). Le schéma de la Figure II.3 représente l'ensemble du bâti.

Celui-ci est relié par des modules ultravides à un bâti d'EJM à sources solides et à un système d'analyse ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Chacun de ces modules est séparé par des vannes tiroirs.

L'introduction des substrats sous ultravide se fait grâce à un chariot de transport qui assure, grâce au module de dégazage, la qualité du vide dans les autres enceintes.

Une fois le chariot placé en face de l'entrée du bâti d'épitaxie, le substrat utilisé pour la croissance est transféré sur le manipulateur porte-substrat à l'intérieur de l'enceinte grâce

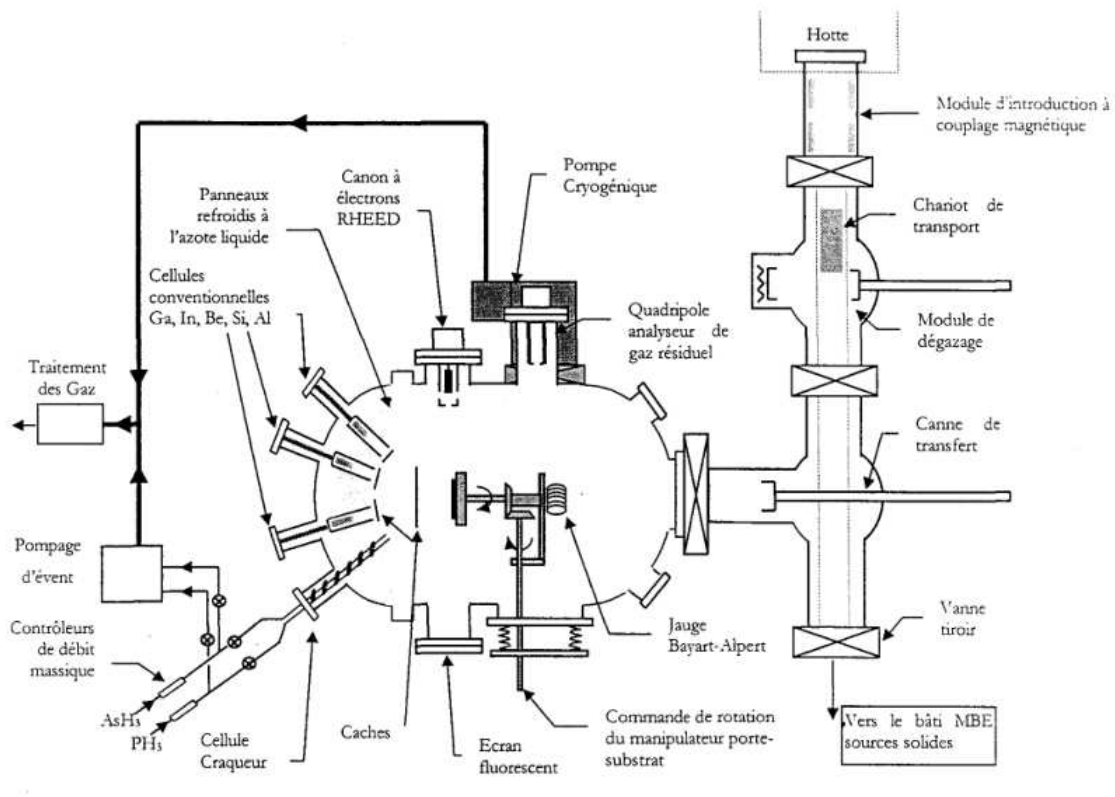


FIGURE II.3: Schéma du bâti d'épitaxie par jets moléculaires à sources gazeuses Riber 32P

à une canne magnétique. Le manipulateur permet de placer le substrat face aux sources, la rotation du substrat assurant par ce fait une croissance homogène. Il est également muni d'une jauge Bayart-Alpert mesurant la pression équivalente des flux provenant des cellules, d'un thermocouple pour mesurer la température de la face arrière du substrat. Il permet le chauffage du substrat par rayonnement.

Le bâti est muni de cellules contenant les éléments constituant les matériaux à fabriquer. Des caches sont placés devant chaque cellule pour contrôler le passage des flux d'atomes et de molécules. La particularité du bâti, et ce qui lui donne son nom, est qu'il dispose de sources gazeuses. Ainsi, les précurseurs utilisés pour l'arsenic et le phosphore sont respectivement l'arsine AsH_3 et la phosphine PH_3 . Le craqueur dissocie les molécules d'arsine et de phosphine pour produire des flux de H_2 , As_2 et P_2 respectivement.

La qualité cristalline de la surface est contrôlée par diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED pour Reflection High Energy Electrons Diffraction

en anglais) dont le principe est détaillé dans la subsection II.1.3. Le substrat est placé entre un canon à électrons et un écran fluorescent qui permet de voir les diagrammes de diffraction et d'en déduire la qualité cristalline de la surface.

Le vide à l'intérieur de cette enceinte est assuré par une pompe cryogénique et des panneaux refroidis à l'azote liquide. Ainsi, la pression dans le bâti, lorsqu'il est en veille, est inférieure à 10^{-10} Torr. La qualité du vide est contrôlée par un spectromètre de masse à quadripole.

II.1.3 Analyses in-situ

Le système de diffraction d'électrons de haute énergie ($0 - 30$ keV) en incidence rasante renseigne sur la morphologie et la structure atomique de la surface pendant la croissance [75]. Le faisceau d'électrons mono-énergétique est dirigé vers le substrat sous un angle d'incidence très petit ($\approx 1^\circ$). Ainsi, la surface de l'échantillon diffracte les électrons à la manière d'un réseau bidimensionnel et ils forment une figure de diffraction caractéristique sur l'écran fluorescent situé de l'autre côté de l'échantillon. À partir de ces diagrammes, on peut déduire la périodicité de l'arrangement atomique en surface et la quantité de matériau déposé (la complétude de la mono-couche).

Lorsque les électrons atteignent la surface, ils sont soit réfléchis et donnent naissance à la tache spéculaire soit diffractés sous un angle θ et forment un motif de diffraction qui suit la loi de Bragg (Equation II.1). Celle-ci relie l'angle de diffraction θ avec la longueur d'onde λ associée à la particule et la distance entre les plans atomiques d . Cette distance varie en fonction de l'orientation cristalline de la surface.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (\text{II.1})$$

Dans le cas où la surface est plane les électrons diffractés forment des raies de diffraction provoquées par la cristallinité de cette surface (Figure II.4). L'espace entre ces raies est inversement proportionnel au paramètre de maille en surface du matériau. Grâce à cette propriété, on peut déterminer le type de reconstruction de surface en présence. Par exemple

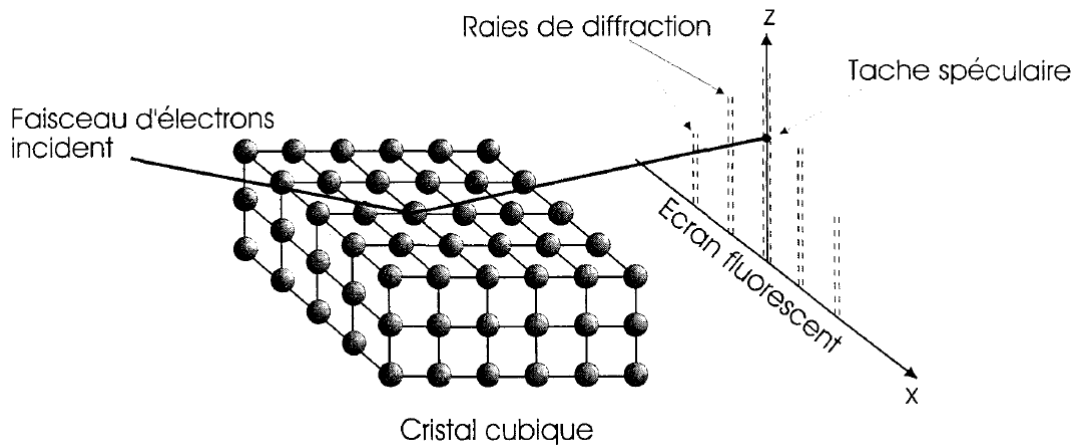


FIGURE II.4: Schéma du principe du RHEED

sur du GaAs (001), on peut différencier les reconstructions "stabilisées As" (2×4) ou $c(2 \times 8)^1$ et "stabilisées Ga" (4×2) ou $c(8 \times 2)$ [76].

Dans la pratique, lors de la croissance d'une couche, la surface présente une rugosité qui entraîne une variation d'intensité de la tache spéculaire. Lorsque la couche en surface est totalement formée, il n'y a plus de rugosité et la tache spéculaire atteint son intensité maximale. Quand la rugosité est importante cette intensité diminue (Figure II.5) [77].

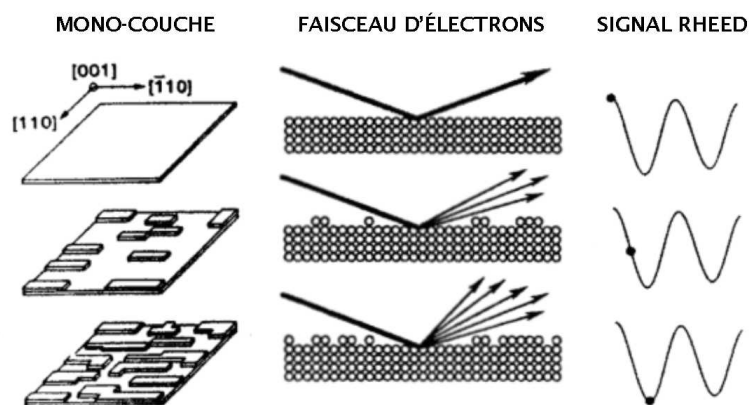


FIGURE II.5: Principe des oscillations RHEED.

1. Une structure $c(m \times n)$ désigne la reconstruction de la surface d'un cristal qui possède une maille élémentaire unité centrée et $(m \times n)$ fois plus grande que celle du même plan dans le cristal.

II.2 Caractérisation chimique : Spectroscopie de Masse des Ions Secondaires

II.2.1 Principe de fonctionnement

Le principe d'une analyse SIMS réside en la pulvérisation sous ultra vide d'un échantillon avec un faisceau focalisé d'ions primaires [78]. Cela entraîne une implantation d'ions primaires qui favorise la formation d'ions secondaires positifs ou négatifs selon la nature des ions primaires implantés. Cependant, la pulvérisation de l'échantillon dépend fortement des conditions expérimentales (énergie, angle d'incidence, nature des ions primaires et courant ionique du faisceau) [79]. Cette dépendance s'exprime tant en vitesse de pulvérisation qu'en rugosité provoquée par celle-ci. Entre autre, les ions constituant le faisceau primaire définiront les éléments détectables lors de l'analyse SIMS en favorisant l'émission d'anions (ou de cations). La Figure II.6 donne les éléments analysables avec l'ion primaire choisi, soit O_2^+ ou Cs^+ [80].

H																		He													
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne								
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar								
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe														
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn														
Fr	Ra	Ac																													
																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
																		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

O_2^+ Primary
 Positive Secondary
 Cs^+ Primary
 Negative Secondary

FIGURE II.6: Tableau périodique référençant les éléments analysables par l'ion primaire choisi.

L'émission d'ions secondaires positifs est permise par un faisceau d'ions oxygène, lors de la rupture de liaison chimique entre le métal et l'oxygène, ce-dernier se chargeant négativement en capturant l'électron du fait de sa haute affinité électronique (1,46 eV). Un cation est alors émis.

L'émission d'ions secondaires négatifs est favorisée par l'utilisation d'un faisceau d'ions primaires césium. L'implantation du césium dans l'échantillon diminue le travail de sortie augmentant ainsi la disponibilité des électrons secondaires et la probabilité de formation d'anions.

Bien que nécessaire à l'émission d'ions secondaires en des quantités décelables, l'implantation d'ions primaires présente l'inconvénient de désorganiser le matériau en terme de localisation des espèces chimiques [81, 82]. Ce mélange induit par le faisceau est appelé communément «beam mixing» et dépend fortement de l'énergie puisque cette dernière définit le régime de collision en présence [83, 84].

En analyse SIMS, le faisceau d'ions primaires peut avoir une énergie comprise entre quelques centaines de volts et quelques kilovolts. Il en découle que les collisions en présence sont en régime de collisions simples dans le cas d'une pulvérisation allant de 100 à 1000 eV et en régime de collisions en cascade pour les énergies supérieures à 1 keV. Dans le premier cas, les ions primaires implantés mettent peu de constituants de l'échantillon en mouvement et sont stoppés rapidement, limitant le phénomène de mélange. Pour une collision en cascade, les atomes mis en mouvement par les ions primaires ont suffisamment d'énergie pour mettre en mouvement d'autres atomes augmentant ainsi le mélange induit par le faisceau. Les ions secondaires émis suite à cette pulvérisation sont alors analysés par un spectromètre de masse. Il existe trois grandes familles d'analyseurs : les spectromètres de masse quadripolaires, à secteur magnétique et à temps de vol. Les spectromètres de masse quadripolaires sont très compacts, ils permettent de confirmer la présence de certains éléments chimiques dans les enceintes de préparation d'échantillons sous ultra-vide sans pouvoir en quantifier la quantité. Les analyses quantitatives sont possibles grâce aux analyseurs à temps de vol et à secteur magnétique dont les principes sont détaillés ci-après.

II.2.2 Instrumentation

Analyseur à temps de vol. Les analyseurs SIMS à temps de vol utilisent le fait qu'à une même énergie, les particules les plus lourdes se déplacent moins vite (Equation II.2).

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad (\text{II.2})$$

On soumet les particules de charge q à un potentiel d'extraction V_e pour former un faisceau d'ions secondaires. L'énergie cinétique des particules de même charge s'exprime par l'Equation II.3.

$$E_c = qV_e \quad (\text{II.3})$$

Donc, la masse d'une particule chargée d'énergie E_c est liée à son temps de vol t_{ToF} dans une chambre d'analyse de longueur L tel que décrit par l'Equation II.4.

$$t_{ToF} = \left(\frac{mL^2}{2qV_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.4})$$

Ce mode de discrimination des masses conduit à une sollicitation ionique de la surface par impulsions et non en continu afin d'obtenir une information définie temporellement. Le processus d'analyse par temps de vol après une pulvérisation pulsée est illustré sur la Figure II.7.A et le spectre de masse en résultant sur la Figure II.7.B.

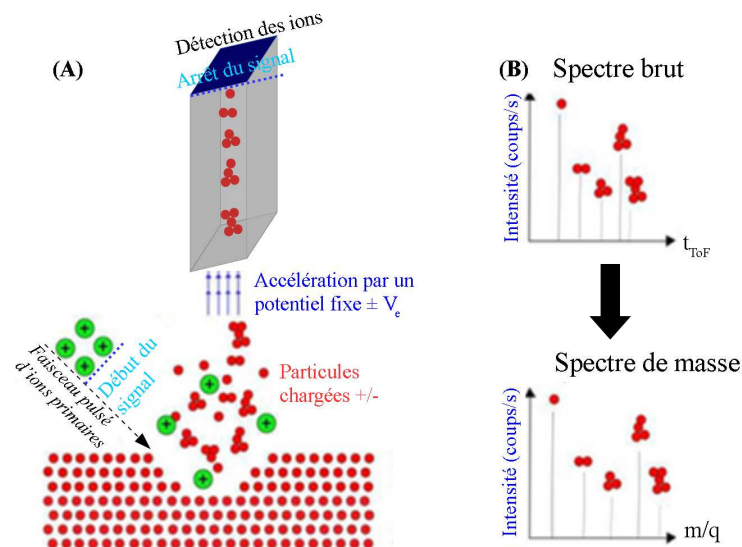


FIGURE II.7: Schéma d'un processus de pulvérisation analysé par temps de vol (A) et le spectre résultant de cette analyse (B). Le temps de vol t_{ToF} extrait permet de déterminer le rapport masse sur charge m/q nécessaire au spectre de masse.

Analyseur à secteur magnétique. Les analyseurs SIMS à secteur magnétique utilisent la force de Lorentz pour discriminer les ions secondaires. Le faisceau d'ions secondaires traverse un aimant où règne un champ magnétique uniforme perpendiculaire au

plan de la trajectoire ce qui provoque une séparation du faisceau en fonction de la masse et de la charge des ions. En d'autres termes, si on considère le champ magnétique \vec{B} de coordonnées $(0,0,B)$ et \vec{v}_0 la vitesse initiale de l'ion secondaire de masse m et de charge q , alors la force de Lorentz s'exprimera par l'Equation II.5.

$$q\vec{v}_0 \wedge \vec{B} = \begin{pmatrix} qB\dot{y} \\ -qB\dot{x} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II.5})$$

D'après la relation fondamentale de la dynamique, on obtient avec $\omega_0 = \frac{qB}{m}$.

$$\begin{cases} \ddot{x} - \omega_0\dot{y} = 0 \\ \ddot{y} + \omega_0\dot{x} = 0 \end{cases} \quad (\text{II.6})$$

Finalement, ces équations différentielles, qui correspondent à l'équation paramétrique d'un cercle de centre $R_c = \frac{v_0}{\omega_0}$, donnent les solutions suivantes :

$$\begin{cases} x(t) = \frac{v_0}{\omega_0} \sin(\omega_0 t) \\ y(t) = \frac{v_0}{\omega_0} \cos(\omega_0 t) - \frac{v_0}{\omega_0} \end{cases} \quad (\text{II.7})$$

Pour analyser un ion de masse m à travers le secteur magnétique (assimilé à un quart de cercle) on veillera à choisir la bonne intensité de champ magnétique B de sorte que le rayon de courbure de la trajectoire corresponde à celui de l'instrument. Les éléments plus lourds (ou légers) ne sont pas assez déviés (ou trop) pour atteindre le détecteur. Ce principe de discrimination des ions est illustré sur la Figure II.8.

II.2.3 Quantification

Calibration en profondeur La calibration en profondeur permet de convertir un temps de pulvérisation en profondeur grâce à connaissance de la vitesse de pulvérisation (SR pour Sputter Rate en anglais) de la matrice (espèce majoritaire) pulvérisée

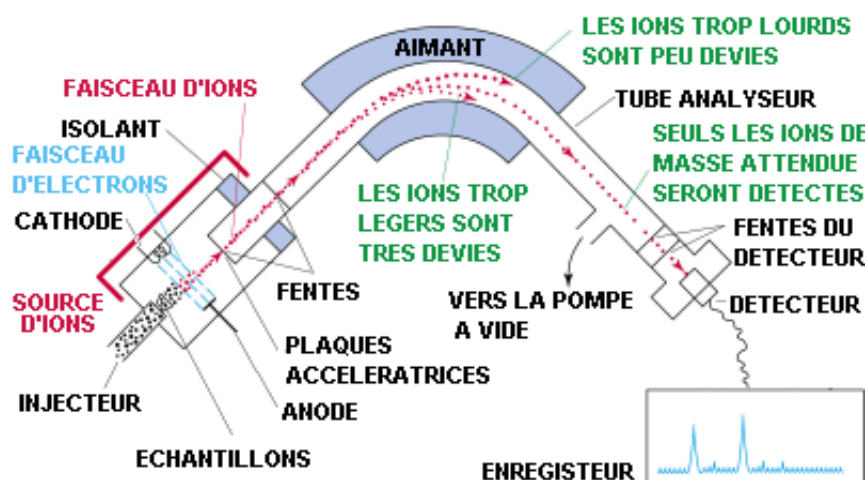


FIGURE II.8: Schéma d'une analyse de masse par secteur magnétique.

[85, 86]. Celle-ci varie en fonction des conditions expérimentales propres au faisceau (espèce pulvérisée, énergie, angle etc.) [87]. Une fois la vitesse de pulvérisation déterminée, l'Equation II.8 permet d'associer la profondeur $\Delta(\tau_i)$ au temps de pulvérisation τ_i .

$$\Delta(\tau_i) = \int_0^{\tau_i} SR(\tau) \cdot d\tau \quad (\text{II.8})$$

Notons que la vitesse de pulvérisation est considérée constante si l'analyse est longue et ne concerne qu'une seule matrice (espèce majoritaire). Sinon, cette vitesse varie d'une matrice à l'autre du fait des changements de densité, de composition chimique ou d'organisation cristalline du substrat.

Quantification des concentrations L'analyse SIMS n'est pas intrinsèquement quantitative car les intensités ioniques mesurées (en coups/s) dépendent à la fois de la composition de l'échantillon et des conditions d'analyse comme le montre l'Equation II.9. Elle relie l'intensité des faisceaux d'ions secondaires d'intérêt I_i et d'ions primaires I_p , le rendement de pulvérisation total Y_{tot} , la concentration de l'espèce d'intérêt C_i , la probabilité d'ionisation α_i et la transmission de l'instrument η_i .

$$I_i = I_p \cdot [Y_{tot} \cdot C_i] \cdot \alpha_i \cdot \eta_i \quad (\text{II.9})$$

Pour se soustraire de l'influence des conditions expérimentales et déterminer la concentration de l'espèce représentée par les ions secondaires i , on normalise le signal d'intérêt I_i grâce à un signal représentatif de la matrice I_M qui reste indépendant des concentrations en espèces minoritaires, ce qui est généralement le cas lorsqu'elles représentent moins de 10 % des atomes du substrat [88]. Dans ce régime dilué, l'intensité du signal ionique est liée à la concentration de l'espèce qu'elle représente par un facteur de sensibilité relative (RSF pour Relative Sensitivity Factor en anglais)(Equation II.10).

$$C_i = RSF \cdot \frac{I_i}{I_M} \quad (\text{II.10})$$

Dans l'Equation II.10, on note que le RSF d'une espèce i n'est valable que pour un signal ionique représentant la matrice donnée. Le RSF n'est donc valable que dans la matrice où il a été mesuré ; pour l'extraire, il faut des échantillons de référence. Une fois la concentration déterminée, il est possible de calculer la dose $D_i(\Delta_0)$ répartie sur une profondeur Δ_0 de la façon suivante :

$$D_i(\Delta_0) = \int_0^{\Delta_0} C_i(\Delta) \cdot d\Delta \quad (\text{II.11})$$

II.3 Caractérisation structurale : Diffraction des Rayons X

La diffractométrie des rayons X est une technique d'analyse structurale qui permet de déterminer la structure cristalline d'un matériau ainsi que ces caractéristiques principales (paramètre de maille [89], dislocations [90]) Elle a notamment été utilisée pour montrer que le GaAs-BT était un matériau d'une grande qualité cristalline [10] et que sa différence de paramètre de maille avec l'arséniure de gallium standard était liée à la concentration de défauts qu'il contenait [11]. Pour cette raison, il importe de connaître le principe de fonctionnement de cette technique de caractérisation ainsi que l'instrumentation utilisée pour la mettre en œuvre.

II.3.1 Principe de fonctionnement

En connaissant la structure cristalline d'un matériau et son orientation, on peut déterminer son paramètre de maille grâce à l'interaction de rayons X avec le réseau cristallin. Les distances interatomiques dans les cristaux semi-conducteurs sont du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayonnements X et lorsque les conditions de Bragg sont respectées alors il y a diffraction. On peut vérifier cette condition en considérant l'analogie d'une réflexion sur une famille de plans réticulaires désignés par les indices de Miller (h, k, l) (Figure II.9).

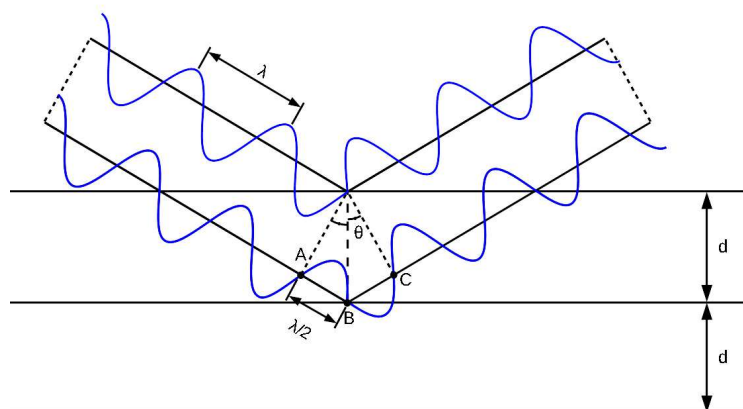


FIGURE II.9: Schéma illustrant la loi de Bragg pour un cristal possédant des plans réticulaires séparés par une distance d .

On définit λ la longueur d'onde, d la distance interréticulaire séparant deux plans d'une même famille (h, k, l) . Dans le cas d'une maille cubique de paramètre a elle vaut $d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$. On obtient rapidement les relations $AB + CB = 2 d \sin(\theta)$ et $AB + CB = n\lambda$. Au final, pour un cristal de structure sulfure de zinc, la relation de Bragg $n\lambda = 2 d \sin(\theta)$ s'écrit :

$$n\lambda = \frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sin(\theta) \quad (\text{II.12})$$

II.3.2 Instrumentation

Pour effectuer les mesures de diffraction X, nous avons utilisé un diffractomètre Panalytical X'pert Pro MRD dont nous allons préciser les spécificités. Le schéma sur la Figure II.10 présente la configuration du système. On peut décrire le système en trois parties, la source de rayons X, le support d'échantillon et le détecteur.

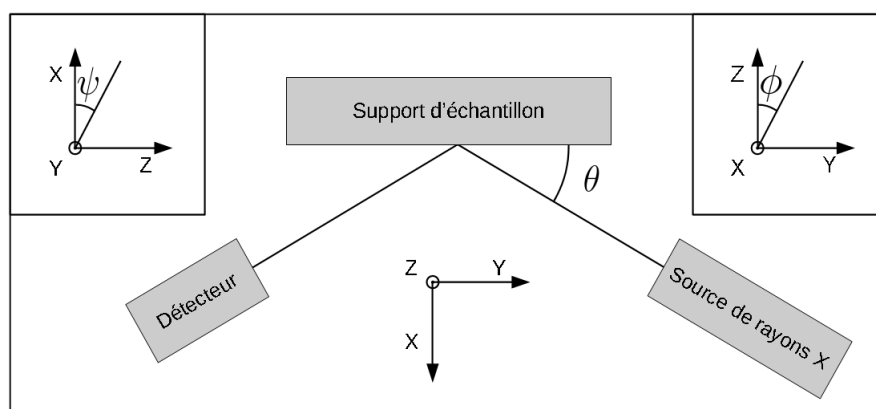


FIGURE II.10: Schéma de principe du diffractomètre vu de dessus. Les deux encarts en haut à gauche et en haut à droite définissent respectivement les angles ψ et ϕ .

Le tube à cathode de cuivre chaude utilisé émet un rayonnement dont le spectre est détaillé sur la Figure II.11. Ce spectre est continu mais comporte un pic constituant le maximum d'intensité en $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ [91]. Ce type de source est généralement utilisé pour l'analyse de poudre mais également pour les applications haute résolution ce qui est le cas dans le cadre de nos analyses. La source est munie d'un monochromateur. De cette manière, le spectre d'émission continu du cuivre (utilisé dans l'anode) est réduit à une seule longueur d'onde ce qui permet de déduire du pic de diffraction le paramètre de maille du matériau analysé.

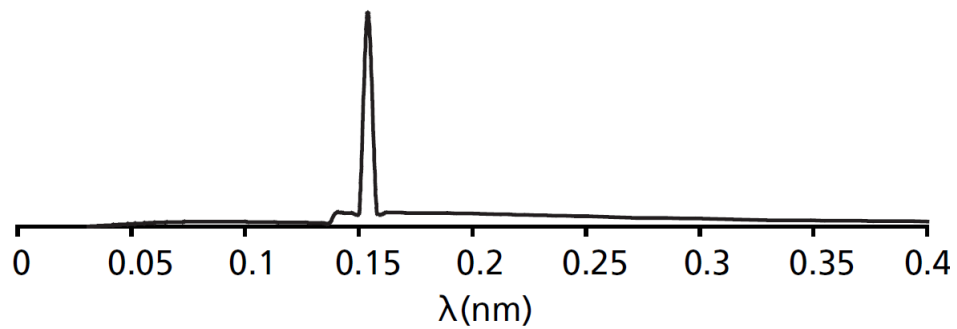


FIGURE II.11: Spectre d'émission du cuivre, le maximum est atteint par un pic d'intensité en $\lambda = 0,154 \text{ nm}$.

Le support peut accueillir des substrats de 2 pouces et permet des translations en x, y et z ainsi que des rotations en θ (autour de l'axe z), ϕ (autour de l'axe x) et en ψ (autour de l'axe y). La résolution de rotation maximale de l'instrument est de $0,0001^\circ$ (ou $0,36''$).

Le détecteur compte le nombre de photons X diffractés par l'échantillon.

II.4 Caractérisation structurale et électronique : Microscopie par Effet Tunnel

La microscopie à effet tunnel est une technique de caractérisation électrique des surfaces des métaux et des semiconducteurs [92]. C'est une des rares techniques à pouvoir imager les atomes dans l'espace réel et à fournir une caractérisation électrique à cette échelle. L'instrument exploite le principe de l'effet tunnel pour analyser les surfaces avec une grande précision.

II.4.1 Principe de fonctionnement

L'effet tunnel. L'effet tunnel est un phénomène quantique décrivant le passage d'une barrière de potentiel par un électron quand son énergie est inférieure à l'énergie minimale requise pour la franchir. En mécanique quantique, les particules telles que l'électron peuvent être décrites comme des ondes satisfaisant l'équation de Schrödinger indépendante du temps (Equation II.13) dans laquelle l'Hamiltonien $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V(z)$ appliqué à la fonction $|\Psi(z)\rangle$ détermine l'énergie de la particule E .

$$H |\Psi(z)\rangle = E |\Psi(z)\rangle \quad (\text{II.13})$$

Ainsi, à un électron est associée une fonction d'onde $\Psi(z)$ dont le carré décrit la probabilité de présence de la particule. Lors du franchissement d'une barrière de potentiel telle que celle tracée sur la Figure II.12, la probabilité de présence de l'électron décroît de façon exponentielle avec la distance. De cette façon, pour des barrières suffisamment fines ($< 1 \text{ nm}$), la probabilité de présence de l'électron de l'autre côté de la barrière est non-nulle. En d'autres termes, bien que l'électron n'ait pas assez d'énergie, il peut tout de même franchir la barrière en passant à travers (d'où le nom «effet tunnel»). La probabilité de transmission $T(E)$ d'un électron d'énergie E et de vecteur d'onde $k_1 = \sqrt{2m(\Phi_0 - E)}/\hbar$ à travers une barrière de potentiel d'épaisseur d et de valeur Φ_0 telle que $E < \Phi_0$ est décrite par l'Equation II.14.

$$T(E) = \frac{1}{1 + \frac{\Phi_0^2 \sinh^2(k_1 d)}{4E(\Phi_0 - E)}} \quad (\text{II.14})$$

En général, $k_1 \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ et $d \approx 10 \text{ \AA}$. De ce fait, on peut considérer que la probabilité de transmission décroît exponentiellement avec l'épaisseur de la barrière de sorte que $T(E) \propto \exp(-2d\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(\Phi_0 - E)})$. La grande sensibilité de la microscopie à effet tunnel est principalement due à cette dépendance exponentielle du taux de transmission.

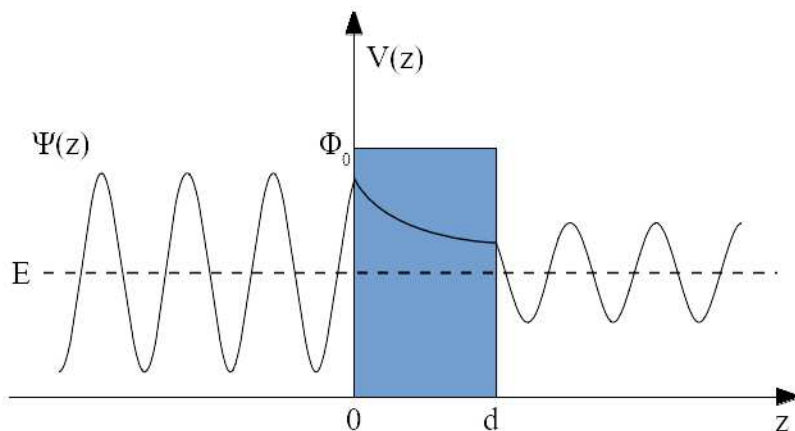


FIGURE II.12: Diagramme en énergie d'une fonction tunnel. La référence en énergie est choisie comme étant l'énergie de Fermi des deux électrodes. La barrière de potentiel de hauteur Φ_0 est grisée.

Le courant tunnel. Dans un matériau, l'énergie de Fermi à 0 K désigne l'énergie du plus haut état quantique occupé. Le niveau de Fermi permet de décrire la répartition des électrons avec la température. Les électrons occupent alors des niveaux d'énergie selon la statistique de Fermi-Dirac.

Lorsqu'on approche une pointe métallique d'un échantillon conducteur à tension nulle, les niveaux de Fermi sont alignés. Dans ce cas, il ne peut pas y avoir de courant tunnel. Pour qu'il y ait passage d'électrons, il est nécessaire d'appliquer une différence de potentiel V . De cette façon, les électrons occupant les états énergétiques de la pointe peuvent traverser la barrière de potentiel pour remplir les états vides de l'échantillon et vice-versa comme illustré sur la Figure II.13. Ces états sont principalement des états de surface. On peut alors définir une densité d'états de surface pour la pointe et pour l'échantillon respectivement notées $\rho_t(E)$ et $\rho_s(E)$.

À cause de la polarisation, la barrière de potentiel est trapézoïdale. Pour simplifier les calculs, on l'approxime par une barrière de potentiel carré de hauteur $\Phi_0 + eV/2$ (en pointillé sur la figure). On considère le niveau de Fermi de l'échantillon comme la référence (i.e. $E_F = 0$), on peut alors décrire la probabilité de transmission d'un électron

d'énergie E comprise entre 0 et eV (le niveau de Fermi de la pointe) : $T(E, eV) \propto \exp(-2d\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(\Phi_0 + eV/2 - E)})$

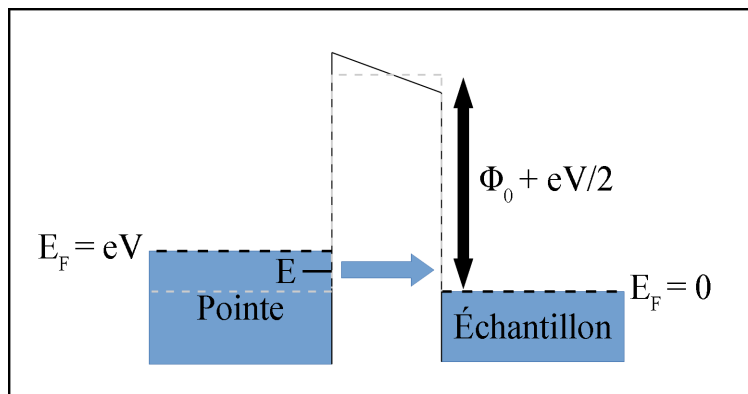


FIGURE II.13: Diagramme en énergie d'une jonction tunnel polarisée.

L'expression du courant tunnel I entre une pointe et un échantillon auquel on applique une tension V est décrite par l'Equation II.15.

$$I = \int_0^{eV} \rho_t(E - eV) \rho_s(E) T(E, eV) dE \quad (\text{II.15})$$

Il est possible de simplifier cette expression lorsque la tension V est très petite devant la barrière de potentiel Φ_0 . Si nous considérons que la densité d'états de surface de la pointe ρ_t est constante en fonction de l'énergie, nous aboutissons alors à l'approximation $I \propto T(eV, eV) \rho_t \int_0^{eV} \rho_s(E) dE$. En général pour des échantillons métalliques, on considère même ρ_s constant et de ce fait $I \propto V \exp(-2d\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}\Phi_0})$ [93, 94].

Imagerie à courant constant. Grâce à la grande sensibilité du courant tunnel, la microscopie à effet tunnel permet d'imager des surfaces à l'échelle atomique [95]. Pour cela, le courant tunnel est asservi. De la variation du courant tunnel mesurée par la boucle de contre-réaction est déduite la variation de distance entre la pointe et la surface. En balayant la surface et en mesurant le logarithme du courant par rapport à la valeur de référence, on peut donc remonter à la topographie de la surface (Figure II.14.a). Cependant comme indiqué dans l'Equation II.15, le courant dépend aussi de la structure électronique de la surface (Figure II.14.b).

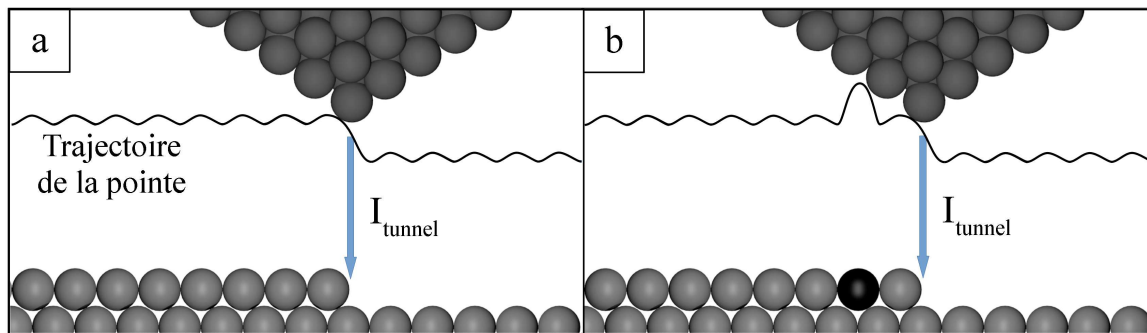


FIGURE II.14: Schéma du fonctionnement de l'imagerie STM à l'échelle atomique. La pointe sensible à la densité d'état de la surface décrit la topographie de la surface (a) en l'absence ou (b) en présence d'un défaut chargé (en noir).

Pour différencier les variations de courant d'origine électronique de celles induites par des variations de hauteur, on peut faire de l'imagerie à différentes tensions ou acquérir des mesures spectroscopiques sur la zone d'intérêt [95, 96].

Courbure de bande induite par la pointe. Comme pour une barrière Schottky, la proximité d'une pointe métallique à proximité d'un échantillon semi-conducteur entraîne un rééquilibrage des porteurs de charge libres à la surface du semi-conducteur. Il se traduit par une courbure des bandes de valence et de conduction du fait du fort champ électrique présent [97]

Ce mécanisme est à l'origine de la formation d'une zone d'accumulation, de déplétion et d'inversion en fonction de la tension appliquée. Il provoque la mesure d'une bande interdite apparente plus grande par spectroscopie à effet tunnel [98]. Si on se place dans le cas d'un semi-conducteur dopé type p, on obtient une variation de la courbure de bande de la manière suivante :

- Quand la tension est positive, il y a accumulation des porteurs de charge libres majoritaires dans la région de la surface du semi-conducteur (Figure II.15.a).
- Quand la tension est négative et peu importante, le niveau de Fermi est en milieu de bande interdite à la surface du semi-conducteur. Il y a une déplétion des porteurs de charge majoritaires (Figure II.15.b).
- Quand la tension négative est plus importante, le minimum de la bande de conduction passe sous le niveau de Fermi. Les porteurs de charge sont alors des électrons (Figure II.15.c).

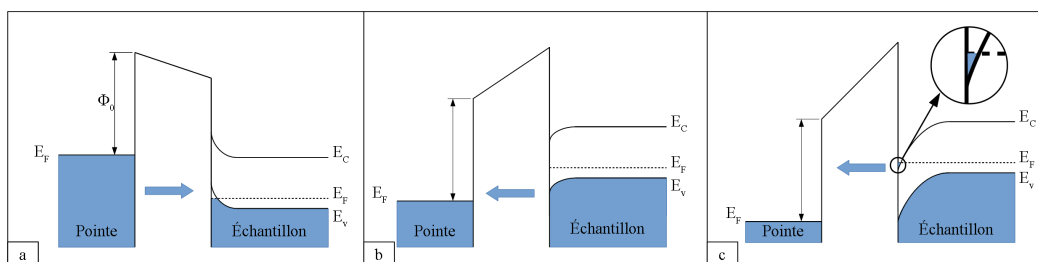


FIGURE II.15: Schéma des différents régimes de courbures de bande rencontrés : l'accumulation (a), la déplétion (b) et l'inversion (c).

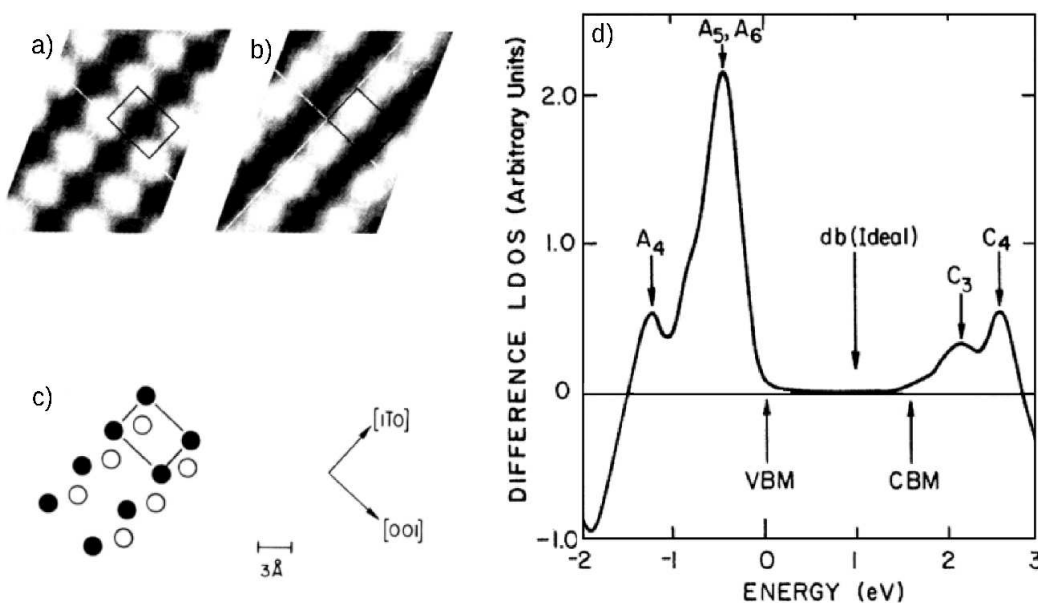


FIGURE II.16: Images STM d'une surface clivée de GaAs à polarisation négative (a) et positive (b) et un schéma représentant la structure en surface (c) [100]. On y observe respectivement l'état de surface A_5 et C_3 représenté sur la densité d'états locale calculée à la surface (110) de GaAs (d). L'état de surface associé à la liaison pendante (db) sur une surface idéale est indiqué par une flèche. La réorganisation de la surface (buckling) entraîne une séparation des états de part et d'autre de la bande interdite [101].

Imagerie sélective des anions et des cations La structure cristalline zinc-blende du GaAs est constituée de deux sous-réseaux cubique face centrée, l'un de cations (éléments III : ici le gallium) et l'autre d'anions (éléments V : ici, l'arsenic). Elle présente la particularité de se cliver facilement dans le plan (110).

Le clivage provoque la rupture de deux liaisons chimiques par maille de surface unitaire, conduisant à l'apparition de deux états de surface dans la bande interdite. La structure de la surface est alors instable ce qui entraîne une rotation vers le haut des anions (gallium) comparativement aux cations appelé «buckling» en anglais [99].

Du fait de ce faible réarrangement des atomes en surface (Figure I.12) qui s'accompagne d'un transfert de charge de l'adotome de gallium vers l'adotome d'arsenic, les états de surfaces vont se décaler de part et d'autre de la bande interdite [102]. Les liaisons pendantes localisées sur les atomes d'arsenic vont se remplir en électrons alors que celles situées sur les atomes de gallium vont s'en vider. Ces liaisons pendantes sont associées respectivement aux bandes d'états d'énergie A_5 et C_3 . Comme le montre la Figure II.16.d, ces états d'énergie sont localisés en haut de bande de valence (VBM pour Valence Band Maximum en anglais) et en bas de bande de conduction (CBM pour Conduction Band Minimum en anglais). Ces états n'étant pas dans la bande interdite, le niveau de Fermi d'une surface (110) de GaAs non dopée n'est pas fixe dans la bande interdite (ou pas «pinné»). En d'autres termes, la faible concentration de porteurs de charge et l'absence d'états énergétiques dans la bande interdite ne permet pas d'écranter le champ électrique dans une jonction tunnel d'où une courbure de la structure de bande en surface induite par la pointe dans les expériences STM (se référer à la page 50).

Puisque les états d'énergie localisés sur les atomes d'arsenic et de gallium sont répartis de part et d'autre de la bande interdite, il est possible de sélectionner les atomes visibles à l'imagerie tunnel en utilisant une tension appropriée. En fonction de cette dernière, si elle est positive ou négative, il est alors possible d'imager respectivement les atomes de gallium ou d'arsenic [100]. On peut voir sur la Figure II.16.a, les atomes d'arsenic imagés à tension négative ($-1,9 V$) et sur la Figure II.16.b les atomes de gallium imagés à tension positive ($+1,9 V$). Ces deux images sont comparées à la structure cristallographique de la surface (110) de la Figure II.16.c et montrent bien qu'un seul type d'atomes est imagé pour une tension donnée.

Spectroscopie à effet tunnel. Pour effectuer une mesure spectroscopique, il faut désactiver temporairement la boucle de contre-réaction pour que la distance pointe-surface soit constante. Ensuite, la tension varie pour sonder la structure électronique de l'échantillon à différentes énergies ce qui se traduit par une mesure de courbe $I(V)$. En raison du couplage électronique très localisé entre la pointe et la surface, la structure électronique de l'échantillon est obtenue localement [103, 104].

On obtient généralement pour les matériaux semiconducteurs [97, 105], une courbe $I(V)$ dont l'allure est présentée sur la Figure II.17. On y observe à tension négative un courant négatif dont le comportement exponentiel s'explique par l'intégrale de l'Equation II.15.

Du fait de la tension, les électrons des états occupés (i.e. sous le niveau de Fermi) de l'échantillon peuvent être transmis dans les états vides (au-dessus du niveau de Fermi) de la pointe. En bord de bande de valence, la densité d'états augmente fortement d'où l'allure de la courbe $I(V)$. Pour des tensions plus faibles, c'est-à-dire si on tente de sonder la bande interdite, il n'y a pas de courant du fait de la structure électronique du matériau semi-conducteur, en d'autres termes ρ_s dans l'Equation II.15 est nul. Dans le cas où il y a une courbure de bande induite par la pointe (cas d'échantillons peu dopés), la bande interdite mesurée par spectroscopie tunnel est surestimée par rapport à la valeur théorique. Quand la tension est positive et suffisamment importante, le niveau de Fermi de la pointe dépasse le minimum de la bande de conduction. Ce sont alors les électrons des états occupés de la pointe qui sont transmis vers les états vides de l'échantillon.

En dérivant l'Equation II.15, on peut déduire que la conductance différentielle, par rapport à la tension, évolue en fonction de la densité d'états de surface ainsi :

$$dI/dV \propto e\rho_s(eV)T(eV, eV) + e \int_0^{eV} \rho_s(E) \frac{dT(E, eV)}{d(eV)} dE \quad (\text{II.16})$$

Celle-ci dépend non seulement de la densité d'états mais aussi de la probabilité de transmission. Pour supprimer la dépendance en z de la conductance différentielle, il est possible de normaliser cette quantité par le courant [100, 106].

$$\frac{dI/dV}{I/V} = \frac{\rho_s(eV) + \int_0^{eV} \frac{\rho_s(E)}{T(eV, eV)} \frac{dT(E, eV)}{d(eV)} dE}{\frac{1}{eV} \int_0^{eV} \rho_s(E) \frac{T(E, eV)}{T(eV, eV)} dE} \quad (\text{II.17})$$

Les mesures spectroscopiques renseignent sur les variations de la densité d'états de l'échantillon quels que soient les paramètres de contre-réaction en sachant que le second terme du numérateur et le dénominateur ne varient que très lentement avec la tension. Par conséquent on obtient que :

$$\frac{dI/dV}{I/V} \propto \rho_s(eV) \quad (\text{II.18})$$

Pour mesurer directement la conductance différentielle, une détection synchrone est utilisée sur le courant tunnel en modulant la tension.

La détection synchrone. La modulation de tension appliquée entre la pointe et l'échantillon se répercute sur la mesure spectroscopique. Elle permet d'obtenir la dérivée du courant et d'en détecter de faibles variations. La fréquence de modulation utilisée étant supérieure à la fréquence de coupure de la boucle de contre-réaction maintenant la distance pointe-surface constante, elle n'entraîne pas de mouvement de pointe.

Le choix des caractéristiques du signal de modulation dépend des paramètres de spectroscopie utilisés (nombre de points par spectre, temps d'intégration de chaque point). Généralement, les paramètres choisis pour la spectroscopie correspondent à 800 points de mesure intégrés chacun en un temps de 5120 μs après un temps de stabilisation de 640 μs . Le signal de modulation est une tension crête de 10 mV de période 10 ms de phase initialement nulle.

Puisque la pointe métallique et l'échantillon semi-conducteur sont séparés par du vide isolant, il y a apparition d'un courant capacitif. Ce dernier est mesuré par la détection synchrone en même temps que la conductance différentielle. Afin de séparer les deux contributions qui ne possèdent pas la même phase, le courant capacitif est filtré et la conductance différentielle maximisée sur la voie X de la lock-in. Pour ce faire, on rétracte la pointe, on ne mesure alors que le courant capacitif. On règle ensuite la phase de la tension de modulation pour que le signal associé au courant capacitif ne soit mesuré que sur un canal (Y). De cette manière, lorsque la pointe est à proximité de la surface et qu'un courant tunnel apparaît, la détection synchrone permet une mesure directe de la conductance différentielle.

La rampe de tension. Afin de gagner en sensibilité et pour mesurer les états électroniques présents dans la bande interdite, une tension en rampe est appliquée au piezo-moteur contrôlant la distance pointe-surface [27]. Ceci a pour effet de rapprocher la pointe pendant la mesure spectroscopique et augmente par ce fait la sensibilité de la mesure (Equation II.15). On optimise généralement la durée de la rampe pour qu'elle corresponde à celle d'un spectre.

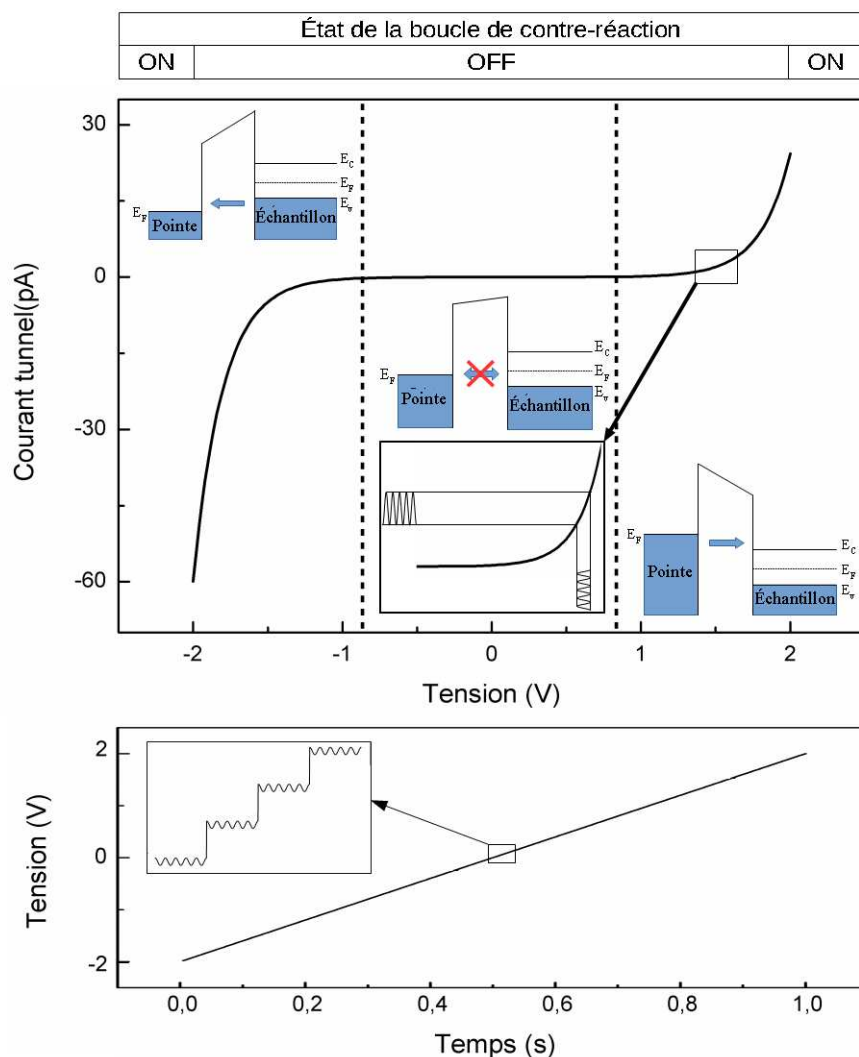


FIGURE II.17: Schéma de principe d'une mesure spectroscopique.

II.4.2 Description des instruments

Les études STM présentées dans le Chapitre IV ont été menées avec deux microscopes à effet tunnel sous ultra-vide Omicron[®]. Le premier permet des mesures précises à température ambiante (RT-STM OMICRON) et le second à basse température (LT-STM OMICRON). L'électronique de contrôle de ces microscopes est celle fournie par le constructeur. En revanche les traitements d'image et de spectroscopie présentés dans le Chapitre IV sont réalisés avec MountainsMap[®], un logiciel développé par la société française DigitalSurf.

STM à température ambiante Le bâti sous ultra vide du STM à température ambiante comporte 6 chambres séparées par des vannes. Chaque chambre remplit une fonction bien précise : l'analyse STM, la préparation de pointe et d'échantillon, l'analyse Auger et la diffraction d'électrons lents (LEED). La mise sous ultra-vide des échantillons est réalisée par l'intermédiaire de deux sas. Les transferts entre les différentes chambres se font grâce à des cannes magnétiques, des pinces appelées wobblesticks permettent de déplacer les échantillons des cannes de transfert entre les instruments de mesure et les zones de préparation ou de stockage des échantillons.

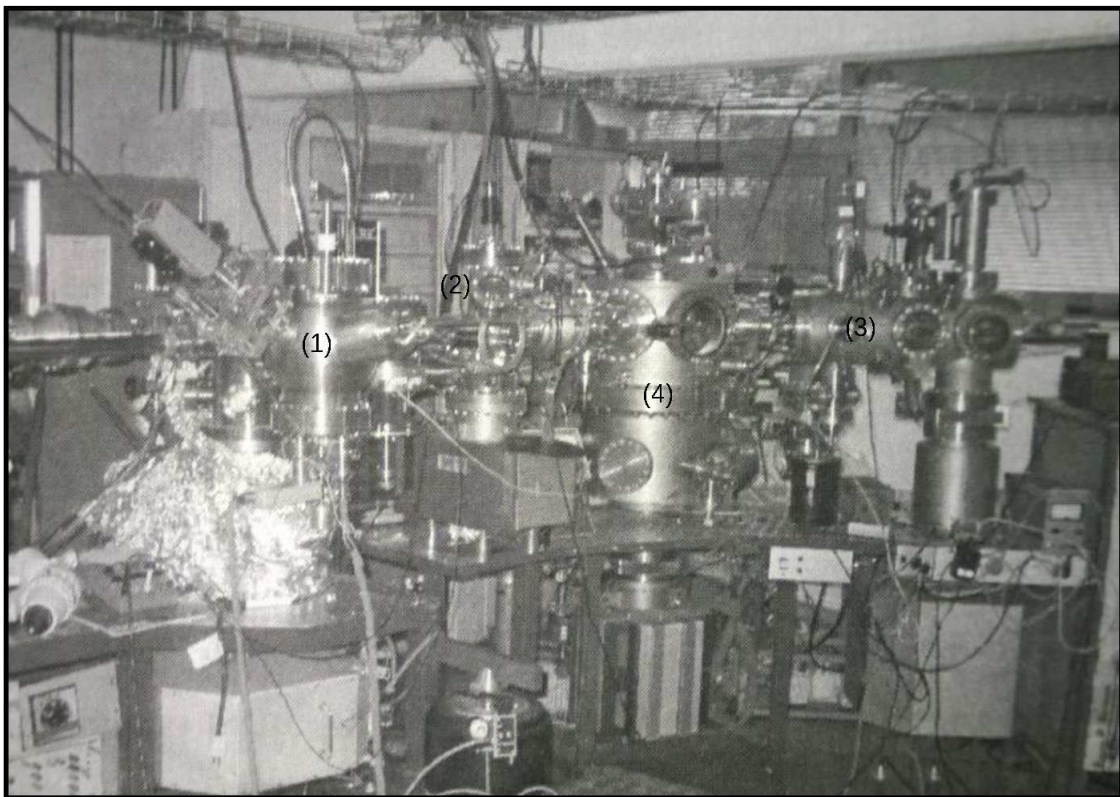


FIGURE II.18: Bâti sous ultra-vide contenant le RT-STM Omicron

La première chambre d'analyse (1) contient la tête du STM montée sur un système d'amortissement par courant de Foucault complété par des ressorts. La pointe est attachée à un tripode piézo-électrique qui assure son déplacement fin. L'extension maximale de chaque tube du tripode est de $1,5 \mu\text{m}$. Le porte échantillon est fixé dans un socle posé sur trois moteurs inertiels qui permettent de sélectionner les zones à analyser et réalise l'approche grossière de l'échantillon vers la pointe. La tension est appliquée sur l'échantillon et le courant tunnel est mesuré par la pointe. L'asservissement du courant est assuré par une

unité de commande Matrix. La chambre contient également un carrousel et deux éléments de stockage qui permettent d'accueillir au maximum douze échantillons et pointes. Elle est munie aussi de deux systèmes de pompage : une pompe ionique et un sublimateur de titane qui assurent une pression moyenne dans la chambre inférieure à 10^{-10} Torr.

La chambre d'analyse est connectée à la chambre de préparation de pointe (2) par une vanne de 40 mm. C'est dans cette dernière que le chauffage des pointes est effectué (ainsi que le bombardement ionique et la caractérisation des pointes par émission de champ). La possibilité de bombarder les pointes avec des ions argon nécessite de connecter la chambre à une pompe turbo-moléculaire, celle-là même qui est utilisée pour le sas d'introduction, pour rétablir un vide suffisant au fonctionnement des pompes ioniques.

Les autres chambres ont leur propre système de pompage ionique et de sublimation de titane. Elles sont utilisées pour préparer des surfaces, déposer des couches minces métalliques ou moléculaires (3) et les caractériser par spectroscopie Auger et LEED (4).

STM à basse température Le système sous ultra-vide du STM à basse température comporte trois chambres séparées par des vannes. Elles permettent l'introduction des échantillons et pointes sous ultra-vide, leur préparation et leur analyse STM à basse température. Les transferts entre les chambres sont assurés par deux cannes magnétiques.

Le sas d'introduction est relié à une pompe primaire et une pompe turbo-moléculaire assurant une pression inférieure à 10^{-9} Torr. Ce sas est relié à la chambre de préparation par une vanne manuelle et une vanne pneumatique. Il est traversé par sa propre canne de transfert permettant d'amener les échantillons dans la chambre de préparation, où ils pourront être stockés.

C'est dans la chambre de préparation que se trouvent un manipulateur et une plateforme de chauffage située sous le manipulateur. Les pointes sont préparées sur le manipulateur en la mettant en contact avec une feuille de molybdène amovible. Le passage du courant au travers de la pointe, élément le plus résistif, permet de chauffer la pointe comme décrit par la suite. Le vide poussé y est assuré par une pompe ionique et un sublimateur de

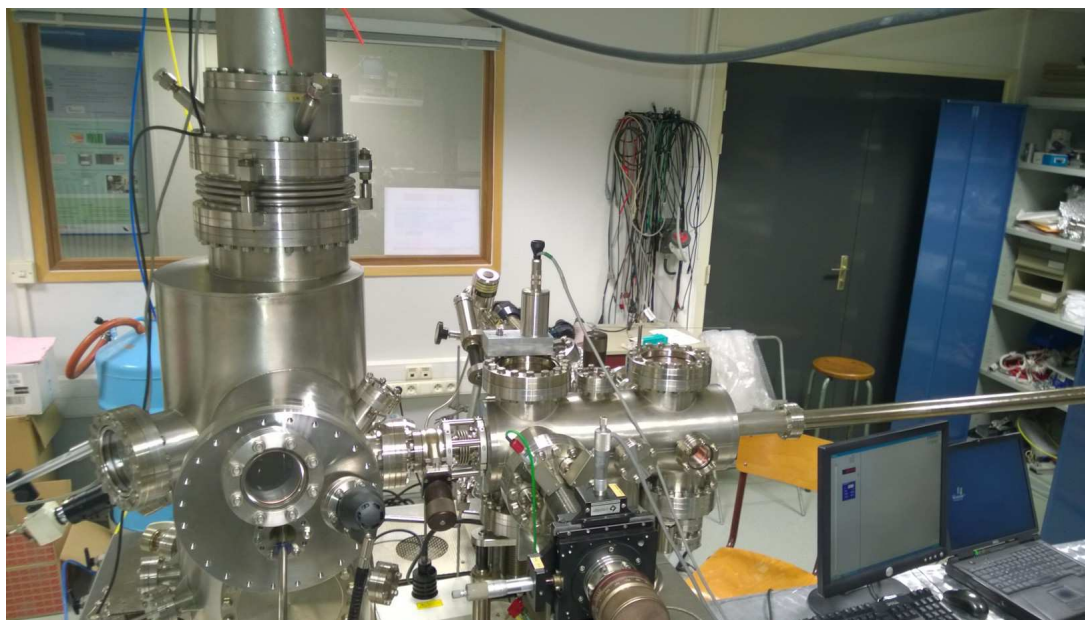


FIGURE II.19: Bâti sous ultra-vide du microscope à effet tunnel basse température. La chambre d'analyse STM à gauche est connectée à la chambre de préparation à droite par une vanne manuelle.

titane qui assurent une pression inférieure à 10^{-10} Torr. Cette chambre est traversée par une canne de transfert qui déplace les échantillons de la canne de transfert du sas jusque sur la canne de stockage des échantillons, le manipulateur ou le carrousel dans la chambre STM.

La chambre d'analyse STM est munie de deux cryostats (interne et externe) grâce auxquels il est possible d'étudier les propriétés électroniques à basse température. Ainsi, on peut atteindre $77K$ en les remplissant d'azote liquide ou même $5K$ en remplissant le cryostat interne d'hélium liquide. Les échantillons sont manipulés grâce à un woobstick qui permet de les déplacer de la canne de transfert vers le carrousel ou de les placer dans le microscope.

La basse température de la chambre d'analyse est primordiale pour accroître la résolution énergétique des mesures spectroscopiques en diminuant l'énergie thermique du système. Elle améliore aussi la stabilité du microscope ce qui conduit à une meilleure résolution spatiale. Aussi, elle permet de faire de la spectroscopie à résolution atomique plus aisément du fait de la diminution de la dérive.

II.4.3 Préparation des pointes

La microscopie par effet tunnel sous ultra-vide sur des échantillons semi-conducteurs clivés nécessite une préparation de pointes soignée puisque ce sont ces dernières qui permettent de sonder les états électroniques de l'échantillon. Une bonne pointe se caractérise par son rayon de courbure, plus celui-ci est petit plus la probabilité d'avoir des pointes multiples est faible (Figure II.20).

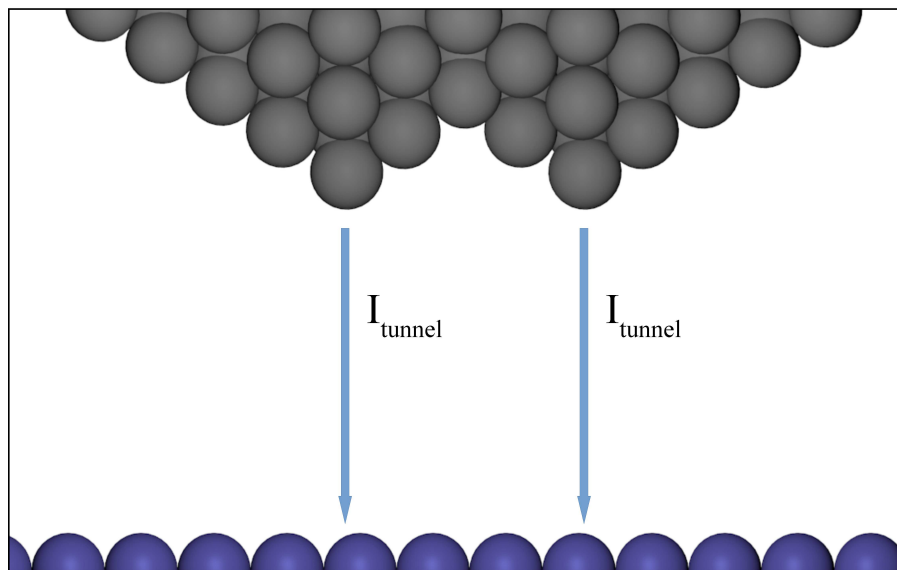


FIGURE II.20: Schéma d'une pointe multiple à l'échelle atomique.

Le tungstène est un matériau de choix pour leur fabrication puisque ce métal possède une grande dureté et qu'il peut être façonné par électrochimie (produisant des pointes avec de petits rayons de courbure) [107].

Fabrication Les pointes étant destinées à l'ultra-vide, il faut effectuer les manipulations avec des pinces préalablement lavées à l'acétone et à l'alcool isopropylique. Un fil de tungstène polycristallin pur à 99,98% de diamètre 0,25 mm et de longueur ≈ 8 mm est inséré dans le support de pointe. Le diamètre est choisi de sorte que le fil soit bien maintenu par le support et soit bien rigide pour être moins sensible aux vibrations mécaniques. Le fil est connecté à une anode et est immergé dans une solution de soude ($NaOH$) contenue dans un cristalliseur sur lequel est montée la cathode.

La formation de la pointe se déroule en plusieurs étapes :

- L'attaque électrochimique du fil permet à la fois de se débarrasser de l'oxyde de tungstène et de former une pointe. La partie basse du fil est complètement immergée et soumise à une tension continue de 5 V . Après cette étape, le fil a un aspect miroir.
- À l'aide de la vis micrométrique, on peut dimensionner la pointe, de sorte qu'elle fasse 2 mm de long avant création de l'apex. L'attaque chimique se fait préférentiellement au niveau du ménisque (Figure II.21). Quand la partie située sous le ménisque devient trop lourde, il y a élongation trop importante ce qui entraîne la rupture du fil et la formation d'une pointe avec bon rayon de courbure.
- Une fois la pointe bien dimensionnée, on plonge 1 mm dans la soude. Une tension alternative de 5 V est appliquée et l'attaque chimique se fait préférentiellement au niveau du ménisque. La partie du fil sous le ménisque prend la forme d'une goutte et quand l'étranglement est assez fin, il y a un étirement léger puis le fil casse et la pointe est formée.
- La pointe désormais formée est rincée à l'eau déionisée.

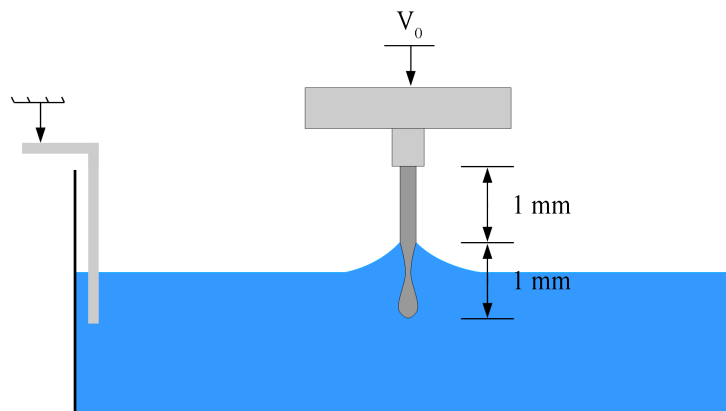


FIGURE II.21: Schéma du principe de l'attaque électrochimique d'un fil de tungstène. On applique à la pointe immergée partiellement dans la soude une tension alternative de $V_0 = 5\text{ V}$. L'attaque a lieu préférentiellement au niveau du ménisque ce qui permet la formation d'une pointe STM.

La pointe résultante a un profil effilé, symétrique et très pointue (Figure II.22) très pratique pour l'approche macroscopique sur des échantillons clivés.

Chauffage sous vide Après l'introduction des pointes sous ultra-vide, il reste une dernière étape de préparation : désorber l'oxyde (très fine couche due à l'exposition à

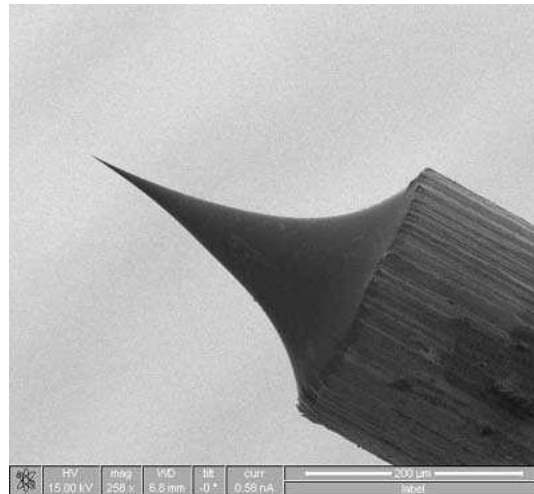


FIGURE II.22: Image de microscopie électronique à balayage d'une pointe STM en tungstène fabriquée par attaque chimique.

l'air de la pointe) et dégazer la pointe en la chauffant. À cette fin, la pointe est mise en contact avec une feuille de molybdène grâce à laquelle un courant électrique circulera dans la pointe, la faisant chauffer par effet Joule. À ce stade, plusieurs paramètres sont à prendre en compte, la pression doit rester inférieure à 10^{-8} Torr et la température de la pointe doit rester inférieure à 2210°C sinon l'apex de la pointe s'arrondit et la pointe perd souvent en résolution [108]. Le contrôle de la température se fait à l'œil en vérifiant la couleur de la pointe lorsqu'on la chauffe. On veille à ce qu'elle ait en début de chauffage une couleur rouge ($T = 630^{\circ}\text{C}$ [109]) pour atteindre en fin de procédé une couleur jaune-orangé ($T = 930^{\circ}\text{C}$ [110]). Le courant peut atteindre une intensité de 2 – 3 A selon le diamètre de la pointe et la distance entre le point de contact de la feuille de molybdène et l'apex de la pointe.

II.5 Caractérisation optique : Réflectométrie Résolue Temporellement par Pompe-Sonde

La réflectométrie résolue temporellement par pompe-sonde (OPPTR pour Optical Pump-Probe Transient Reflectivity en anglais) est une technique qui déduit de l'évolution le temps de vie des porteurs de charge de la réflectivité après une impulsion lumineuse [64, 111, 112, 113, 114]. Pour suivre l'évolution de la réflectivité il est nécessaire de se munir d'un laser impulsif et d'un montage optique adapté aux expériences pompe-sonde. Dans une première partie, nous décrirons comment il est possible de déduire de l'évolution de la réflectivité un temps de vie de porteurs. Dans la seconde, nous préciserons les détails instrumentaux pour mettre en œuvre de telles mesures.

II.5.1 Principe de fonctionnement

Cette technique de mesure utilise deux impulsions. La pompe est une impulsion, en général de forte amplitude, qui excite le système. Dans le cas de la réflectométrie sur des semi-conducteurs, elle sert à exciter les électrons de la bande de valence à la bande de conduction (Figure II.23.a). Lorsque les électrons sont excités, le matériau ne peut plus absorber de photons ce qui se traduit par une augmentation de la réflexion (Figure II.23.b). La relaxation des électrons en bande de valence se traduit par une baisse de la réflectivité ce qui entraîne à nouveau l'absorption de photons [115].

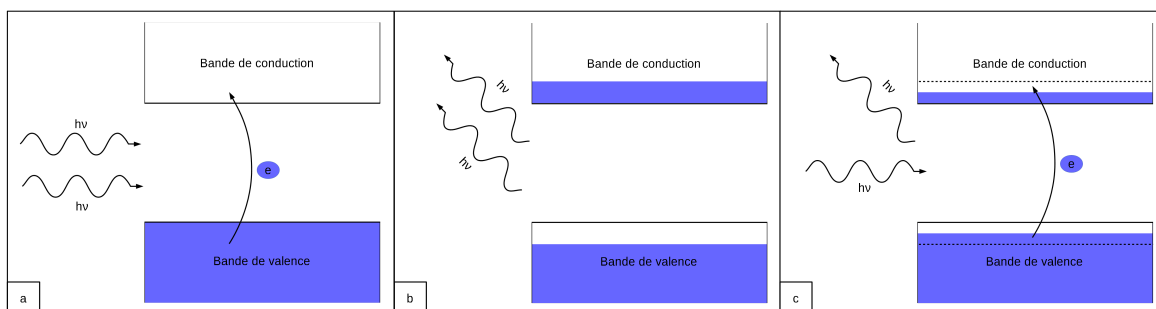


FIGURE II.23: Schéma de bande illustrant l'évolution de la réflectivité dans un semi-conducteur. L'absorption des photons (a) entraîne une augmentation de la réflexion (b), la désexcitation des électrons entraîne une baisse de la réflectivité (c).

Avec deux impulsions, on peut mesurer l'évolution de la réflectivité en fonction du retard entre la pompe et la sonde. Pour ce faire, il faut se munir d'une instrumentation spécifique : d'un laser impulsionnel et d'un banc optique adapté.

II.5.2 Instrumentation

Laser Impulsionnel Le développement des lasers impulsionnels [116, 117, 118] tel que le Mai Tai de Spectra-Physics a permis le développement de technique de caractérisation optique avec des résolutions temporelles de l'ordre de la femtoseconde. Pour comprendre tout l'intérêt de cet instrument dans la caractérisation optique (et dans le développement instrumental à venir Appendix A), nous détaillerons ici, ses caractéristiques principales.

Les faisceaux lasers émis par les lasers impulsionnels sont des faisceaux gaussiens, c'est-à-dire que leur profil d'intensité est une fonction gaussienne dans l'espace. Ils sont constitués d'impulsions laser, gaussiennes elles aussi mais dans le domaine temporel. Le taux de répétition détermine l'intervalle de temps entre deux impulsions laser, dans notre cas, il est de 80 MHz soit une impulsion toutes les $12,8 \text{ ns}$. Le laser est accordable, on peut changer la longueur d'onde du faisceau de 680 nm jusqu'à 1040 nm .

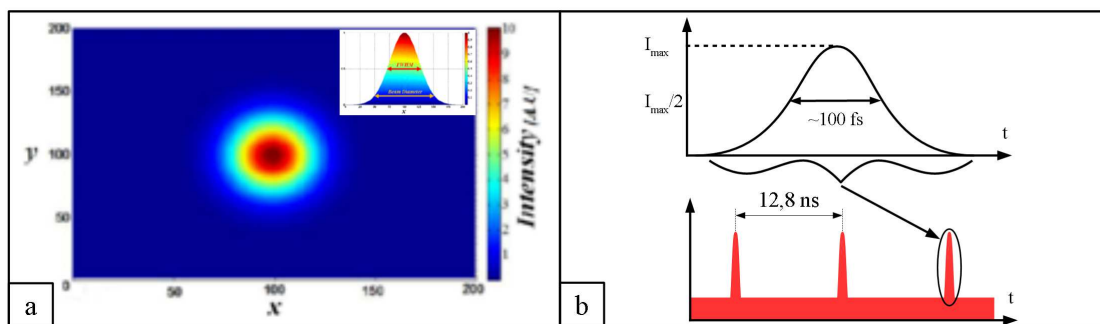


FIGURE II.24: Forme gaussienne du faisceau laser (a) constitué d'impulsion gaussienne (b).

Dans le cas de nos analyses, le laser est réglé à sa longueur d'onde optimale de 820 nm , le faisceau émis a une puissance moyenne de $2,98 \text{ W}$. Les impulsions constituant le faisceau ont une largeur à mi-hauteur de 80 fs et sont limitées par transformée de Fourier ($\Delta t \Delta \omega = 1/2$), c'est-à-dire qu'on peut déduire la largeur spectrale des impulsions de leur largeur temporelle ($\Delta \omega = 33 \text{ nm}$).

Banc optique Le laser et les composants optiques montés sur supports sont fixés sur une table optique. Le schéma présenté sur la Figure II.25 décrit un montage correspondant à la mesure de réflectivité résolue temporellement par pompe-sonde. La table repose sur quatre pieds pneumatiques qui amortissent les vibrations. L'accordabilité du laser entraîne une contrainte supplémentaire dans le choix des optiques utilisées. Si les miroirs métalliques réfléchissent les impulsions quelles que soient leur longueur d'onde, ils sont assez fragiles et se rayent facilement lors du nettoyage. La présence de rayures sur les miroirs est à éviter car elles provoquent de la réfraction et une diffusion du faisceau. Nous utilisons des miroirs diélectriques plus robustes mais qui sont sensibles au changement de fréquence. Toutefois, ils permettent de réfléchir la lumière dans la gamme de fréquence émise par le laser.

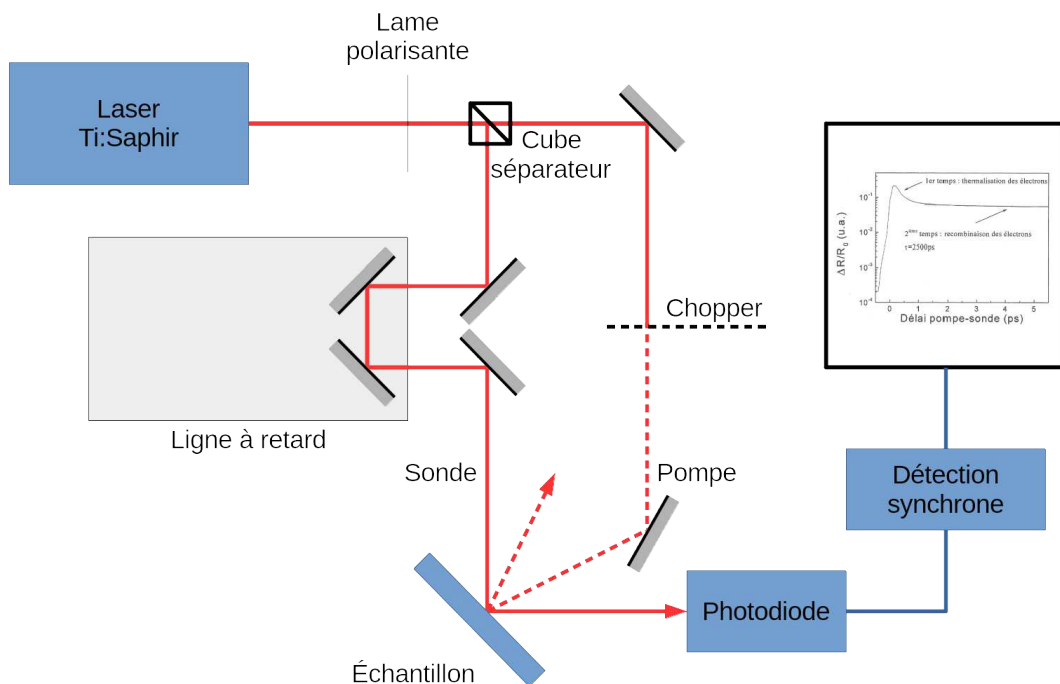


FIGURE II.25: Schéma de principe d'une expérience pompe-sonde.

Pour former deux impulsions, l'une servant de pompe, l'autre de sonde, il est nécessaire de séparer le faisceau en deux. Nous utilisons des matériaux biréfringents sous la forme soit de cube séparateur ou de glan. L'utilisation de tel composants optiques autorise le réglage des puissances des deux faisceaux en fonction de leur polarisation. Le glan permet un plus grand facteur d'extinction (le faisceau peut être totalement réfléchi ou transmis) mais impose une déviation du faisceau réfléchi à 60° ce qui complique le montage. Les cubes

séparateurs, bien qu'ils aient un facteur d'extinction plus faible, reflètent le faisceau à 90° . Pour gérer les puissances des faisceaux ainsi séparés, on utilise des lames polarisantes $\lambda/2$. Dans le cadre d'une expérience pompe-sonde, la puissance d'un faisceau de pompe est choisie 10 à 100 fois supérieure à celle du faisceau de sonde.

La ligne à retard permet de contrôler le retard entre les impulsions de pompe et de sonde en ajoutant une différence de chemin optique.

La détection est assurée par une détection synchrone. Pour ce faire, une modulation d'amplitude est appliquée sur le faisceau de pompe. Cette modulation se répercute sur la réflexion du faisceau de sonde mesurée par photodiode. Ainsi, on peut décrire les variations de la réflectivité et déterminer le temps de vie des porteurs photogénérés dans le matériau.

II.6 Conclusion

La description des techniques expérimentales est essentielle à la compréhension des résultats expliqués ci-après mais aussi au développement instrumental. La caractérisation multi-technique permet de mettre en avant la complexité du matériau et des défauts le constituant. Cependant, nous verrons qu'il est parfois nécessaire de combiner les avantages de plusieurs techniques pour compléter les analyses.

Chapitre III

Caractérisation macroscopique du matériau

L'arséniure de gallium épitaxié à basse température est un matériau découvert dans les années 1980 dont l'étude se poursuit encore de nos jours. L'évolution des bâtis d'épitaxie ainsi qu'une plus grande précision sur la mesure de la température du substrat a permis une meilleure reproductibilité des couches fabriquées. Elle s'est accompagnée d'une meilleure connaissance entre les variations du paramètre de maille de la couche épitaxiée et la concentration de défauts introduite dans cette couche. Ce chapitre vise à fabriquer des couches de GaAs à basses températures et à les comparer à la littérature pour estimer la concentration d'excédent d'arsenic. Nous verrons que la croissance dans un bâti comprenant plusieurs sources d'éléments différents peut rendre la compréhension de la composition chimique de la couche épitaxiée plus complexe que ce qui est envisagé et que la détermination de l'excédent d'arsenic n'est alors plus aussi directe que dans du GaAs pur.

III.1 Description des couches épitaxiées.

Structures des échantillons. La structure d'échantillons fabriqués en 2013 est détaillée sur la Figure III.1.a. Cette structure se rapproche de celle utilisée classiquement dans la fabrication du matériau en vue d'une utilisation dans un composant. Suite aux résultats expérimentaux, la structure illustrée sur la Figure III.1.b a été utilisée pour minimiser le risque de contamination des couches et mieux comprendre l'origine de la pollution mesurée sur la structure mise en œuvre en 2013. À cette fin, elle ne dispose pas de couche de GaInP. Le substrat GaAs de diamètre 2" (5,08 cm) à face arrière non-polie est orienté suivant la direction [001] et dopé type n par du silicium à $N_D = 3 \times 10^{18} \text{at./cm}^3$. Le dopage du substrat a été choisi en prévision des études STM, pour faciliter l'évacuation des charges et permettre l'établissement d'un courant tunnel entre la pointe et la face arrière du substrat.

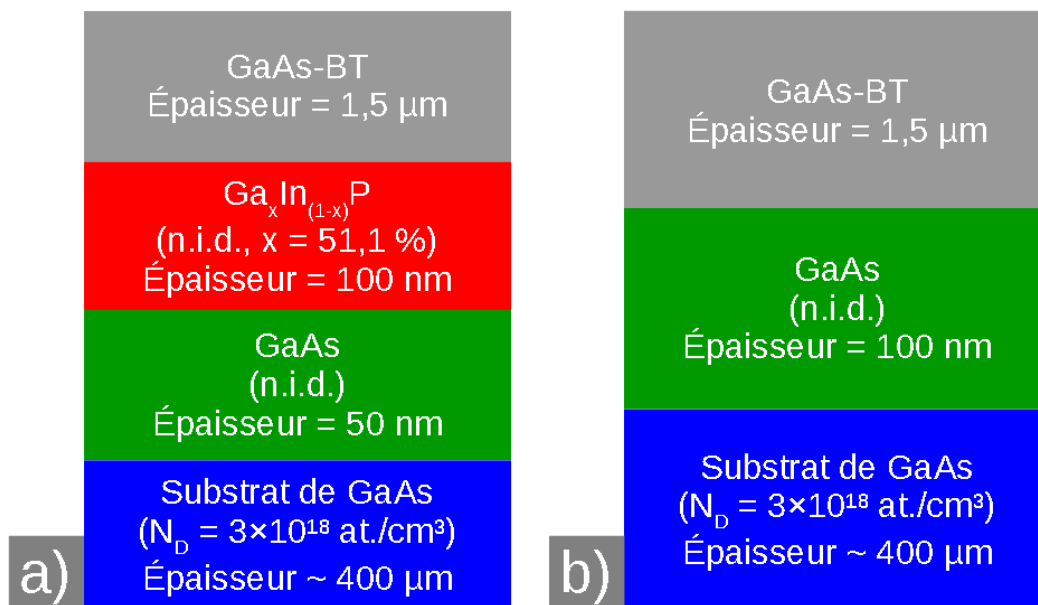


FIGURE III.1: Schéma de la structure des échantillons fabriqués en 2013 (a), en 2014 et 2015 (b).

Quand le substrat est placé sous ultraviolet dans le bâti d'épitaxie, la première étape consiste à faire désorber l'oxyde de surface en chauffant l'échantillon. La qualité cristalline de la surface est rétablie grâce à la couche tampon de GaAs non intentionnellement dopée (n.i.d.) fabriquée à 600°C.

La couche de $Ga_xIn_{(1-x)}P$ a une double fonction. Premièrement, elle empêche la diffusion des charges photogénérées lors de la mesure du temps de vie par réflectivité résolue

temporellement par pompe-sonde. Deuxièmement, elle est utilisée comme couche d'arrêt de l'attaque chimique conduisant à la séparation de la couche de GaAs-BT, une étape clé de la fabrication de photocommutateurs.

En effet, le $Ga_xIn_{(1-x)}P$ n'est pas attaqué par une solution piranha (aussi appelée «acide de Caro» ou acide peroxymonosulfurique H_2SO_5 ¹) utilisée pour dissoudre le substrat de GaAs. La proportion de gallium choisie est de $x = 51,5\%$ pour que la couche soit en accord de maille avec le $GaAs$.

Il est ensuite nécessaire d'arrêter la croissance le temps que le substrat refroidisse et atteigne la température souhaitée pour la fabrication du GaAs-BT. Dès lors, la thermométrie du substrat est assurée par absorption optique, technique de caractérisation qui mesure la bande interdite du matériau en fonction de la température. Comme la source de gallium fait chauffer le substrat par rayonnement thermique, elle est aussi utilisée pour réguler la température du substrat pendant la croissance.

On peut voir le suivi de la température des croissances réalisées en 2013 sur la Figure III.2 en fonction du temps. La dégradation du rapport signal sur bruit est due à la perturbation de la mesure par l'épaisseur croissante de la couche de GaAs-BT. La thermométrie de la croissance G131001 à $240^\circ C$ a été arrêtée avant l'achèvement du processus du fait du bruit trop important, la croissance de cet échantillon ayant tout de même été menée à terme (jusqu'à $1,5\mu m$ d'épaisseur). Sur le Tableau III.1 sont résumées les températures de croissance des échantillons.

Référence	Température de croissance ($^\circ C$)
G131001	240
G131208	260
G131209	300
G131210	325
G141008	325
G141009	240
G151010	325
G151011	240

TABLEAU III.1: Récapitulatif des échantillons et de leur température de croissance.

1. Pour obtenir cet acide, on mélange généralement de l'eau oxygénée et de l'acide sulfurique ($H_2SO_4 + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2SO_5 + H_2O$).

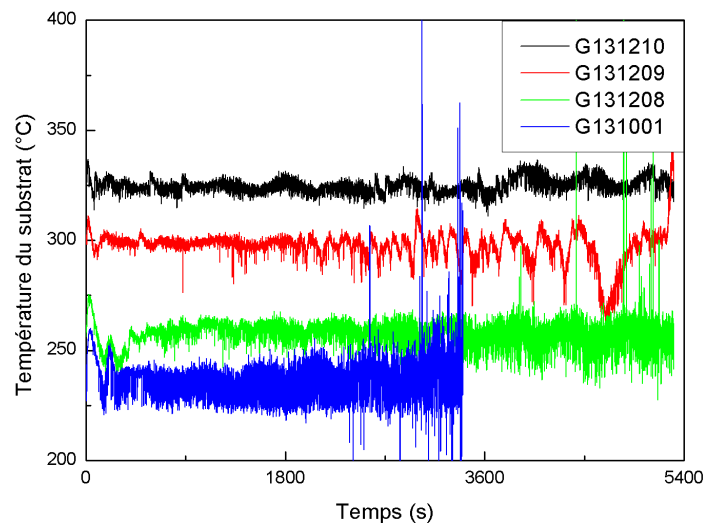


FIGURE III.2: Suivi de la température du substrat en fonction du temps.

Après la croissance, le substrat est clivé en quarts, deux ne sont pas recuits, un est recuit à 580°C et le dernier est recuit à 620°C pendant 40 s. Le recuit est effectué sous flux de 250 *sccm* (ou cm^3/min) de diazène (alias diimide N_2H_2) en suivant la courbe de température présentée dans la Figure III.3. La montée en température se fait avec une pente de $25^{\circ}\text{C}/\text{s}$ jusqu'à la température de consigne qui est maintenue pendant 40 s avant un refroidissement effectué en 80 s.

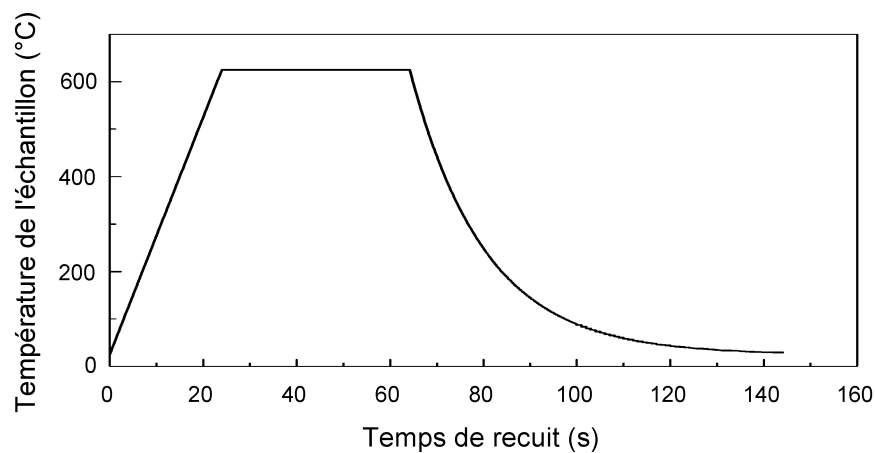


FIGURE III.3: Graphe décrivant la variation de température au cours du recuit.

III.2 Analyse chimique.

L'analyse chimique des échantillons par SIMS (pour Secondary Ions Mass Spectroscopy en anglais) permet de s'assurer de la pureté des couches. Cette technique n'est pas intrinsèquement quantitative et nécessite des échantillons de calibration pour extraire une concentration des espèces chimiques en profondeur (voir section II.2).

Conditions d'analyse. Les analyses SIMS ont été effectuées par le L.E.T.I. et par *Probion* sur les échantillons non-recuits. Les analyses sont réalisées grâce à un canon à ions césium Cs^+ qui permet le mode « MCs^+ » et, par ce fait, la quantification d'éléments majoritaires en minimisant les effet de matrice². Les éléments analysés sont les constituants des échantillons (*Ga*, *As*, *In* et *P*).

Résultats. Les profils SIMS montrent, sur la Figure III.4, l'évolution de la concentration des espèces chimiques en fonction de la profondeur. On y voit clairement les différentes couches. D'abord, la couche de GaAs-BT s'étend sur $1,5 \mu m$, puis les concentrations de phosphore et d'indium augmentent significativement et signalent la couche de $100 nm$ de $Ga_xIn_{(1-x)}P$ ($x = 51,5\%$). La chute d'intensité des signaux associés aux éléments P et In montre ensuite que l'analyse chimique en profondeur a atteint la couche tampon de GaAs.

Bien que la quantification de l'excédent d'arsenic par SIMS ait déjà été accomplie [119], les résultats de la Figure III.4 révèlent que la concentration d'arsenic relevée est identique dans la couche de GaAs-BT et dans le substrat. Par contre, on remarque la présence de phosphore et d'indium dans le GaAs-BT (les signaux associés à ces deux éléments dans le substrat est due à la limite de détection de l'instrument, en d'autres termes il s'agit là de bruit et non d'un témoignage d'une quelconque présence de ces éléments dans le substrat). Ces signaux ont une signification physique et rendent compte de la concentration importante de ces éléments. La migration à partir de la couche de $Ga_xIn_{(1-x)}P$ est à écarter puisque les échantillons ne sont pas recuits. De plus, on remarque que les signaux sont constants. L'hypothèse d'une atmosphère résiduelle est donc à exclure puisque dans ce cas les concentrations diminueraient avec la profondeur. L'explication de la présence

2. L'effet de matrice désigne l'influence de l'environnement chimique sur l'obtention du signal. Les signaux SIMS d'éléments présents en trop grande concentration en dépendent et ne peuvent pas être quantifiés par RSF (voir II.2).

de phosphore dans la couche de GaAs-BT pourrait donc être liée à l'émission d'un flux de phosphore pendant le craquage de l'arsine par le craqueur de molécules. Quant à la présence d'indium dans les couches, nous suggérons qu'elle soit associée au système de cache des cellules. L'indium étant liquide à la température de repos de la cellule, il est probable que l'actionnement rapide du cache entraîne la projection dans le bâti d'une goutte d'indium condensée sur le cache. L'évaporation de cette goutte en raison du chauffage de la cellule de gallium à proximité de l'échantillon provoque ensuite un flux continu d'indium qui rend la couche de GaAs-BT chimiquement plus complexe que prévu.

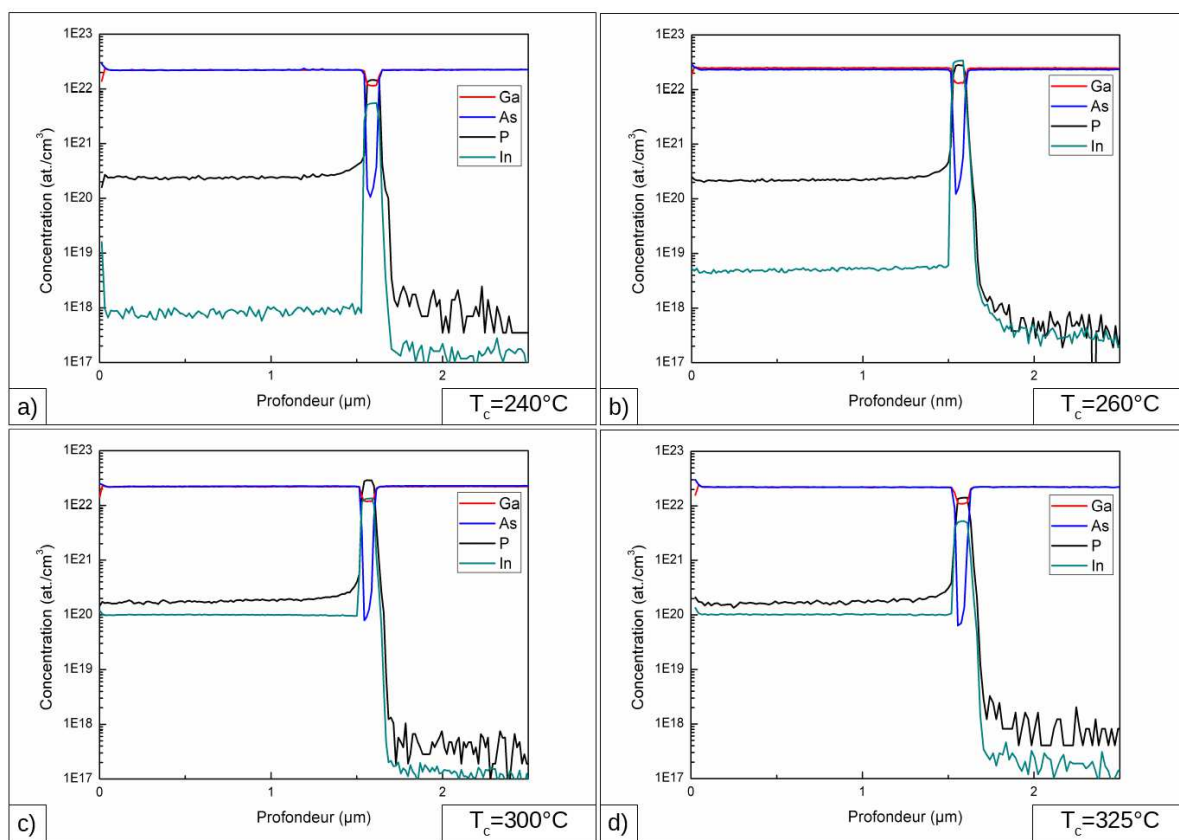


FIGURE III.4: Profils en profondeur par spectroscopie de masse des ions secondaires des échantillons G131001 (a), G131208 (b), G131209 (c) et G131210 (d).

Pour confirmer ces hypothèses, d'autres croissances ont été réalisées à 240 et 325°C en 2014 (respectivement G141009 et G141008) sans couche de $Ga_xIn_{(1-x)}P$. Les profils de la Figure III.5 montrent que ces éléments sont toujours présents malgré l'absence de couches à base d'indium ou de phosphore ce qui confirme les hypothèses précédemment énoncées. La présence de ces deux éléments est liée à la conception du bâti d'épitaxie. L'ensemble du système étant très compact, une goutte d'indium projetée sur une paroi est soumise

au rayonnement thermique du creuset de gallium d'où l'évaporation et la contamination de l'échantillon. Pendant le craquage des molécules d'arsine, le dégazage de phosphine provoque la génération d'un flux de phosphore et la pollution de l'échantillon.

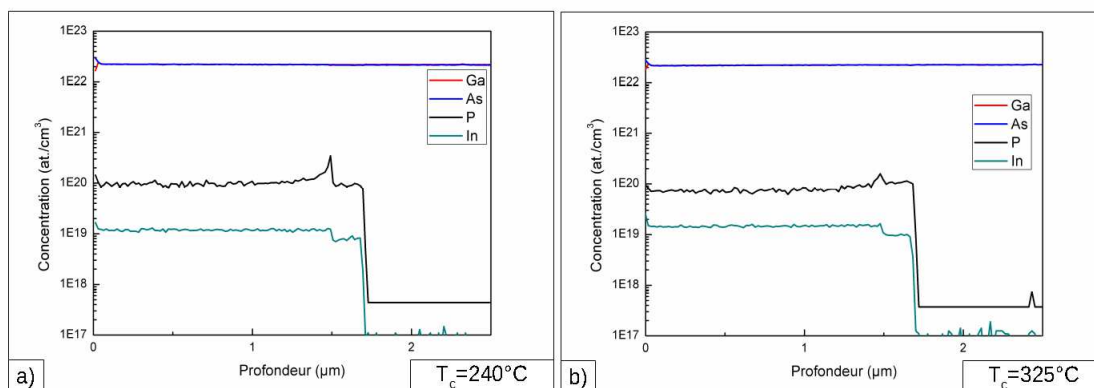


FIGURE III.5: Profil en profondeur de spectroscopie de masse des ions secondaires des échantillons G141009 (a) et G141008 (b).

On remarquera des concentrations de phosphore et d'indium un peu plus basse dans la couche tampon de GaAs qui s'expliquent par une température de substrat plus élevée pendant la croissance (600°C).

Pour remédier à ce problème, des croissances ont été réalisées à 240 et 325°C en 2015 sans couche de $\text{Ga}_x\text{In}_{(1-x)}\text{P}$, après le remplacement du craqueur de molécules, l'ouverture et l'étuvage du bâti d'épitaxie (Figure III.6). De meilleures conditions de croissance étaient ainsi réunies pour éviter ces contaminations. Les résultats obtenus présentent une légère amélioration de la pureté des couches (en particulier pour le phosphore), les concentrations relevées par SIMS sont regroupées dans le Tableau III.2. L'analyse chimique des échantillons révèle que les couches de GaAs-BT contiennent jusqu'à 1% d'indium et/ou de phosphore. Les concentrations de ces éléments dans les couches ne changent pas avec le recuit avec et sans couche de GaInP. Comme le montre la Figure III.7, il n'y a pas de diffusion de ces éléments avec le recuit.

En conclusion, les mesures SIMS n'ont pas permis de quantifier l'excédent d'arsenic. Mais elles ont montré la fabrication d'un alliage à basse température, dont la composition chimique influencera certainement la mesure du paramètre de maille par diffraction des rayons X.

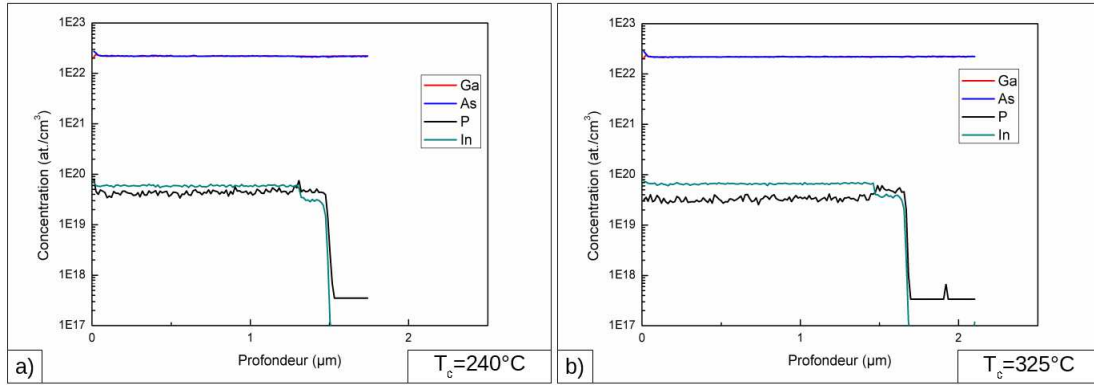


FIGURE III.6: Profil en profondeur de spectroscopie de masse des ions secondaires des échantillons G151011 (a) et G151010 (b).

Référence	[P] ($\times 10^{19} \text{at./cm}^3$)	[In] ($\times 10^{19} \text{at./cm}^3$)
G131001 ($T_c = 240^\circ\text{C}$)	23,7	0,08
G131208 ($T_c = 260^\circ\text{C}$)	21,8	0,49
G131209 ($T_c = 300^\circ\text{C}$)	17,2	10
G131210 ($T_c = 325^\circ\text{C}$)	15,5	10,3
G141008 ($T_c = 325^\circ\text{C}$)	7,4	1,48
G141009 ($T_c = 240^\circ\text{C}$)	9,65	1,19
G151010 ($T_c = 325^\circ\text{C}$)	3,25	6,59
G151011 ($T_c = 240^\circ\text{C}$)	4,35	5,91

TABLEAU III.2: Récapitulatif des concentrations de phosphore et d'indium dans les couches.

III.3 Analyse structurale.

L'extraction de la variation du paramètre de maille grâce à la diffraction des rayons X permet, grâce aux travaux de Liu et al. [11], d'estimer la concentration d'antisites d'arsenic. De ce fait, la comparaison des croissances avec la littérature est plus aisée et efficace. La mesure est réalisée par un diffractomètre à rayons X permettant de décrire l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de la position et de l'orientation de l'échantillon. Le maximum d'intensité obtenu est alors situé à l'angle satisfaisant la relation de Bragg ($n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta)$). Pour mesurer la variation du paramètre de maille du GaAs-BT, il faut donc utiliser les conditions d'analyse adaptées à l'arséniure de gallium.

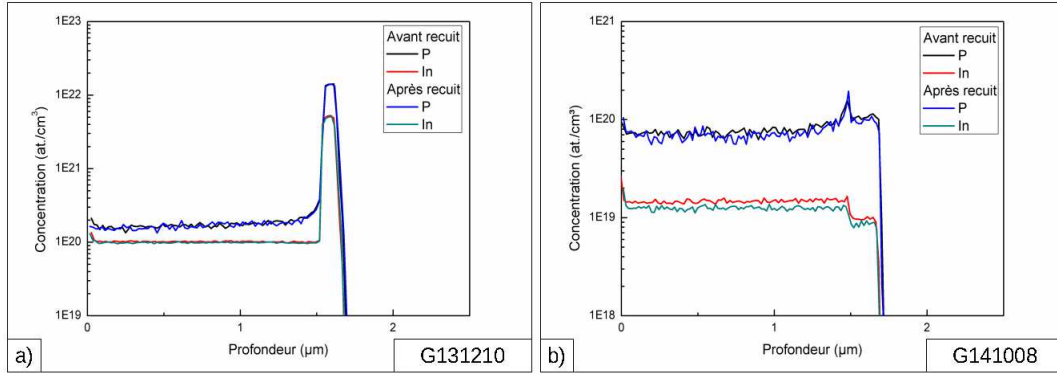


FIGURE III.7: Profils en profondeur des échantillons fabriqués à 325°C : G131210 (a) et G141008(b) avant et après recuit.

Conditions d'analyses. Le GaAs ayant un paramètre de maille $a = 5,6533 \text{ \AA}$ et la longueur d'onde choisie étant de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, l'angle satisfaisant la relation de Bragg est donc $\theta = 33,026^{\circ}$. Ainsi, il est possible de déduire la variation de paramètre de maille Δa à partir de la variation d'angle de diffraction $\Delta\theta$ en dérivant la loi de Bragg (détaillée dans la section II.3). Il en résulte l'Equation III.1.

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp} = -\Delta\theta \cdot \cotan(\theta) \quad (\text{III.1})$$

Notons que la variation de paramètre de maille est de signe opposé à la variation d'angle, c'est-à-dire qu'un décalage du pic de diffraction vers les petits angles (grands angles) signifie que la maille du matériau est plus grande (petite) que celle du substrat. Également, l'Equation III.1 s'applique au paramètre de maille suivant la direction de croissance pour une analyse X en $\Omega - 2\Theta$ pour une réflexion $(00n)$ d'où l'utilisation du signe \perp . Ici, nous avons utilisé la réflexion (004) .

Résultats. Les diagrammes de diffraction, présentés sur la Figure III.8, rendent compte de la variation d'angle de diffraction des couches de GaAs-BT par rapport au substrat (dont le pic de diffraction est situé à $\Delta\theta = 0''$) en fonction des conditions de croissance. Dans chaque cas, les diagrammes de diffraction sont décalés en ordonnée pour différencier les différents recuits. L'extraction de la variation d'angle de diffraction $\Delta\theta$ se fait par ajustement des pics par des courbes gaussiennes sur les figures. Pour plus de clarté, ces

courbes ne sont pas montrées mais l'ensemble des valeurs ainsi relevées est résumé dans le Tableau III.3 avec la variation de paramètre de maille associée.

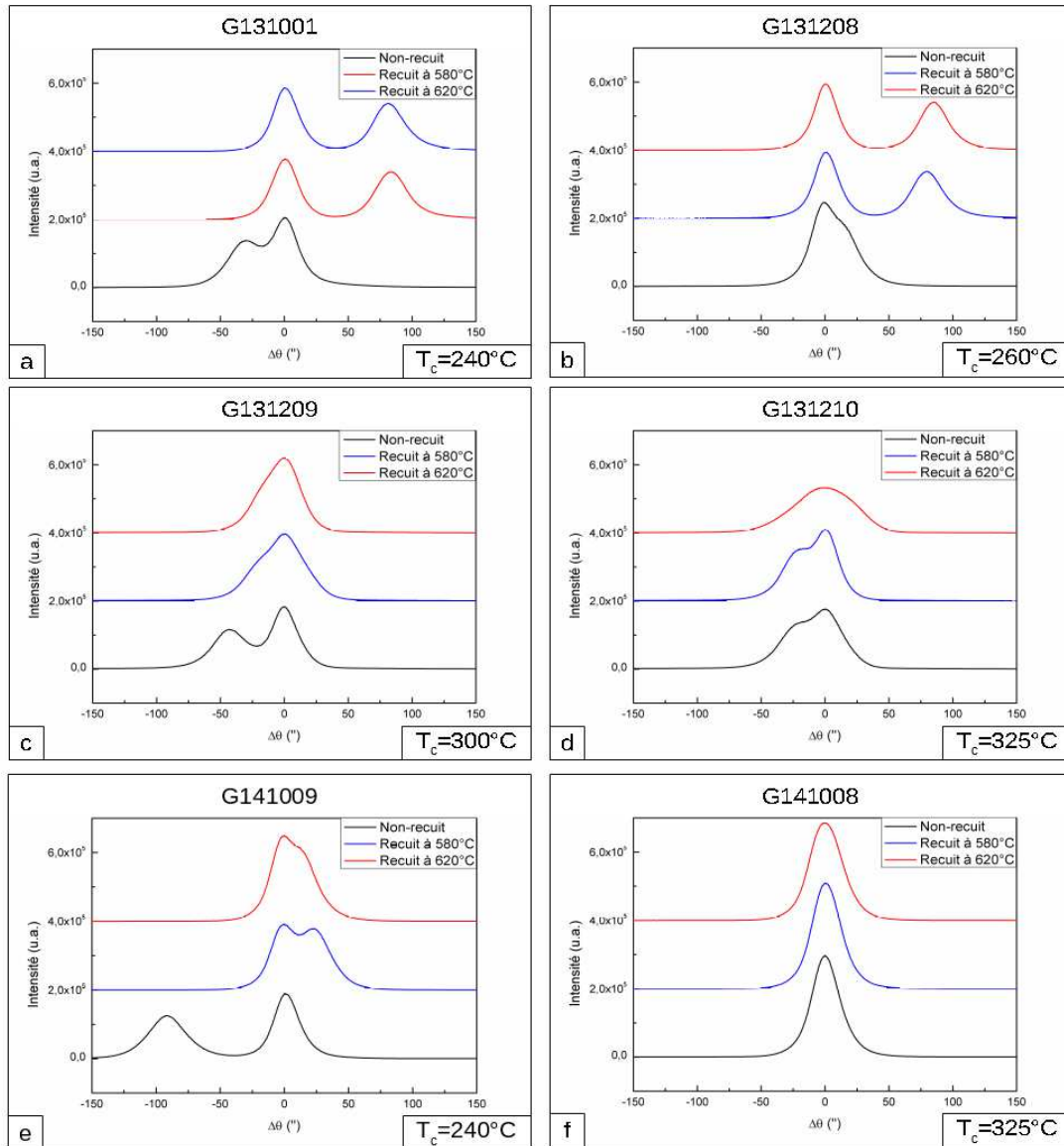


FIGURE III.8: Spectres de diffraction des rayons X des échantillons G131001(a), G131208 (b), G131209 (c), G131210 (d), G141008 (e) et G141009 (f).

Sur la Figure III.8.f, on peut voir les spectres de diffraction de l'échantillon G141008 fabriqué à 325°C en fonction des différentes conditions de recuit. Quelles que soient les conditions de recuit, cet échantillon ne possède qu'un seul pic de diffraction. La couche BT possède donc un paramètre de maille très proche de celui du GaAs. En analysant la largeur à mi-hauteur de ces pics, on remarque néanmoins un très léger élargissement du pic avec le

recuit. Ce phénomène rend compte d'une variation très faible de concentration d'antisites d'arsenic à l'intérieur de la couche. Le pic de la couche n'est donc pas exactement placé en $\Delta\theta = 0''$ mais très proche du pic du substrat ce qui empêche sa résolution. Ce résultat est en accord avec la littérature [14], cette température est déjà très élevée pour favoriser une grande concentration d'antisites d'arsenic.

La Figure III.8.d représente les spectres de diffraction obtenus sur l'échantillon G131210 fabriqué aussi à 325°C mais contenant la couche de GaInP. La comparaison des compositions chimiques de la couche BT (Tableau III.2) indique que les concentrations de phosphore et d'indium sont bien plus élevées dans cet échantillon. Avant recuit, la couche de GaAs-BT a une maille plus grande que celle du substrat comme indiqué par un $\Delta\theta$ négatif entre le pic de la couche et le pic du substrat. Cette dilatation est attribuée à la présence d'indium qui est dix fois supérieure à celle de l'échantillon précédent. Après recuit, le pic de diffraction de la couche se décale très légèrement vers celui du substrat. Or, l'excédent d'arsenic incorporé par une croissance à 325°C n'est pas assez important pour provoquer une variation de paramètre de maille mesurable (cf. G141008). L'origine de ce changement peut avoir pour origine un changement subtil de configuration atomique puisque la concentration de défauts liés à un excédent d'arsenic n'est pas nulle.

La diminution de la température de croissance à 300°C pour l'échantillon G131209 provoque un accroissement négatif de $\Delta\theta$ ce qui se traduit par une dilatation de la maille du GaAs-BT. L'agrandissement supplémentaire de la maille par rapport à l'échantillon G131210 ne peut être dû qu'à une incorporation plus conséquente d'antisites d'arsenic puisque les concentrations d'indium et de phosphore des deux échantillons sont comparables (Tableau III.2). Connaissant déjà l'effet du recuit sur un échantillon pauvre en antisites d'arsenic mais contenant autant d'indium et de phosphore ($\approx 1\%$), c'est-à-dire une réduction de la variation d'angle de diffraction d'environ $10''$, la réduction du paramètre de maille après recuit est associée à la diminution de la concentration de défauts liés à l'excédent d'arsenic dans la couche.

La Figure III.8.b présente un spectre de diffraction de l'échantillon G131208 non-recuit singulier, en cela qu'au lieu de manifester une dilatation exacerbée par l'introduction d'une concentration encore plus importante de défauts d'arsenic, du fait de la basse température

de croissance (260°C), elle révèle une contraction de la maille de la couche de GaAs-BT avant recuit. C'est ici l'illustration de l'effet de l'incorporation d'une plus grande concentration de phosphore (par rapport à l'échantillon G131209 présenté ci-dessus). L'effet est encore plus visible après recuit, c'est-à-dire quand la concentration des défauts d'arsenic a diminué du fait de leur agrégation préalable en précipités comme indiqué dans la littérature [10]. Cet effet se voit d'autant plus que la concentration d'indium est 10 fois inférieure à celle de l'échantillon G131209.

Avec une température de croissance de 240°C , l'échantillon G131001 est celui fabriqué à la plus basse température. Il possède l'avantage de contenir une faible concentration d'indium. Comme l'échantillon G131208 fabriqué à 260°C , il contient toutefois une grande concentration de phosphore. Avant recuit, on observe une très légère dilatation de la maille de la couche Figure III.8.a. La contribution à la maille des antisites d'arsenic est donc compensée en partie par celle des atomes de phosphore. Le recuit conduit à la réduction des défauts liés à l'excédent d'arsenic, ce qui se traduit par un nouveau pic pour $\Delta\Theta > 0$, en accord avec une présence importante de phosphore dans la couche.

Contrairement à l'échantillon G131001, l'échantillon G141009 ne contient pas autant de phosphore. Pour une même température de croissance (240°C), donc en supposant une même concentration d'antisites d'arsenic, l'échantillon non-recuit présente un pic de diffraction sur la Figure III.8.e davantage décalé vers les $\Delta\theta$ négatifs en accord avec une concentration en phosphore plus petite (confirmé par SIMS sur le Tableau III.2). La figure de diffraction de l'échantillon recuit à 580°C présente toute de même une contraction de la maille après recuit. Donc la concentration de défauts d'arsenic a diminué avec le recuit, comme pour l'échantillon G131001, et ne compense plus l'effet des atomes de phosphore. Le diagramme de diffraction de l'échantillon recuit à 620°C témoigne d'une variation supplémentaire de la maille ce qui montre qu'une température de 580°C est insuffisante pour stabiliser les défauts liés à un excédent d'arsenic dans la couche BT.

En résumé, les échantillons étant plus complexes que prévu (chimiquement et structurellement) l'analyse des spectres de diffraction ne permet pas d'extraire directement une concentration d'antisites d'arsenic. Il est donc nécessaire de mettre au point des modèles permettant d'estimer la concentration d'antisites d'arsenic malgré la présence d'éléments parasites.

Référence	Température de recuit (°C)	$\Delta\theta$ (")	$\Delta a/a$ ($\times 10^{-4}$)
G131001 ($T_c = 240^\circ C$)	non-recuit	-32	2,38
	580°C	82	-6,11
	620°C	82	-6,11
G131208 ($T_c = 260^\circ C$)	non-recuit	10	-0,76
	580°C	80	-5,95
	620°C	86	-6,38
G131209 ($T_c = 300^\circ C$)	non-recuit	-43	3,19
	580°C	-29	2,17
	620°C	-20	1,48
G131210 ($T_c = 325^\circ C$)	non-recuit	-28	2,06
	580°C	-24	1,78
	620°C	-20	1,48
G141008 ($T_c = 325^\circ C$)	non-recuit	0	0,00
	580°C	0	0,00
	620°C	0	0,00
G141009 ($T_c = 240^\circ C$)	non-recuit	-93	6,92
	580°C	25	-1,87
	620°C	17	-1,28

TABLEAU III.3: Variation de paramètre de maille pour les couches de BT pour différentes conditions de croissance et de recuit.

III.4 Analyse des diagrammes de diffraction X.

III.4.1 Estimation de la concentration de phosphore.

Pour tenir compte de la présence d'atomes de P et In dans la couche BT, nous avons d'abord considéré les échantillons contenant très peu d'indium et avons estimé la manière dont le phosphore modifiait le paramètre de maille de la couche.

Après recuit, les échantillons G131001 et G131208 présentent un pic de diffraction pour des $\Delta\theta$ positifs, signalant une contraction de la maille du matériau. Or, dans le cas du GaAs-BT standard, la maille dilatée avant recuit à cause de l' As_{Ga} est relaxée suite au recuit pour être presque identique à celle du substrat. En supposant que le phosphore ne se place qu'en site anion (en substitution de l'arsenic) et que le recuit ne modifie pas sa concentration (comme le montre les profils SIMS de la Figure III.7), on en déduit que la contraction de la maille observée après recuit est provoquée par la présence du phosphore. On peut en estimer la concentration en considérant le matériau comme un

alliage $GaAs_{1-x}P_x$. Ainsi, le paramètre de maille de l'alliage est directement relié à la concentration de phosphore par l'Equation III.2.

$$a(GaAs_{1-x}P_x) = a(GaAs) - x[a(GaAs) - a(GaP)] \quad (\text{III.2})$$

La croissance des échantillons étant pseudomorphique, il n'y a pas de relaxation et le paramètre de maille dans le plan (a_{\parallel}) est égal à celui du GaAs (a_0). Cela provoque une dilatation du paramètre de maille dans la direction de croissance a_{\perp} détaillée dans l'Equation III.3.

$$\begin{cases} a_{\parallel} = a(GaAsP)(1 + \epsilon_{\parallel}) = a(GaAs) = a_0 \\ a_{\perp} = a(GaAsP)(1 + \epsilon_{\perp}) \end{cases} \quad (\text{III.3})$$

Cette déformation du réseau cristallographique est illustrée sur la Figure III.9, laquelle représente la contrainte de cisaillement appliquée à la maille du matériau par ϵ_{\parallel} qui se traduit par une dilatation ϵ_{\perp} dans le sens de la croissance.

Or, la variation de paramètre de maille déterminée par diffraction vaut $(\frac{\Delta a}{a})_{\perp} = \frac{a_{\perp} - a_0}{a_0}$ qui ne donne pas directement le paramètre de maille de l'alliage $a(GaAsP)$ nécessaire pour calculer la concentration de phosphore (voir Equation III.3). En injectant l'Equation III.2 dans l'Equation III.3 on obtient :

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp} = \frac{\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel}}{1 + \epsilon_{\parallel}} \quad (\text{III.4})$$

Pour trouver le paramètre de maille de l'alliage $a(GaAsP)$, on a besoin de calculer la variation du paramètre de maille relaxé, c'est-à-dire non contraint par le substrat :

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_r = \frac{a(GaAsP) - a_0}{a_0} = -\frac{\epsilon_{\parallel}}{1 + \epsilon_{\parallel}} \quad (\text{III.5})$$

Ce qui aboutit à la relation entre la variation de paramètre de maille $(\frac{\Delta a}{a})_{\perp}$ effectivement mesuré par diffraction X et la variation de paramètre de maille relaxé $(\frac{\Delta a}{a})_r$:

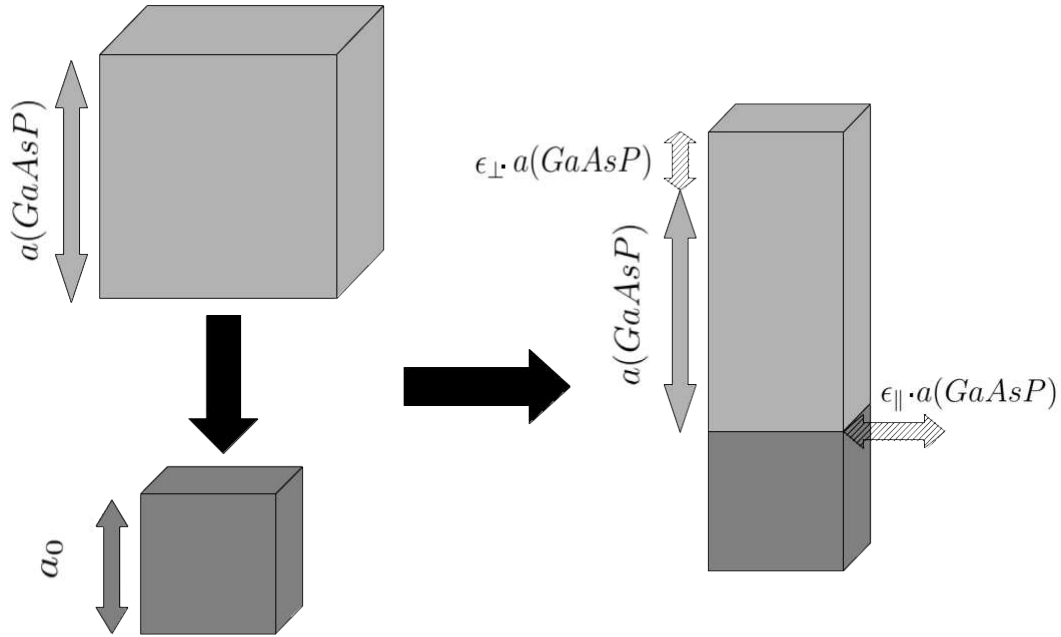


FIGURE III.9: Illustration de la contrainte qui s'applique sur une maille de GaAsP fabriquée par croissance pseudomorphique sur une maille de GaAs. La dilatation dans la direction de croissance $\epsilon_{\perp} \cdot a(\text{GaAsP})$ est causée par la contraction de la maille dans le plan $\epsilon_{\parallel} \cdot a(\text{GaAsP})$.

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_r = \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp} \cdot \frac{-\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel}} \quad (\text{III.6})$$

Les lois de l'élasticité montrent que la déformation dans la direction de croissance s'exprime par $\epsilon_{\perp} = -\frac{2 \cdot C_{12}}{C_{11}} \epsilon_{\parallel}$ où C_{11} et C_{12} sont les coefficients élastiques du GaAs. On obtient alors l'Equation III.7 :

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_r = 0,5189 \cdot \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp} \quad (\text{III.7})$$

En résumé, en mettant en relation l'Equation III.2 et l'Equation III.5 on relie la concentration de phosphore x à la variation de paramètre de maille mesurée par diffraction X $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp}$ par l'Equation III.8.

$$x = -\frac{0,5189 \cdot a_0 \cdot \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_\perp}{a_0 - a(\text{GaP})} \quad (\text{III.8})$$

Par exemple, l'échantillon G131001 fabriqué à 240°C recuit à 620°C présente une variation de paramètre de maille de $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_\perp = -6,11 \times 10^{-4}$. En associant cette contraction à la présence de phosphore, on en estime une concentration de $x = 8,84 \times 10^{-3}$ soit $1,94 \times 10^{20} \text{ at./cm}^3$. On remarque que la concentration de phosphore ainsi estimée est du même ordre de grandeur que celle relevée par SIMS (Tableau III.2). Puisque l'on considère que la concentration de phosphore est inchangée par le recuit, la dilatation de maille provoquée par les antisites d'arsenic dans l'échantillon non-recuit est donc de :

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{AsGa}\perp} = \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{non-recuit}} - \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{recuit } 620^\circ\text{C}} = (2,38 - (-6,11)) \times 10^{-4} = 8,49 \times 10^{-4} \quad (\text{III.9})$$

Avec l'Equation I.1, on peut donc estimer la concentration d'antisites d'arsenic dans l'échantillon non-recuit à $[\text{As}_{\text{Ga}}] = 3,65 \times 10^{19} \text{ at./cm}^3$. Les corrections apportées et les estimations de concentration d' As_{Ga} sont résumées dans le Tableau III.4.

Ici, on suppose qu'après un recuit à 620°C il n'y a plus de contribution des antisites d'arsenic à la dilatation de la maille (ce qui explique le $\Delta a/a$ nul pour les échantillons recuits G131001 et G131208). Cependant expérimentalement [10], on observe sur le pic de diffraction du substrat un épaulement qui témoigne d'une très légère dilatation. Pour cette raison, les estimations de concentrations des antisites d'arsenic présentées dans le tableau sont probablement légèrement surestimées et la véritable concentration en atomes de phosphore est certainement plus proche de la valeur mesurée par SIMS que de celle estimée à partir des spectres de diffraction X.

Toutefois, ce modèle ne s'applique que lorsque qu'il y a décalage après recuit du pic de diffraction de la couche vers les grands angles (vers les petits paramètres de maille). En effet, on considère que la dilatation du paramètre de maille provoquée par les antisites d'arsenic disparaît avec le recuit. Donc si le pic de diffraction de la couche témoigne d'une dilatation de la maille c'est que le matériau n'est pas un alliage qu'on peut considérer comme GaAsP. Dans ce cas, des analyses SIMS complémentaires sont nécessaires pour pouvoir corriger les données comme expliqué dans la partie suivante.

Référence	Température de recuit ($^{\circ}C$)	$\Delta a/a$ ($\times 10^{-4}$)	$[P]_{XRD}$ ($\times 10^{19}$ <i>at./cm</i> ³)	$(\Delta a/a)_{\perp AsGa}$ ($\times 10^{-4}$)	$[AsGa]_{corr.}$ ($\times 10^{19}$ <i>at./cm</i> ³)
G131001 ($T_c = 240^{\circ}C$)	non-recuit	2,38	19,4	8,49	3,65
	$580^{\circ}C$	-6,11		0	0
	$620^{\circ}C$	-6,11		0	0
G131208 ($T_c = 260^{\circ}C$)	non-recuit	-0,76	20,3	5,62	2,35
	$580^{\circ}C$	-5,95		0,43	0,29
	$620^{\circ}C$	-6,38		0	0

TABLEAU III.4: Variation de paramètre de maille pour les couches de GaAs-BT pour différentes conditions de croissance et de recuit.

III.4.2 Estimation de la concentration en antisites.

Grâce au relevé des concentrations des éléments présents dans le matériau, il est possible d'estimer leur influence sur le paramètre de maille et donc d'évaluer la concentration d'antisites d'arsenic. À cette fin, on considère que l'effet de l'indium et du phosphore est inchangé par le recuit (ce qui est confirmé par les analyses SIMS d'échantillons recuits Figure III.7). On estime alors que la variation de paramètre de maille mesuré par diffraction X s'exprime de la façon suivante :

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp total} = \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp P} + \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp In} + \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp AsGa} \quad (III.10)$$

Cela revient à considérer que des antisites d'arsenic sont présents dans un alliage de $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$ dont on connaît la concentration d'indium et de phosphore par analyse SIMS et dont le paramètre de maille vaut :

$$a(Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y) = (1-x) \cdot (1-y) \cdot a(GaAs) + (1-x) \cdot y \cdot a(GaP) + x \cdot (1-y) \cdot a(InAs) + x \cdot y \cdot a(InP) \quad (III.11)$$

Le calcul du paramètre de maille de l'alliage, et donc de sa variation par rapport à celui du substrat, est possible grâce à la connaissance préalable des paramètres de maille des matériaux III-V comme le GaP , $GaAs$, InP et $InAs$ résumé sur le Tableau III.5.

<i>GaP</i>	545,05 pm
<i>GaAs</i>	565,325 pm
<i>InP</i>	586,87 pm
<i>InAs</i>	605,83 pm

TABLEAU III.5: Tableau récapitulatif des paramètres de maille utiles au calcul de celui de l'alliage.

Donc, par rapport à *GaAs*, l'alliage relaxé présente une variation de paramètre de maille $(\frac{\Delta a}{a})_r$ décrite par l'Equation III.12.

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_r = \frac{a(\text{GaInAsP}) - a_0}{a_0} \quad (\text{III.12})$$

On peut alors déterminer la contribution de l'alliage à la variation de paramètre de maille mesurée $(\frac{\Delta a}{a})_{\perp}$ grâce à l'Equation III.7 et en déduire alors l'influence des antisites sur le paramètre de maille de la couche ce qui aboutit à l'Equation III.13.

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp \text{AsGa}} = \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp \text{total}} - \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp \text{GaInAsP}} \quad (\text{III.13})$$

L'ensemble des estimations est résumé dans le Tableau III.6. La mesure des concentrations par SIMS permet une estimation plus précise de la concentration d'antisites d'arsenic et confirme l'hypothèse utilisée dans le premier modèle selon laquelle la concentration d'antisites d'arsenic après un recuit à 620°C est assez faible pour ne pas engendrer de dilatation du paramètre de maille ($\Delta a/a < 1,24 \times 10^{-4}$). Le gain en précision procuré par le relevé de concentration d'indium et de phosphore permet d'interpréter les résultats des échantillons qui ne présentent pas de décalage de pic de diffraction après recuit.

La précision du modèle est toutefois limitée par celle des mesures SIMS et de diffraction X. Ainsi, lorsque le spectre de diffraction ne permet pas de mesurer de variations de paramètre de maille, comme c'est le cas pour l'échantillon G141008 (325°C), on aboutit alors à un résultat peu cohérent avec le reste des observations. C'est-à-dire que la concentration d'antisites d'arsenic ne peut que diminuer avec la température de recuit (en accord avec l'augmentation du temps de vie).

Référence	Température de recuit (°C)	$[In]$ ($\times 10^{19}$ at./cm ³)	$[P]$ ($\times 10^{19}$ at./cm ³)	$(\Delta a/a)_{\perp GaInAsP}$ ($\times 10^{-4}$)	$(\Delta a/a)_{\perp total}$ ($\times 10^{-4}$)	$(\Delta a/a)_{\perp AsGa}$ ($\times 10^{-4}$)	$[AsGa]_{corr.}$ ($\times 10^{19}$ at./cm ³)
G131001 (240°C)	non-recuit	0,08	23,7	-7,40	2,38	9,78	4,09
	580				-6,11	1,29	0,54
	620				-6,11	1,29	0,54
G131208 (260°C)	non-recuit	0,49	21,8	-6,54	-0,76	5,78	2,42
	580				-5,94	0,59	0,25
	620				-6,38	0,16	0,07
G131209 (300°C)	non-recuit	10	17,2	0,87	3,19	2,32	0,97
	580				2,17	1,30	0,54
	620				1,48	0,61	0,25
G131210 (325°C)	non-recuit	10,3	15,5	1,59	2,06	0,47	0,19
	580				1,78	0,19	0,08
	620				1,48	-0,11	-0,05
G141008 (325°C)	non-recuit	1,48	7,4	-1,40	0	1,40	0,58
	580				0	1,40	0,58
	620				0	1,40	0,58
G141009 (240°C)	non-recuit	1,19	9,65	-2,29	6,92	9,21	3,85
	580				-1,87	0,42	0,17
	620				-1,28	1,01	0,42

TABLEAU III.6: Variation du paramètre de maille et de la concentration corrigée d'antisites d'arsenic associée pour les différentes couches épitaxiées à basses températures en fonction des conditions de fabrication. Les résultats en italiques sont des résultats sans sens physique.

La cohérence de nos résultats apparait en comparant les concentrations corrigées obtenues avec celles de la littérature [11, 13, 14, 15]. Pour ce faire, nous appliquons l'Equation I.1 à la variation de paramètre de maille $\Delta a/a$ des résultats susnommés et traçons la Figure III.10 dans laquelle les échantillons fabriqués en 2013(2014) sont présentés sous la légende G13(G14). Notons que la comparaison se fait sur les échantillons non-recuits ce qui permet d'estimer au mieux la quantité d'excédent d'arsenic présente dans les couches.

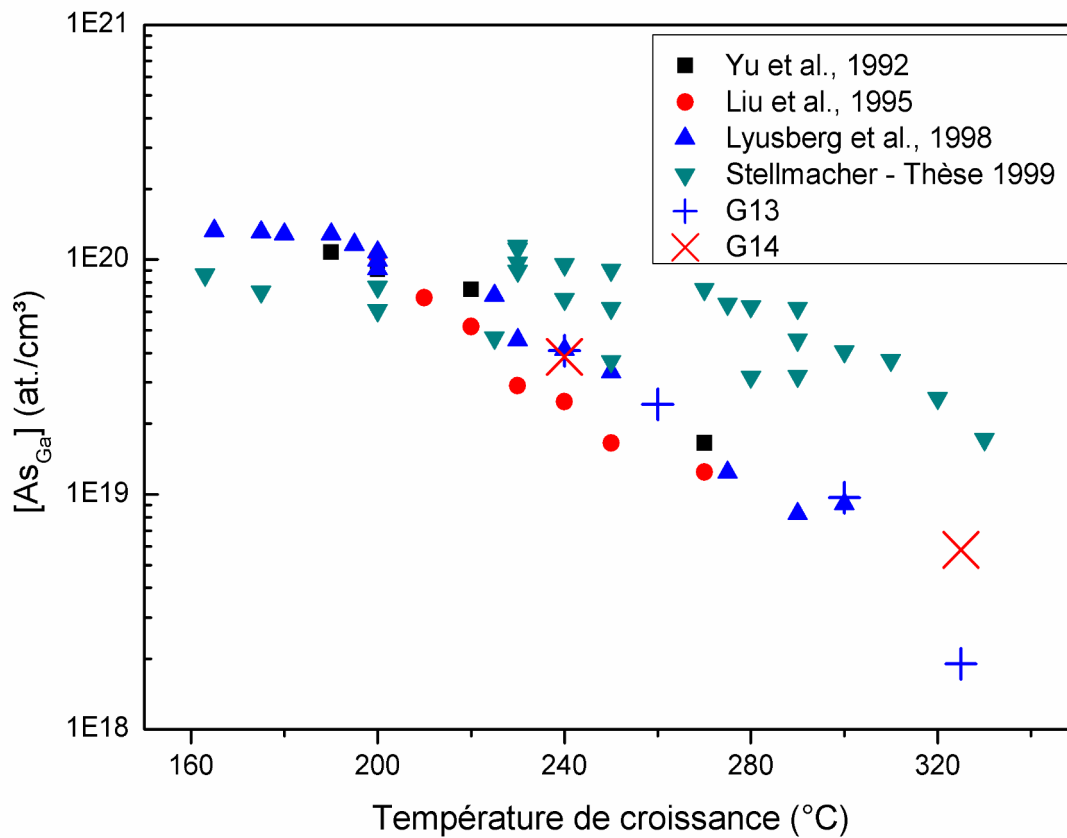


FIGURE III.10: Concentration d'antisites d'arsenic déduite de la variation de paramètre de maille grâce à l'Equation I.1 en fonction de la température de croissance pour des échantillons non-recuits [11, 13, 14, 15].

Les échantillons G131001 et G141009 fabriqués à $240^{\circ}C$ révèlent des concentrations d' As_{Ga} similaires et cohérentes avec les autres résultats et confirment par ce fait la correction qui leur est apportée. L'estimation de la concentration de l'échantillon G131208 ($260^{\circ}C$) se positionne logiquement par rapport à l'évolution de la concentration avec la température de croissance et est cohérente avec les résultats de la littérature [11, 13, 14, 15].

Pour les plus hautes températures de croissance, une divergence des résultats (présentant un écart de concentration quasiment d'un facteur 5) est observable. Elle peut avoir pour

origine soit un contrôle délicat de la température de croissance entraînant une disparité dans l'excédent d'arsenic introduit soit une contamination des échantillons par d'autres éléments chimiques présents dans le bâti d'épitaxie pour les résultats de la littérature.

Si la concentration d'antisites d'arsenic estimée dans l'échantillon G131209 fabriqué à 300°C est encore comparable aux résultats exposés par Luysberg et al. [14] et suit également la logique des mesures de Liu et al. [11], on distingue nettement la différence avec celles de Stellmacher et al. [15]. La dissemblance avec les autres échantillons tient dans la concentration de phosphore et d'indium bien plus élevée, de l'ordre de 1%, amplifiant par conséquent les erreurs de distances interatomiques entre les différents constituants du matériau. La limite d'application du modèle est atteinte avec l'échantillon G131210 (325°C) dont la concentration d'antisites d'arsenic ne peut pas être estimée de ce fait (la variation de paramètre de maille étant trop faible). La concentration dans cet échantillon devrait être comparable à celle de l'échantillon G141008 (325°C) pour lequel on peut l'estimer en raison d'une incorporation plus faible d'atomes P et In.

Pour valider notre modèle, le temps de vie mesuré par réflectométrie résolue temporellement et celui estimé à partir de la concentration d'antisites du Tableau III.6 (à l'origine du temps de vie court) sont comparés. Pour l'estimer, la relation $\tau = \frac{1}{\sigma * \nu_{Th} * [As_{Ga}]}$ liant le temps de vie avec la concentration d'antisites est utilisée avec comme section de capture $\sigma = 1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ [120] et comme vitesse thermique $\nu_{Th} = 4,46 \times 10^7 \text{ cm/s}$.

Dans la plupart des cas, le modèle aboutit à une surestimation du temps de vie avec un ordre de grandeur qui reste raisonnable (compris entre 1 et 10 ps) par rapport au temps de vie mesuré.

L'estimation de concentration d'antisites d'arsenic à partir de la variation de paramètre de maille corrigée repose sur l'hypothèse que les atomes de phosphore et d'indium se substituent respectivement aux atomes d'arsenic et de gallium loin de ces défauts. Dans le cas où l'environnement chimique de l'antisite d'arsenic serait différent, permettant par exemple la formation de complexes, l'influence du défaut sur la variation de paramètre de maille se verraient alors logiquement modifié. Une connaissance plus complète de ces complexes (constitution, influence sur le paramètre de maille) permettrait de corriger ce modèle. En outre, nous pourrions imaginer l'existence d'antisites de phosphore à la place des antisites d'arsenic ce qui modifierait nécessairement la contrainte des couches.

Référence	Température de recuit (°C)	$[As_{Ga}]_{corr.}$ ($\times 10^{19} \text{ at./cm}^3$)	τ_{calc} (ps)	τ_{mes} (ps)
G131001 (240°C)	non-recuit	4,09	0,55	<i>non-mesurable</i>
	580	0,54	4,15	$0,6 \pm 0,4$
	620	0,54	4,15	$1,8 \pm 0,3$
G131208 (260°C)	non-recuit	2,42	0,93	<i>non-mesurable</i>
	580	0,25	8,97	$0,5 \pm 0,3$
	620	0,07	32,03	$1,3 \pm 0,3$
G131209 (300°C)	non-recuit	0,97	2,31	$1,5 \pm 0,4$
	580	0,54	4,15	$1,3 \pm 0,3$
	620	0,25	8,97	$2,5 \pm 0,3$
G131210 (325°C)	non-recuit	0,19	11,80	$1,7 \pm 0,5$
	580	0,08	28,03	$6,8 \pm 0,4$
	620	<i>-0,05</i>	<i>-44,84</i>	$7,9 \pm 0,5$
G141008 (325°C)	non-recuit	0,58	3,87	<i>non-mesurable</i>
	580			$6,7 \pm 0,4$
	620			$17,0 \pm 1,6$
G141009 (240°C)	non-recuit	3,85	0,58	<i>non-mesurable</i>
	580	0,17	13,19	$0,3 \pm 0,2$
	620	0,42	<i>5,34</i>	$1,1 \pm 0,3$

TABLEAU III.7: Estimation du temps de vie des porteurs de charge à partir des concentrations d'antisites d'arsenic obtenues pour les différents échantillons épitaxiés à basses températures. Les résultats en italiques n'ont pas de sens physique. Certains échantillons présentent une courbe de réflectivité résolue par pompe-sonde négative rendant par ce fait le temps de vie non-mesurable.

III.5 Conclusion

La caractérisation chimique des couches épitaxiées à basse température a permis de mettre en avant la complexité du matériau qui en plus de contenir un excédent d'arsenic contient également du phosphore et de l'indium (en des quantités moindres pour ce dernier élément). La présence de ces éléments se répercute sur les analyses structurales gênant ainsi la quantification de l'excédent d'arsenic contenu dans le matériau après la croissance. La caractérisation structurale révèle également une réorganisation des défauts impactant le paramètre de maille lors du recuit qui peut témoigner de la présence d'autres défauts que l'antisite d'arsenic ou de complexes associant les antisites avec des atomes de phosphore et d'indium. Ces nouveaux défauts, c'est-à-dire non-référencés dans la littérature, pourraient être en partie à l'origine de la difficulté de modéliser la variation du paramètre de maille en fonction de la concentration des éléments présents et donc d'estimer la concentration

d'antisites d'arsenic. Pour caractériser ces défauts et leur stabilité, il est nécessaire de sonder le matériau à l'échelle du défaut unique. Pour cela, le Chapitre IV sera consacré à l'analyse microscopique des couches épitaxiées à basses températures.

Chapitre IV

Caractérisation microscopique :

Nature des défauts

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les caractérisations structurales et chimiques macroscopiques des échantillons ne sont pas suffisantes pour identifier les défauts présents dans le matériau. En effet, l'incorporation inopinée d'autres éléments chimiques perturbe la caractérisation structurale qui vise à extraire la concentration d'excédent d'arsenic.

Ainsi, l'estimation de la concentration d'antisites d'arsenic nécessite de tenir compte de la présence de phosphore et d'indium. Le phosphore étant un élément V, il n'est pas à priori interdit que des antisites de phosphore soient également présents.

Dans ce chapitre nous nous intéresserons aux propriétés microscopiques de nos échantillons. Nous présenterons la préparation des échantillons nécessaires pour l'analyse par Microscopie à Effet Tunnel (STM) d'une surface clivée sous ultravide. Puis, nous étudierons les échantillons non-recuits fabriqués à 240 et 325°C par STM. Ces études complétées par des mesures spectroscopiques permettront d'éclaircir l'effet de la température de croissance sur l'incorporation des défauts, leur structure électronique, leur configuration avant recuit et leur impact sur les propriétés optoélectroniques du matériau. Pour finir, nous identifierons les défauts observés par STM grâce à des calculs ab-initio de l'énergie de formation d'antisites d'arsenic ou de phosphore dans l'arséniure de gallium.

IV.1 Préparation des échantillons au clivage sous ultra- vide.

L'étude par microscopie à effet tunnel (STM pour Scanning Tunneling Microscopy) vise à caractériser les défauts dans la couche de GaAs-BT. Cette étude nécessite une préparation spécifique pour obtenir des échantillons atomiquement plats et exempts de toute contamination.

IV.1.1 Amincissement

La préparation au clivage sous ultravide commence par le dimensionnement des échantillons. Les dimensions sont fixées par la géométrie du support d'échantillon en tenaille utilisé dans le microscope (Figure IV.1). Dans le quart de wafer à étudier, on découpera une lame de 8 mm de long qu'on divisera en bande de 3 mm de large. Ces bandes ont donc une hauteur de 8 mm pour une largeur de 3 mm. On crée ensuite une entaille en face avant sur le côté gauche de 0,5 mm à 3 mm du bord inférieur pour faciliter le clivage et initier une direction [110]. Ces dimensions sont choisies de sorte qu'il y ait un bras de levier suffisant pour que le clivage se fasse nettement. En face arrière, on recouvre la zone située sous l'entaille d'une couche de résine, que l'on recuit à 150°C pendant 30 min. Cette couche de résine sert à protéger le substrat de l'attaque chimique et permet de ne pas fragiliser la zone de la lame prise en tenaille par le support d'échantillon.

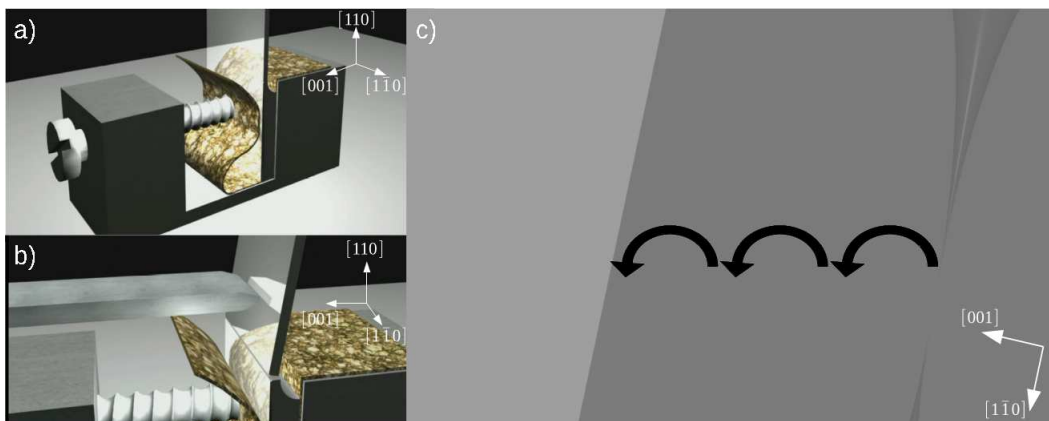


FIGURE IV.1: Modélisation 3D des supports d'échantillons adaptés au clivage des échantillons sous ultra-vide (a) et d'un clivage sous ultravide (b). Schéma d'approche de la pointe vers le bord de l'échantillon clivé (c).

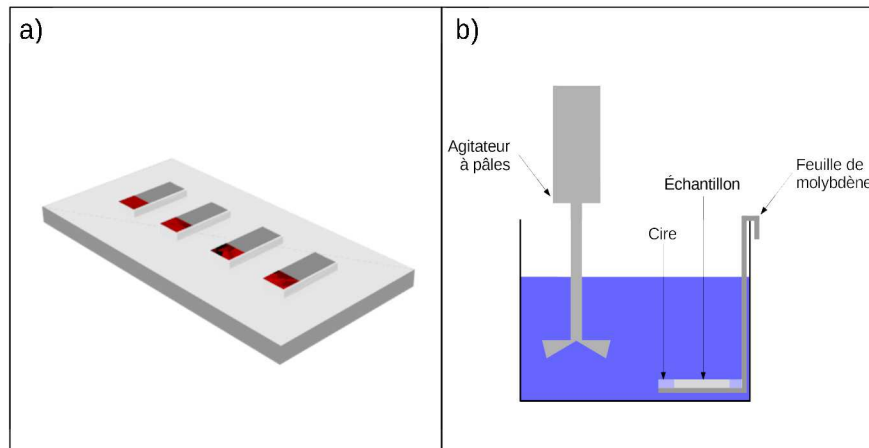


FIGURE IV.2: Modélisation 3D des lames à amincir collées sur la feuille de molybdène avec de la cire (a) et schéma de l'attaque chimique des échantillons pour l'amincissement (b).

Ensuite, quatre lames entaillées sont posées face avant contre une feuille de molybdène et une cire inerte à la solution d'attaque est appliquée (Figure IV.2.a). Les dimensions de la feuille de molybdène et le nombre de lames qu'elle peut accueillir sont adaptées aux dimensions du cristalliseur utilisé pour effectuer l'attaque chimique. La cire sert à maintenir les échantillons et à en protéger les bords lors de l'attaque chimique.

La feuille de molybdène est ensuite placée dans un cristalliseur de 100 *mL*. On remplit celui-ci avec 40 *mL* d'une solution piranha préparée en mélangeant 4 *mL* d'eau avec 32 *mL* d'eau oxygénée et 4 *mL* d'acide sulfurique. Les lames sont immergées dans la solution et l'attaque chimique commence. Pour assurer une gravure homogène, le liquide est mélangé grâce à un agitateur à pâles (Figure IV.2.b). Dans ces conditions, la vitesse de gravure est de 10 $\mu\text{m}/\text{min}$, dans notre cas, nous gravons pendant environ 20 *min* pour obtenir une partie amincie d'une épaisseur d'environ 200 μm .

À la fin de cette gravure, le chauffage de la feuille de molybdène à 40 – 50°C permet de faire fondre la cire et d'extraire les lames de la cire. Les lames sont ensuite immergées dans une solution Ecoclear fournie par Logitech chauffées à 30°C pour rincer la cire restant sur celles-ci. Puis, une lame amincie est placée dans le support d'échantillon.

IV.1.2 Clivage sous ultravide

La dernière étape, le clivage, se passe après l'introduction de l'échantillon sous ultravide. Une fois placé sur la canne de transfert, le haut de la lame est posé contre le manipulateur d'échantillon. Une vibration est transmise via la canne de transfert ce qui provoque le clivage de l'échantillon (Figure IV.1.b). Ce dernier est alors transféré vers la chambre d'analyse STM.

Reste ensuite l'approche de la pointe sur la zone d'intérêt qui se trouve à proximité de la face (001). Muni d'une caméra, on observe la tranche présentant la surface produite par clivage. À l'aide d'une lampe, on observe le reflet de la pointe dans l'échantillon. L'approche manuelle est terminée lorsque l'apex de la pointe est suffisamment proche de son reflet. S'ensuit la recherche du bord dans la direction [001], où se situe la couche de GaAs-BT à étudier. Les échantillons clivés présentent, au niveau microscopique, une pente qui appelle à une certaine prudence lors du déplacement de la pointe vers le bord où se situe la couche d'intérêt. Dans le cas d'une pente montante en direction du bord, le risque est de détruire l'apex de la pointe lors du déplacement. Le déplacement se fait pointe rétractée. Après quelques pas de piézomoteur vers le bord, il faut s'assurer que la pointe peut toujours détecter la surface. Le bord est atteint lorsque la dynamique du piézomoteur contrôlant cette distance ne suffit plus à établir un courant tunnel. Si la pente est descendante en direction du bord, la difficulté est de ne pas confondre l'effet de la pente avec une pointe ayant dépassé le bord et tombant dans le vide. Le risque étant que si la pointe a dépassé le bord, il est possible qu'en la ramenant vers le bord on casse l'apex.

IV.2 Repérage de l'hétérostructure

L'objectif des études STM est de confirmer la présence de défauts et de les identifier. Puisque le temps de vie est associé à cette concentration de défauts [114], on s'attend à observer une concentration de défauts bien plus importante dans les échantillons fabriqués à 240°C que dans ceux fabriqués à 325°C . En effet il a été démontré que la concentration de défauts diminue avec l'augmentation de la température de substrat utilisé pendant la croissance [11]. Pour cette raison, les premières analyses portent sur la croissance G131001, qui correspond à l'échantillon fabriqué à 240°C et non-recuit.

L'imagerie par microscopie tunnel des échantillons se fait sur une surface (110) obtenue par clivage sous ultra-vide. On peut voir la structure de l'échantillon sur l'image MEB de la Figure IV.3. La variation de contraste permet de distinguer les quatre couches qui le constituent en raison de la variation de la densité de porteurs de charges dans les différentes couches de l'échantillon [121]. À droite, se trouve une zone au contraste sombre ce qui indique un dopage de type N important. En cela, elle correspond au substrat de GaAs dopé N ($N_D = 3 \times 10^{18} \text{ at./cm}^3$). À sa gauche, une bande au contraste claire d'une épaisseur de 50 nm concorde avec la couche tampon de GaAs non-dopé. Au milieu de l'image, se trouve une bande de 100 nm de large qui correspond à la barrière de GaInP. À gauche, en clair, se trouve le GaAs-BT.

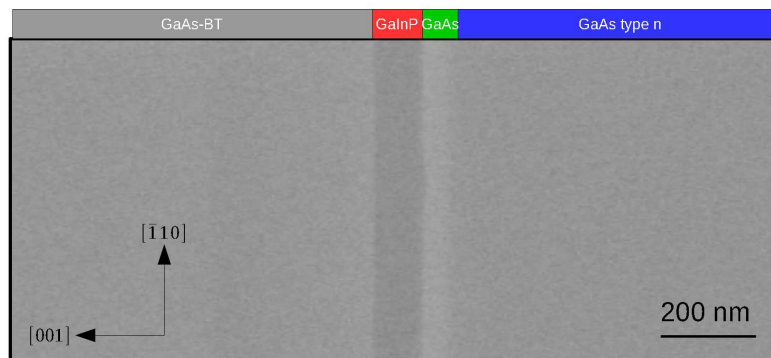


FIGURE IV.3: Image MEB de la surface clivée (110) de l'échantillon G131001 fabriqué à 240°C et non-recuit.

Cette structure permet de repérer le GaAs-BT et d'utiliser le substrat dopé N comme référence. Notamment, les mesures spectroscopiques obtenues sur le substrat serviront de référence afin de mieux comprendre la position des bandes par rapport au niveau de Fermi dans la couche de GaAs-BT.

IV.3 Identification des défauts

La Figure IV.4.a est une image STM à courant constant d'une surface (110) de GaAs-BT fabriqué à 240°C obtenue par clivage de l'échantillon G131001 dont l'analyse macroscopique chimique et structurale a été présentée dans le Chapitre III. On y voit de nombreux défauts ponctuels clairs entourés d'une auréole sombre et superposée au réseau atomique. Bien que de nombreux défauts soient présents, ce qui est cohérent du fait de la faible température de croissance du matériau, on note une différence notable avec les résultats de la littérature du GaAs-BT. En effet, la majorité des défauts ne ressemble pas aux antisites d'arsenic qui présentent un cœur brillant et deux pics satellites le long des directions $[1\bar{1}2]$ et $[\bar{1}12]$ à polarisation négative.

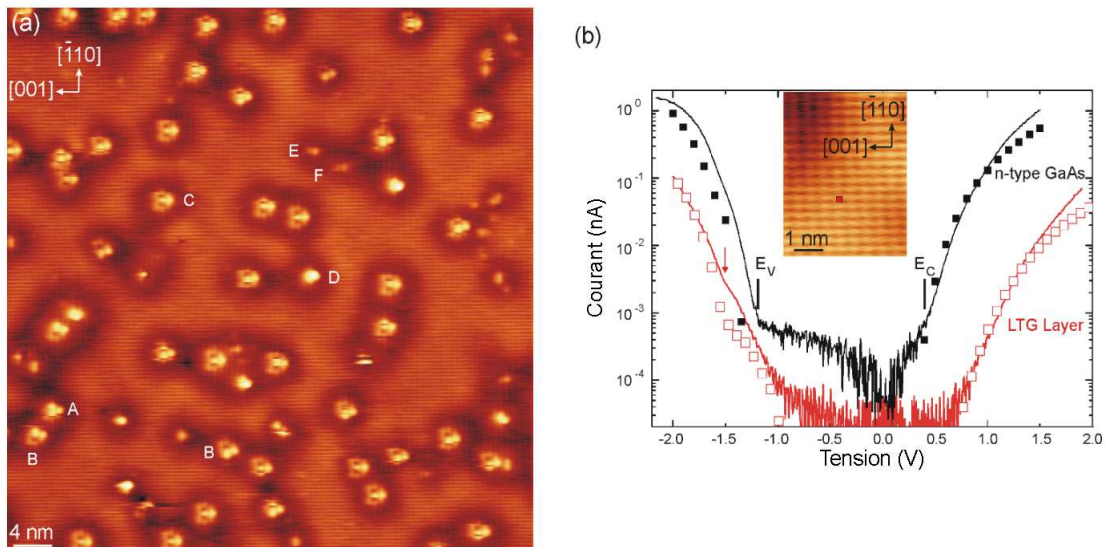


FIGURE IV.4: (a) Image STM à courant constant d'une surface (110) de GaAs-BT fabriqué à 240°C (Courant de consigne $I_t = 10 \text{ pA}$, potentiel de l'échantillon $V_s = -1,8 \text{ V}$, température $T = 77 \text{ K}$). Les défauts observables sont désignés par les lettres de A à F. (b) Spectre tunnel mesuré sur le substrat de GaAs dopé N (courbe supérieure) et sur le GaAs-BT fabriqué à 240°C (courbe inférieure) ($I_t = 100 \text{ pA}$, $V_s = +1,5 \text{ V} / -2,0 \text{ V}$, $T = 77 \text{ K}$). Le haut de bande de valence E_v et le bas de bande de conduction E_c sont indiqués par des segments verticaux. La flèche pointe le bord de bande de valence dans le GaAs-BT. Les carrés pleins et vides montrent la simulation du courant tunnel respectivement pour un échantillon de GaAs fortement et faiblement dopé N ($3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} / 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) en prenant en compte la contribution des états de surface situés en bande de conduction à $1,75 \text{ eV}$ du haut de la bande de valence.

IV.3.1 Position du niveau de Fermi dans le GaAs-BT

Pour mieux comprendre l'origine du contraste, on compare dans un premier temps des mesures spectroscopiques effectuées sur le substrat dopé N et sur la couche de GaAs-BT. Sur le substrat, on note une zone sans courant de largeur $1,5 eV$, en accord avec la bande interdite théorique du matériau à $77 K$, et un niveau de Fermi positionné à $0,25 V$ du bas de la bande de conduction qui indique bien un dopage de type N. Sur la couche de GaAs-BT, on remarque une bande interdite apparente plus large (de l'ordre de $1,75 eV$) avec le bas de la bande de conduction décalé vers les plus hautes énergies.

Nous avons simulé le courant tunnel à $77 K$ en utilisant le programme SEMITIP développé par Feenstra [122]. Ce programme détermine la variation du potentiel dans la jonction tunnel et dans le semi-conducteur à partir de l'équation de Poisson, puis, en utilisant une approche de type Tersoff Haman, calcule le courant tunnel.

Les simulations du courant tunnel obtenues sur une surface (110) de GaAs dopé N sont cohérentes avec les résultats expérimentaux en considérant une distance pointe-surface de $5,5 \text{ \AA}$, un rayon de pointe de 40 nm et un travail de sortie de la pointe de $5,6 eV$. Il est à noter que pour reproduire l'augmentation subite du courant en haut de bande de valence, il est nécessaire d'inclure dans les calculs une bande d'états de surface associés aux liaisons pendantes inoccupées localisées sur les atomes de gallium (i.e. les états C_3). En effet, seule l'occupation partielle de ces états de surface vides, entre 0 et $-1,2 V$, limite la contribution de la zone d'accumulation induite par la courbure de bande provoquée par le champ électrique de la pointe. C'est seulement quand le niveau de Fermi de la pointe est aligné avec le haut de la bande de valence qu'on observe une augmentation significative du courant [123].

En supposant une structure de bande similaire entre le GaAs-BT et le GaAs pur et une faible densité de porteurs de charge caractéristique des matériaux non-dopés fabriqués à basses températures (qui correspond à un dopage résiduel inférieur à $1 \times 10^{16} \text{ at./cm}^3$) il est possible de reproduire l'évolution du courant tunnel dans le GaAs-BT, en-dessous de $-1,2 V$ et au-dessus de $0,7 V$, en positionnant le niveau de Fermi en surface $0,5 eV$ sous le bas de bande de conduction à polarisation nulle. Ce bon accord entre la mesure et la simulation indique que le niveau de Fermi dans le volume du GaAs-BT se trouve à proximité de la bande de conduction, bien au-dessus du niveau de transition $+/0$ de l'antisite d'arsenic (situé à $E_c - 0,75 eV$). Ce résultat est en accord avec les mesures

du champ électrique dans du GaAs-BT fabriqué sur un substrat GaAs dopé n [58] qui indiquait un positionnement du niveau de Fermi dans la partie supérieure de la bande interdite. Bien qu'il y ait une courbure de bande sur toute l'épaisseur de la couche en raison de l'épinglement du niveau de Fermi à la surface (100) de l'échantillon. Le niveau de Fermi à polarisation nulle reste dans la partie supérieure de la bande interdite. Ainsi, on voit l'écart entre le niveau de Fermi et le bas de bande de conduction s'accroître dans le GaAs-BT plus on s'éloigne de la barrière de GaInP.

IV.3.2 Importance des états de surface C_3 sur les images STM

Du fait de la faible densité de porteurs de charge libres dans le GaAs-BT, le champ électrique de la pointe provoque une forte courbure de la structure de bande en surface (TIBB pour Tip Induced Band Bending en anglais). En effet, la simulation du courant tunnel ne permet d'obtenir l'épaule indiquée sur la Figure IV.4.b par une flèche à $-1,5 V$ qu'en prenant en compte les états de surfaces inoccupés C_3 situés en bas de bande de conduction. C'est-à-dire qu'il y a une contribution d'états de la bande de conduction au courant tunnel à polarisation négative. Ce résultat confirme la présence d'une forte courbure de la bande qui décale le haut de bande de valence vers les tensions négatives aboutissant à une large bande interdite apparente sur le spectre de la Figure IV.4.b. De plus, il souligne l'importance de la contribution des états C_3 au courant tunnel lors du balayage à faibles polarisations négatives d'une surface (110) de GaAs-BT.

Les images STM soutiennent cette conclusion comme le montre l'insert de la Figure IV.4.b qui représente une zone sans défauts de la surface de GaAs-BT. On y voit des rangées atomiques parallèles à la direction [001] indiquant que la pointe sonde les états C_3 , c'est-à-dire les liaisons pendantes inoccupées localisées sur les sites cations [29].

En résumé, loin des défauts la courbure de bande positive est maximale ce qui provoque un remplissage des états de surface C_3 , conduisant à leur contribution au courant tunnel à polarisation négative (Figure IV.5.a).

L'importance de la contribution des états C_3 s'explique également par la faible température. Sur la *Figure IV.6*, on peut voir une simulation de la courbure de bande induite par la pointe à $-1,5 V$ et à $77 K$. On remarque que le niveau de Fermi de la pointe est très proche de la bande de valence et qu'il existe une zone d'accumulation en bande de conduction. Aussi, très peu d'états de la bande de valence participent au courant tunnel et

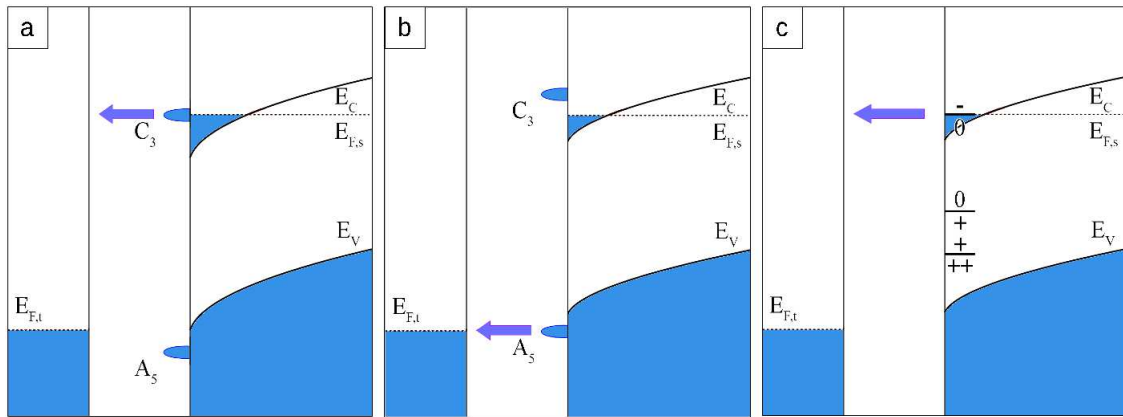


FIGURE IV.5: Schéma de bande illustrant la courbure de bande loin d'un défaut (a), à proximité d'un défaut (b) et sur le défaut (c). Notations : le bas de bande de conduction E_c , le haut de bande de valence E_v , le niveau de Fermi de la pointe et de l'échantillon $E_{F,t}$ et $E_{F,s}$ et les états énergétiques associés aux liaisons pendantes localisées sur les atomes d'arsenic A_5 et de gallium C_3 .

donc la contribution des états C_3 est exacerbée puisque la probabilité de transmission est piquée au niveau de Fermi de l'échantillon. À 300 K pour la même tension, on remarque que le niveau de Fermi de la pointe est plus bas par rapport au haut de bande de valence. Les états de la bande de valence sont donc plus nombreux à contribuer au courant tunnel amenuisant par ce fait la contribution des états C_3 .

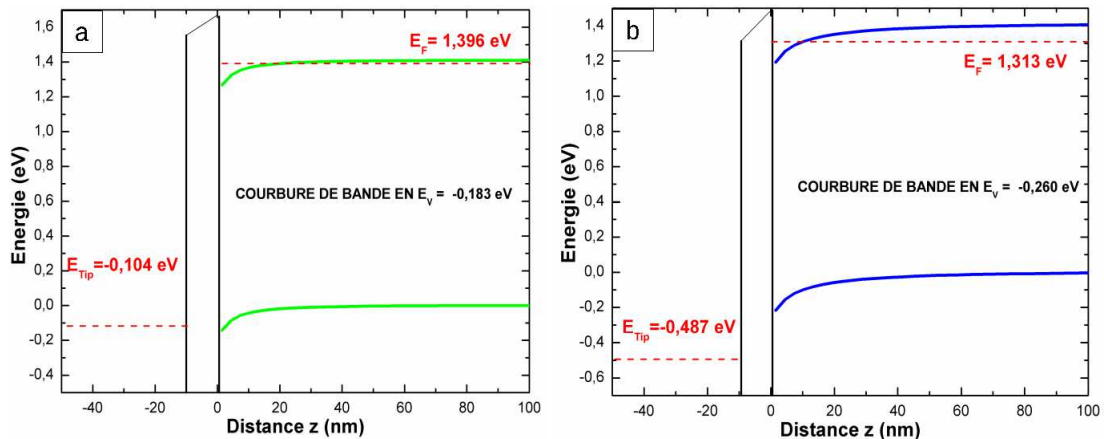


FIGURE IV.6: Diagramme de bande illustrant la courbure de bande induite par la pointe à 77 K (a) et à 300 K (b) à $-1,5$ V pour un échantillon de GaAs non intentionnellement dopé.

Les simulations expliquent ainsi notre observation des rangées d'atomes Ga pour des polarisations négatives supérieures à $-2,0$ V alors que les états associés se trouvent en bande de conduction.

IV.3.3 Charge des défauts en surface

Sur la Figure IV.7.a, on observe un changement de contraste formant un halo sombre autour des défauts dans lequel l'orientation des rangées atomiques passe d'une direction $[001]$ à une direction $[\bar{1}10]$. Cela s'explique par la charge négative que portent les défauts. La présence de celle-ci provoque une réduction de la courbure de bande induite par la pointe à polarisation négative, inhibant ainsi la formation d'une zone d'accumulation dans la bande de conduction et la contribution des états C_3 au courant tunnel. Puisque l'imagerie se fait à courant constant, la réduction du nombre d'états contribuant au courant implique un rapprochement de la pointe pour maintenir le courant constant, d'où un contraste plus sombre sur l'image. Seul un faible nombre d'états de la bande de valence participent au courant tunnel, ce qui explique l'observation des rangées atomiques orientées $[\bar{1}10]$ caractéristiques des états A_5 propres au réseau d'anions. Ainsi à polarisation négative, la courbure de bande est moindre autour d'un défaut, ce qui traduit la présence d'une charge négative sur le défaut. Jusqu'à présent les expériences STM publiées dans la littérature n'ont mis en évidence que des antisites neutres ou chargés positivement. Nos résultats nécessitent donc une analyse plus poussée pour bien identifier ces défauts.

IV.3.4 Structure des défauts

Grâce à l'identification des rangées atomiques, il est possible de repérer des axes de symétrie sur le contraste associé aux défauts. Les images STM atomiquement résolues de la Figure IV.7 présentent les trois principaux défauts rencontrés dans la Figure IV.4.a.

Le défaut A (Figure IV.7.a) est constitué de trois aspérités claires, une centrale et les deux autres pointant respectivement dans les directions $[1\bar{1}2]$ et $[\bar{1}12]$. Il est traversé par un plan de symétrie $(\bar{1}10)$, représenté sur la figure par le segment en tirets, passant entre deux rangées de cations en surface. La tâche centrale coupée par ce plan est donc située sur un atome d'arsenic en surface placé sur la direction $[001]$. En outre, le centre du triangle défini par les trois aspérités est positionné entre deux rangées du réseau d'anion de surface parallèles à la direction $[\bar{1}10]$. Cette position correspond à celle d'un atome de gallium du second plan atomique, le premier plan étant la surface. Par ailleurs, la forme du défaut est similaire à celle d'un antisite anionique appartenant au second plan atomique. Malgré une protrusion centrale plus petite que celle observée dans la littérature [32, 33], nous associons ce défaut à un antisite.

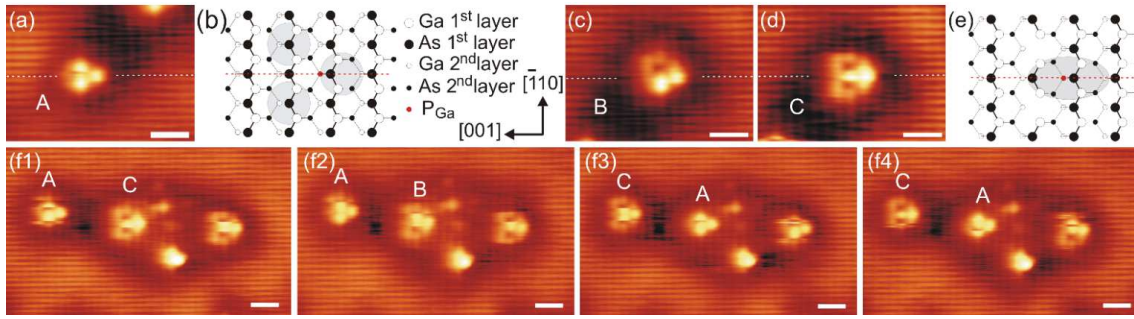


FIGURE IV.7: Images STM des défauts principaux présents sur la surface clivée (110) de l'échantillon G131001 de GaAs-BT fabriqué à 240°C . Le défaut est soit (a) un antisite dans le second plan atomique, (c) un antisite dans le second plan et une lacune en surface ou (d) un antisite dans le second plan et deux lacunes en surface. Schéma de la surface montrant les deux premiers plans atomiques avec (b) un antisite dans le second plan et (e) un antisite dans le second plan avec deux lacunes d'arsenic en surface. Les plans de symétrie $(\bar{1}10)$ sont en pointillé ($I_t = 10 \text{ pA}$, $V_s = -1,8$, échelle : 2 nm). (f) Séquence d'images STM consécutives montrant l'évolution des défauts impliquant un antisite dans le second plan et des lacunes en surface ($I_t = 10 \text{ pA}$, $V_s = -1,8$, échelle : 2 nm).

La comparaison de la configuration atomique des défauts B et C visibles sur la Figure IV.7.b et la Figure IV.7.c témoigne de la ressemblance de ceux-ci avec le défaut A tout en les distinguant par le contraste de leurs satellites. Effectivement, les satellites apparaissent soit sous la forme d'une aspérité claire et d'un trou de taille atomique (défaut B) soit de deux trous de taille atomique (défaut C). En ce qui concerne le défaut B, l'aspérité claire et le trou peuvent se retrouver inversés par rapport au plan de symétrie de l'aspérité centrale.

À partir de l'acquisition consécutive d'images STM telles que celles décrites par la Figure IV.7, il s'avère que le défaut C peut devenir un défaut B, qui peut lui-même devenir un défaut A, i.e. un antisite. Inversement, les satellites du défaut A peuvent disparaître et transformer A en un défaut C. Ainsi, il est clair que les défauts observés dans la Figure IV.7.(a) et (c) sont des antisites anioniques dans le second plan atomique avec deux adatoms de type V métastables, placés en troisièmes voisins dans la direction $[1\bar{1}2]$ et $[\bar{1}12]$.

Des défauts plus profonds sont également observables sur la Figure IV.4.a. Le défaut D ne présente qu'une seule aspérité claire traversée par un plan de symétrie (001) passant sur une rangée de cations en surface. Il est centré sur une rangée d'anions de surface parallèle à la direction $[\bar{1}10]$. Cette position correspond à celle d'un atome de gallium du premier ou du troisième plan atomique. La forme de ce défaut est similaire à celle d'un antisite

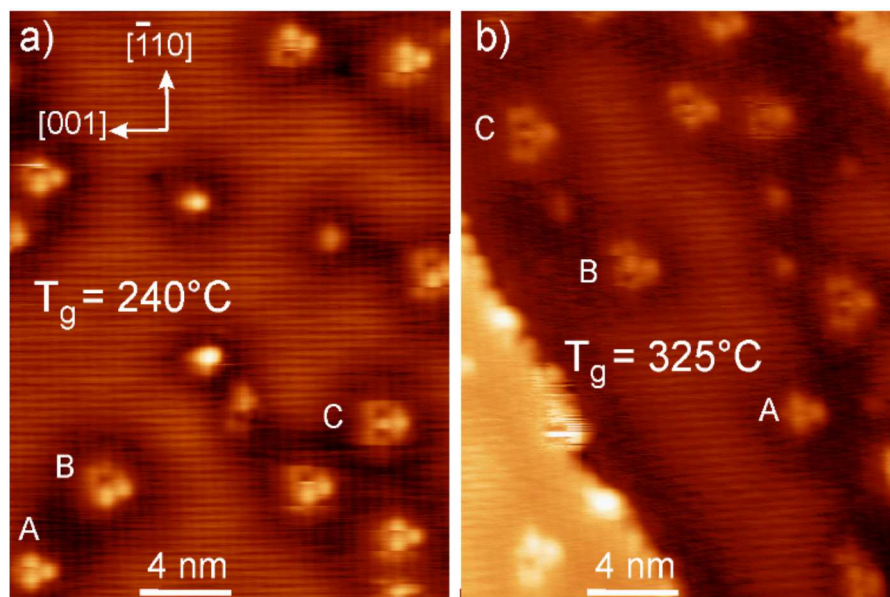


FIGURE IV.8: Images STM à courant constant de surface (110) de GaAs-BT fabriqué à 240°C (a) et 325°C (b) et non-recuit ($I_t = 10 \text{ pA}$, $V_s = -2,0 \text{ V}$, $T = 77 \text{ K}$).

anionique appartenant au troisième plan atomique sous la surface [33]. Pour ces raisons, nous associons également ce défaut à un antisite.

En suivant le même raisonnement, on en déduit que les défaut E et F, plus rares sur la Figure IV.4 sont respectivement des antisites placés sur le quatrième et cinquième plans atomiques.

Nous notons que ces formes se retrouvent sur les images de l'échantillon fabriqué à 325°C , comme le montre la Figure IV.8.

IV.3.5 État de charge des défauts en fonction de la profondeur

La spectroscopie tunnel sur le défaut présente également une forte différence avec les observations de la littérature. Généralement les mesures spectroscopiques obtenues sur un antisite d'arsenic montre un ou deux pics dans la bande interdite en fonction du type de dopage [19, 30, 31, 124]. Ceux-ci correspondent aux niveaux de transitions $(+ + / +)$ et $(+ / 0)$ de l'antisite d'arsenic [19].

Ce n'est pas le cas pour nos échantillons. Sur la Figure IV.9, le spectre obtenu sur le défaut présente une large bande interdite témoignant d'une importante courbure de bande et montre deux pics de part et d'autre de celle-ci. Si le pic situé en bas de bande de conduction

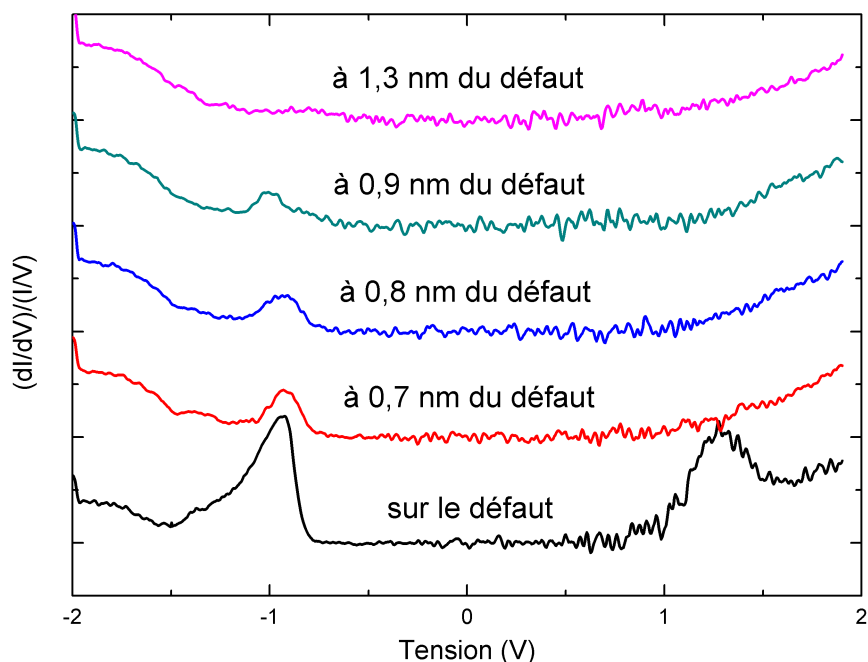


FIGURE IV.9: Spectres tunnel mesurés sur du GaAs-BT fabriqué à 240° mesurés sur le défaut et à 0,7, 0,8, 0,9 et 1,3 nm de celui-ci ($I_t = 100\text{pA}$, $V_s = -2,0\text{ V}/+1,8\text{ V}$, $T = 77\text{ K}$).

disparaît dès qu'on s'éloigne du défaut, celui situé en haut de bande de valence diminue avec la distance. Ce sont donc des états propres au défaut.

Nous pourrions attribuer la présence du pic détecté autour de -1 V à la transition $0/-$ de l'antisite. En effet, lorsque le niveau de Fermi de l'échantillon croise le niveau de transition en raison de la courbure de bande vers le bas de la bande de conduction (Figure IV.5.c), une augmentation importante du courant tunnel est attendue, puisque la probabilité de transmission est maximum au niveau de Fermi de l'échantillon. Cette position du pic est en accord avec le diagramme en énergie de la Figure IV.6.a qui montre qu'à 77 K , une zone d'accumulation en bande de conduction se forme avant que le niveau de la pointe soit résonnant avec la bande de valence.

À polarisation positive, les bandes s'incurvent dans le sens inverse. Nous pourrions attribuer le pic en bord de bande de conduction au même niveau de transition. Cette fois-ci, c'est l'alignement du niveau de Fermi de la pointe avec le niveau de transition qui est à

l'origine du pic. C'est donc le même niveau qui serait détecté, comme ce qui a été démontré pour une impureté Si dans GaAs par le passé [98]. Dans un cas, le défaut est déchargé (polarisation négative), dans l'autre cas il est chargé (polarisation positive). La décharge et la charge seraient rendues possible par le fait que le niveau est résonant avec la bande de conduction et se trouve facilement alimenté.

De manière surprenante, nous ne détectons pas de pics dans la bande interdite. En effet, on pourrait s'attendre à ce que la pointe puisse vider le niveau de transition $+/0$ à faibles tensions négatives, lorsque le niveau de Fermi de la pointe devient aligné avec ce niveau de transition. Ceci devrait se produire à polarisation négative avant le croisement du niveau de transition $0/-$ avec le niveau de Fermi de l'échantillon, puisqu'à cette tension le niveau de Fermi est quasiment résonant avec le haut de bande de valence. Cependant, la détection d'un pic nécessite l'établissement d'un courant. Il est clair qu'à 77 K , la conduction par saut entre défauts est quasiment gelée et que l'alimentation de l'état du défaut par la bande de conduction se fait de manière inélastique [125, 126] et est donc très faible. Ainsi, aucun courant ne peut s'établir. Nous pensons que c'est la raison pour laquelle aucun pic n'est détecté dans la bande interdite.

Toutefois une alternative existe. Si nous supposons que la croissance conduit à l'incorporation d'antisites de phosphore, les niveaux de transition pourraient être totalement différents et correspondre aux deux pics observés.

Quelle que soit la température de croissance, les défauts A, B et C sont chargés négativement. Un effet similaire est également observé pour des défauts plus profonds dénommés D, E et F associés, de part leurs propriétés de symétrie, aux antisites respectivement placés sur le 3ème, 4ème et 5ème plans atomiques sous la surface. Puisque cet effet pourrait être provoqué par l'analyse via la courbure de bande induite par la pointe et se limiterait alors à la surface, une analyse plus attentive de la Figure IV.4.a est nécessaire via le calcul de la fonction de corrélation des paires. Elle révèle la tendance qu'ont les antisites à se repousser dans le volume d'où une faible concentration de paires à moins de 2 nm de distance. En mesurant la loi de probabilité des distances entre les paires d'antisites et en la divisant par la distance entre des paires d'antisites sans interaction, on obtient la fonction de corrélation des paires $c(r)$ [127]. Celle-ci est reliée au potentiel de force moyen $W(r) = -kT \ln(c(r))$ lui-même égal à l'énergie d'interaction des paires pour de faibles

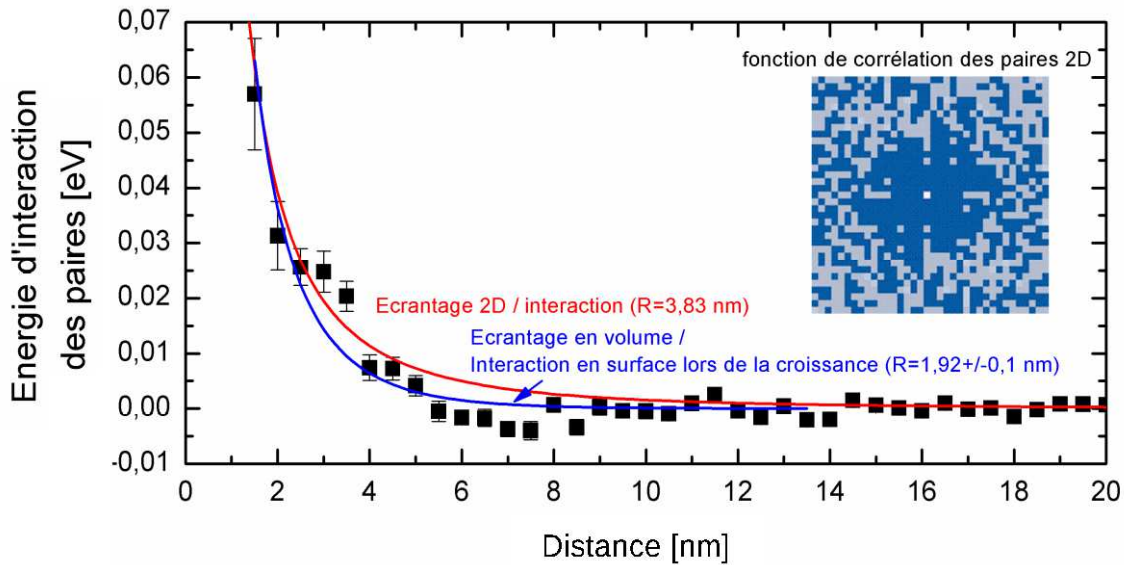


FIGURE IV.10: Fonction de corrélation des paires obtenue à partir de la Figure IV.4.a. On en déduit l'interaction en surface (110) en rouge et lors de la croissance sur la surface (001) en bleu

concentrations [29]. La décroissance exponentielle avec la distance entre les antisites observée sur la Figure IV.10 prouve l'existence d'une interaction répulsive entre ceux-ci en surface.

La position des antisites dans la matrice GaAs est définie pendant la croissance. Il se trouve que la surface (001) de GaAs présente une reconstruction de surface (2×4), qui bien que fabriquée sur un substrat dopée N, permet le blocage du niveau de Fermi en milieu de bande interdite grâce notamment à la formation d'états de surface accepteurs par un mécanisme d'autocompensation [128]. La position du niveau de Fermi sur la surface (001) lors de la croissance détermine l'état de charge des antisites d'arsenic incorporés dans la matrice. Une position en milieu de bande interdite implique une incorporation d'antisites d'arsenic chargés positivement qui pourraient être compensés par des lacunes. C'est cette charge qui conduirait aux répulsions coulombiennes détectables sur une section en coupe de la couche. Cependant la fonction de corrélation des paires ne donne pas accès au signe des charges. On pourrait aussi imaginer une incorporation d'antisites chargés négativement en soupçonnant la formation d'antisites de phosphore. Reste à comprendre pourquoi ces antisites se formeraient. Ce n'est que lorsque la croissance continue, que les défauts sont enfouis, et que le niveau de Fermi passe au-dessus du niveau $+/0$. Ainsi, les antisites sont incorporés comme des défauts chargés du fait du blocage de niveau de Fermi en surface

en milieu de bande interdite sur la surface (001) et deviennent neutres en s'enfouissant lorsque le niveau de Fermi n'est plus bloqué par les états de surface.

IV.3.6 Concentration des défauts

Sur la Figure IV.11, on peut dénombrer le nombre de défauts présents dans le même plan atomique et estimer la concentration volumique des défauts. Pour gagner en précision, on ne considère que les antisites situés un plan sous la surface car les antisites plus profonds peuvent être cachés par ces-derniers. Puisque les défauts changent de forme au cours du balayage de la surface par la pointe, nous ne différencions pas les différents types de défauts que nous avons observés jusqu'ici (c'est-à-dire que nous dénombrerons les antisites qu'ils aient des lacunes anioniques à proximité ou non). Sur la Figure IV.11.a, nous obtenons près de 130 défauts ayant une forme proche de l'antisite (avec ou sans lacune à proximité) sur l'échantillon fabriqué à 240°C . Le relevé de concentration est plus délicat et moins précis dans le cas de la couche fabriquée à 325°C du fait de la présence de plusieurs marches et d'une image de moins bonne définition. Cependant nous avons relevé environ 60 défauts.

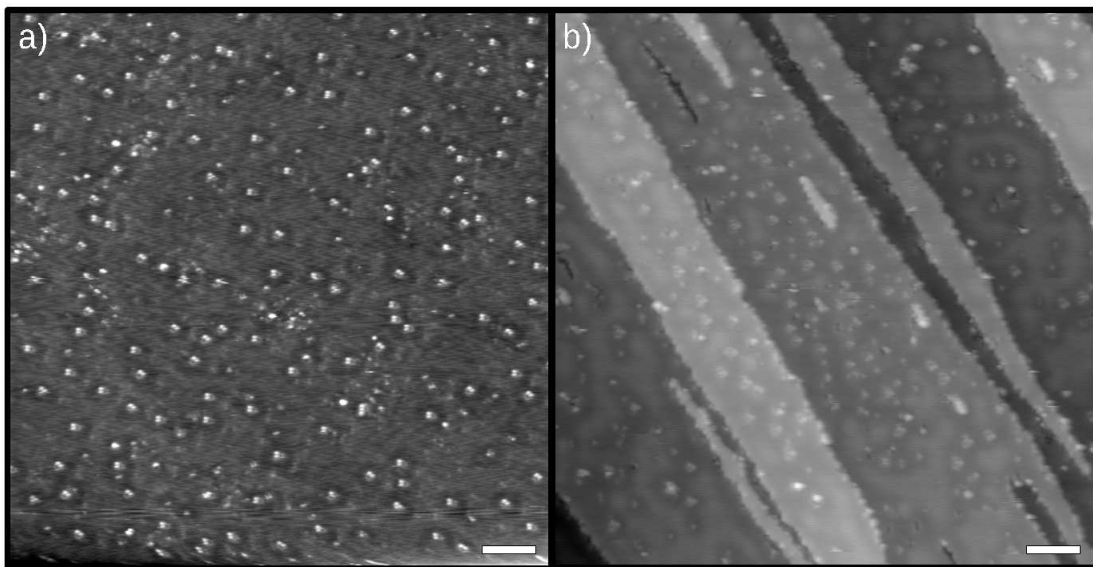


FIGURE IV.11: Images STM à courant constant de la surface (110) de GaAs-BT fabriqué à (a) 240°C et (b) 325°C . ($I_t = 10 \text{ pA}$, $V_s = -2,5 \text{ V}$, $T = 77 \text{ K}$, échelle : 10 nm).

Pour estimer la concentration volumique à partir du nombre d'antisites trouvé, nous en calculons la concentration dans le volume d'un plan, puisque la surface de l'image $100 \times$

100 nm^2 et l'épaisseur d'un plan atomique dans la direction $[110]$ ($\sqrt{2} \times 0,565/4 = 0,2 \text{ nm}$) sont connues. Toutefois, cette estimation n'est valable que dans le cas où la concentration d'antisites dans le volume est répartie de façon homogène de sorte que la concentration d'antisites est la même dans chaque plan atomique.

En relevant le nombre d'antisites ainsi observés dans l'échantillon G131001 fabriqué à 240°C , nous estimons la concentration de ceux-ci dans le volume à $6,5 \pm 0,2 \times 10^{19} \text{ at./cm}^3$. Cela est en accord avec les concentrations généralement relevées dans le GaAs-BT fabriqué à 240°C et non-recuit [19, 11]. L'échantillon G131210 fabriqué à 325°C et non-recuit présente une concentration plus faible d'antisites ($3,0 \pm 1,0 \times 10^{19} \text{ at./cm}^3$) ce qui s'accorde avec la baisse d'excédent d'éléments V lié à l'augmentation de la température de croissance de la couche BT [11].

En comparant ces concentrations avec celles estimées à partir des résultats SIMS et XRD, on se rend compte qu'en ce qui concerne l'échantillon G131001 fabriqué à 240°C , il y a plutôt un bon accord avec la concentration obtenue dans le chapitre précédent ($7 \times 10^{19} \text{ at./cm}^3$). Pour affiner davantage les estimations, nous pouvons envisager les considérations suivantes :

- Soit la détermination de la contrainte requiert des corrections, en particulier dans le cas de la formation de complexes qui modifieraient l'impact sur la dilatation de la maille.
- Ou alors, il est nécessaire d'acquérir davantage d'images pour obtenir une statistique plus précise sur le nombre d'antisites présents dans le second plan atomique.

Pour l'échantillon G131210, l'écart se creuse entre l'estimation de la concentration d'antisite déduite des spectres de diffraction des rayons X et celle effectuée par STM. La première relevait $0,19 \times 10^{19} \text{ at./cm}^3$ alors que la seconde nous présente une concentration d'antisites de $3,0 \times 10^{19} \text{ at./cm}^3$ soit près de 15 fois supérieure. Cet écart peut s'expliquer par la difficulté d'extraction de l'angle de diffraction du fait de l'épaulement du pic de la couche avec le pic du substrat et aussi par la plus grande complexité chimique de la couche. En effet, cette couche contient, en plus d'une concentration de phosphore de $15,5 \times 10^{19} \text{ at./cm}^3$, une concentration d'indium de $10,3 \times 10^{19} \text{ at./cm}^3$. Pour estimer la concentration d'antisites nous avons considéré que ceux-ci se plaçaient dans une matrice de GaInAsP dont la maille était définie par les concentrations de phosphore et d'indium. En STM, on peut voir que le clivage conduit à de nombreuses marches atomiques irrégulières. Ainsi, le dénombrement des défauts A, B et C peut être perturbé par la prise en compte de morceaux de marche.

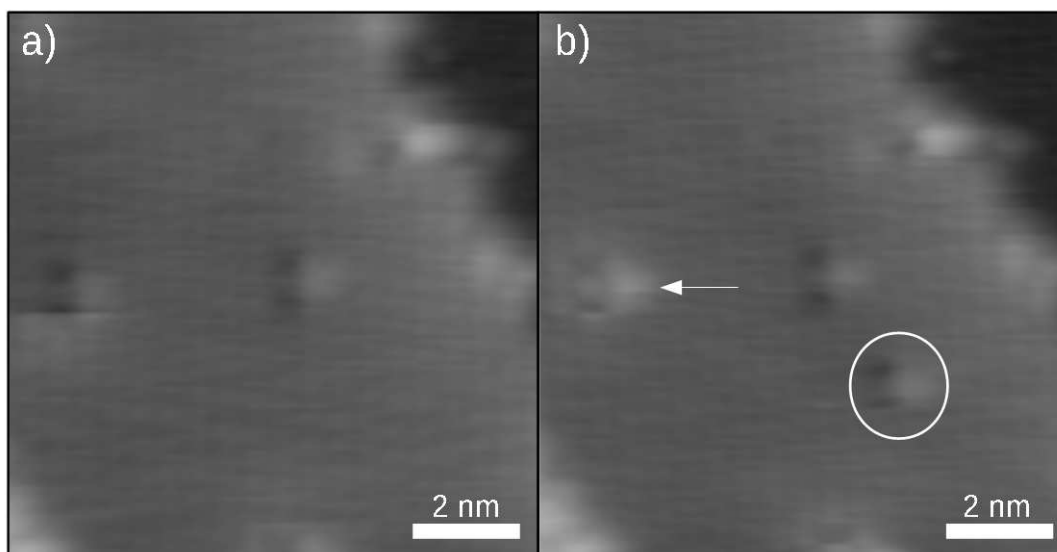


FIGURE IV.12: Images STM à courant constant consécutives d'une surface (110) obtenue par clivage de GaAs-BT fabriqué à 325°C non-recuit. Les paramètres sont $I = 10 \text{ pA}$, $V = -2,0 \text{ V}$ et $T = 77 \text{ K}$. Le cercle et la flèche indiquent l'apparition ou le changement de défauts dans la deuxième image.

La migration des défauts au cours du balayage par la pointe, comme le montre la Figure IV.12, perturbe le dénombrement des antisites si une même zone est imagée trop longtemps et peut ainsi conduire à une mauvaise estimation.

On peut tenter de comparer ces valeurs avec celles obtenues à partir du temps de vie mesuré par réflectivité résolue temporellement puisque le temps de vie est relié à la concentration des défauts ayant des niveaux de transition profonds (Chapitre I p.24). L'échantillon fabriqué à 240°C ne présente malheureusement pas de temps de vie mesurable avant recuit.

L'échantillon fabriqué à 325°C présente une courbe de réflectivité résolue temporellement atypique puisqu'elle ne correspond pas à une décroissance bi-exponentielle mais tri-exponentielle. De cette façon, on considèrera le temps de vie de la deuxième partie de la courbe et non de la troisième. On considère alors le temps de vie $\tau_2 = 1,7 \pm 0,5 \text{ ps}$. Comme $\tau = 1/(\sigma\nu[V_{Ga}])$ avec une section de capture $\sigma = 3 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ [17] et une agitation thermique à 300K $\nu = 4,65 \times 10^5 \text{ m/s}$. Il en résulte une concentration d'éléments V placés en antisite dans la couche de $[V_{Ga}] = 4,5 \pm 1,0 \times 10^{18} \text{ at/cm}^3$ plus proche de l'estimation déduite des mesures de diffraction X.

Il semble donc que la migration des défauts, peut-être induite par la pointe et leur état

de charge négatif, augmente la concentration des antisites en surface si le temps d'acquisition des images à un même endroit se prolonge. C'est cet effet que nous pensons être responsable des différences observées dans les concentrations.

IV.3.7 Énergie de formation d'antisites d'arsenic ou de phosphore

Alors que les images STM indiquent que les défauts rencontrés dans la couche BT sont majoritairement des antisites anioniques, leur nature chimique est à ce stade incertaine. En effet, lorsque la concentration d'antisites est comparée à celle des atomes de phosphore incorporés, il s'avère qu'il y a suffisamment de phosphore dans la couche pour envisager la création d'antisites de phosphore. Des simulations par théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont alors été entreprises pour déterminer l'énergie de formation d'un antisite d'arsenic et d'un antisite de phosphore. L'énergie de formation d'un antisite d'arsenic dans un état de charge q est donnée par :

$$E_f(As_{Ga}^q) = E(As_{Ga}^q) - E(cluster) + \mu_{As} + qE_{Fermi} \quad (IV.1)$$

avec $E(As_{Ga}^q)$ l'énergie totale du système avec l'antisite, $E(cluster)$ l'énergie du système sans l'antisite d'arsenic, μ_{As} le potentiel chimique de l'arsenic qui est contrôlé par la pression partielle d'arsenic et la température. L'énergie de formation d'un antisite de phosphore possède la même expression. Pour calculer les deux énergies de formation, le système est représenté par un cluster de GaAs avec un atome de phosphore. Dans le premier cas, il contient un atome de phosphore sur un site anionique et un antisite d'arsenic. Dans le second cas, l'atome de phosphore est remplacé par l'atome d'arsenic pour devenir un antisite.

Les calculs de l'énergie de formation, réalisés par I. Lefebvre, reposent sur l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). L'énergie totale a été obtenue avec le programme de simulation ab-initio Vienna (VASP, version 5.2.11) [129], en utilisant des pseudopotentiels et onde augmentée (PAW) paramétrisés par Perdew et Zunger et la fonctionnelle HSE06.

Dans un premier temps, nous considérons que les antisites sont neutres en volume. Le calcul de la différence d'énergie de formation entre un antisite d'arsenic et un antisite de phosphore (précisée dans l'insert de la Figure IV.13) lors de la croissance à $300^\circ C$ donne

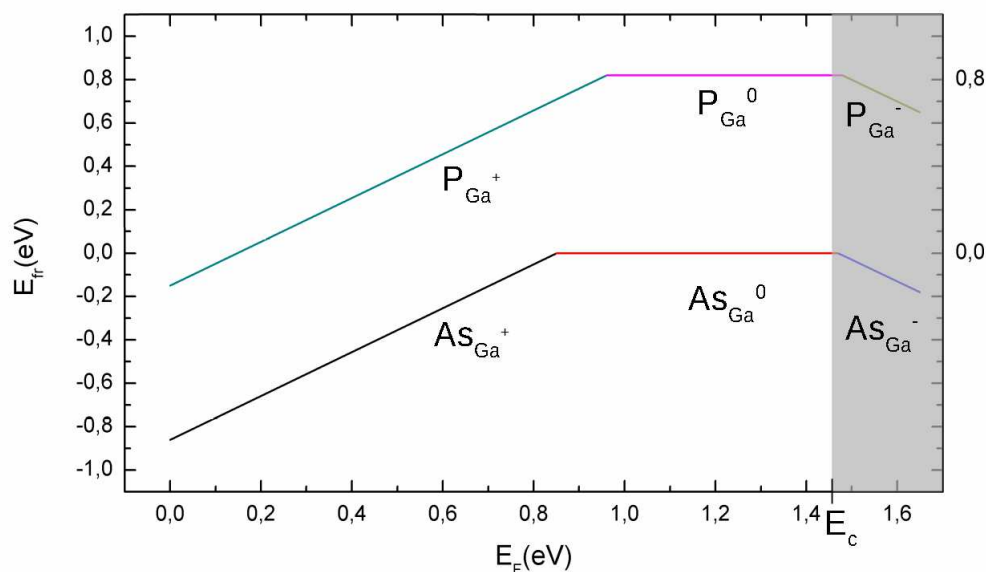


FIGURE IV.13: Diagramme d'énergie de formation relative à l'énergie de formation de l'antisite d'arsenic neutre en volume (E_{fr}) des antisites d'arsenic ou de phosphore selon leur état de charge. En grisé, les valeurs de E_F supérieures à la valeur du bas de bande de conduction expérimentale E_c .

une différence de $0,8 \text{ eV}$ en faveur de l'antisite d'arsenic en milieu de bande interdite. Cette différence augmente plus le niveau de Fermi se rapproche du bas de bande de conduction.

Cependant, les observations STM indiquent que les antisites sont chargés négativement. Alors que l'existence d'antisites d'arsenic chargés négativement a été envisagée [130], la détection d'un tel état de charge n'a jamais été prouvée expérimentalement, indiquant que seuls deux niveaux de transition existent dans la bande interdite du GaAs, le niveau $++/+$ et le niveau $+/0$. Par contre, nous pourrions supposer qu'un antisite de phosphore possède des niveaux de transition différents et pourquoi pas que le niveau $0/-$ se trouve dans la bande interdite de notre alliage. Nous avons alors tenté de calculer l'énergie de formation d'antisites chargés. La difficulté du calcul réside dans l'ajout ou le retrait d'une charge dans un cluster de taille limitée. Généralement, on considère que l'électron ajouté ou retiré provient d'un réservoir dont le potentiel chimique est égal au niveau de Fermi. Cependant cela conduit à une divergence lorsqu'on rend périodique le cluster, d'où l'utilisation d'une charge uniforme moyenne qui compense cette charge (cadre du modèle du jellium). Cette charge intervient dans l'équation de Poisson, mais ne possède pas de niveau électronique associé. En utilisant une telle procédure, nous trouvons à nouveau une énergie de formation de l'antisite d'arsenic neutre plus faible que l'énergie de formation d'un antisite de phosphore chargé négativement. Mais, nous trouvons aussi un niveau de

transition $+/0$ pour l'antisite d'arsenic situé pratiquement en bord de bande de conduction en désaccord avec la valeur mesurée expérimentalement, qui est plus proche du milieu de bande interdite [19]. Ceci remet en question le choix d'une compensation par la méthode du jellium.

Une approche récente [131] consiste à considérer l'état électronique fondamental associé à l'antisite dans la bande interdite du GaAs complètement rempli (état de charge neutre) et à ajouter un électron de la bande de valence sur le premier état excité (état de charge négatif) ou à enlever un électron de l'état fondamental pour le placer sur un état délocalisé de la bande de conduction (état de charge positif). Dans un premier cas, l'électron passe donc d'un état délocalisé à un état plus ou moins étendu situé sous la bande de conduction. En reprenant le calcul de l'énergie de formation, nous trouvons alors un niveau de transition plus en accord avec l'expérience pour l'antisite d'arsenic. Nous obtenons aussi une énergie de formation de l'antisite de phosphore chargé négativement supérieure à celle de l'antisite d'arsenic neutre. Ce résultat laisse donc penser que les antisites de la couche BT sont donc tous constitués d'atomes d'arsenic.

Nous avons aussi simulé la densité de charge induite à la surface (110) d'un cluster de GaAs par un antisite d'arsenic ou de phosphore. Le cluster contient 4 couches et comprend 240 atomes de gallium et d'arsenic. La couche du dessous est passivée avec des atomes d'hydrogène. La simulation reposant sur la périodicité du cristal, le défaut et son image sont suffisamment loin l'un de l'autre pour négliger leur interaction. La Figure IV.14 représente la densité de charge électronique des antisites d'arsenic et de phosphore neutres et chargés négativement. Il est intéressant de noter que la densité de charge entre l'antisite d'arsenic et celui de phosphore présente des différences. La tache centrale s'étend plus pour l'antisite de phosphore alors que les satellites sont nettement réduits. Cette remarque est aussi valable pour un état de charge négatif. De par l'observation expérimentale d'un cœur réduit et de deux satellites bien visibles, ces images simulées indiqueraient plutôt que les antisites observés par STM sont constitués d'un atome d'arsenic.

Dans le cas des antisites chargés négativement, la charge s'étend à toute la surface du cluster sur les liaisons pendantes Ga. Cette charge est notamment importante au niveau des deux atomes Ga des satellites. Ces atomes de surface qui généralement transfèrent à l'atome As voisin une partie de leur charge et présentent alors une liaison pendante quasiment vide, d'où le buckling observé en surface, possèdent à présent une charge négative importante. La liaison chimique avec l'atome d'arsenic doit alors être fragilisée, ce qui,

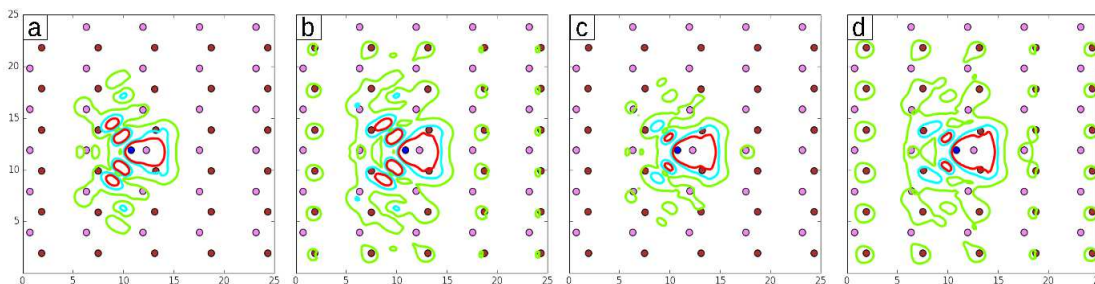


FIGURE IV.14: Simulation de la densité de charge électronique de l'antisite d'arsenic neutre d'arsenic (a) et de phosphore (c) et de l'antisite chargé négativement une fois d'arsenic (b) et de phosphore (d). Les atomes de gallium sont en rouge et les atomes d'arsenic en rose. Les lignes d'isodensités électronique sont tracées en vert ($1 \times 10^{-4} e^-/\text{\AA}^3$), cyan ($5 \times 10^{-4} e^-/\text{\AA}^3$) et rouge ($10 \times 10^{-4} e^-/\text{\AA}^3$). (Échelle en Ångström).

sous l'effet du passage de la pointe, peut conduire à la désorption de l'atome d'arsenic. Cet effet expliquerait pourquoi de nombreux antisites sont associés avec des lacunes d'arsenic sur les images STM.

IV.3.8 Nature des défauts

En comparant les antisites observés dans les couches de GaAs-BT contenant du phosphore (cf Chapitre III) avec ceux de couches de matériaux III-V non-stoechiométriques purs [19, 30, 132], on remarque une grande différence entre ces défauts. Premièrement, les antisites observés ici par STM sont chargés négativement en surface alors qu'ils devraient être neutres pour du GaAs-BT pur. Ensuite, la tâche centrale des antisites appartenant au second plan atomique sous la surface semble être plus petite que celle observée dans d'autres études. De plus, la plupart de ces antisites forment des complexes avec une ou deux lacunes. Pour finir, nous n'obtenons pas de pics au milieu de la bande interdite en spectroscopie tunnel. Bien que nous associons les défauts observés à des antisites, il est difficile de conclure sur la nature réelle des antisites. Les différences établies précédemment font douter de l'existence d'antisites d'arsenic seuls. En outre, on peut se poser la question de la position des atomes de phosphore dans la matrice. Ces atomes sur des sites anioniques devraient apparaître plus sombres que les adatoms As sur les images STM obtenues à polarisation négative en raison de l'énergie plus basse de leur liaison pendante [133, 134]. Or les images STM ne montrent pas d'adatoms sombres, à l'exception des deux satellites associés à l'antisite. Ces deux satellites sont métastables, ce qui n'a jamais été observé par STM pour du GaAs-BT pur caractérisé à 300 K. La métastabilité pourrait provenir de la

formation de liaisons atomiques GaP plus fragiles en raison de la proximité de l'antisite. Des calculs sont en cours pour vérifier cette hypothèse qui semble être supportée par la concentration de satellites sombres équivalente à la concentration de phosphore incorporée dans le matériau.

Nous pourrions ainsi imaginer la formation de complexes entre l'antisite d'arsenic et des atomes de phosphore. Ou bien, les atomes de phosphore s'incorporent directement sous forme d'antisites, ce qui pourraient expliquer les mesures expérimentales. Une telle conclusion passe par l'utilisation de moyens de caractérisation supplémentaires tels que la résonance paramagnétique électronique et une meilleure prise en compte des effets de charge dans les calculs DFT.

IV.4 Conclusion

La caractérisation des couches réalisées à basse température par STM a révélé la présence de nombreux défauts ponctuels. Ces défauts possèdent les mêmes caractéristiques quelle que soit la température de croissance. À partir des images de ces défauts à différentes polarisations, du décompte de ces défauts et de simulations théoriques, nous avons identifié ces défauts comme des antisites. Contrairement aux études précédentes leur contraste apparaît différent et cela pourrait être lié à la présence de phosphore dans leur environnement proche. En appliquant un recuit à nos échantillons, nous allons voir si l'incertitude sur la nature des antisites peut être levée.

Chapitre V

Caractérisation microscopique : *Effets du recuit sur le matériau*

La transformation des défauts lors du recuit reste un phénomène peu approfondi surtout dans le cas du GaAs-BT contenant du phosphore dans des concentrations permettant de considérer le matériau comme un alliage dilué de GaAsP. De plus, nous avons vu dans le Chapitre III que le recuit provoquait un changement structural des échantillons sans qu'il y ait modification de leur composition chimique. Nous avons associé cette propriété à un changement de configuration des défauts dans le matériau. Pour les identifier clairement, nous utiliserons deux techniques de microscopie qui permettent l'observation directe des défauts. Ces deux techniques nécessitant un vide poussé, nous exposerons la préparation d'échantillon requise pour la microscopie électronique en transmission (la préparation d'échantillon pour la microscopie à effet tunnel ayant été décrite dans le Chapitre IV). Ensuite nous présenterons les résultats obtenus avant de les mettre en relation dans l'élaboration d'un modèle décrivant la répartition de l'excédent d'arsenic dans le matériau et son comportement en fonction de la température de croissance. Nous verrons qu'en fonction de la température de croissance, les défauts à l'origine du changement de propriété des échantillons changent. Pour les très basses températures de croissance, le recuit provoque la précipitation des antisites d'arsenic. Ces échantillons présentent alors un temps de vie de l'ordre de la picoseconde. Pour les basses températures de croissance, il perdure des antisites d'arsenic dans la couche dans des concentrations moindres que dans l'échantillon non-recuit. Il en résulte un temps de vie plus long qui répond au cahier des charges pour la conception de photo-commutateur.

V.1 Préparation des échantillons.

Les études de microscopie électronique en transmission (TEM) nécessitent de fabriquer une lamelle suffisamment fine pour que les électrons puissent être transmis à travers toute l'épaisseur de l'échantillon. Cette préparation est faite grâce à un faisceau ionique focalisé (FIB pour Focused Ion Beam en anglais). L'énergie du faisceau est de 20 keV pour un courant de 50 nA. Le procédé de fabrication consiste dans un premier temps en la pose d'une grille en molybdène (qui permettra l'extraction de la lame). Des tranchées sont taillées de part et d'autre de celle-ci pour permettre la gravure d'une lame par le faisceau d'ions (Figure V.1).

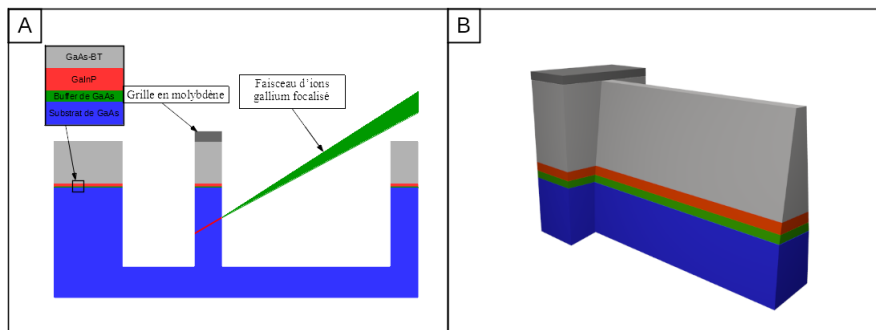


FIGURE V.1: Schéma du procédé pour obtenir une lame par découpe FIB (A) et la lame taillée en biseau résultante (B).

La lame est ensuite taillée en biseau jusqu'à une épaisseur d'environ 100 nm (Figure V.2) épaisseur suffisamment petit pour permettre l'étude de la lame par microscopie électronique en transmission.

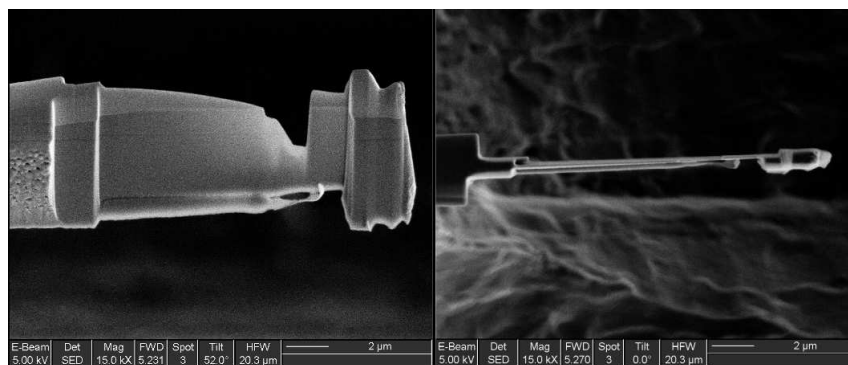


FIGURE V.2: Vue de côté (à gauche) et vue du dessus (à droite) de la lame FIB produite pour les analyses TEM.

V.2 Effet du recuit

Les échantillons analysés sont les mêmes que ceux présentés dans le Chapitre IV, c'est-à-dire G131001 fabriqué à 240°C et G131210 fabriqué à 325°C à ceci près qu'ils sont soumis au recuit tel que décrit dans la Figure III.3. Ils sont recuits respectivement à 580°C et à 620°C . Dans un premier temps, nous étudierons les changements structuraux que subit l'échantillon fabriqué à très basse température (240°C) avant de considérer celui fabriqué à basse température (325°C).

V.2.1 Échantillon fabriqué à très basse température.

V.2.1.1 Étude microscopique

Analyses STM La Figure V.3 compare deux images STM de surfaces (110) obtenues par clivage sous ultra-vide de couche BT. La Figure V.3 présente une surface de l'échantillon fabriqué à 240°C non-recuit. La majorité des défauts qui y sont observés ont été identifiés dans le Chapitre IV et nommés défauts A, B et C. Ils ont été attribués à la présence d'un antisite dans le second plan.

Sur la Figure V.3.b, la surface clivée de l'échantillon de GaAs-BT fabriqué à 240°C et recuit à 580°C pendant 40 s ne présente plus les protrusions caractéristiques des antisites. Seulement des lacunes d'arsenic ou des regroupements de lacunes en surface sont visibles ainsi que plusieurs terrasses atomiques ce qui doit être lié à la grande difficulté que nous avons rencontrée pour cliver cet échantillon. Il semble donc que le recuit ait provoqué une forte diminution de la concentration d'antisites voire leur disparition complète.

Analyse TEM Pour comprendre l'absence d'antisites dans cette couche après recuit, des expériences de microscopie électronique en transmission ont été réalisées. Sur la Figure V.4.a, on peut voir le micrographe TEM de l'échantillon fabriqué à 240°C et recuit à 580°C pendant 40 s.

On constate de nombreuses taches sombres. Nous associons ces taches à des précipités d'éléments V en accord avec la littérature [60, 17, 21, 14, 135]. Leur diamètre moyen est de $3,6\text{ nm}$ et les plus gros d'entre eux se caractérisent par l'apparition de franges de Moiré visibles dans l'insert de la Figure V.4. Elles indiquent la différence de structure cristalline

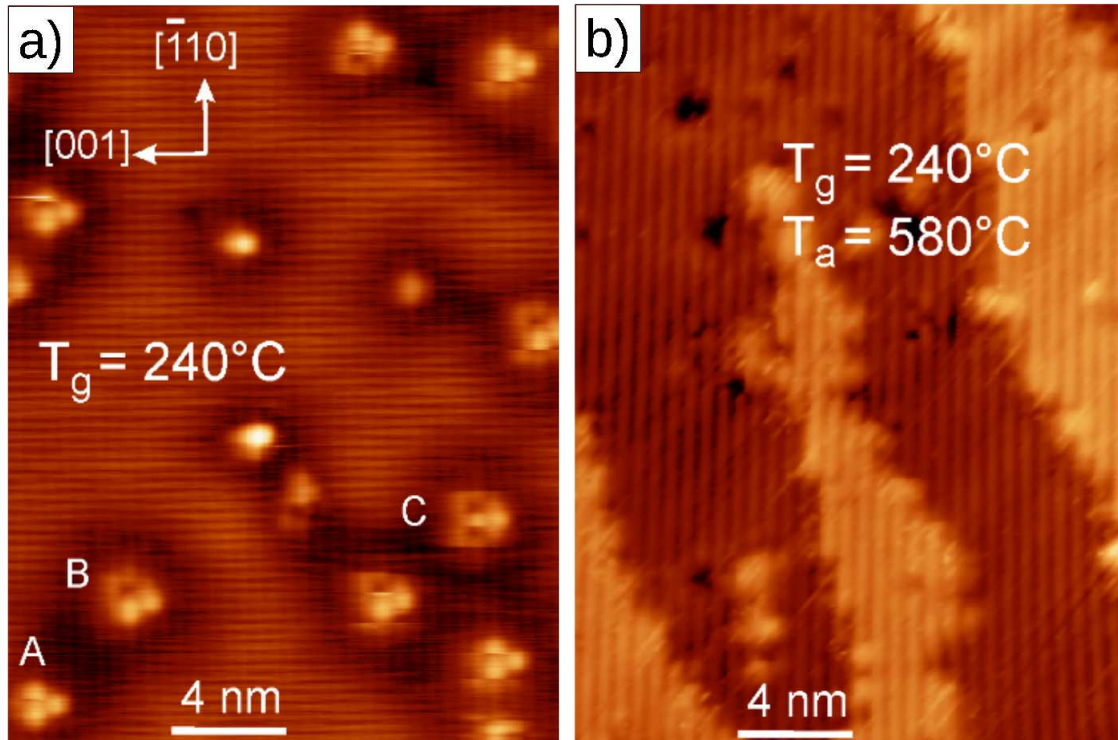


FIGURE V.3: Image STM à courant constant d'une surface clivée (110) de GaAs-BT fabriqué à (a) 240°C et recuit à (b) 580°C . Les conditions d'analyses sont : un courant de consigne de (a) 10 pA , (b) 10 pA ; une tension de (a) $-1,8\text{ V}$, (b) $-2,0\text{ V}$; une température de (a) 77 K , (b) 300 K . Les antisites et les complexes appartenant au second plan atomique sous la surface sont marqués A, B et C.

entre le précipité et le matériau environnant. À partir de l'épaisseur de la lame TEM, nous estimons une densité de précipités égale à $1,2 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$.

Leur présence révèle un grand excédent d'éléments V dans le matériau, ce qui est en accord avec les résultats obtenus sur le GaAs-BT pour lesquels les faibles températures de croissance provoquent l'incorporation d'une grande concentration d'antisites d'arsenic qui forment des précipités avec le recuit. On comprend alors pourquoi aucun antisite n'est présent sur la Figure V.3.b. De même, le clivage difficile de l'échantillon peut s'expliquer par les nombreuses contraintes locales induites par les précipités.

Toutefois, puisque notre matériau est un alliage dilué de GaAsP-BT, du fait de sa forte concentration en atomes de phosphore, $2 \times 10^{20}\text{ at.cm}^{-3}$, la nature chimique de ces précipités pourrait être sensiblement différente et contenir du phosphore. En effet, la majorité des défauts contenus dans le matériau avant recuit, et susceptibles de précipiter, a été associée à des antisites d'éléments V (probablement des antisites d'arsenic compte tenu

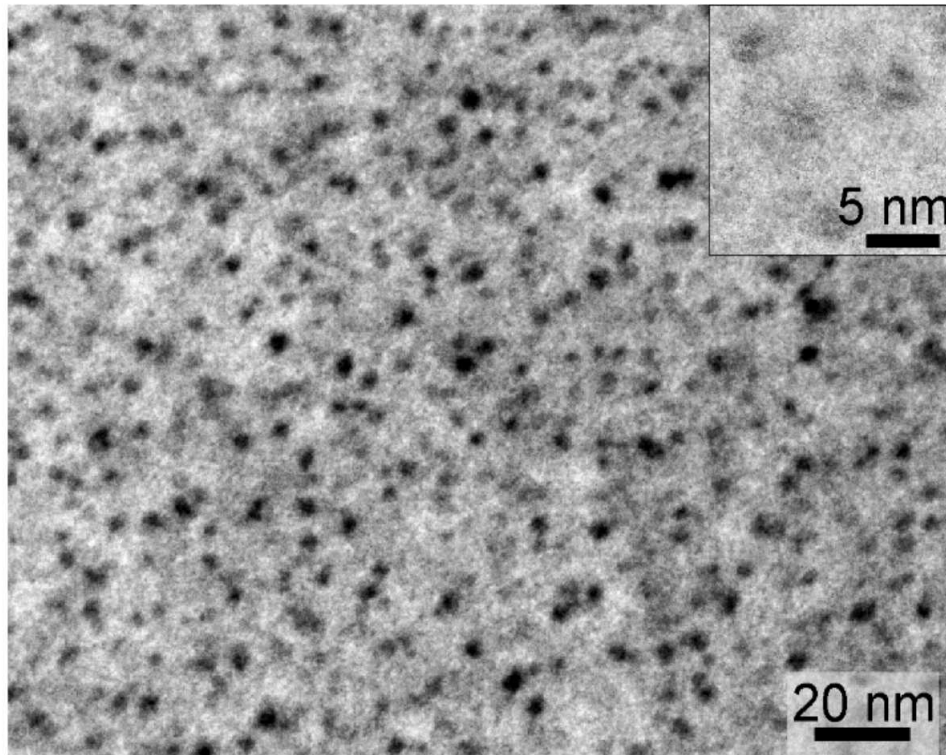


FIGURE V.4: Image TEM en section transversale obtenue après recuit à 580°C pendant 40 s sur l'échantillons de GaAs-BT fabriqué à 240°C . Insert : Micrographe TEM en section transversale à haut grossissement révélant un motif de Moiré à la position des plus gros précipités relevés.

des résultats de simulations), certains d'entre eux pouvant former des complexes (antisite d'arsenic entouré d'atomes de phosphore par exemple). De cette manière, on s'attend à ce que ce soit ces défauts qui précipitent pour former des clusters. Cependant, les précipités sont trop petits pour permettre au TEM d'en extraire une structure cristalline à partir de taches de diffraction et donc de déterminer leur nature chimique.

Nous avons aussi entrepris de recuire les échantillons à 600°C pendant 40 min. Mais il s'est avéré que les précipités ne grossissent pas de manière significative pour donner lieu à des cristallites dont la structure devient visible au TEM. Ceci est en accord avec la dynamique de précipitation présentée dans le Chapitre I.

Nature des précipités Pour comprendre la nature de ces précipités, nous nous aiderons des analyses XRD menées dans le Chapitre III et de la modélisation de la contrainte associée. Nous comparerons ces résultats avec des analyses XRD menées sur un nouvel

échantillon fabriqué dans un bâti d'épitaxie à source solide contenant moins de phosphore et fabriqué à la même température.

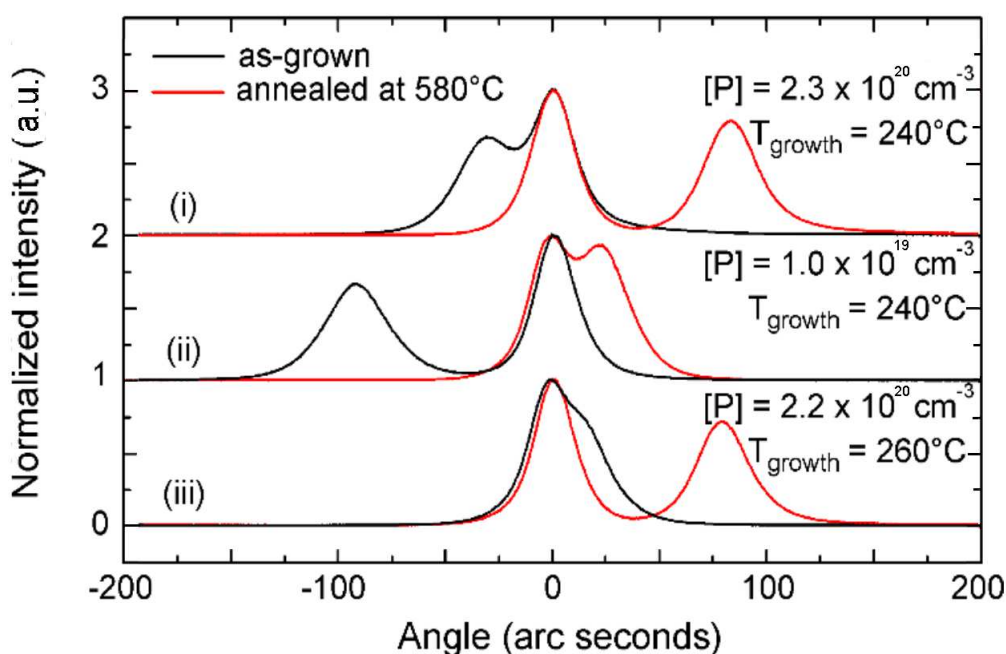


FIGURE V.5: Comparaison des diagrammes normalisés de diffraction X mesurés sur les échantillons de GaAsP-BT fabriqués à différentes températures avec différentes concentrations de phosphore.

Sur le graphe de la Figure V.5 le diagramme de diffraction X pour l'échantillon G131001 fabriqué à la plus basse température (240°C) contenant $2,3 \times 10^{20} \text{ P.cm}^{-3}$ présente deux pics sur le diagramme (i). Le pic centré en zéro est le plus intense, il est également le plus fin ; il est associé au substrat de GaAs. L'autre pic est épaulé au premier et est centré en $-30''$, révélant ainsi une contrainte dans la couche de GaAs-BT dont la cause est l'excédent d'éléments V provoqué par la faible température du substrat pendant la croissance. Le nouvel échantillon (diagramme (ii)) ne contient pas de couche de GaInP et a été réalisé dans un bâti à sources solides, la concentration de phosphore déduite d'analyse SIMS donne $[P] = 1,0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ dans la couche BT. Ainsi son diagramme de diffraction X (diagramme ii) présente un pic décalé vers les angles négatifs et correspond alors davantage aux diagrammes habituellement obtenus pour du GaAs-BT fabriqué à $240^{\circ}\text{C} - 250^{\circ}\text{C}$ [136]. La position de ce pic est donc sensible à la concentration de phosphore, comme nous l'avons déterminé dans le Chapitre III. Avec l'augmentation de la température de

croissance la concentration d'antisites d'arsenic dans le matériau diminue. Ainsi, on voit que pour une même concentration de phosphore que pour le diagramme (i), le diagramme (iii) présente un pic épaulé au pic central et centré en 20° . Donc, la position du pic est sensible également à la concentration d'antisites. On remarque également en comparant les diagrammes (i) et (iii) que le recuit provoque la même contraction de la maille en décalant le pic de la couche BT vers 75° . Puisque les images STM ne révèlent pas d'antisites sur l'échantillon fabriqué à très basse température (240°C) et que la contraction de la maille provoquée par le phosphore est inchangée par le recuit, c'est donc que les précipités observés par TEM sont composés d'atomes d'arsenic principalement.

V.2.1.2 Temps de vie des porteurs

Pour rendre compte de ces changements structuraux, électroniques ou chimiques, nous avons également étudié l'effet du recuit sur le signal de réflectivité résolue temporellement. Sur la Figure V.6, on peut voir les courbes de réflectivité résolue temporellement avant et après recuit.

Les Figure V.6.a et b présentent les variations normalisées de la réflectivité résolue temporellement pour les échantillons fabriqués à 240°C et 260°C . Avant recuit, les échantillons présentent un signal bipolaire en accord avec une grande concentration d'antisites, c'est-à-dire que la grande concentration de défauts dans le matériau provoque avec l'absorption des impulsions laser une stimulation de ce phénomène [62]. Sous stimulation laser, les états de la bande de valence ainsi que les états associés aux antisites se vident. Ces derniers peuvent alors être remplis très rapidement par des électrons provenant de la bande de valence et ensuite être injectés en bande de conduction à la fin du processus d'excitation optique. Un tel mécanisme conduit au signal négatif [67]. Ce phénomène est moins marqué quand la concentration d'antisites baisse comme le montre l'échantillon fabriqué à 260°C .

Pour les recuits à 580°C et à 620°C , on peut décomposer les signaux en deux contributions. Dans un premier temps, il y a un pic d'augmentation de la réflectivité qui correspond à la simultanéité des impulsions de pompe et de sonde suivie d'une décroissance rapide. Cette décroissance a lieu pour les faibles retards entre pompe et sonde et dure environ 100 à 200 fs (désigné par τ_1 sur la figure). Elle est provoquée par la relaxation et la thermalisation des porteurs de charges photoexcités dans les bandes [67].

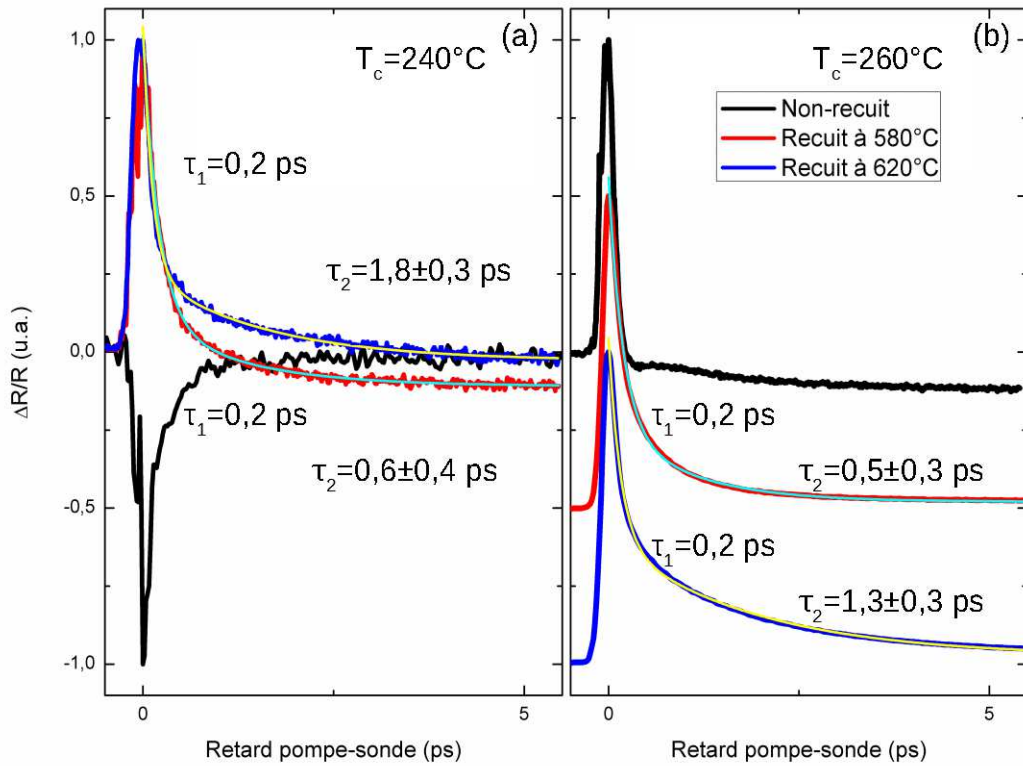


FIGURE V.6: Comparaison de la réflectivité résolue temporellement par pompe-sonde normalisée pour les échantillons de GaAs-BT fabriqués à (a) 240°C et (b) 260°C avant et après recuit à 580°C et 620°C . Les signaux correspondant aux recuits pour la figure (b) sont décalés en ordonnée. La concentration de phosphore correspondante est (a) $2,3 \times 10^{20} \text{ at./cm}^3$ et (b) $2,2 \times 10^{20} \text{ at./cm}^3$

Dans un second temps, on observe une décroissance qui correspond à la recombinaison des porteurs de charge via les niveaux présents dans la bande interdite. Du fait de l'absence d'antisites dans l'échantillon G131001 après recuit comme l'atteste l'image STM de la Figure V.3.b, on associe ce temps de vie très court à la présence de précipités provoqués par le recuit et observés par TEM (Figure V.4). Pour des recuits à 580°C , les échantillons fabriqués à 240°C et 260°C présentent un temps de vie de $0,6 \pm 0,4 \text{ ps}$ et $0,5 \pm 0,3 \text{ ps}$ qui est en accord avec les temps de vie obtenus pour les échantillons fabriqués dans des conditions similaires [66, 61, 112]. Avec le recuit à 620°C , le temps de vie augmente à $1,8 \pm 0,3 \text{ ps}$ et $1,3 \pm 0,3 \text{ ps}$. On associe cette augmentation du temps de vie à l'augmentation en taille et la diminution en concentration des précipités d'arsenic [137] puisque le temps de vie associé aux précipités est inversement proportionnel à ces deux quantités et est défini par $\tau = 1/(\sigma_{ppt}\nu N_{ppt})$ avec la section de capture $\sigma_{ppt} = \pi(d_{ppt} + d_{dep})^2/4$, d_{ppt} et d_{dep} respectivement le diamètre des précipités et le diamètre de la zone de charge d'espace

autour de ceux-ci, ν la vitesse thermique et N_{ppt} la concentration de précipités.

V.2.2 Échantillon fabriqué à basse température.

V.2.2.1 Étude microscopique

Analyses STM Que le matériau ait été fabriqué à 240 ou 325°C, les mêmes types de défauts sont observés avant recuit. La différence devient nette après le recuit. Ainsi, la surface clivée de l'échantillon de GaAs-BT fabriqué à 240°C et recuit à 580°C pendant 40 s ne présentait pas d'antisites sur la Figure V.3.a mais seulement des lacunes ou des regroupements de lacunes en surface de même que de nombreuses terrasses atomiques. Par contre, la surface clivée de GaAs-BT fabriqué à 325°C et recuit à 620°C pendant 40 s présente une grande concentration de défauts A, B et C qu'on reconnaît sur la Figure V.7.b bien qu'ils ne soient plus entourés d'un halo sombre. À ces défauts nous avons associé des antisites situés deux plans atomiques sous la surface et chargés négativement. Le changement de contraste observé ici peut s'expliquer par l'utilisation d'une tension négative de 2,5 V plus élevée que sur l'échantillon non-recuit. De cette manière, davantage d'états de la bande de valence contribue au courant tunnel minimisant l'influence des états de surface C_3 . Il est également possible que la pointe n'ait pas tout à fait le même travail de sortie ou que la position du niveau de Fermi ait changé étant donné qu'elle n'est pas fixe sur la largeur de la couche. De même, une transformation dans la nature chimique des antisites pourrait avoir lieu à cause du recuit. Quelle qu'en soit la raison, les défauts A, B et C et d'autres défauts de symétrie comparable mais de contraste différent sont toujours présents. Ils indiquent la présence d'antisites en grande concentration dans cette couche malgré le recuit à plus haute température que le précédent échantillon.

Les images STM à courant constant consécutives obtenues sur cet échantillon révèlent également la migration des défauts vers la surface. C'est ce qu'illustre la Figure V.8, deux nouveaux défauts complexes apparaissent dans la deuxième image alors que deux autres défauts changent de configuration. Puisque la quantité de défauts et surtout d'antisites augmente au cours de l'imagerie, il est impossible d'estimer une concentration d'antisites sur cet échantillon contrairement aux analyses effectuées sur du GaAs-BT ou de l'InGaAs-BT où l'antisite était stable au cours de l'imagerie [19, 37].

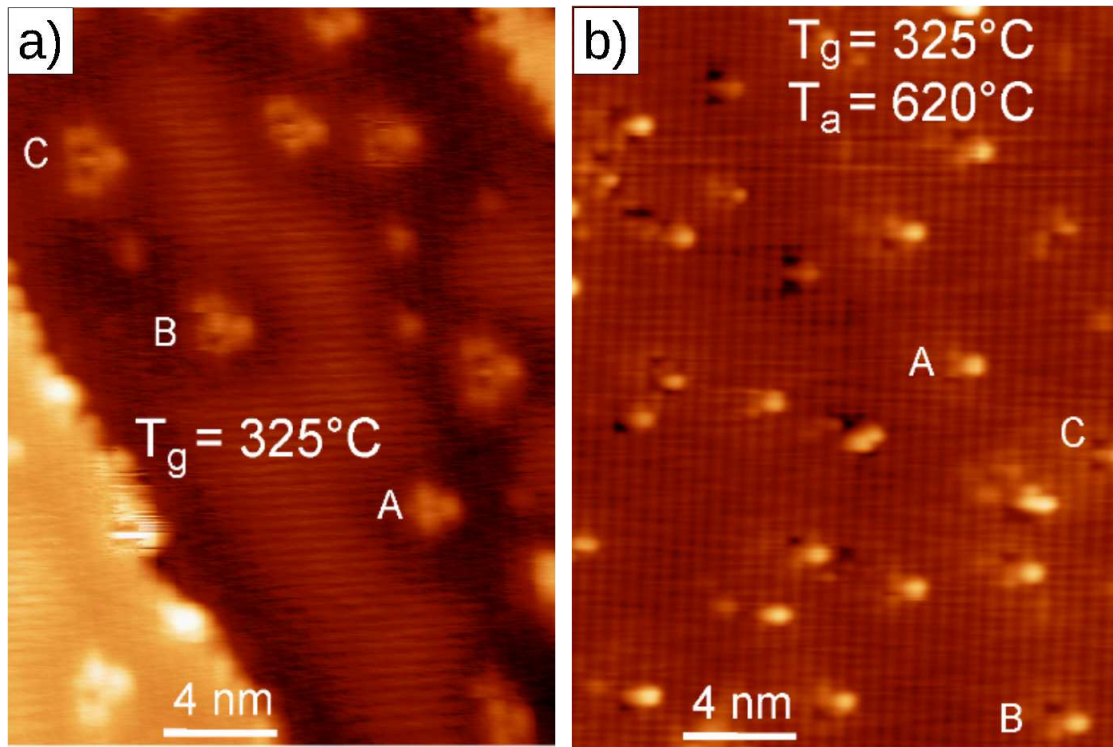


FIGURE V.7: Image STM à courant constant d'une surface clivée (110) de GaAs-BT fabriqué à (a) 325°C et recuit à (b) 620°C . Les conditions d'analyses sont : un courant de consigne de (a) 10 pA , (b) 10 pA ; une tension de (a) $-1,8\text{ V}$, (b) $-2,5\text{ V}$; une température de (a) 77 K , (b) 77 K . Les antisites et les complexes appartenant au second plan atomique sous la surface sont marqués A, B et C.

Analyse TEM Pour comprendre l'influence du recuit, des expériences de microscopie électronique en transmission ont aussi été réalisées. Sur la Figure V.9, on peut voir le micrographe TEM de l'échantillon fabriqué à 325°C et recuit à 580°C pendant 40 s . On note que le même contraste de gris a été utilisé que pour la Figure V.4. Contrairement à l'échantillon fabriqué à 240°C , une plus haute température de croissance de 325°C ne conduit pas à la formation de précipités. Ce résultat est cohérent avec les analyses STM de l'échantillon qui révèlent l'absence de précipités ou au moins une précipitation incomplète puisque les antisites sont toujours visibles après un recuit à 620°C .

L'excédent d'arsenic intégré dans le matériau est inversement proportionnel à la température de croissance du matériau [11]. La concentration d'antisites décroît donc quand la température de croissance augmente. Bien qu'on observe une grande concentration d'antisites en surface sur l'échantillon G131210 fabriqué à 325°C et recuit à 620°C , la

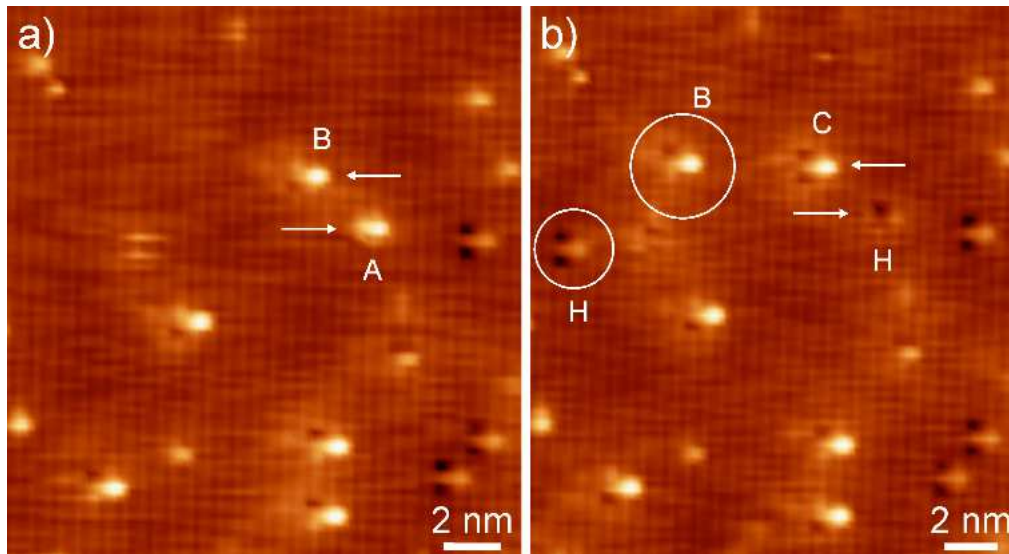


FIGURE V.8: Images STM à courant constant consécutives d'une surface (110) obtenue par clivage de GaAs-BT fabriqué à 325°C et recuit à 620°C . Les paramètres sont : $I = 10 \text{ pA}$, $V = -2,0 \text{ V}$ et $T = 77 \text{ K}$. Les cercles et flèches mettent en valeur l'apparition ou le changement des défauts dans la deuxième image.

concentration d'antisites dans le volume doit être bien moindre, en accord avec les analyses XRD qui ne montrent pas d'épaulement du pic principal avant et après recuit. Nous savons que l'incorporation d'antisites est souvent électriquement compensée par la formation de lacunes de gallium (à une concentration moindre) [11]. Pour cette raison, nous attribuons l'absence de précipités à une trop faible concentration de lacunes de gallium dans l'échantillon fabriqué à 325°C . Ce manque de lacunes réduit fortement la diffusion des antisites et leur condensation en précipités.

V.2.2.2 Temps de vie

Pour rendre compte de changements éventuels dans le matériau, nous avons également étudié l'effet du recuit sur le signal de réflectivité résolue temporellement. Sur la Figure V.10, on peut voir les courbes de réflectivité résolues temporellement avant et après recuit.

Avant recuit, le signal est atypique puisqu'il peut se décomposer en trois décroissances exponentielles. D'abord, comme pour les échantillons fabriqués à très basses températures et recuit, on observe une forte augmentation de la réflectivité qui correspond à la simultanéité entre les impulsions de pompe et de sonde. S'ensuit une décroissance rapide (de constante τ_1) correspondant à la thermalisation et à la relaxation des porteurs de charge

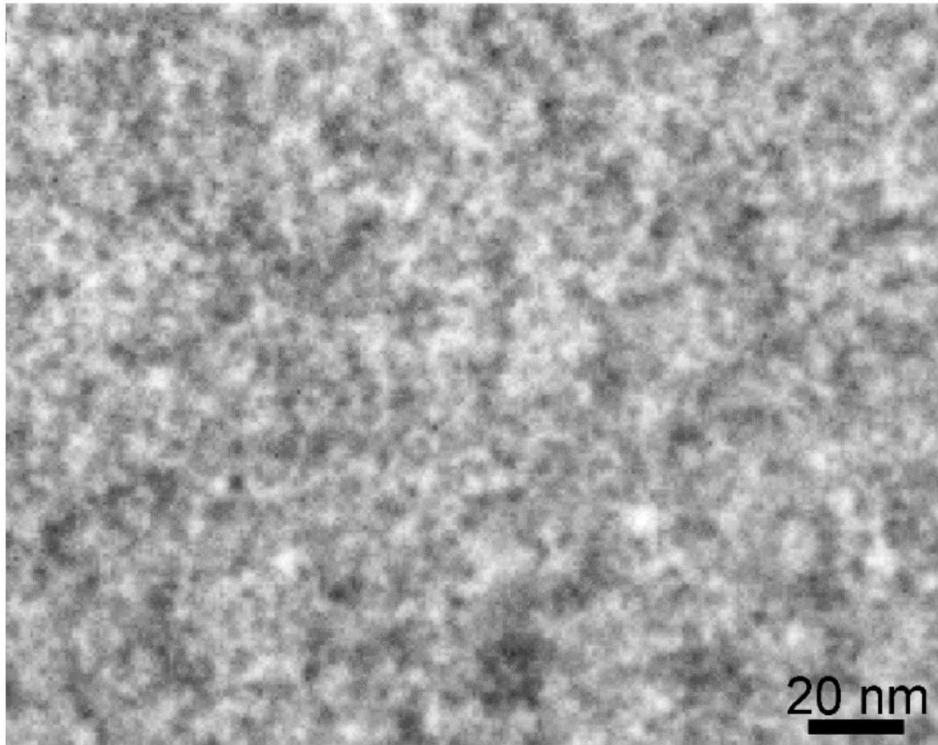


FIGURE V.9: Image TEM en section transversale obtenue après recuit à 580°C pendant 40 s sur l'échantillons de GaAs-BT fabriqué à 325°C .

photoexcités. Dans un second temps, on voit une décroissance un peu moins rapide (de constante τ_2). Dans le Chapitre IV, nous avons associé ce temps de vie à la recombinaison des porteurs de charges par l'intermédiaire des états profonds des antisites d'arsenic. Le caractère atypique de la courbe tient en la troisième partie de la courbe. En effet, une décroissance longue (de constante $\tau_3 = 12,0 \pm 1,5\text{ ps}$) peut correspondre à la présence d'autres états électroniques dans la bande interdite. Puisque les échantillons fabriqués à basse température et recuits présentent une décroissance bi-exponentielle de la réflectivité, nous suggérons la présence de complexes en très faible concentration présents dans l'échantillon non-recuit et responsables du temps de vie long de $12,0 \pm 1,5\text{ ps}$.

Après recuit, le signal de réflectivité ne se décompose qu'en deux décroissances exponentielles. De cette manière, après la thermalisation et la relaxation des porteurs de charges décrits par la constante $\tau_1 = 0,2\text{ ps}$, on observe que le temps τ_2 associé à la recombinaison par les pièges dans la bande interdite, comme pour les échantillons fabriqués à très basses températures, augmente avec la température de recuit passant de $\tau_2 = 6,8 \pm 0,4\text{ ps}$ à $\tau_2 = 7,9 \pm 0,5\text{ ps}$ pour le recuit à 580°C et 620°C . Ceci indiquerait une diminution

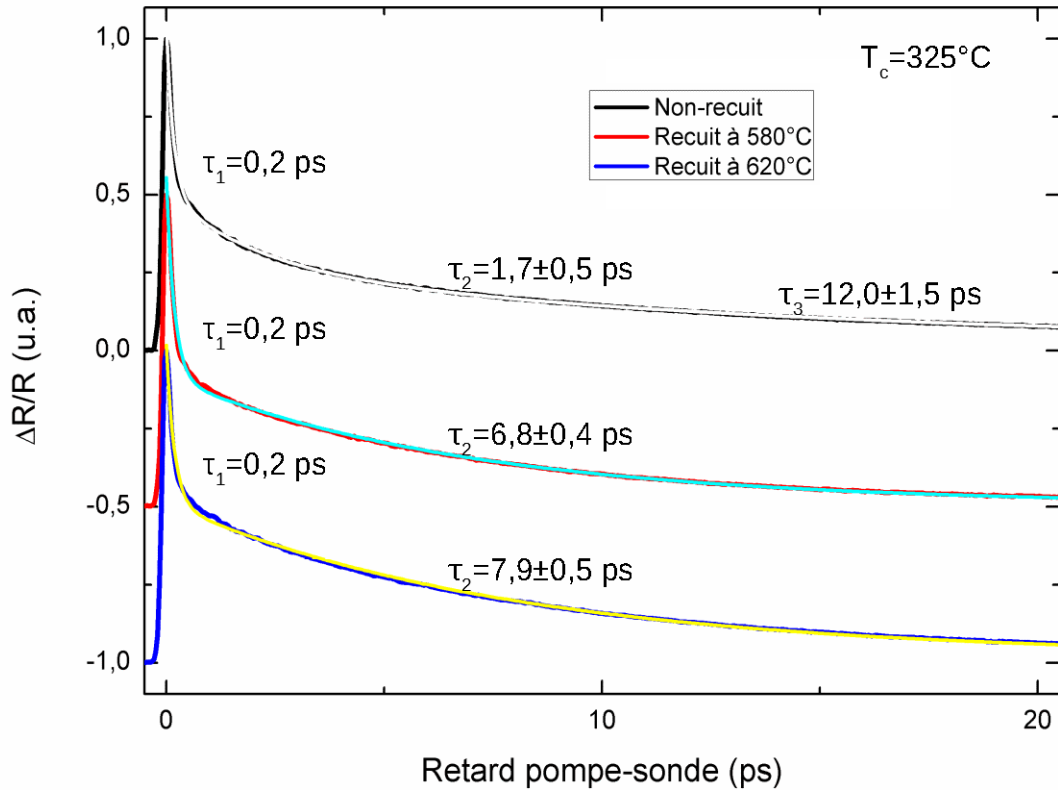


FIGURE V.10: Comparaison de la réflectivité résolue temporellement par pompe-sonde normalisée pour les échantillons de GaAs-BT fabriqués à 325°C avant et après recuit à 580°C et 620°C . Les signaux correspondants aux recuits sont décalés en ordonnée. La concentration de phosphore correspondante est de $0,7 \times 10^{20} \text{ at./cm}^3$

de la concentration des antisites puisque le micrographe TEM (Figure V.9) de l'échantillon fabriqué à 325°C et recuit à 620°C pendant 40 s ne présente pas de précipités. Ce phénomène est accompagné par la disparition des complexes ou leur réorganisation. En considérant une section de capture $\sigma = 3 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ [17] et une vitesse thermique à 300K $\nu_{th} = 4,65 \times 10^5 \text{ m/s}$, on estime que la concentration d'antisites d'arsenic est de $[As_{Ga}] = 0,9 \pm 0,1 \times 10^{18} \text{ at./cm}^3$. Le changement de temps de vie correspondrait alors davantage à un changement de configuration des défauts qu'à une variation de concentration. Ce qui est en accord avec les résultats XRD du Chapitre III et avec la littérature présentée dans la Figure I.22.

V.3 Variation du temps de vie

Le GaAs-BT recuit étant un matériau utilisé dans des applications sensibles (défense électronique), il est important de déterminer l'évolution de ses propriétés dans les conditions d'utilisation au sein des dispositifs et au cours de son vieillissement. Pour ce faire, nous avons mesuré le temps de vie de l'échantillon présentant un temps de vie très court à 200 K, à 291K et à 350 K. Ces températures sont celles auxquelles le dispositif peut être soumis au cours de son utilisation. Également pour rendre compte de l'effet du vieillissement, nous avons comparé les temps de vie des échantillons juste après recuit et deux ans après. Notons, qu'ils ont été conservés à l'air et à température ambiante sans couche de protection.

V.3.1 Effet de la température sur le temps de vie

Afin d'éviter une modification de la réfraction de l'air aux alentours de l'échantillon lors de la mesure de réflectivité résolue temporellement par pompe-sonde en fonction de la température, l'échantillon a été placé sous vide primaire dans un cryostat. Du fait de la variation de la bande interdite du GaAs $E_g(T)$ avec la température [89], la longueur d'onde du laser λ ($\lambda = 0,82 \mu m$ à 291K) a été adaptée afin de sonder le matériau avec le même excédent énergétique ΔE quelle que soit la température utilisée de sorte que : $\lambda = 1,24 / (E_g(T) + \Delta E)$.

L'étude variation du temps de vie en fonction de la température a été effectuée sur du GaAsP-BT épitaxié à 240° C et recuit à 580° C car sa très basse température de croissance a permis une incorporation importante d'excédent d'arsenic dans le matériau le rendant plus non-stœchiométrique que les autres échantillons. Ce large excédent est à l'origine du temps de vie de porteurs de charge très court. De plus, sa température de recuit étant la plus faible, les chances que des défauts mobiles soient encore présents dans l'échantillon sont plus importantes, ce qui pourrait influencer le temps de vie. Pour finir, il présentait le moins bon rapport signal/bruit et était donc l'échantillon à utiliser pour tester la mesure de réflexion sous vide primaire en cryostat (le hublot de verre ajoutant un bruit supplémentaire à la mesure). De cette manière, la réussite de la mesure d'un temps de vie à travers le hublot prouve que cette mesure est reproductible sur des échantillons présentant un meilleur rapport signal/bruit.

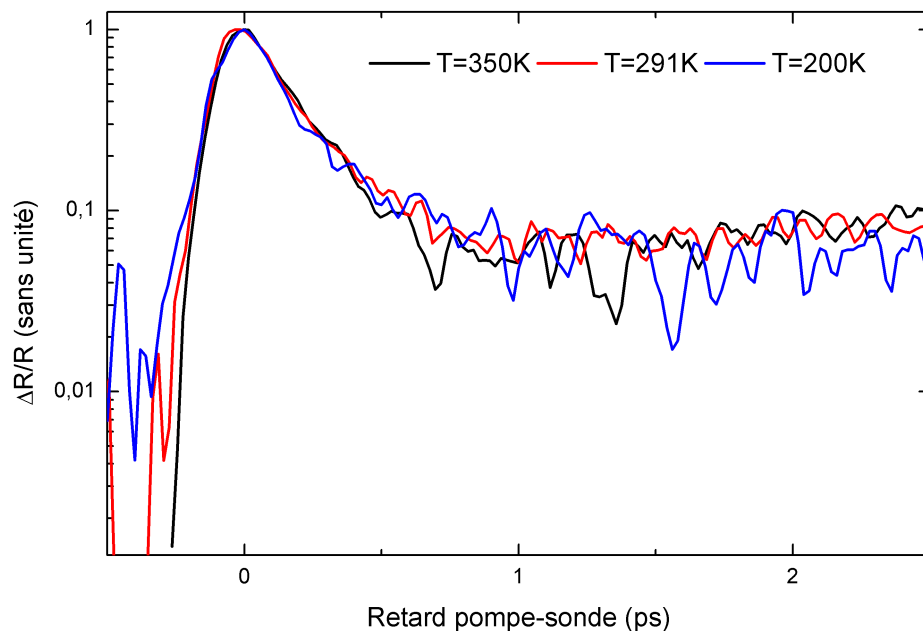


FIGURE V.11: Variation de la réflectance en fonction du délai entre l'impulsion de pompe et de sonde pour un échantillon de GaAs-BT épitaxié à 240°C et recuit à 580°C pendant 40 s pour différentes températures.

Sur la Figure V.11 sont représentées les réflectivités normalisées résolues temporellement par pompe-sonde pour l'échantillon G131001 fabriqué à 240°C et recuit à 580°C. Les mesures présentées ont été réalisées à 200 K, 291 K et 350 K. On y voit la première composante correspondant à la relaxation et à la thermalisation des porteurs de charge inchangée quelle que soit la température utilisée (entre $-72,15^\circ\text{C}$ et $77,85^\circ\text{C}$). En revanche, la deuxième composante semble montrer un très léger écart entre les deux extrema de température. La réflectivité semble augmenter avec la température après la relaxation des porteurs bien que faiblement.

V.3.2 Stabilité du temps de vie après dépôt

Le dépôt d'une couche mince (50 nm) de SiO_2 permet de passiver la surface tout en minimisant les effets anti-reflets de celle-ci. Cependant, ce dépôt implique d'exposer l'échantillon à une température de 300° C pendant 1h, et il a donc fallu vérifier que le temps de vie n'avait pas changé après dépôt. Comme nous pouvons le voir sur la Figure V.12 bien que le temps de vie correspondant à la thermalisation des porteurs ne change pas, on observe que les extrémités des courbes diffèrent. Nous attribuons cette différence entre

les queues à un déphasage causé par le dépôt de SiO_2 et non pas à une modification des défauts.

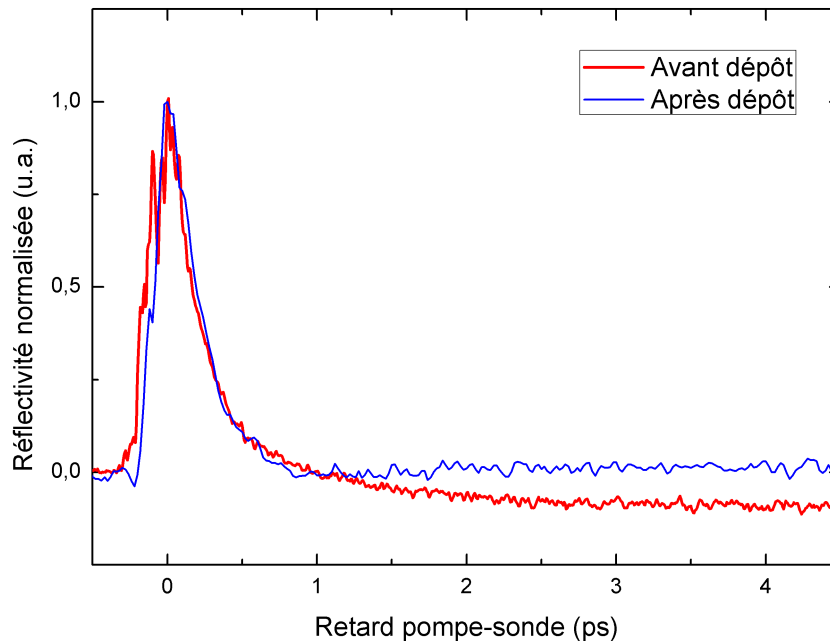


FIGURE V.12: Variation de la réflectance en fonction du délai entre l'impulsion de pompe et de sonde pour un échantillon de GaAs-BT épitaxié à $240^{\circ}C$ et recuit à $580^{\circ}C$ pendant 40 s avant et après dépôt de 50 nm de SiO_2 .

V.3.3 Variation du temps de vie avec le vieillissement

Les mesures de temps de vie sont effectuées sur les échantillons recuits étant donné que seul le matériau recuit est utilisé dans les dispositifs puisqu'il semble être plus stable. On voit sur la Figure V.13, qu'au bout de deux ans le temps de vie change peu compte tenu de l'incertitude de mesure.

Le temps de vie de recombinaison des porteurs par mécanisme SRH (Shockley-Read-Hall) ne semble pas beaucoup varier avec le vieillissement. Les variations observées restent dans la marge d'erreur de l'estimation du temps de vie à partir des courbes de réflectivité résolues temporellement par pompe-sonde. Seuls les échantillons fabriqués à 260 et $325^{\circ}C$ et recuit à $620^{\circ}C$ semblent présenter un changement de dynamique comme on le voit sur la Figure V.13. La variation des temps de vie est résumée dans le Tableau V.1 et représentée sur la Figure V.14. Elle ne montre pas de prédictibilité ou de cohérence de

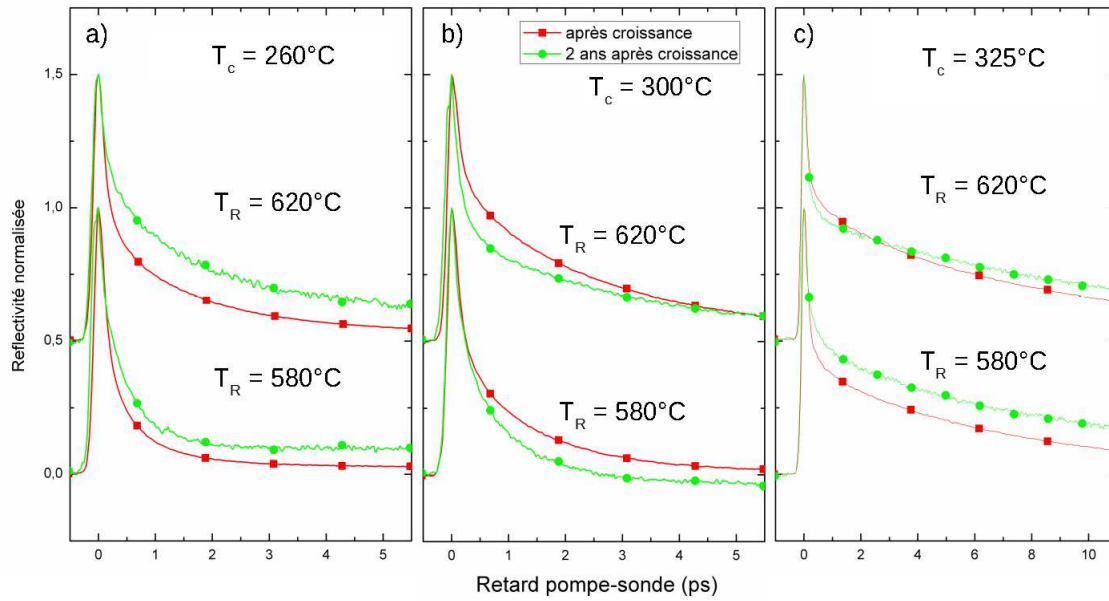


FIGURE V.13: Courbes de réflectivité résolue temporellement par pompe-sonde normalisées des échantillons de GaAs-BT fabriqués à 260°C (a), 300°C (b) et 325°C (c) obtenus après recuit à 580°C ou 620°C et deux ans après recuit. Les courbes des recuits à 620°C sont décalées de 0,5. Les mesures avant et après vieillissement sont superposées.

Référence	Température de recuit ($^{\circ}\text{C}$)	Temps de vie après recuit (ps)	Temps de vie 2 ans après (ps)
G131208 ($T_c = 260^{\circ}\text{C}$)	580	$0,5 \pm 0,3$	$0,6 \pm 0,3$
	620	$1,3 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,3$
G131209 ($T_c = 300^{\circ}\text{C}$)	580	$1,3 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,2$
	620	$2,5 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,2$
G131210 ($T_c = 325^{\circ}\text{C}$)	580	$6,8 \pm 0,4$	$7,3 \pm 0,6$
	620	$7,9 \pm 0,5$	$9,5 \pm 1,2$

TABLEAU V.1: Variation de temps de vie avec le vieillissement.

l'effet du vieillissement sur le temps de vie des porteurs de charge quelles que soient les températures de croissance ou de recuit.

La variation de temps de vie observée au cours du vieillissement, en regard de l'incertitude de l'estimation, n'est pas suffisante pour déterminer si le temps de vie évolue au cours du temps. Des résultats antérieurs présentaient une variation de temps de vie plus importante. Notamment, en normalisant le signal au maximum du pic, on prend en compte les variations de réflectivité causées par les interférences entre les deux faisceaux (puisque'ils sont de même longueur d'onde). Également, en ajustant une courbe automatiquement, on

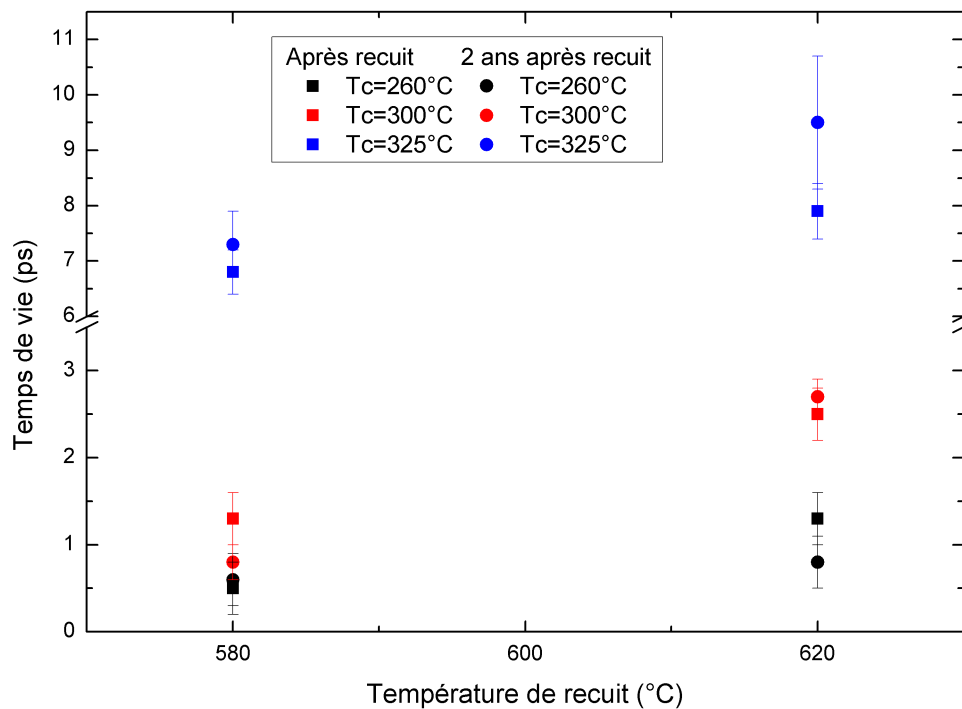


FIGURE V.14: Diagramme du temps de vie mesuré après recuit et 2 ans plus tard en fonction de la température de recuit.

prend en compte la thermalisation des porteurs et l'autocorrélation du faisceau de pompe avec le faisceau de sonde. Le profil obtenu aux environs du retard nul n'est donc pas seulement une décroissance exponentielle mais aussi la décroissance d'un signal gaussien. Pour ces raisons, en ne prenant pas en compte la première picoseconde après le maximum de signal, on gagne en précision sur le signal correspondant à la recombinaison des porteurs de charge. La normalisation du restant de la courbe permet de comparer plus efficacement les résultats obtenus par différentes mesures. L'estimation du temps de vie à partir des courbes de réflectivité nécessite quelques précautions désormais appliquées. Également, on observe sur la Figure V.13, la présence d'un signal quasi-constant pour les temps longs. Puisque la dynamique observable est limitée par la ligne à retard tenter de déterminer l'origine de ce signal «temps long» est hors de portée. Pour estimer le temps de vie des porteurs dans le GaAs-BT à partir des courbes de réflectivité résolue temporellement, on s'abstiendra de considérer ces temps longs dont l'origine physique n'est à ce jour pas connue. Enfin, si l'ajustement automatique des courbes par l'utilisation de logiciels est confortable, il est plus prudent d'effectuer l'ajustement manuellement en traçant une courbe exponentielle en affichage semi-logarithmique.

V.4 Conclusion

La caractérisation STM combinée au TEM et à la mesure du temps de vie par réflectivité résolue temporellement a permis d'identifier deux mécanismes de recombinaisons présents après recuit selon la température de croissance employée.

Pour les échantillons fabriqués à très basses températures ($< 300^{\circ}C$), la grande concentration d'antisites introduite dans le matériau lors de la croissance rend le signal bipolaire avant recuit puisque l'absorption est stimulée par les défauts en grand nombre. Avec le recuit, du fait de leur grande concentration, les antisites d'arsenic précipitent pour former des précipités d'arsenic. Il en résulte un temps de vie court ($\approx 1 ps$) déterminé par la concentration et la taille de ces précipités et non plus par la concentration d'antisites. La comparaison de toutes les analyses semblent indiquer que la majorité des antisites incorporés lors de la croissance sont des antisites d'arsenic.

Pour les échantillons fabriqués à basses températures ($> 300^{\circ}C$), la concentration d'antisites d'arsenic reste assez importante pour permettre un temps de vie court ($\approx 10 ps$) mais n'est pas assez importante pour que le recuit provoque une précipitation complète. De cette manière, la variation de temps de vie avec le recuit s'explique par un possible réarrangement des défauts dans l'environnement des défauts lors du recuit.

Conclusion

Bien que la technique de mesure de température du substrat pendant la croissance ait été améliorée, ce travail de thèse a révélé d'autres problèmes dans la maîtrise de la fabrication du matériau. Celui-ci étant dédié à servir de couche active dans un composant, il requiert une structure d'échantillon basée sur l'utilisation d'une barrière de $Ga_{1-x}In_xP$. Comme nous l'avons montré dans le Chapitre III, l'emploi de la source de phosphore a provoqué l'incorporation involontaire d'atomes de phosphore dans les couches BT. Outre du phosphore, nous avons également identifié de l'indium ce qui a rendu plus complexe l'estimation de la concentration d'antisites dans les couches épitaxiées à basse température par diffraction des rayons X. Pour déterminer l'effet de l'indium et du phosphore sur les spectres de diffraction, nous avons d'abord dû mesurer leur concentration par SIMS.

Nous avons ensuite caractérisé les défauts ponctuels des couches basse température par microscopie à effet tunnel. Nous avons trouvé que les antisites visibles à la surface (110) étaient chargés négativement, contrairement aux résultats de la littérature. Nous avons attribué cet effet à la température de caractérisation de 77 K pour laquelle la contribution des états de la bande de conduction à polarisation négative devient prépondérante devant la contribution des états de bande de valence. Cet effet se produit uniquement à la surface de l'échantillon sous l'influence de la pointe STM. Une fois les défauts ponctuels identifiés, nous avons pu mesurer leur concentration et la corrélérer aux résultats obtenus par XRD. En raison de l'incorporation d'atomes de phosphore comparable à la concentration d'antisites dans le matériau, nous nous sommes interrogés sur la nature chimique des antisites. Des calculs théoriques *ab-initio* ont été réalisés. Ils indiquent une préférence notable pour l'incorporation d'antisites d'arsenic à partir des images STM qui d'après l'analyse statistique de leur distribution sont incorporés avec un état de charge positif lors de la croissance.

Pour finir, nous avons montré que le recuit affecte les couches de GaAsP-BT de différentes manières en fonction de la température de croissance du matériau. Pour les couches fabriquées à très basses températures de croissance, le recuit provoque l'agrégation des antisites d'arsenic en précipités contrairement à celles fabriquées à basses températures qui présentent une précipitation incomplète du fait de la plus faible concentration d'antisites d'arsenic. Du fait de la faible concentration des antisites, il en résulte un temps de vie autour de 8 ps qui est approprié pour intégrer cette couche active dans des photo-commutateurs.

Enfin, l'évolution du temps de vie des couches a été étudié dans le temps. Il en résulte que les temps de vie obtenus deux ans après le recuit sont dans la marge d'erreur de la mesure. Donc, il n'y a pas de variation de temps de vie mesurable provoquée par le vieillissement. Le matériau correspond aux spécifications du dispositif qui requiert une variation de temps de vie de 25%. Pour confirmer ces résultats, un vieillissement en température avec et sans illumination pourrait être mené.

À l'avenir, nous proposons de mesurer le temps de vie par la technique SPPX-STM qui a été développée pendant cette thèse, mais qui n'a pas pu être testée. Grâce à la résolution spatiale du STM, une cartographie du temps de vie le long de l'échantillon pourrait être menée, ce qui permettrait de corrélérer des variations potentielles de ce temps de vie à la concentration d'antisites ou à des précipités. La configuration chimique des atomes autour des antisites est encore mal connue. Comment se placent les atomes de phosphore et d'indium au voisinage de l'antisite ? Des mesures de résonance paramagnétique électronique pourraient aider à résoudre ce problème si les antisites existent dans un état de charge positif dans le matériau, ce qui implique de doper P la couche BT. Il est toutefois intéressant de remarquer que la formation d'antisites d'arsenic est plus favorable que celle d'antisites de phosphore. Aussi, cette étude ouvre la perspective de pouvoir ajuster la largeur de la bande interdite du matériaux épitaxié à basse température sans que la nature chimique du défaut ne change. Ce résultat pourrait conduire à une plus grande flexibilité dans l'optimisation du temps de vie du GaAs-BT. De même, il est possible de réduire la contrainte dans la couche BT lors de la croissance sans modifier la nature et la concentration des antisites grâce à l'utilisation d'un alliage GaAsP.

Annexe A

Développement instrumental : SPPX-STM

Le développement des lasers impulsionnels a permis l'étude des phénomènes ultrarapides [138, 139]. Notamment, les mesures de réflectivité résolue temporellement par pompe-sonde ont rendu possible l'observation de dynamiques de l'ordre de la picoseconde [140] puis femtoseconde [141]. Cependant, les techniques purement optiques ont une résolution spatiale limitée par la longueur d'onde utilisée. Par ailleurs, la microscopie à effet tunnel permet d'observer et caractériser électriquement à l'échelle atomique des structures nanométriques et des surfaces. Elle présente toutefois l'inconvénient d'avoir une faible résolution temporelle, de l'ordre de $10\mu s$. Pour combiner les deux techniques et permettre de sonder des temps ultracourts à des échelles atomiques, on s'intéressera à l'interaction entre un laser et une pointe métallique et aux moyens d'y remédier, notamment en utilisant une modulation de retard qui donne le nom à la technique de mesure : Shaken Pulse Pair Excited STM (SPPX-STM).

A.1 Principe de fonctionnement

L'illumination d'une surface peut être détectée par microscopie tunnel grâce à la variation de potentiel de surface induite qui impactera le courant tunnel. Dans le cas d'une surface de semi-conducteur, pour qu'on détecte l'effet de l'illumination, il faut que l'énergie des photons génère des paires électron-trou qui écrantent le champ électrique et modifient la courbure de bande induite par la pointe. Ainsi, il est possible de détecter l'effet du retard entre deux impulsions lasers sur le courant tunnel moyen et donc de mesurer le temps de vie des porteurs de charges. Dans une première partie, nous expliquerons l'origine physique de ce phénomène en précisant les termes employés. Par la suite, nous détaillerons les obstacles qui peuvent rendre la mesure d'un courant tunnel dépendant du retard entre les impulsions plus délicate. Pour s'y soustraire, nous utiliserons une modulation par alternance de retard. Ensuite, nous présenterons les premiers résultats obtenus ainsi que les développements possibles.

A.1.1 Potentiel de surface photo-induit (SPV)

Potentiel de surface En général, on qualifie de surface les frontières entre deux milieux présentant des propriétés physiques différentes. Plus particulièrement, on nommera «surface libre» la surface séparant un matériau semi-conducteur et le vide (ou un gaz) et interface désignera la surface séparant deux solides. Dans le cas d'un semi-conducteur, l'agencement périodique des atomes interdit une bande d'énergie aux électrons. Cette bande d'énergie est appelée «bande interdite» et sépare la bande de conduction de la bande de valence. Ainsi, en surface, la périodicité du cristal est interrompue ce qui peut former des états électroniques de surface localisés et/ou une double zone de charge : un dipôle de surface. D'autres états peuvent se former, notamment des liaisons pendantes qui ont pour origine les atomes non-liés et/ou un changement de position minimisant l'énergie de surface.

L'apparition des états localisés en surface provoque un transfert de charge entre le volume et la surface. La densité de charge aux environs de la surface diffère de la valeur dans le volume. Il en résulte une zone de charge d'espace qui est électriquement non-neutre et qui implique un champ électrique non-nul à la surface du semi-conducteur. Par conséquent, même sous condition d'équilibre, il y a un potentiel en surface V_s différent du potentiel

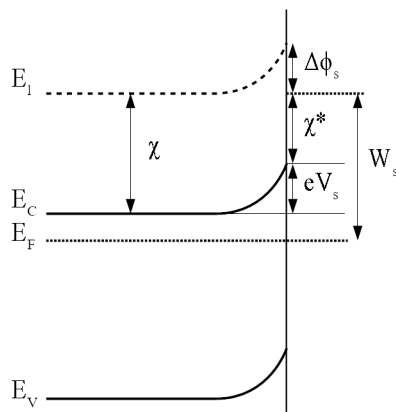


FIGURE A.1: Schéma de la structure de bande d'un semi-conducteur dopé N, présentant un dipôle de surface.

plus loin dans le volume. Par convention, plus les bandes d'énergie sont basses plus le potentiel est important tel que pour $V_s > 0$ il y a une courbure de bande vers le bas.

La structure de bande d'un matériau dopé N est représentée sur la Figure A.1. Dans les semi-conducteurs, on définit en volume l'affinité électronique χ comme l'énergie nécessaire pour transmettre un électron de la bande de conduction au vide, autrement dit $\chi = E_l - E_c$, où E_c est le minimum de la bande de conduction et E_l est le niveau du vide local. Également le travail de sortie W_s qui est l'énergie nécessaire pour émettre dans le vide un électron à partir du niveau de Fermi E_F . Sous l'effet de l'illumination, un potentiel de surface noté eV_s courbe la structure de bande localement. L'affinité effective χ^* en surface peut différer de la valeur dans le volume à cause du dipôle de surface $\Delta\phi_s$.

Effet de l'illumination Le changement de potentiel photo-induit résulte de redistributions ou de transferts de charge suite à l'absorption de photons. En surface, elle se traduit par une modification du potentiel de surface. Cette variation de potentiel n'a lieu que s'il y a, suite à la génération de paires électron-trou, une redistribution de celles-ci. Il y a une forte dépendance entre l'énergie des photons incidents et la variation de potentiel de surface. Si les photons ont une énergie supérieure ou inférieure à la bande interdite, différents mécanismes d'excitation des porteurs auront lieu.

Dans le cas d'une illumination par des photons d'énergie supérieure à la bande interdite, le mécanisme induisant un SPV est décrit par la Figure A.2.a dans le cas d'un semi-conducteur de type N. Le champ électrique dans la zone de charge d'espace en surface

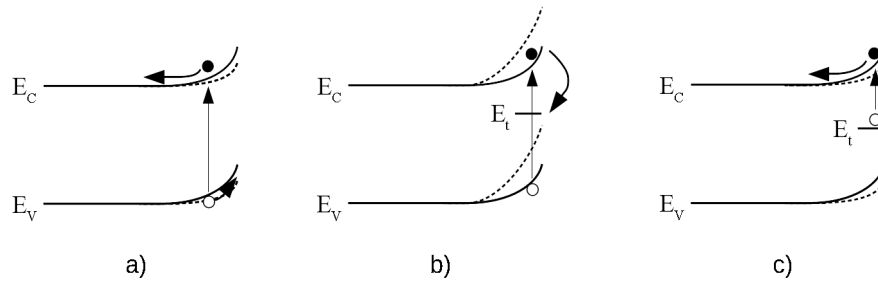


FIGURE A.2: Diagramme de bande de la zone de charge d'espace en surface pour un échantillon semi-conducteur dopé N dans le cas (a) d'une illumination par un photon d'énergie supérieure à la bande interdite, (b) d'une illumination par un photon d'énergie supérieure à la bande interdite avec recombinaison favorisée par la présence d'états dans la bande interdite et (c) d'une illumination par un photon d'énergie inférieure à la bande interdite excitant les électrons piégés. Dans ces diagrammes, les traits pleins correspondent à la structure de bande sans illumination et en pointillés sous illumination.

(ZCE) provoquera un transfert des électrons loin de la surface alors que les trous y seront attirés. Ainsi, la densité d'électrons piégés en surface diminue provoquant une diminution de la courbure de bande.

Lorsque le matériau contient des défauts qui provoquent la formation de niveaux profonds dans la bande interdite, les électrons ou les trous peuvent être préférentiellement piégés en surface (Figure A.2.b). Ainsi, la surface se charge ce qui modifie le potentiel de surface. Ce mécanisme a lieu principalement pour les matériaux présentant à l'équilibre une faible courbure de bande en surface.

Pour les photons d'énergie inférieure à la bande interdite, le mécanisme de recombinaison le plus courant implique aussi une modification de la charge de la surface (et par ce fait le potentiel) par l'excitation de porteurs de charges piégés tel qu'illustré sur la Figure A.2.c.

Mesure du SPV La mesure du potentiel de surface photo-induit est délicate puisqu'il n'a pas pour origine une différence de niveau de Fermi entre la surface et le volume mais une modification de la courbure de bande du fait d'états de surface. Ainsi, on ne peut pas simplement le mesurer avec un voltmètre. De plus, puisqu'il dépend fortement de l'état de surface, tout contact électrique avec la surface le modifiera. Par ce fait, les techniques visant à le mesurer (ou sa variation) n'appliquent pas de contacts électriques directs.

Pour ce faire, on combinera l'excitation optique avec un STM [142]. La mesure du SPV par STM utilise un seul faisceau modulé en amplitude par une roue dentée. La puissance optique utilisée est de 30 mW modulée à 100 Hz .

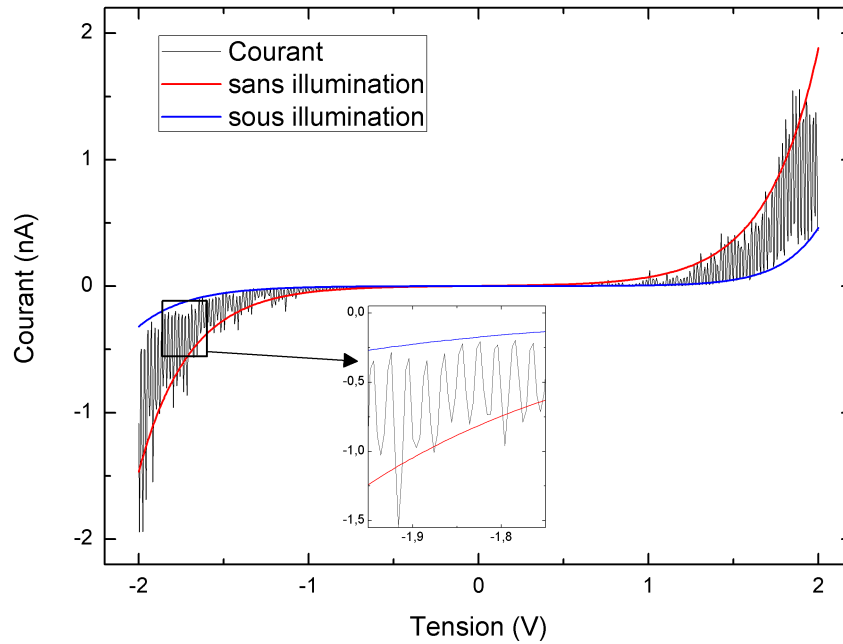


FIGURE A.3: Spectre STM sur un échantillon d'InP ($I_t = 1 \text{ nA}$, $V_s = -2,0 \text{ V} / +2,0 \text{ V}$, $T = 300 \text{ K}$) sous illumination laser modulée ($P = 30 \text{ mW}$) en amplitude par une roue dentée à 100 Hz .

On voit sur la Figure A.3 l'influence de l'illumination sur le spectre tunnel et donc qu'il est possible de mesurer un SPV. Pour le mesurer, il suffit de déterminer la tension sous illumination qui donne le même courant que sans illumination.

A.1.2 Dilatation de la pointe

Pour mesurer la variation de réflectivité par mesure optique, on utilise une modulation d'amplitude de la pompe et une détection synchrone sur le faisceau de sonde réfléchi. Cette méthode de modulation repose sur une variation de puissance optique. Or, si l'on veut combiner la résolution temporelle de la mesure optique et la précision spatiale du STM, il faut considérer les effets que peuvent avoir l'illumination de la pointe à une très faible distance de la surface. Outre l'amplification du champ électromagnétique si sa polarisation est parallèle à l'axe de la pointe [143, 144], l'exposition de la pointe à l'illumination va entraîner son échauffement. Il se traduira par une dilatation non-négligeable de la pointe [145, 146] pouvant aller jusqu'à 15 nm (pour une pointe en tungstène) pour des impulsions de 50 μJ [147]. Pour que cet effet soit constant et n'interfère plus avec la mesure, on doit s'assurer que la période de répétition du laser impulsif ou que la période de modulation du faisceau soit plus faible que le temps que met la pointe à retrouver son équilibre thermodynamique. Plusieurs paramètres interviennent dans l'expansion de la pointe induite par l'illumination. Parmi eux notamment la densité de puissance, la fréquence de modulation (par roue dentée) ou le taux de répétition du laser et la forme de la pointe. En première approximation, la pointe est considérée conique. Dans ce cas, plus l'angle formé par la pointe est faible, plus la dilatation de la pointe varie fortement avec l'énergie des impulsions. On comprend alors que dans le cas d'une pointe parabolique, l'effet sera encore plus important. On s'intéressera à la dilatation provoquée par une illumination laser pour ce type de pointe car les pointes de tungstène préparées par électrochimie présentent généralement ce type de profil (Figure II.21). On peut voir sur la Figure A.4 que la dépendance pour une pointe parabolique diminue avec l'augmentation de la fréquence de modulation ce qui suggère d'utiliser une haute fréquence de modulation pour atténuer l'effet de la dilatation.

Toutefois, puisque la dépendance du courant avec la distance pointe-surface est exponentielle, il est très difficile de s'y soustraire avec cette technique de modulation. Pour que la dynamique de recombinaison des porteurs de charge puisse être détectée en STM, il faut mettre en place un autre système de modulation qui garde la densité de puissance constante sur la pointe.

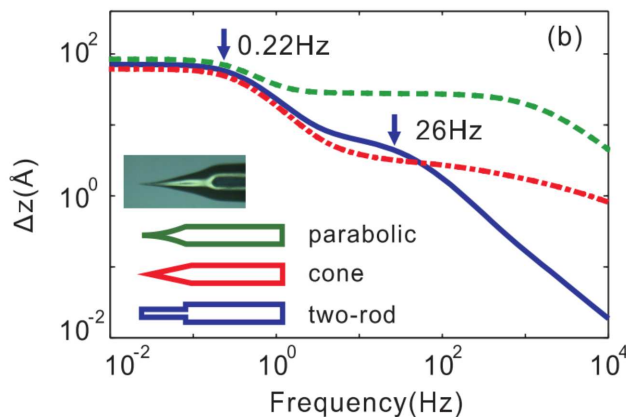


FIGURE A.4: Simulation de réponses fréquentielles de l'extension de la pointe soumise à une illumination laser pour différentes formes de pointe. En bleu, une pointe cylindrique, en rouge une pointe conique et en vert une pointe parabolique [148].

A.2 Mise en œuvre

La modulation en amplitude du laser entraîne une dilatation de la pointe qui interfère avec la variation de courant photo-induite [149, 150, 151]. La mesure résolue temporellement du SPV, et de la recombinaison des porteurs photogénérés, requiert un laser impulsif et un système de modulation qui n'induisent pas de modification de la distance pointe-surface. On utilise alors une modulation du retard ce qui permet de conserver une puissance optique constante sur la pointe et l'échantillon.

A.2.1 Modulation du retard

Pour moduler le retard du faisceau de sonde, un miroir monté sur piézo-moteur a été utilisé [152]. Il en résulte une modulation sinusoïdale du signal comme indiqué sur la Figure A.5. Cette méthode de modulation repose sur l'amplitude du piézo-moteur et ne permet pas de mesurer les signaux faibles ou de moduler à hautes fréquences. La mesure du temps de vie est limitée par la fréquence de répétition du laser (11 ns) et la résolution du signal temporel par la largeur à mi-hauteur des impulsions (200 fs).

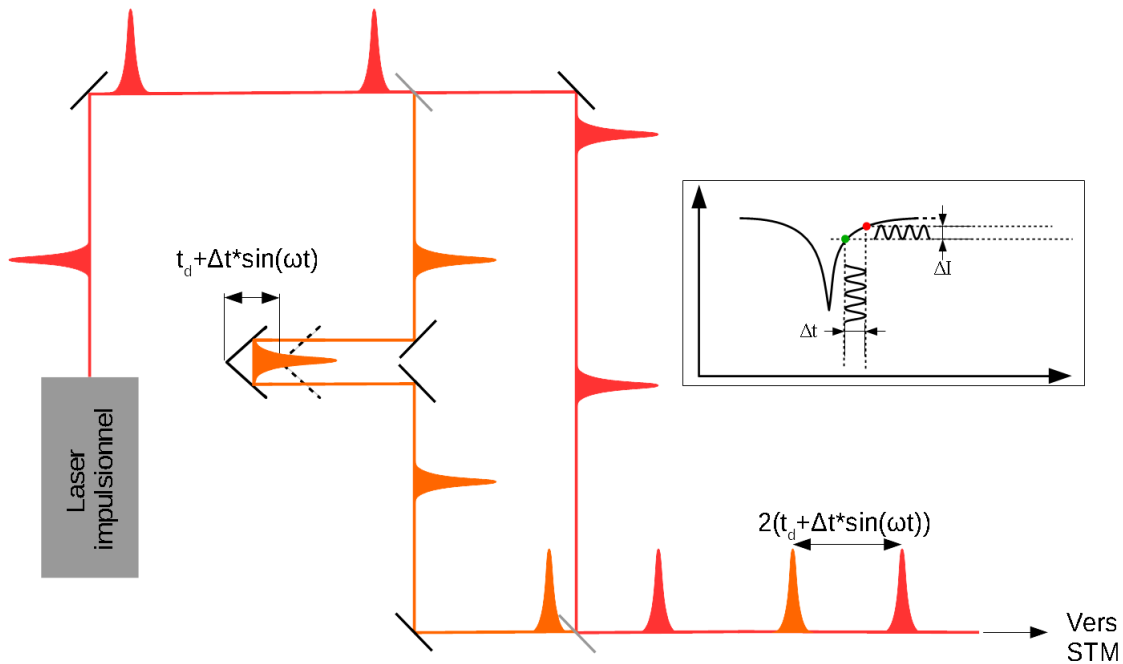


FIGURE A.5: Schéma de modulation du retards. L'amplitude de modulation diminue lorsque le retard augmente.

A.2.2 Modulation par alternance de retard

La mise en œuvre de la modulation par alternance de retard est décrite par la Figure A.6. Ici, nous utilisons une roue dentée pour alterner entre les retards de deux faisceaux de sonde. Le premier faisceau de sonde voit son retard réglé par une ligne à retard alors que le second a un retard long fixe pour servir de signal de référence. Pour que l'alternance soit la moins longue possible on focalise les faisceaux au niveau de la roue dentée (ayant un nombre impaire de pale). De cette manière, lorsqu'une pale de la roue coupe une des sondes, l'autre sonde est transmise. Toutefois, la modulation mécanique empêche que la transition entre les deux faisceaux, même bien réglée, ne produise un faisceau alterné de puissance constante. On obtient alors, soit la superposition soit la coupure des deux faisceaux de sonde pendant un bref instant. Pour cette raison, une modulation électrique est plus appropriée, soit en utilisant des cellules de pockels soit en utilisant des «Pulse-Pickers».

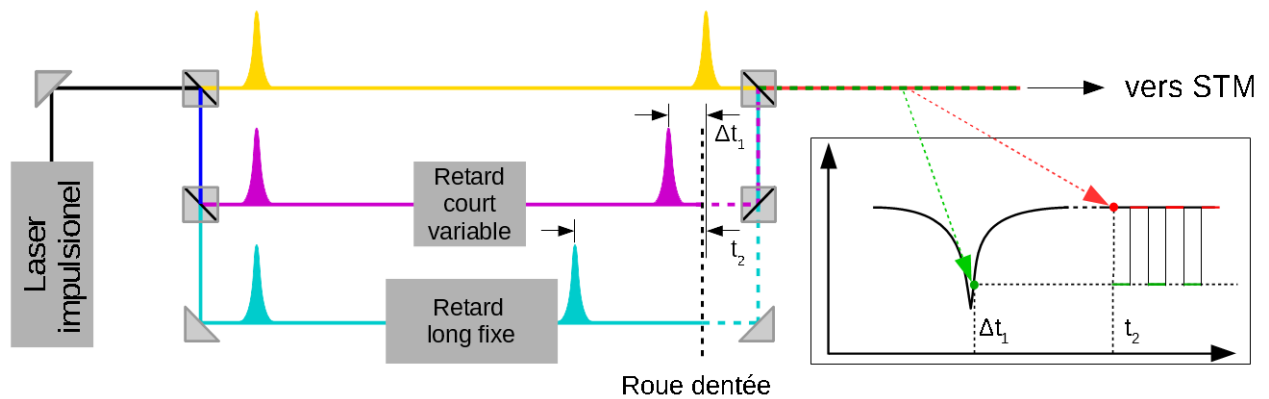


FIGURE A.6: Schéma de modulation par alternance des retards. L'amplitude de modulation diminue lorsque le retard augmente. Le faisceau de pompe est représenté en jaune, la pompe à retard variable en magenta et la pompe à retard fixe en cyan.

A.2.3 Modulation électrique du retard

La modulation électrique du signal représentée sur la Figure A.7 permet de résoudre les problèmes rencontrés avec une modulation mécanique (superposition des deux faisceaux de sonde). Via l'utilisation de «Pulse-Pickers», la fréquence et l'amplitude de modulation est plus importante ce qui abouti à un meilleur rapport signal/bruit [153]. Les «Pulse-Pickers» permettent également de diminuer le taux de répétition du laser. Grâce à cela, une plus grande gamme de temps de vie est mesurable.

A.3 Développements

Pour confirmer le résultat obtenu précédemment, on pourra utiliser une méthode d'alternance de faisceau de sorte à conserver une puissance optique constante sur la pointe. On choisira alors la longueur d'onde d'un des deux faisceaux de sorte que les photons qui le constituent aient une énergie inférieure à la bande interdite de sorte qu'ils ne soient pas absorbés et ne produisent pas de SPV. Pour ce faire on focalisera le faisceau dans un cristal de bêta-borate de baryum pour doubler la fréquence du faisceau comme indiqué sur la Figure A.8.

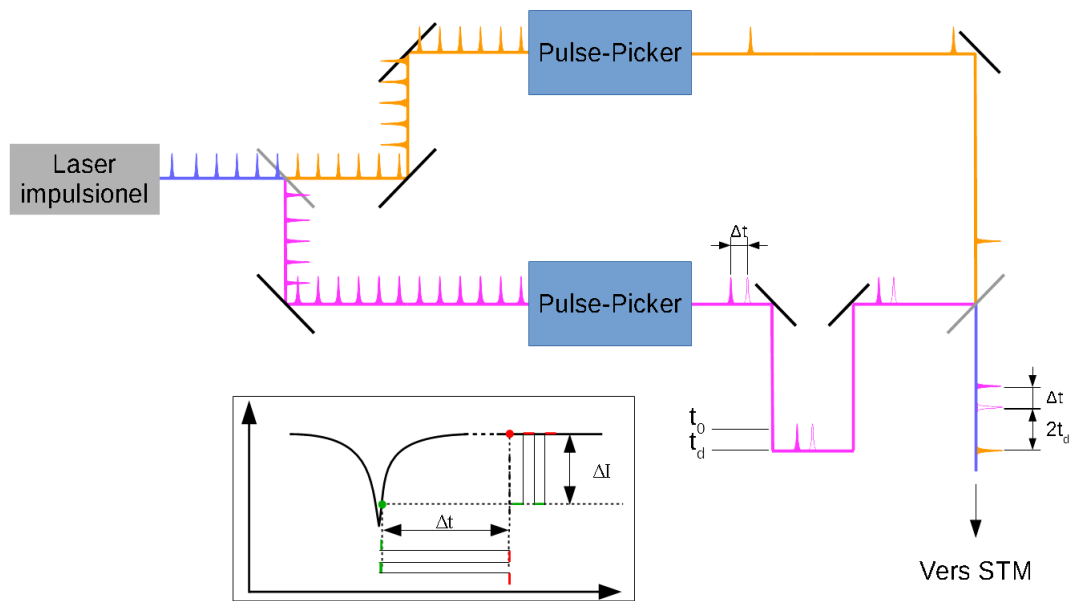


FIGURE A.7: Schéma de modulation par alternance des retards. L'amplitude de modulation diminue lorsque le retard augmente. Le faisceau de pompe est représenté en jaune, la pompe à retard variable en magenta et la pompe à retard fixe en cyan.

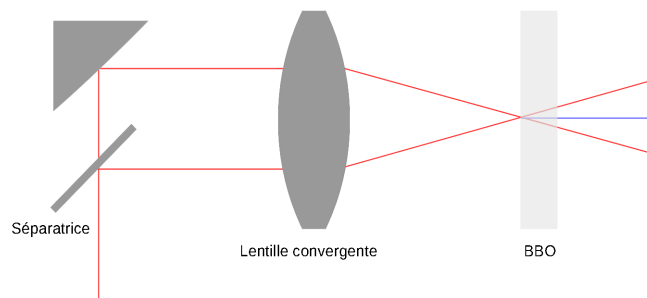


FIGURE A.8: Schéma de doublage de fréquence d'un faisceau laser rouge pour obtenir un faisceau laser bleu.

Utiliser deux longueurs d'onde différentes pour le faisceau de pompe et de sonde permet également de s'émanciper du phénomène d'interférence qui peut avoir lieu dans une expérience pompe-sonde classique lorsque les deux impulsions sont simultanées [154].

Bibliographie

- [1] N. Tesla, “System of transmission of electrical energy.,” 1900.
- [2] R. A. Fessenden, “Apparatus for signaling by electromagnetic waves.,” 1902.
- [3] E. Peytavit, F. Pavanello, G. Ducournau, and J.-F. Lampin, “Highly efficient terahertz detection by optical mixing in a GaAs photoconductor,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 20, 2013.
- [4] A. Krotkus, S. Marcinkevicius, J. Jasinski, M. Kaminska, H. H. Tan, and C. Jagadish, “Picosecond carrier lifetime in GaAs implanted with high doses of As ions : an alternative material to low-temperature GaAs for optoelectronic applications,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66, no. 24, pp. 3304–3306, 1995.
- [5] H. H. Tan, C. Jagadish, K. P. Korona, J. Jasinski, M. Kaminska, R. Viselga, S. Marcinkevicius, and A. Krotkus, “Ion-implanted GaAs for subpicosecond optoelectronic applications,” *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 2, no. 3, pp. 636–642, 1996.
- [6] G. M. Metzger, “Effects of very low growth rates on GaAs grown by molecular beam epitaxy at low substrate temperatures,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 42, no. 9, p. 818, 1983.
- [7] F. W. Smith, A. R. Calawa, C.-L. Chen, M. Manfra, and L. Mahoney, “New MBE buffer used to eliminate backgating in GaAs MESFETs,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 9, no. 2, p. 77, 1988.
- [8] M. Kaminska, “Stoichiometry-related defects in GaAs grown by molecular-beam epitaxy at low temperatures,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 7, no. 4, p. 710, 1989.

- [9] F. W. Smith, H. Q. Le, V. Diadiuk, M. a. Hollis, A. R. Calawa, S. Gupta, M. Frankel, D. R. Dykaar, G. a. Mourou, and T. Y. Hsiang, "Picosecond GaAs-based photoconductive optoelectronic detectors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 54, no. 10, pp. 890–892, 1989.
- [10] R. J. Matyi, M. R. Melloch, and J. M. Woodall, "High resolution x-ray diffraction analysis of annealed low-temperature gallium arsenide," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, no. 21, pp. 2642–2644, 1992.
- [11] X. Liu, A. Prasad, J. Nishio, E. R. Weber, Z. Liliental Weber, and W. Walukiewicz, "Native point defects in low temperature grown GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, pp. 279–281, jul 1995.
- [12] M. Stellmacher, R. Bisaro, P. Galtier, J. Nagle, K. Khirouni, and J. C. Bourgoin, "Defects and defect behaviour in GaAs grown at low temperature," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 6, pp. 440–446, 2001.
- [13] K. M. Yu, M. Kaminska, and Z. Liliental-Weber, "Characterization of GaAs layers grown by low temperature molecular beam epitaxy using ion beam techniques," *J. Appl. Phys.*, vol. 72, no. 7, pp. 2850–2856, 1992.
- [14] M. Luysberg, H. Sohn, and A. Prasad, "Effects of the growth temperature and As/Ga flux ratio on the incorporation of excess As into low temperature grown GaAs," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. January, pp. 561–566, 1998.
- [15] M. Stellmacher, *Propriétés physiques des matériaux III-V à non-stœchiométrie contrôlée*. PhD thesis, Lille 1, 1999.
- [16] M. R. Melloch, N. Otsuka, K. Mahalingam, C. L. Chang, P. D. Kirchner, J. M. Woodall, and a. C. Warren, "Formation of two-dimensional arsenic-precipitate arrays in GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 61, no. 2, pp. 177–179, 1992.
- [17] I. S. Gregory, C. M. Tey, A. G. Cullis, M. J. Evans, H. E. Beere, and I. Farrer, "Two-trap model for carrier lifetime and resistivity behavior in partially annealed GaAs grown at low temperature," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 73, no. 19, pp. 1–8, 2006.
- [18] A. C. Warren, J. M. Woodall, J. L. Freeouf, D. Grischkowsky, D. T. McInturff, M. R. Melloch, and N. Otsuka, "Arsenic precipitates and the semi-insulating properties of

- GaAs buffer layers grown by low-temperature molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, no. 13, pp. 1331–1333, 1990.
- [19] R. M. Feenstra, J. M. Woodall, and G. D. Pettit, "Observation of bulk defects by scanning tunneling microscopy and spectroscopy : Arsenic antisite defects in GaAs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, no. 8, pp. 1176–1179, 1993.
- [20] R. M. Feenstra, A. Vaterlaus, and J. M. Woodall, "Tunneling spectroscopy in low-temperature-grown of midgap states induced GaAs by arsenic precipitates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, no. November, pp. 2528–2530, 1993.
- [21] M. R. Melloch, N. Otsuka, J. M. Woodall, a. C. Warren, and J. L. Freeouf, "Formation of arsenic precipitates in GaAs buffer layers grown by molecular beam epitaxy at low substrate temperatures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, no. 15, p. 1531, 1990.
- [22] F. Smith and C. Chen, "Sidegating reduction for GaAs integrated circuits by using a new buffer layer," 1988.
- [23] M. Kaminska, Z. Liliental-Weber, E. R. Weber, T. George, J. B. Kortright, F. W. Smith, B.-Y. Y. Tsaur, and a. R. Calawa, "Structural properties of As-rich GaAs grown by molecular beam epitaxy at low temperatures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 54, no. 19, pp. 1881–1883, 1989.
- [24] D. C. Look, J. T. Grant, and J. R. Sizelove, "Shifted x-ray photoelectron peak in molecular beam epitaxial GaAs grown at 200 C," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 61, no. 11, p. 1329, 1992.
- [25] X. Liu, A. Prasad, W. M. Chen, A. Kurpiewski, A. Stoschek, Z. Liliental-Weber, and E. R. Weber, "Mechanism responsible for the semi-insulating properties of low-temperature-grown GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 23, pp. 3002–3004, 1994.
- [26] D. M. Hofmann, K. Krambrock, B. K. Meyer, and J.-M. Spaeth, "Optical and magneto-optical determination of the EL2 concentrations in semi-insulating GaAs," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 170, p. 170, 1991.
- [27] R. M. Feenstra, J. M. Woodall, and G. D. Pettit, "Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of Arsenic Antisite Defects in GaAs," *Mater. Sci. Forum*, vol. 143-147, pp. 1311–1318, 1994.

- [28] G. Binnig, H. Rohrer, F. Salvan, C. Gerber, and A. Baro, "Revisiting the 7×7 reconstruction of Si(111)," *Surf. Sci.*, vol. 157, no. 2-3, pp. 373–378, 1985.
- [29] P. Ebert, "Nano-scale properties of defects in compound semiconductor surfaces," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 33, no. 4, pp. 121–303, 1999.
- [30] B. Grandidier, H. Chen, R. M. Feenstra, D. T. McInturff, P. W. Juodawlkis, and S. E. Ralph, "Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of arsenic antisites in low temperature grown InGaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 10, p. 1439, 1999.
- [31] A. Díaz Álvarez, T. Xu, G. Tütüncüoğlu, T. Demonchaux, J.-P. Nys, M. Berthe, F. Matteini, H. a. Potts, D. Troadec, G. Patriarche, J.-F. Lampin, C. Coinon, A. Fontcuberta i Morral, R. E. Dunin-Borkowski, P. Ebert, and B. Grandidier, "Nonstoichiometric Low-Temperature Grown GaAs Nanowires," *Nano Lett.*, p. 150909094706002, 2015.
- [32] R. B. Capaz, K. Cho, and J. D. Joannopoulos, "Signatures of bulk and surface arsenic antisite defects in GaAs(110)," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, no. 9, pp. 1811–1814, 1995.
- [33] Y. Iguchi, T. Fujiwara, A. Hida, and K. Maeda, "Electronic structure around an As antisite near the (110) surface of GaAs," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 71, no. 12, pp. 1–9, 2005.
- [34] P. Ebert, P. Quadbeck, K. Urban, B. Henninger, K. Horn, G. Schwarz, J. Neugebauer, and M. Scheffler, "Identification of surface anion antisite defects in (110) surfaces of III-V semiconductors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 18, pp. 2877–2879, 2001.
- [35] X. de la Broïse, C. Delerue, M. Lannoo, B. Grandidier, D. Stievenard, X. de la Broïse, C. Delerue, M. Lannoo, B. Grandidier, D. Stievenard, and D. Stie, "Theory of scanning tunneling microscopy of defects on semiconductor surfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 3, pp. 2138–2145, 2000.
- [36] D. Stievenard, "Microscopic characterization of defects using scanning tunneling microscopy," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 71, no. 1-3, pp. 120–127, 2000.
- [37] B. Grandidier, X. de la Broïse, D. Stievenard, C. Delerue, M. Lannoo, M. Stellmacher, and J. C. Bourgoin, "Defect-assisted tunneling current : A revised interpretation of scanning tunneling spectroscopy measurements," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 21, p. 3142, 2000.

- [38] E. R. Weber, H. Ennen, U. Kaufmann, J. Windscheif, J. Schneider, and T. Wosinski, "Identification of AsGa antisites in plastically deformed GaAs," *J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 9, pp. 6140–6143, 1982.
- [39] J. C. Bourgoin, H. J. von Bardeleben, and D. Stievenard, "Native defects in gallium arsenide," *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 9, p. R65, 1988.
- [40] a. Mitonneau, G. Martin, and a. Mircea, "Hole traps in bulk and epitaxial GaAs crystals," *Electron. Lett.*, vol. 13, no. 22, p. 666, 1977.
- [41] J. Lagowski, H. C. Gatos, J. M. Parsey, K. Wada, M. Kaminska, and W. Walukiewicz, "Origin of the 0.82 eV electron trap in GaAs and its annihilation by shallow donors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 40, no. 4, pp. 342–344, 1982.
- [42] R. J. Wagner, J. J. Krebs, and G. H. Stauss, "Submillimeter EPR evidence for the As antisite defect in GaAs," *Solid State Commun.*, vol. 36, pp. 15–17, 1980.
- [43] E. R. Weber and P. Omling, "No Title," in *Festkörperprobleme 25*, p. 623, Springer Berlin Heidelberg, 1985.
- [44] M. Baeumler, U. Kaufmann, and J. Windscheif, "Photoresponse of the AsGa antisite defect in as-grown GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 46, no. 8, pp. 781–783, 1985.
- [45] J. Lagowski, D. G. Lin, T. Aoyama, and H. C. Gatos, "Identification of oxygen-related midgap level in GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 44, no. 3, pp. 336–338, 1984.
- [46] J. Dabrowski and M. Scheffler, "Theoretical evidence for an optically inducible structural transition of the isolated as antisite in GaAs : Identification and explanation of EL2?," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 60, no. 21, pp. 2183–2186, 1988.
- [47] D. J. Chadi and K. J. Chang, "Metastability of the isolated arsenic-antisite defect in GaAs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 60, no. 21, pp. 2187–2190, 1988.
- [48] C. Delerue, M. Lannoo, D. Stievenard, H. J. Von Bardeleben, and J. C. Bourgoin, "Metastable state of EL2 in GaAs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 59, no. 25, pp. 2875–2878, 1987.
- [49] D. E. Bliss, W. Walukiewicz, and E. E. Haller, "Annealing of AsGa-related defects in LT-GaAs : The role of gallium vacancies," *J. Electron. Mater.*, vol. 22, no. 12, pp. 1401–1404, 1993.

- [50] F. El-Mellouhi and N. Mousseau, "Charge-dependent migration pathways for the Ga vacancy in GaAs," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 74, no. 20, pp. 1–9, 2006.
- [51] M. Bockstedte and M. Scheffler, "Theory of self-diffusion in GaAs," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 200, pp. 195–207, 1997.
- [52] G. Zollo and R. M. Nieminen, "Small self-interstitial clusters in GaAs," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, no. 6, pp. 843–853, 2003.
- [53] C. P. Flynn, *Point defects and diffusion*. International series of monographs on physics, Clarendon Press, 1972.
- [54] J. C. Bourgoin, K. Khirouni, and M. Stellmacher, "The behavior of As precipitates in low-temperature-grown GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 4, pp. 442–444, 1998.
- [55] D. C. Look, D. C. Walters, M. O. Manasreh, J. R. Sizelove, C. E. Stutz, and K. R. Evans, "Anomalous hall-effect results in low-temperature molecular-beam-epitaxial GaAs : Hopping in a dense EL2-like band," *Phys. Rev. B*, vol. 42, no. 6, pp. 3578–3581, 1990.
- [56] J. Nishizawa, I. Shiota, and Y. Oyama, "Investigation of the interstitial site in As⁺-ion-implanted GaAs by means of a multidirectional and high-depth resolution RBS/channelling technique," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 19, no. 1, 1986.
- [57] J. K. Luo, H. Thomas, D. V. Morgan, and D. Westwood, "Thermal annealing effect on low temperature molecular beam epitaxy grown GaAs : Arsenic precipitation and the change of resistivity," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, no. 26, pp. 3614–3616, 1994.
- [58] A. C. Warren, J. M. Woodall, P. D. Kirchner, X. Yin, and F. Pollak, "Role of excess As in low-temperature-grown GaAs," *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 8, pp. 4617–4620, 1992.
- [59] M. R. Melloch, N. Otsuka, K. Mahalingam, C. L. Chang, J. M. Woodall, G. D. Pettit, P. D. Kirchner, F. Cardone, a. C. Warren, and D. D. Nolte, "Arsenic cluster dynamics in doped GaAs," *J. Appl. Phys.*, vol. 72, no. 8, pp. 3509–3513, 1992.

- [60] M. R. Melloch, J. M. Woodall, E. S. Harmon, N. Otsuka, F. H. Pollak, D. D. Nolte, R. M. Feenstra, and M. A. Lutz, *Low-Temperature Grown III-V Materials*, vol. 25, 1995.
- [61] S. S. Prabhu, S. E. Ralph, M. R. Melloch, and E. S. Harmon, "Carrier dynamics of low-temperature-grown GaAs observed via THz spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 18, p. 2419, 1997.
- [62] S. D. Benjamin, H. S. Loka, A. Othonos, and P. W. E. Smith, "Ultrafast dynamics of nonlinear absorption in low-temperature-grown GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 18, pp. 2544–2546, 1996.
- [63] E. S. Harmon, M. R. Melloch, J. M. Woodall, D. D. Nolte, N. Otsuka, and C. L. Chang, "Carrier lifetime versus anneal in low temperature growth GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, no. 16, pp. 2248–2250, 1993.
- [64] L. Desplanque, *Caractérisation électro-optique de composants térahertz par échantillonnage Franz-Keldysh subpicoseconde*. PhD thesis, Université des sciences et technologies de Lille, 2003.
- [65] V. Ortiz, J. Nagle, and a. Alexandrou, "Influence of the hole population on the transient reflectivity signal of annealed low-temperature-grown GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 14, pp. 2505–2507, 2002.
- [66] a. J. Lochtefeld, M. R. Melloch, J. C. P. Chang, and E. S. Harmon, "The role of point defects and arsenic precipitates in carrier trapping and recombination in low-temperature grown GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 10, p. 1465, 1996.
- [67] N. P. Wells, P. M. Belden, J. R. Demers, and W. T. Lotshaw, "Transient reflectivity as a probe of ultrafast carrier dynamics in semiconductors : A revised model for low-temperature grown GaAs," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 7, pp. 73506–73510, 2014.
- [68] V. Ortiz, J. Nagle, J. Lampin, E. Pronne, and A. Alexandrou, "Low-temperature-grown GaAs : Modeling of transient reflectivity experiments," *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 4, 2007.
- [69] B. R. Bennett, R. a. Soref, and J. a. del Alamo, "Carrier-induced change in refractive index of InP, GaAs and InGaAsP," *Quantum Electron. IEEE J.*, vol. 26, pp. 113–122, jan 1990.

- [70] D. C. Look, "Molecular beam epitaxial GaAs grown at low temperatures," *Thin Solid Films*, vol. 231, no. 1-2, pp. 61–73, 1993.
- [71] H. Němec, a. Pashkin, P. Kužel, M. Khazan, S. Schnüll, and I. Wilke, "Carrier dynamics in low-temperature grown GaAs studied by terahertz emission spectroscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 3, pp. 1303–1306, 2001.
- [72] S. Gupta, J. F. Whitaker, and G. a. Mourou, "Ultrafast carrier dynamics in III-V semiconductors grown by molecular-beam epitaxy at very low substrate temperatures," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 28, no. 10, pp. 2464–2472, 1992.
- [73] M. Stellmacher, J.-P. Schnell, D. Adam, and J. Nagle, "Photoconductivity investigation of the electron dynamics in GaAs grown at low temperature," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 9, p. 1239, 1999.
- [74] A. Y. Cho and J. R. Arthur, "Molecular beam epitaxy," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 10, no. PART 3, pp. 157–191, 1975.
- [75] F. Briones, D. Golmayo, L. Gonzalez, and J. L. de Miguel, "Surface stoichiometry and morphology of mbe grown (001)gaas through the analysis of rheed oscillations," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 24, no. 6 A, pp. L478–L480, 1985.
- [76] P. J. Dobson, "RHEED EVIDENCE FOR A DOMAIN STRUCTURE OF GaAs(001)-2 X 4 AND -4 X 2 RECONSTRUCTED SURFACES," *Surf. Sci.*, vol. 119, pp. 339–345, 1982.
- [77] C. Heyn, T. Franke, R. Anton, and M. Harsdorff, "Correlation between island-formation kinetics, surface roughening, and RHEED oscillation damping during GaAs homoepitaxy," *Phys. Rev. B*, vol. 56, no. 20, pp. 13483–13489, 1997.
- [78] P. Zalm, "Secondary ion mass spectrometry," *Vacuum*, vol. 45, no. 6-7, pp. 753–772, 1994.
- [79] L. A. Giannuzzi, B. I. Prenzler, and B. W. Kempshall, *Ion - Solid Interactions*, pp. 13–52. Boston, MA : Springer US, 2005.
- [80] K. Wright, A. R. Barron, N. Kovacic, D. Cvetko, J. Kovac, K. Wright, and A. R. Barron, "Secondary ion mass spectrometry," *Semin. 4*, pp. 1–12, 2014.
- [81] D. S. McPhail, "Applications of Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) in materials science," *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 3, pp. 873–903, 2006.

- [82] H. Search, C. Journals, A. Contact, M. Iopscience, I. P. Address, and P. C. Zalm, "Ultra shallow doping profiling with SIMS," *Reports Prog. Phys.*, vol. 58, no. 10, p. 1321, 1995.
- [83] Z. L. Liau, "Influence of atomic mixing and preferential sputtering on depth profiles and interfaces," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 16, no. October 1978, p. 121, 1979.
- [84] S. Hofmann, "Cascade mixing limitations in sputter profiling," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 316, no. February 1991, pp. 316–322, 1992.
- [85] A. Benninghoven, F. Rudenauer, and H. Werner, *No Title*. John Wiley and Sons, New York, NY, 1987.
- [86] E. DARQUE-CERETTI, H.-N. MIGEON, and M. AUCOUTURIER, "Émission ionique secondaire SIMS : Principes et appareillages," *Tech. l'ingénieur. Anal. caractérisation*, vol. 12, no. P2618, pp. P2618–1, 1998.
- [87] A. Merkulov, P. Peres, S. Choi, F. Desse, and M. Schuhmacher, "Advanced SIMS quantification in the first few nm of B, P and As ultrashallow implants," *Surf. Interface Anal.*, vol. 43, no. 1-2, pp. 522–524, 2011.
- [88] K. Wittmaack, "Concentration–depth calibration and bombardment-induced impurity relocation in SIMS depth profiling of shallow through-oxide implantation distributions : a procedure for eliminating the matrix effect," *Surf. Interface Anal.*, vol. 26, no. 4, pp. 290–305, 1998.
- [89] J. S. Blakemore, "Semiconducting and other major properties of gallium arsenide," *J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 10, 1982.
- [90] A. R. Lang, "Direct observation of individual dislocations by x-ray diffraction," *J. Appl. Phys.*, vol. 29, no. 3, pp. 597–598, 1958.
- [91] M. Deutsch, G. Holzer, J. Hartwig, J. Wolf, M. Fritsch, and E. Forster, "K α and K β x-ray emission spectra of copper," *Phys. Rev. A*, vol. 51, no. 1, p. 283, 1995.
- [92] G. Binnig and H. Rohrer, "Scanning tunneling microscopy," *Surf. Sci.*, vol. 152-153, no. PART 1, pp. 17–26, 1985.
- [93] Y. Kuk, "Scanning tunneling spectroscopy of metal surfaces," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 8, no. 1, p. 289, 1990.

- [94] N. Lang, "Apparent barrier height in scanning tunneling microscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 17, pp. 10395–10398, 1988.
- [95] G. Cox, K. H. Graf, and D. Szyuka, "Observation of point defects and microfaceting on GaAs (110) surfaces by Scanning Tunneling Microscopy," vol. 41, pp. 591–595, 1990.
- [96] G. Mahieu, B. Grandidier, D. Deresmes, J. P. Nys, D. Stievenard, and P. Ebert, "Direct evidence for shallow acceptor states with nonspherical symmetry in GaAs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, no. 2, pp. 1–4, 2005.
- [97] R. M. Feenstra, "Tunneling spectroscopy of the (110) surface of direct-gap III-V semiconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 7, pp. 4561–4570, 1994.
- [98] R. M. Feenstra, G. Meyer, F. Moresco, and K. Rieder, "Low-temperature scanning tunneling spectroscopy of n-type GaAs(110) surfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 16, pp. 1–9, 2002.
- [99] D. J. Chadi, "Energy-Minimization Approach to the Atomic Geometry of Semiconductor Surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 41, pp. 1062–1065, oct 1978.
- [100] R. M. Feenstra, "Tunneling spectroscopy of the GaAs(110) surface," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 5, no. 4, p. 923, 1987.
- [101] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, "Self-consistent pseudopotential calculation for the relaxed (110) surface of GaAs," *Phys. Rev. B*, vol. 20, no. 10, pp. 4150–4159, 1979.
- [102] D. J. Chadi, "(110) surface states of GaAs : Sensitivity of electronic structure to surface structure," *Phys. Rev. B*, vol. 18, pp. 2074–2082, aug 1979.
- [103] C. Meyer, J. Klijn, M. Morgenstern, and R. Wiesendanger, "Direct measurement of the local density of states of a disordered one-dimensional conductor," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, no. 7, p. 076803, 2003.
- [104] J. K. Kawasaki, R. Timm, K. T. Delaney, E. Lundgren, A. Mikkelsen, and C. J. Palmstrøm, "Local density of states and interface effects in semimetallic ErAs nanoparticles embedded in GaAs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, no. 3, 2011.
- [105] R. Feenstra, J. a. Stroscio, and A. Fein, "Tunneling spectroscopy of the Si(111)2x1 surface," *Surf. Sci.*, vol. 181, no. 1-2, pp. 295–306, 1987.

- [106] P. Mårtensson and R. Feenstra, “Geometric and electronic structure of antimony on the GaAs(110) surface studied by scanning tunneling microscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 11, pp. 7744–7753, 1989.
- [107] a. I. Oliva, A. Romero G., J. L. Pena, E. Anguiano, and M. Aguilar, “Electrochemical preparation of tungsten tips for a scanning tunneling microscope,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 67, no. 5, p. 1917, 1996.
- [108] A. Piquet, H. Roux, V. Binh, and R. Uzan, “Une détermination du coefficient d’auto-diffusion de surface avec des pointes à émission de champ (tungstène),” *Surf. Sci.*, vol. 44, pp. 575–584, 1974.
- [109] U. Staufer, L. P. Muray, D. P. Kern, and T. H. P. Chang, “Investigation of emitter tips for scanning tunneling microscope based microprobe systems,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 9, no. 6, pp. 2962–2966, 1991.
- [110] A. Schirmeisen and P. Grütter, *Metallic Adhesion and Tunneling at the Atomic Scale*. PhD thesis, 1999.
- [111] S. Gupta, M. Y. Frankel, J. a. Valdmanis, and J. F. Whitaker, “Subpicosecond carrier at low temperatures lifetime in GaAs grown by molecular beam epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, no. 25, pp. 3276–3278, 1991.
- [112] M. Stellmacher, J. Nagle, J.-F. F. Lampin, P. Santoro, J. Vaneecloo, and A. Alexandrou, “Dependence of the carrier lifetime on acceptor concentration in GaAs grown at low-temperature under different growth and annealing conditions,” *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 10, p. 6026, 2000.
- [113] P. R. Smith, D. H. Auston, A. M. Johnson, and W. M. Augustyniak, “Picosecond photoconductivity in radiation-damaged silicon-on-sapphire films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 38, no. 1, pp. 47–50, 1981.
- [114] F. E. Doany, D. Grischkowsky, and C. C. Chi, “Carrier lifetime versus ion-implantation dose in silicon on sapphire,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 50, no. 8, pp. 460–462, 1987.
- [115] E. Rosencher and B. Vinter, “Optoélectronique, Dunod,” 2002.

- [116] A. J. Demaria, D. A. Stetser, and H. Heynau, "Self mode-locking of lasers with saturable absorbers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 8, no. 7, pp. 174–176, 1966.
- [117] U. Keller, "Recent developments in compact ultrafast lasers.," *Nature*, vol. 424, no. 6950, pp. 831–838, 2003.
- [118] P. Balcou and P. Agostini, "Toujours plus court : des impulsions lumineuses attosecondes," 2005.
- [119] D. P. Docter, J. P. Ibbetson, Y. Gao, U. K. Mishra, T. Liu, and D. E. Grider, "Analysis of V/III incorporation in nonstoichiometric GaAs and InP films using SIMS," *J. Electron. Mater.*, vol. 27, no. 5, pp. 479–483, 1998.
- [120] D. C. Look, Z. Q. Fang, J. R. Sizelove, and C. E. Stutz, "New AsGa related center in GaAs," in *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, pp. 465–468, 1993.
- [121] S. L. Elliott, R. F. Broom, and C. J. Humphreys, "Dopant profiling with the scanning electron microscope - A study of Si," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 11, pp. 9116–9122, 2002.
- [122] R. M. Feenstra, "Electrostatic potential for a hyperbolic probe tip near a semiconductor," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 21, no. 5, p. 2080, 2003.
- [123] N. Ishida, K. Sueoka, and R. M. Feenstra, "Influence of surface states on tunneling spectra of n -type GaAs(110) surfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 7, p. 075320, 2009.
- [124] A. Hida, Y. Mera, and K. Maeda, "Identification of arsenic antisite defects with EL2 by nanospectroscopic studies of individual centers," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 308-310, pp. 738–741, 2001.
- [125] C. Henry, "No Title," *Phys. Rev. B*, vol. 15, 1977.
- [126] M. Berthe, R. Stiufuc, B. Grandidier, D. Deresmes, C. Delerue, and D. Stiévenard, "Probing the Carrier Capture Rate of a Single Quantum Level," *Science (80-.)*, vol. 319, no. 5862, pp. 436–438, 2008.
- [127] P. Ebert, T. Zhang, F. Kluge, M. Simon, Z. Zhang, and K. Urban, "Importance of Many-Body Effects in the Clustering of Charged Zn Dopant Atoms in GaAs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, no. 4, pp. 757–760, 1999.

- [128] M. D. Pashley, K. W. Haberern, R. M. Feenstra, and P. D. Kirchner, "Different Fermi-level pinning behavior on n- and p-type GaAs(001)," *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 7, pp. 4612–4615, 1993.
- [129] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 15–50, 1996.
- [130] D. J. Chadi, "Arsenic-antisite defect in GaAs : Multiplicity of charge and spin states," *Phys. Rev. B*, vol. 68, no. 19, p. 193204, 2003.
- [131] Y.-N. Wu, X.-G. Zhang, and S. T. Pantelides, "Fundamental Resolution of Difficulties in the Theory of Charged Point Defects in Semiconductors," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 119, no. 10, p. 105501, 2017.
- [132] A. Hida, Y. Mera, and K. Maeda, "The origin of EL2 family evidenced by STM direct observations of individual photoquenching behaviors," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 340-342, pp. 299–303, 2003.
- [133] A. Y. Lew, C. H. Yan, C. W. Tu, and E. T. Yu, "Characterization of arsenide/-phosphide heterostructure interfaces grown by gas-source molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, p. 932, 1995.
- [134] F. J. Tilley, M. Roy, P. A. Maksym, P. M. Koenraad, C. M. Krammel, and J. M. Ulloa, "Scanning tunneling microscopy contrast of isovalent impurities on the GaAs (110) surface explained with a geometrical model," *Phys. Rev. B*, vol. 93, no. 3, pp. 1–10, 2016.
- [135] V. V. Chaldyshev, "Two-dimensional organization of As clusters in GaAs," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 88, no. 2-3, pp. 195–204, 2002.
- [136] S. Fleischer, C. D. Beling, S. Fung, W. R. Nieveen, J. E. Squire, J. Q. Zheng, and M. Missous, "Structural and defect characterization of GaAs and AlGaAs grown at low temperature by molecular beam epitaxy," *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 1997, p. 190, 1997.
- [137] D. H. Youn, S. H. Lee, H. C. Ryu, S. Y. Jung, S. B. Kang, M. H. Kwack, S. Kim, S. K. Choi, M. C. Baek, K. Y. Kang, C. S. Kim, K. J. Yee, Y. B. Ji, E. S. Lee, T. I. Jeon, S. J. Kim, S. Kumar, and G. H. Kim, "Effects of post-growth annealing

- on the structure and electro-optical properties of low-temperature grown GaAs,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 12, 2008.
- [138] J. Goodberlet, P. A. Schulz, J. Wang, and J. G. Fujimoto, “Femtosecond passively mode-locked Ti :Al₂O₃ laser with a nonlinear external cavity,” *Opt. Lett.*, vol. 14, pp. 1125–1127, oct 1989.
- [139] I. D. Jung, F. X. Kärtner, N. Matuschek, D. H. Sutter, F. Morier-Genoud, G. Zhang, U. Keller, V. Scheuer, M. Tilsch, and T. Tschudi, “Self-starting 6.5-fs pulses from a Ti :sapphire laser,” *Opt. Lett.*, vol. 22, no. 13, pp. 1009–1011, 1997.
- [140] D. H. Auston, S. McAfee, C. V. Shank, E. P. Ippen, and O. Teschke, “Picosecond spectroscopy of semiconductors,” *Solid. State. Electron.*, vol. 21, no. 1, pp. 147–150, 1978.
- [141] W. Z. Lin, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, and R. A. Logan, “Femtosecond dynamics of highly excited carriers in Al_xGa(1-x)As,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 3, pp. 161–163, 1987.
- [142] R. J. Hamers and K. Markert, “Atomically Resolved Carrier Recombination at Si(111)-(7x7) Surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 64, no. 9, pp. 1051–1054, 1990.
- [143] L. Novotny, R. Bian, and X. Xie, “Theory of Nanometric Optical Tweezers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, no. 4, pp. 645–648, 1997.
- [144] O. J. F. Martin and C. Girard, “Controlling and tuning strong optical field gradients at a local probe microscope tip apex,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 6, pp. 705–707, 1997.
- [145] V. A. Ukraintsev and J. T. Yates, “Nanosecond laser induced single atom deposition with nanometer spatial resolution using a STM,” *J. Appl. Phys.*, vol. 80, no. 5, pp. 2561–2571, 1996.
- [146] A. Bragas, S. Landi, and J. Coy, “Spectroscopic response of photoinduced currents in a laser-assisted scanning tunneling microscope,” *J. Appl. Phys.*, vol. 82, no. November, pp. 4153–4158, 1997.
- [147] R. Huber, M. Koch, and J. Feldmann, “Laser-induced thermal expansion of a scanning tunneling microscope tip measured with an atomic force microscope cantilever,” vol. 73, no. 17, pp. 2521–2523, 1998.

- [148] N. Xie, H. Gong, S. Yan, J. Zhao, X. Shan, Y. Guo, Q. Sun, and X. Lu, "Tip expansion in a laser assisted scanning tunneling microscope," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 21, 2012.
- [149] V. Gerstner, A. Knoll, W. Pfeiffer, A. Thon, and G. Gerber, "Femtosecond laser assisted scanning tunneling microscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 8, pp. 4851–4859, 2000.
- [150] J. Jersch, F. Demming, I. Fedotov, and K. Dickmann, "Time-resolved current response of a nanosecond laser pulse illuminated STM tip," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 68, no. 6, pp. 637–641, 1999.
- [151] S. Grafstrom, P. Schuller, J. Kowalski, and R. Neumann, "Thermal expansion of scanning tunneling microscopy tips under laser illumination," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 7, p. 3453, 1998.
- [152] O. Takeuchi, M. Aoyama, R. Oshima, Y. Okada, H. Oigawa, N. Sano, H. Shigekawa, R. Morita, and M. Yamashita, "Probing subpicosecond dynamics using pulsed laser combined scanning tunneling microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 15, p. 3268, 2004.
- [153] Y. Terada, S. Yoshida, O. Takeuchi, and H. Shigekawa, "Laser-combined scanning tunnelling microscopy for probing ultrafast transient dynamics.," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 22, no. 26, p. 264008, 2010.
- [154] a. Dolocan, D. P. Acharya, P. Zahl, P. Sutter, and N. Camillone, "Two-color ultrafast photoexcited scanning tunneling microscopy," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 20, pp. 10033–10043, 2011.

Résumé Découvert à la fin des années 80, l'arséniure de gallium épitaxié à basse température (GaAs-BT) présente des propriétés intéressantes pour des applications opto-électroniques. Ses propriétés sont intimement liées à la présence de défauts ponctuels, dont les niveaux profonds donnent des temps de vie compatibles avec son utilisation en tant que couche active dans des photo-commutateurs. Dans le but d'améliorer la connaissance actuelle sur l'origine physique du temps de vie et ainsi d'optimiser celui-ci, ce travail de thèse a consisté à mener une étude approfondie du matériau, en particulier en combinant des analyses macroscopiques avec une caractérisation microscopique. Il comporte cinq chapitres, le premier présentant un état des connaissances sur le GaAs-BT, le second décrivant les différentes techniques utilisées dans le cadre de cette étude. Le troisième chapitre s'intéresse à la composition chimique de la couche épitaxiée à basse température et à sa caractérisation structurale par diffractométrie des rayons X. Il révèle la croissance de composés ternaires ou quaternaires fortement dilués en phosphore et en indium et suggère la présence d'antisites d'éléments V. En raison de la présence de phosphore, il soulève la question de la nature chimique de ces antisites. Le chapitre suivant a pour objectif d'identifier les défauts ponctuels incorporés dans le matériau grâce à une étude par microscopie à effet tunnel à basse température. Bien que la majorité des défauts se différencie des antisites observés dans la littérature par un état de charge négatif et une apparence changeante au passage de la pointe, une analyse des conditions d'imagerie en fonction de la température confrontée à des calculs ab-initio indique la formation préférentielle d'antisites d'arsenic par rapport à la formation d'antisites de phosphore. Le dernier chapitre est consacré à la caractérisation du matériau après recuit. La particularité de cette partie repose sur la découverte que les antisites ne précipitent pas pour une température de croissance de 325°C et sont donc à l'origine du temps de vie le plus intéressant pour les applications souhaitées.

Mots-clés : GaAs-BT ; SIMS ; XRD ; STM ; STS ; défaut ponctuel ; antisite d'arsenic ; temps de vie des porteurs de charge

Abstract Since its discovery in the late 80's, low temperature grown gallium arsenide (LTG-GaAs) has shown interesting properties for optoelectronics. These properties are closely related to point defects within the material, which deep levels permits carrier lifetimes compatible with its use as an active layer in photoswitches. In order to improve the current knowledge on the physical origin of carrier lifetime thus allowing optimizing it, this thesis work consisted in leading a thorough study of the material, particularly by combining macroscopic analysis with microscopic characterization. It consists of five chapters, the first one presents a state of the art on LTG-GaAs while the second describes the different techniques used throughout this study. The third chapter focuses on the chemical composition of the LTG-layer and on its structural characterization through X-ray diffraction study. It reveals the growth of highly diluted ternary or quaternary compound containing phosphorus and indium so that the presence of element V antisites is conceivable. Thus, the presence of phosphorus requires to determine the chemical nature of these antisites. The next chapter aims to identify the incorporated point defects within the material through microscopic study by low temperature scanning tunneling microscopy. Although, the majority of defects differs from observed antisites in the literature with a negative charge state and a changing appearance during scanning, analysis of imaging conditions in relation with the temperature confronted with ab-initio calculation shows the preferential formation of arsenic antisites with regard to the formation of phosphorus antisites. The last chapter is dedicated to characterizing the material after annealing. This part particularly relies on the discovery that antisites do not cluster for a growth temperature of 325°C and thus are the origin of the most interesting carrier lifetimes for wanted applications.

Keywords : LT-GaAs ; SIMS ; XRD ; STM ; STS ; point defect ; arsenic antisite ; carrier lifetime