

N° d'ordre : 372

50376
1985
53

50376
1985
53

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour l'obtention du titre de

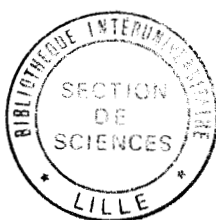
DOCTEUR INGENIEUR

Spécialité : Physique des Matériaux

par

Bertrand GRUSON

INFLUENCE DE LA DEFORMATION PLASTIQUE SUR LES PROPRIETES DE PHOTOCONDUCTIVITE DE L'ARSENIURE DE GALLIUM



Soutenu le 10 Juillet 1985 devant la Commission d'Examen

| | | | | |
|-------------------|----|------|-----------|------------|
| Membres du Jury : | M. | J.C. | DOUKHAN | Président |
| | M. | J.L. | FARVACQUE | Rapporteur |
| | M. | G.M. | MARTIN | Examineur |
| | M. | F. | AUZEL | Examineur |
| | M. | E. | CONSTANT | Examineur |

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à son Directeur Monsieur J.C. DOUKHAN qui a accepté la présidence de ce Jury.

Je remercie Messieurs MARTIN, AUZEL et CONSTANT pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail et pour leur présence dans ce Jury.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur J.L. FARVACQUE pour m'avoir confié cette étude et pour l'aide précieuse et amicale qu'il m'a apportée tout au long de ce travail.

Je remercie également tous les membres du Laboratoire qui m'ont aidé à mener à bien ce travail, notamment Monsieur VIGNAUD pour ses nombreux conseils au cours de la phase expérimentale de ce travail.

Je remercie le Laboratoire d'Electronique et de Physique (L.E.P.) pour la fourniture des échantillons et le Centre d'Hyperfréquences et de Semi-conducteurs pour la réalisation des contacts électriques.

Je ne saurais oublier toutes les personnes qui ont contribué à l'élaboration de ce manuscrit, notamment Monsieur RAFFAUD pour la réalisation des figures ainsi que Monsieur DANQUERQUE qui s'est chargé de la frappe de cette thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I : Cristallographie et plasticité des composés III-V

I-1 : Structure cristallographique des composés III-V

I-2 : Dislocations dans les composés III-V

I-3 : Déformation plastique de Ga As.

CHAPITRE II : Propriétés électroniques de Ga As

II-1 : Structure de bandes

II-2 : propriétés électroniques des dislocations dans Ga As

a) Niveaux profonds et statistique d'occupation

b) Phénomènes de diffusion des porteurs libres.

II-3 : Propriétés des centres profonds dans Ga As semi-isolant

II-3-1- Introduction.

II-3-2- Le chrome dans Ga As

a) Les différents états de charge du chrome

b) Les états cristallins du chrome

II-3-3- Le centre "EL₂"

a) Nature du centre "EL₂"

b) Effets de photoévanescence associés à "EL₂"

c) Corrélation entre "EL₂" et l'antisite As/Ga.

CHAPITRE III : Techniques expérimentales

III-1 : Dispositif de mesures.

III-1-1- Spectromètre et détection

III-1-2- Automatisation.

III-2 : Préparation des échantillons

III-2-1- Monocristaux utilisés.

III-2-2- Préparation et déformation.

III-2-3- Réalisation des contacts électriques.

III-2-4- Vérification des contacts.

CHAPITRE IV : Résultats expérimentaux.

IV-1 : Introduction.

IV-2 : Mesures effectuées à température ambiante.

IV-3 : Discussion.

IV-4 : Mesures stabilisées à 77°K.

IV-5 : Courbes d'évolution à 77°K.

IV-5-1 : Courbes de référence.

IV-5-2 : Echantillons déformés.

CHAPITRE V : Interprétation des résultats.

V-1 : Introduction.

V-2 : Interprétation de courbes d'évolution de l'échantillon de référence.

a) évolution du photosignal dans le domaine d'énergie :
1,05 eV - 1,45 eV.

b) évolution du photosignal correspondant aux transitions interbandes.

c) évolution du photosignal dans le domaine d'énergie :
0,75 - 1,05 eV.

d) apparition du photosignal dans le domaine : 0,6 eV - 0,75 eV.

V-3 : Interprétation des courbes d'évolution des échantillons déformés.

V-4 : Courbes "stabilisées".

V-5 : Courbes de photoconductivité à température ambiante.

CONCLUSION.

ANNEXE : Intensité du photosignal en fonction du coefficient d'absorption et de la longueur de diffusion.

a) Equation de continuité.

b) Loi de Lambert-Bouguert.

c) Recombinaison des porteurs.

d) Intensité du photosignal en fonction du coefficient d'absorption et de la longueur de diffusion.

INTRODUCTION

INTRODUCTION.

Cette étude fait partie d'un ensemble de recherches destinées à préciser l'influence des dislocations sur les propriétés électroniques des semi-conducteurs. Dans le cas de GaAs, les mesures d'effet Hall effectuées sur des échantillons déformés montrent que la déformation plastique est responsable d'une forte diminution de la mobilité ainsi que d'une forte diminution de la densité des porteurs libres, que ce soit dans les échantillons de type n ou de type p. Cependant, si le comportement de l'effet Hall peut être semi-quantitativement bien décrit, théoriquement, par l'existence d'une ou de plusieurs bandes de dislocations dans les échantillons de type n, il n'en est pas de même pour les échantillons de type p qui, eux, semblent avoir subi une simple compensation des accepteurs légers. De façon à préciser la position éventuelle des bandes associées aux dislocations et d'éclaircir le mécanisme de compensation qui apparaît dans les échantillons déformés de type p, nous avons utilisé d'autres méthodes d'investigation. Les méthodes optiques sont, seules, capables de détecter sans ambiguïté, l'existence de niveaux introduits par la déformation plastique. En dépit de leur complexité d'interprétation, les mesures de photoconductivité ont été choisies, préférentiellement par rapport à l'absorption optique, pour leur grande sensibilité.

Nous rappelons au chapitre 1, les propriétés cristallographiques et les propriétés plastiques de GaAs dont la connaissance est nécessaire à la compréhension de ce travail. Les échantillons d'arséniure de gallium que nous avons étudiés sont rendus semi-isolants par dopage au chrome. De ce fait, nous présentons au chapitre 2, une étude sommaire des propriétés électroniques de GaAs semi-isolant, axée tout particulièrement sur les principaux centres profonds rencontrés dans ce type de matériaux, c'est-à-dire le chrome et "EL₂". Le chapitre 3 est consacré à la description du dispositif de mesure et de la préparation des échantillons. Enfin, les chapitres IV et V présentent, respectivement, les résultats expérimentaux et leurs interprétations.

Ces résultats ne nous permettent pas de déceler de pic de photoconductivité qui soit directement associable à la présence des dislocations,

mais montrent, cependant, que la déformation plastique est principalement responsable d'une augmentation notable de la densité de donneurs profonds : "EL₂". Ce dernier point fournit une explication simple des courbes d'effet Hall, obtenues dans le cas d'échantillons de type p où le comportement correspond à une simple compensation des accepteurs légers par les donneurs profonds "EL₂".

Enfin cette étude montre, avant tout, qu'il existe une interaction systématique entre dislocations et défauts ponctuels que l'on ne peut ni oublier dans l'étude des propriétés intrinsèques des dislocations, ni dans l'étude des propriétés intrinsèques des défauts plus élémentaires.

CHAPITRE 1

CRISTALLOGRAPHIE ET PLASTICITÉ DES COMPOSÉS III-V

I - 1. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DES COMPOSES III - V.

L'arseniure de gallium, comme la plupart des composés III-V, cristallise dans la structure sphalérite. Dans cette structure, chaque atome d'un type donné, est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes de l'autre type. Cette configuration particulière, peut être représentée par deux réseaux cubiques à faces centrées, constitués soit d'atomes trivalents, soit d'atomes pentavalents, et décalés l'un par rapport à l'autre de $\frac{a}{4}$ dans la direction $\langle 111 \rangle$.

Les liaisons électroniques entre atomes premiers voisins résultent, comme dans la structure diamant, du couplage entre orbitales hybrides du type SP³. Cependant, du fait de la différence de valence entre les deux types d'atomes, ces liaisons covalentes possèdent un caractère ionique, plus ou moins marqué suivant la nature du composé (Table 1). Contrairement à la structure diamant, la structure sphalérite, ne possède pas de centre de symétrie. Une conséquence de la non-centrosymétrie de cette structure est, par exemple, la piézoélectricité des composés III-V.

| GaSb | AlAs | AlP | GaAs | InSb | InAs | GaP | InP | AlSb |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 26,1 | 27,4 | 30,7 | 31 | 32,1 | 35,7 | 37,4 | 42,1 | 42,6 |

TABLE 1 : Caractère ionique (en %) des liaisons dans les composés III-V.

I - 2. DISLOCATIONS DANS LES COMPOSES III - V.

Comme pour les semi-conducteurs covalents, les dislocations des composés III-V glissent dans les plans $\{111\}$ les plus denses de la structure. Les dislocations les plus fréquentes, possèdent un vecteur de Burgers qui correspond à la plus petite translation du réseau direct : $b = \frac{a}{2} \langle 110 \rangle$. A basse température, les forces de frottement de réseau, favorisent l'orientation $\langle 110 \rangle$ pour les lignes de défauts. De ce fait, il existe deux principaux types de dislocations : les dislocations vis où la ligne et le vecteur de Burgers sont parallèles à une même direction $\langle 110 \rangle$ et les dislocations "60°" où la ligne et le vecteur de Burgers font entre eux, un angle de 60°.

L'empilement alterné de plans denses (figure 1) conduit à l'existence de deux structures de coeur (suivant la position du plan de cisaillement), et donc de deux modes de glissement, le mode "glide" et le mode "Shuffle". On parle de mode "Shuffle", lorsque le cisaillement de la structure, créé par la dislocation, se situe entre deux couches successives de Type I-2 (distance entre plans $a\sqrt{3}/4$), et de mode "glide", lorsque les deux couches successives sont de type 2-II (distance entre plans $a\sqrt{3}/12$).

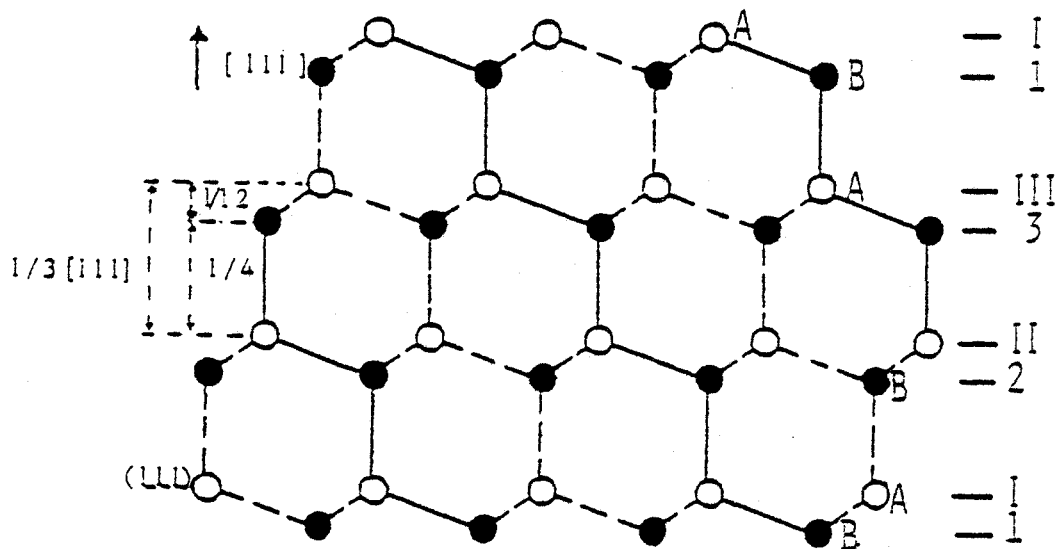


FIGURE 1 : Empilement alterné des plans $\{111\}$
(projection sur le plan $\{1\bar{1}0\}$).

De par la nature non-centro-symétrique de la structure sphalérite, deux dislocations de type coin, possédant la même orientation de ligne, mais des vecteurs de Burgers opposés, ne sont pas identiques. Elles diffèrent l'une de l'autre, par la nature des atomes qui bordent le demi-plan supplémentaire dans le coeur de la dislocation (figure 2) et possèdent, a priori, des caractéristiques (mobilité, propriétés électroniques) différentes. Par convention, ces deux types de dislocations "60°" sont notés A et B en mode "glide" et α et β en mode "shuffle", selon la nature (III ou V) des atomes de coeur (convention d'Hünfeld [1]).

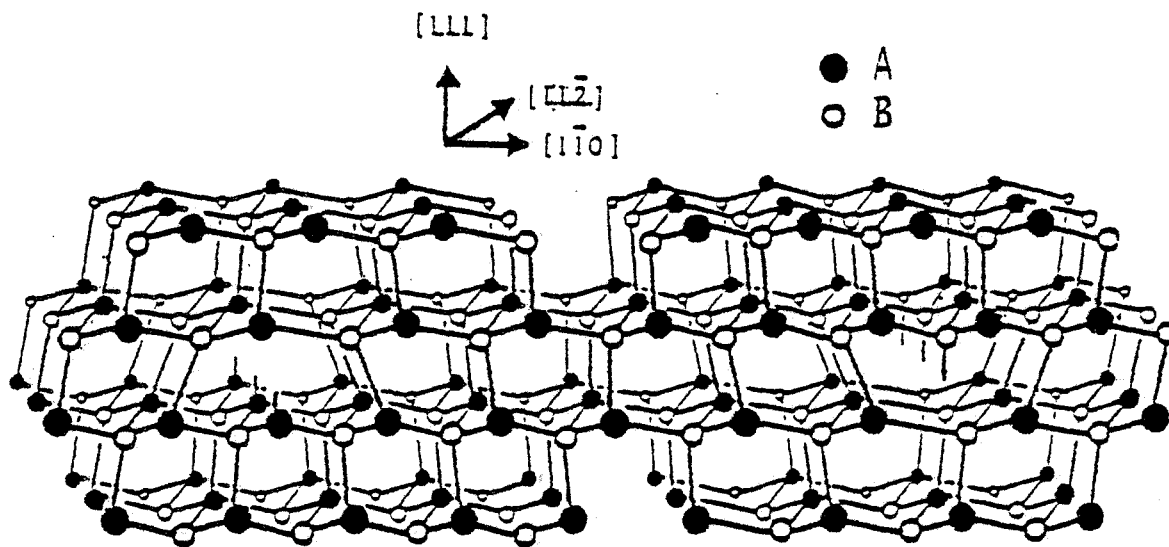


FIGURE 2 : Dislocation " 60° " de type A ou B dans la structure sphalérite (d'après Steinhard et Schäfer [87])

La structure de coeur du type "Shuffle", qui possède moins d'orbitales non appariées que la structure glide, a longtemps été considérée comme énergétiquement plus favorable, jusqu'à ce que des études par microscopie électronique aient montré que les dislocations pouvaient glisser tout en étant dissociées [2]. Elle se dissocie en deux partielles séparées par une faute d'empilement [1], la dislocation vis donnant deux partielles "30°" et la dislocation "60°" donnant une partielle "30°" et une partielle "coin". La dissociation se produisant sous forme complètement glissile uniquement en mode "Glide" [3], il a été suggéré que les dislocations se multipliaient majoritairement dans ce mode. Actuellement l'expérience ne permet pas de déterminer le type A (ou B) et α (ou β) des dislocations 60°.

I - 3. DEFORMATION PLASTIQUE DE GaAs.

Afin d'étudier les propriétés électriques des dislocations, il est nécessaire de maîtriser (ou à la limite connaître), la sous-structure des dislocations introduites dans les échantillons, par déformation plastique.

Profitant de la grande qualité mécanique des échantillons de InSb (dont la densité de dislocations de croissance n'excède guère 100 E.P./cm^2) Ferré et Farvacque [4] ont proposé un mode opératoire devant conduire à la nucléation et la multiplication de demi-boucles à caractère unique α ou β par compression uniaxiale. Celui-ci, consiste, en un polissage chimique très soigné de l'échantillon, suivi de l'abrasage de l'une des faces. Ce traitement privilégie la nucléation en surface de l'un des types de dislocations (α ou β). On peut ainsi, montrer qu'il existe un cas "dur" et un cas "mou" (suivant le "sens" de la surface abrasée), correspondant à des écoulements plastiques très différenciés (rapport $2/3$ entre σ_{mou} et σ_{dur}) [5]. Enfin, les observations par méthode de Lang [6], des sous structures laissées par la déformation, ont montré que, aussi bien dans le cas "dur" que dans le cas "mou", seul l'un des types de dislocations α (ou β ?) peut être introduit par déformation plastique : par l'activation du système de glissement principal (cas "mou") ou par celle des systèmes de glissements secondaires (cas "dur").

De tels essais ont également été réalisés dans le cas de GaAs. Bien que les échantillons déformés n'aient pas été étudiés par méthode de Lang, le comportement plastique (macroscopique) de GaAs est très similaire à celui de InSb, notamment en ce qui concerne l'existence du cas "dur" et "mou". Ces observations permettent, par conséquent, d'affirmer que seul l'un des types de dislocations "60°" peut être introduit par déformation plastique. Cette dernière conclusion est corroborée par les premières expériences de flexion 4 points réalisées par Abrahams et al [7] et par Lin et Bube [8]. En effet, celles-ci ont montré que pour l'une des orientations du couple de flexion le comportement plastique était normal et que pour l'orientation inverse, les essais conduisaient systématiquement à la fracture des éprouvettes.

Ce comportement plastique, semblable à celui de InSb, indique que les sous-structures, laissées par déformation plastique ($T = 400^{\circ}\text{C}$), sont essentiellement constituées de demi-boucles du même type α (ou β ?).

Bien que les températures de déformation soient encore situées dans le domaine de plasticité thermiquement activée, les orientations de Peierls ne sont pas observées en microscopie électronique. Ce fait provient du rôle important que jouent les contraintes internes par rapport aux forces de frottement de réseau, lorsque l'on atteint un taux de déformation (et donc une densité de dislocation) important. Etant donné l'existence d'un seul type de dislocations, la densité de dislocations " 60° " augmente fortement avec la déformation plastique. Par contre, la densité de segments vis, ne peut augmenter indéfiniment, car elle est limitée par la recombinaison de segments d'orientation opposée. Les sous-structures obtenues, par ce type de déformation, constituent un cas favorable (mais non idéal) à l'étude des propriétés électroniques des dislocations " 60° ".

La déformation plastique n'introduit pas, uniquement, des dislocations mais aussi un nombre important de défauts ponctuels (tel que des lacunes, interstitiels, antisites...). Comme nous le verrons dans la suite, le défaut antisitique As/Ga joue un rôle important dans les propriétés électroniques de GaAs isolant. La densité de ces défauts antisitiques augmente fortement avec le taux de déformation plastique des éprouvettes [9]. Pour justifier ce dernier point, Weber et al. [9] proposent un modèle fondé sur la recombinaison d'interstitiels de type A avec des lacunes de type B.

Ces défauts élémentaires sont générés par les processus de montée des dislocations et permettent ainsi, d'obtenir les deux types d'antisites As/Ga et Ga/As. Cependant, ces processus de montée apparaissent peu fréquemment, lors de la déformation à basse température. De ce fait, Figielsky [10] propose un mécanisme, n'utilisant que le glissement des dislocations et la capture d'interstitiels par le coeur des dislocations. Cet auteur suppose que les dislocations sont dans la configuration glide. Afin d'expliquer le mécanisme de Figielski nous notons A_r les atomes de coeur (l'indice r indique que ces atomes sont bien adaptés au réseau, bien qu'ils appartiennent au coeur de la dislocation). D'autre part, nous appelons A_i et B_i les atomes, de type A ou B, en position d'interstitiel.

Les dislocations qui glissent tout en étant dissociées, peuvent, localement, redevenir parfaites. Les orbitales pendantes de ces petits segments parfaits, peuvent piéger des interstitiels A_i ou B_i . Dans le cas où c'est l'interstitiel B_i qui est piégé, la dislocation se transforme, localement, en dislocation de type shuffle. La capture d'un atome A_i , est également possible, mais dans ce cas l'atome A n'est plus adapté au réseau, du point de vue de l'ionocité. Le glissement de la dislocation amène donc, en compétition un atome B avec cet atome A . Figielski, suppose que l'atome A peut rester en position d'antisite et que c'est l'atome B qui est chassé du réseau (bien que celui-ci lui soit adapté du point de vue de l'ionocité) pour venir en position d'interstitiel (B_i). Ce mécanisme, qui est tout à fait envisageable, semble, cependant très improbable et ne peut donc, à priori, justifier la transformation que d'une faible quantité d'interstitiels A_i , initialement présents dans la structure. D'autre part, en supposant dans le meilleur des cas, que tous les interstitiels se transforment en antisites, ceci n'est absolument pas suffisant pour justifier les grandes concentrations d'antisites qui sont obtenues après déformation plastique. Afin de pallier cet inconvénient, Figielski propose, par ce même mécanisme, l'apparition des interstitiels A_i , en invoquant le glissement possible de dislocations glide de type B. En supposant que ce processus soit vraisemblable, la probabilité de transformation des B_i en A_i est aussi improbable que la transformation précédente des A_i en B_i . Enfin, comme nous l'avons précédemment signalé, il semble que seul, l'un des types de dislocations (α ou β ?) est activé, préférentiellement lors de la déformation plastique. Ce dernier point nous amène à considérer que le mécanisme de Figielski est inopérant.

- Les clichés de microscopie électronique montrent que les sous-structures de dislocations contiennent systématiquement une grande densité de dipôles sessiles purement coin, précédés de petites boucles allongées également sessiles. L'apparition de dipôles sessiles, associés au glissement dévié des dislocations vis, laisse, dans le sillage des dislocations une grande densité de lacunes et d'interstitiels. Cette densité peut être beaucoup plus importante que celle qui correspond à l'équilibre thermique. Chaque lacune A étant entourée par 4 premiers voisins de type B , on peut imaginer un simple transfert de l'atome B dans la lacune A , ce qui conduirait ainsi,

à l'apparition d'un complexe $(B/A, V_B)$ qui se dissocierait éventuellement en un antisite et une lacune V_B . Ce transfert serait spontané, si les enthalpies de formation du complexe $(B/A, V_B)$ étaient inférieures à l'enthalpie de formation de la lacune V_A , ou alors serait thermiquement activé si :

$$\Delta H = H(B/A, V_B) - H(V_A) > 0$$

et dans ce cas le nombre de complexes formés serait :

$$N_{\text{complexes}} \neq N(V_A) \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right)$$

CHAPITRE 2

PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DE GA AS

II - 1. STRUCTURE DE BANDE.

Comme le montre la description de la structure cristallographique faite au paragraphe précédent, chaque atome est entouré par quatre premiers voisins dans les directions cristallographiques $\langle 111 \rangle$ qui coïncident avec la direction des orbitales hybrides sp_3 . De plus, comme pour les semi-conducteurs covalents, les composés sphalérites présentent un facteur de structure $F(222)$ non nul. Ceci implique qu'il existe une densité électronique importante entre les atomes et confirme, ainsi, le caractère covalent des liaisons. Les calculs de structure de bandes d'énergie électronique sont, donc, essentiellement, semblables aux calculs effectués pour les semi-conducteurs covalents. Cependant, la différence de valence entre les atomes A (accepteurs) et B (donneurs), alternativement disposés sur les sites du réseau, confère à ces matériaux un caractère ionique marqué, qui rend nécessaire le choix d'une méthode de calcul autocohérente, pour la détermination de la structure de bande. En effet, la connaissance des états d'énergie est une étape préalable indispensable à la détermination des fonctions d'onde du cristal; la connaissance des fonctions d'onde du cristal est ensuite nécessaire à la détermination du taux d'ionocité. Enfin, l'ionocité est un ingrédient nécessaire à la détermination des états d'énergie. Des méthodes itératives permettent, par exemple, de réaliser ce type de calcul auto-cohérent. On trouvera dans la revue de Blakemore [1] une description détaillée de la structure de bande de GaAs et des différentes propriétés qui lui sont attachées.

- La figure [3] représente typiquement la structure de bandes de GaAs le long du parcours $L \Gamma X$.

On constate sur cette figure que la bande de conduction présente un minimum absolu au point Γ_6 et des minimums secondaires aux points L_6 et X_6 . L'effet "Gunn" dans GaAs est, par exemple, une conséquence de l'existence de ces minimums secondaires. Les bandes de valence, au nombre de trois, ont leur dégénérescence orbitale partiellement levée par le couplage spin orbite qui sépare, ainsi, deux bandes dégénérées en $K = 0$ d'une troisième, d'une distance énergétique $\Delta = 0,34$ eV.

De même, que pour la bande de conduction, les bandes de valence possèdent également leur maximum absolu situé au centre de la zone de Brillouin. Ces semi-conducteurs sont donc de "gap" direct et possèdent ainsi des propriétés de luminescence. La largeur de bande interdite de GaAs vaut 1,42 eV à température ambiante et 1,52 à la température de l'hélium liquide. Ces valeurs correspondent au domaine de l'infrarouge proche et confèrent à GaAs un intérêt technologique particulier.

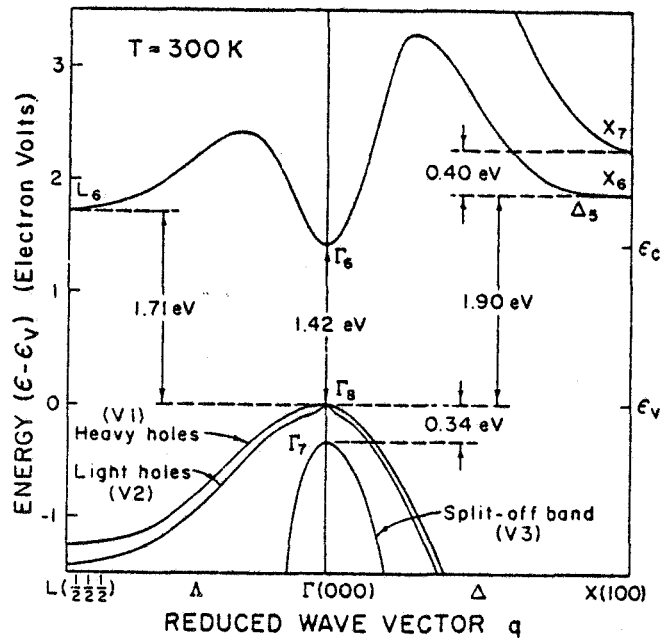


FIGURE 3 : Structure de bandes de GaAs le long du parcours L Γ X (Blakemore [11])

Les calculs de masses effectives associées aux différentes bandes, peuvent être effectués, par exemple, par la méthode $\vec{K} \cdot \vec{p}$. Ces calculs conduisent à une faible masse effective pour la bande de conduction ($m_c = 0,067 m_0$) puisque celle-ci est déterminée par la proximité des trois bandes de valence. Le champ cristallin lève la dégénérescence des deux premières bandes, en tout autre point que le centre Γ et conduit à l'existence d'une bande de trous légers ($m_{V2} = 0,082 m_0$) et d'une bande de trous lourds ($m_{V1} = 0,51 m_0$). Ce sont ces bandes qui participent à la conduction par trous du semi-conducteur. Enfin, la dernière bande de valence, séparée des deux premières par le couplage spin orbite, est caractérisée par une masse effective : $m_{V3} = 0,156 m_0$.

II - 2. PROPRIETES ELECTRONIQUES DES DISLOCATIONS DANS GaAs.

- Les propriétés électroniques des dislocations dans les semi-conducteurs sont associées :

- 1) à la coordinence particulière des atomes de coeur,
- 2) à l'existence du champ de déformation au voisinage de la ligne de dislocation.

- Les effets de coeur sont, principalement, responsables de la présence de niveaux extrinsèques profonds, associés aux dislocations. Ils conduisent, en outre, au mécanisme de diffusion des porteurs libres par l'intermédiaire du potentiel coulombien, lorsque ces niveaux sont ionisés.

Les champs de déformation sont, essentiellement, responsables de phénomènes de diffusion des porteurs libres. Ces phénomènes sont associés à la modification locale du champ cristallin et, dans les composés non centrosymétriques, à l'apparition éventuelle de potentiels piezoélectriques. Ils peuvent être, également, responsables de l'existence de niveaux extrinsèques, résultant de la variation locale des intégrales de résonance. Cette variation conduit à l'apparition de niveaux extrinsèques proches des bandes du cristal.

a) Niveaux profonds et statistique d'occupation.

Dans le cas de dislocations possédant un caractère coin, l'adjonction du demi-plan supplémentaire (figure 2), modifie le nombre de premiers voisins de l'atome de coeur, que la dislocation soit parfaite ou qu'il s'agisse de partielles. Ces atomes de coeur sont donc reliés à la matrice, par un nombre de liaisons covalentes, différent de celui des atomes de volume (3 liaisons covalentes pour un atome de coeur de la configuration 60° "shuffle" non dissociée ; 2 ou 3 liaisons covalentes pour les atomes de coeur de la configuration 60° "glide" [12]).

Les liaisons non appariées résultantes, peuvent être à l'origine d'états d'énergie extrinsèques associés à ces dislocations, ainsi que le

montrent, les calculs de Farvacque et al. [13,14] effectués dans l'approximation moléculaire, par une technique de liaisons fortes.

- Cependant, il est possible d'imaginer un certain nombre de configurations de dissociation [15] de façon à minimiser le nombre d'orbitales pendantes. Enfin, les calculs théoriques invoquent, la plupart du temps, des phénomènes de reconstruction du coeur qui ont pour but de diminuer l'énergie totale de ces configurations [16] , [17].

- L'ensemble des possibilités : "shuffle" ou "glide", α ou β , dissociée ou non, reconstruite ou non, conduit à un très grand nombre de situations théoriques dont, aucune, n'a encore réellement été testée expérimentalement. Cependant, les expériences de photoconductivité et d'effet Hall [18] , [19] , ainsi que les expériences d'absorption optique [20] , [21] ne peuvent s'interpréter que par l'existence de bandes d'énergie profondes associées aux dislocations. Dans le cas présent de GaAs, ces expériences n'ont pas encore permis de localiser très exactement la position de ces bandes, mais tendent à les situer dans la première moitié de la bande d'énergie interdite, au dessus des états de valence.

- La situation particulière, des états associés aux dislocations, proches et périodiquement disposés le long des lignes, induit une statistique d'occupation très particulière [22] , [23] , [24] . En effet, l'interaction électrostatique entre les différents porteurs piégés, augmente l'énergie libre de la configuration. Ceci peut s'exprimer en attribuant, aux dislocations, un niveau extrinsèque effectif :

$$E^* = E_0 + \alpha \cdot F$$

où E_0 représente la position énergétique de la dislocation neutre, F le taux d'occupation de la dislocation et α un facteur approprié dont on trouvera l'expression dans [23] . L'effet principal du terme " αF ", consiste en une autorégulation du taux d'occupation de la dislocation. Ce dernier sera d'autant plus faible que la longueur d'écran de Debye - Hückel sera plus grande.

En particulier, on s'attend dans les matériaux semi-isolants à un taux de charge (F) de la dislocation extrêmement faible et donc à une attraction relativement forte du niveau de Fermi, par le niveau de la dislocation.

b) Phénomènes de diffusion des porteurs libres.

- L'existence du champ de déformation des dislocations, conduit à un déplacement des ions, par rapport à leurs sites cristallographiques normaux. L'écart entre les potentiels ioniques de cette situation et le potentiel normal du cristal, constitue un premier mécanisme de diffusion possible des porteurs libres. Celui-ci a souvent été décrit à l'aide du "potentiel de déformation" introduit par Bardeen et Shockley [25]. Farvacque et Lengart ont proposé récemment, une expression plus complète de ce potentiel de déformation, particulièrement bien adaptée aux calculs de mobilité par la méthode de l'énergie perdue [26]. De manière générale, les effets de diffusion associés à ces potentiels de déformation (seul potentiel actif dans le cas des métaux) sont négligeables devant les potentiels piézo-électriques (lorsqu'ils existent) ou devant les potentiels associés à la charge de la dislocation.

- Dans le cas des composés III - V non centro-symétriques, les potentiels piézo-électriques constituent une origine de diffusion très efficace des porteurs libres, par les dislocations de type coin [27]. Les calculs théoriques montrent que ces potentiels piézo-électriques, sont prépondérants par rapport aux effets de coeur dans le cas d'InSb dopé, alors que pour GaAs dopé, ce sont les effets de coeur qui prédominent par rapport à cet effet piezo-électrique. Cependant, dans les échantillons de GaAs isolant, où la charge des dislocations est faible, les effets de diffusion piezo-électrique, redeviennent prépondérants et, constituent le mécanisme de diffusion essentiel, associé aux dislocations, dans nos expériences de photoconductivité.

II - 3. PROPRIETES DES CENTRES PROFONDS DANS GaAs SEMI-ISOLANT.

II-3.1. Introduction.

La réalisation de semi-conducteurs à caractère isolant présente un intérêt technologique considérable, puisqu'ils peuvent servir de substrat de croissance épitaxiale ou de substrat à l'implantation ionique. Les techniques actuelles de croissance (telles que l'épitaxie par phase vapeur (V.P.E), par phase liquide (L.P.E.), par jet moléculaire (M.B.E.) ou par déposition chimique de vapeurs d'organo-métalliques (M.O.C.V.D.)) permettent la réalisation de bonnes couches épitaxiales sur les matériaux massifs de GaAs et d'InP. La croissance épitaxiale de semi conducteurs de mêmes réseaux cristallins et de compositions différentes, permet d'aboutir à des propriétés intéressantes, grâce à leurs caractéristiques électroniques non similaires (largeur de bande interdite, position absolue des limites de bandes...). C'est, en particulier, le cas pour l'hétérojonction GaAs/GaAlAs, où l'écart absolu des limites des bandes de conduction et de valence, de chacun de ces matériaux est suffisamment important pour créer, à la jonction, des puits quantiques. Grâce à la maîtrise de l'épaisseur des couches ces hétérojonctions sont à la base de la nouvelle technologie des "superréseaux". (Une revue détaillée des propriétés des hétérojonctions a été réalisée par Ando, Fowler et Stern (1982) [28]).

- En ce qui concerne l'implantation ionique, celle-ci permet de transformer, localement, le semi-conducteur isolant en un semi conducteur de type n ou p, suivant la nature de l'implant et débouche tout naturellement sur la technologie des circuits intégrés.

- Malgré le coût de fabrication. élevé des semi-conducteurs GaAs (par rapport au silicium), son exploitation est actuellement. en plein essor. En effet, la mobilité de ses électrons, bien plus élevée que celle du silicium, le conduit à être un des matériaux privilégiés pour certaines utilisations spécifiques, nécessitant des grandes vitesses de commutations (telles qu'en hyperfréquence ou en informatique avec l'apparition des ordinateurs de la 5ème génération). La raison, du coût élevé de ce semi-conducteur provient, en partie,

de la difficulté d'obtenir des lingots massifs de grande dimension (75 mm de diamètre pour GaAs contre 150 mm pour le silicium). D'autre part, l'arsenic étant très volatil, la croissance de celui-ci, nécessite un environnement particulier, telle qu'une pression d'arsenic, suffisante, dans le cas de la méthode Bridgman ou encore en réalisant cette croissance sous un encapsulant liquide (tel que B_2O_3) dans le cas du tirage Czochralski (L.E.C). L'obtention de semi-conducteurs dopés s'effectue, en introduisant, certaines impuretés dans le bain de croissance. Les atomes de la colonne VI (ou II), du tableau de Mendeleïev, sont des donneurs (ou accepteurs) hydrogénéoïdes. Cependant, l'obtention de matériaux semi-isolants est beaucoup plus délicate, à cause de la décomposition des parois de quartz du réacteur, qui se traduit par une pollution en silicium. Il est donc indispensable d'introduire des niveaux profonds dans le matériau, pour compenser ces donneurs résiduels. Ainsi, de nombreuses recherches ont été effectuées, afin, de mieux connaître les propriétés des centres profonds dans GaAs. Celles-ci débutèrent, vers les années soixante. Ainslie et al. (1962) [29], Woodall et al. (1963) [30] montrèrent, qu'il était possible d'obtenir par la méthode de Bridgmann des matériaux semi-isolants par adjonction d'oxygène, au bain de croissance. Cependant, cette technique s'avérait peu reproductible. Parallèlement, Cronin et Haisty [31] (1964) mettaient en évidence le caractère profond du chrome. Celui-ci, contrairement à l'oxygène, permettait d'aboutir, de façon systématique, à des matériaux semi-isolants par tirage Czochralski. Ainsi dès les années soixante le chrome et l'oxygène furent des dopants, considérés comme, étant capables de rendre semi-isolant l'arseniure de gallium. Depuis cette époque, un nombre considérable de travaux ont été effectués dans le but d'établir les propriétés de ces centres.

- Bien que de loin les plus importants, puisqu'ils permettent l'obtention de matériaux semi-isolants, les centres Cr et "O" ne sont, cependant, pas les seuls dans GaAs. On doit à Martin (1980) [32] l'étude la plus exhaustive (par D.L.T.S. (deep level Transient spectroscopy) ; O.T.C.S. (optical transient current spectroscopy) et T.S.C. (Thermally Stimulated Current)) de la signature des différents centres profonds existants dans GaAs. Cette étude a conduit à une classification internationalement admise où les pièges à électrons sont repérés par le symbole EL_n [33] et les pièges de trous par le symbole HL_n [34] (n étant le numéro du piège).

Dans cette nomenclature qui ne préjuge pas de l'origine physique des centres profonds, la signature du centre profond de GaAs, possédant un excès de chrome est notée HL_1 , le centre profond "historiquement" attribué à l'oxygène est noté EL_2 . Signalons qu'un centre profond réellement associé à l'oxygène a été récemment, mis en évidence par Lagowski et al. (1984) [35] qui complètent ainsi la nomenclature de Martin par le symbole EL_0 et dont la signature est très proche de celle de EL_2 .

- Le rôle privilégié des centres HL_1 et EL_2 dans l'obtention de monocristaux semi-isolants implique qu'il existe une littérature très abondante et souvent controversée les concernant. Les propriétés de EL_2 ont fait récemment l'objet d'une revue détaillée par Martin et Makram Ebeid [36].

Loin de vouloir décrire une revue bibliographique exhaustive sur le chrome et EL_2 dans GaAs, nous présentons dans les paragraphes suivants les propriétés physiques des centres associés au chrome et à EL_2 qui nous ont paru indispensables pour l'interprétation de nos résultats.

II-3.2. Le chrome dans GaAs.

a) - Les différents états de charge du chrome.

A cause de la présence de silicium, les techniques de croissance par tirage Czochralski produisent, quasi-systématiquement des échantillons de type n. La possibilité de compensation de GaAs, par l'ajout d'une concentration suffisante de chrome, démontre, ainsi, le caractère accepteur de ce dernier.

Le chrome peut se placer dans la matrice de GaAs soit sous la forme d'interstitiel soit en substitution de As ou de Ga. Dans chacun des cas le nombre d'électrons peuplant les niveaux profonds du chrome est différent. De ce fait, il est possible, grâce aux expériences de R.P.E. de déterminer sous quelle forme, il s'insère dans la matrice. En effet dans le cas du chrome interstitiel, celui-ci ne fournit aucun électron à la bande de valence et son état neutre, occupé par 6 électrons, est noté : C_r^0 . Dans cette situation, son spin maximum S vaut 3 et les états accepteurs C_r^- et C_r^{2-} possèdent, respectivement un spin maximum de 7/2 et 4.

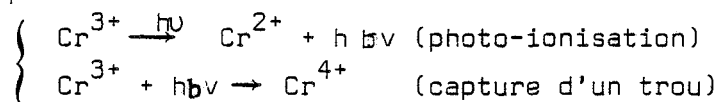
- S'il se substitue à l'arsenic, le chrome fournit 5 électrons à la bande de valence (afin de remplacer ceux de l'arsenic). Son état neutre est alors noté C_r^{5+} et correspond à une valeur $S = 1/2$. Les états accepteurs suivants sont notés respectivement C_r^{4+} et C_r^{3+} et possèdent des valeurs de spin de $S = 1$ ou $3/2$. Enfin en substitution de Ga, l'état neutre est noté C_r^{3+} ($S = 3/2$) et les états accepteurs suivants sont : C_r^{2+} ($S = 2$) et C_r^{1+} ($S = 5/2$).

- Les études en résonance paramagnétique électronique (R.P.E) [37] révèlent des états de spin $S = 3/2$ dans le cas d'échantillons fortement dopés au chrome (c'est à dire lorsque la quasi-totalité des chromes est dans l'état neutre) et des valeurs $S = 2$ dans le cas d'échantillons faiblement dopés (où les atomes de chrome sont quasiment tous ionisés). Ceci correspond, parfaitement, aux valeurs que l'on attend dans le cas du chrome en substitution de Ga (noté : Cr/Ga). Cette dernière proposition est communément admise dans toutes les publications.

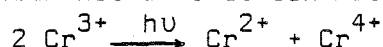
Dans cette position de substitution (Cr/Ga) le chrome peut, a priori, être donneur et son premier état donneur serait noté C_r^{4+} (celui-ci serait, de ce fait, une impureté amphotère). Le problème de l'existence du chrome sous ses quatre états d'ionisation C_r^{4+} , C_r^{3+} , C_r^{2+} , C_r^{1+} a fait l'objet d'une littérature abondante et souvent controversée. Certains résultats de R.P.E. ont été, initialement, interprétés par l'existence de l'état C_r^{1+} (double accepteur) (Kaufmann and Schneider (1976) [38], Krebs et Stauss (1979) [39]). Il semble, cependant, que l'état stable du chrome ionisé soit C_r^{2+} [37]. En effet, si l'état C_r^{1+} était stable, on comprendrait mal, dans ce cas, pourquoi les électrons des donneurs légers (partiellement compensés) ne précipiteraient pas sur les états C_r^{1+} . Signalons d'autre part, que seul le piège HL_1 situé au milieu de la bande interdite est attribué au chrome dans les expériences de D.L.T.S. [34]. Stauss et Krebs [40] (1980) réinterprètent ultérieurement leurs résultats de R.P.E. en n'invoquant plus l'existence de l'état C_r^{1+} . Enfin, Hennel et Martinez (1982) lèvent cette controverse par l'étude de la conductivité et de l'effet Hall sur des échantillons de type n, partiellement dopés au chrome, en présence d'une contrainte hydrostatique [41] (1982). Ces auteurs montrent que l'état C_r^{1+} , en résonance avec le continuum de la bande de conduction (à pression atmosphérique) ne se décroche de ce

continuum (à 77K) que sous l'effet de pressions supérieures à 9 Kb. En définitive, il semble, maintenant, bien admis que le chrome ne peut avoir qu'un seul état accepteur Cr^{2+} .

- Une simulation théorique de l'effet Hall comparée à des mesures expérimentales permet à Look et al. [42] de mettre en évidence l'état Cr^{4+} . Ces derniers trouvent un bon accord entre calcul et mesures grâce aux paramètres suivants : $E_1(Cr^{4+} \rightarrow Cr^{3+}) = 0.28 \text{ eV}$; $E_2(Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+}) = 0.74 \text{ eV}$; $E_3(Cr^{2+} \rightarrow Cr^{1+}) = 1.54 \text{ eV}$ (ces valeurs sont données par rapport au sommet de la bande de valence et correspondent à l'énergie thermique nécessaire pour effectuer ces transitions), cette dernière valeur E_3 , supérieure à E_g , confirme également que Cr^{1+} est bien situé dans la bande de conduction. Vakulenko et al. [43,44] (1983) interprètent également leurs spectres d'absorption optique et de photoconductivité effectués sur des échantillons fortement dopés chrome par l'existence de Cr^{4+} qu'ils "font apparaître" lors d'un double processus :



dont le bilan net s'écrit schématiquement :



et non par ionisation directe de $Cr^{3+} \xrightarrow{h\nu} Cr^{4+} + \text{e}^-$

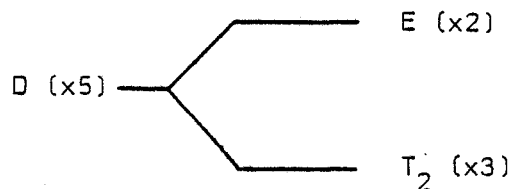
En définitive il semble bien admis que le chrome soit une impureté amphotère possédant trois états d'énergie : Cr^{4+} ; Cr^{3+} ; Cr^{2+}

b) - Les états cristallins du chrome.

En substitution à Ga, le chrome subit un champ cristallin qui possède, a priori, la symétrie, T_d (notation internationale [45]).

Si l'on néglige le couplage spin-orbite (c'est-à-dire la structure fine), un premier classement des états est obtenu en utilisant le formalisme de la théorie des groupes. Quel que soit l'état de charge du chrome (puisque le couplage spin-orbite est négligé) les orbitales D de la couche $n = 3$ (c'est-à-dire les harmoniques sphériques $|2,0\rangle$, $|2,\pm 1\rangle$, $|2,\pm 2\rangle$, cinq fois dégénérées dans l'atome libre) peuvent servir de base de départ à cette

décomposition. La symétrie T_d sépare, ainsi, les états atomiques D en deux sous groupes d'états cristallins notés E (de dégénérescence 2) et T_2 (de dégénérescence 3).



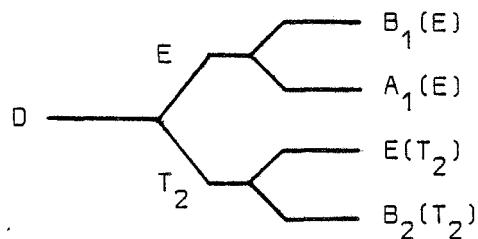
L'introduction du couplage spin-orbite rend plus difficile cette décomposition. En effet, dans ce cas, il est nécessaire de prendre en compte les différentes configurations électroniques : lorsque le nombre d'électrons, de l'état considéré est pair (c'est le cas de Cr^{4+} , Cr^{2+}), cette décomposition peut encore se faire en utilisant le groupe ponctuel du champ cristallin car n'importe quelle configuration électronique correspond à une valeur entière du moment de spin et restera donc invariant pour une rotation de 2π . Par contre, lorsque le nombre d'électrons est impair (Cr^{3+}), la valeur du moment de spin sera demi entière quelle que soit la configuration électronique et de ce fait une rotation de 2π ne sera plus équivalente à une opération identité. Dans ce cas, la détermination de la série de dégénérescence peut se faire en utilisant, par exemple, la technique du "groupe-double" (Tinkham [45]). Ce travail doit être effectué pour chaque configuration électronique [46]. Cependant, ce dernier point est partiellement simplifié dans la mesure où les valeurs de spin ($S = 2$ et $S = 3/2$) semblent indiquer que la règle de Hund (voir [46] par exemple) (conduisant à la distribution du spin maximum) est ici encore applicable.

Ces calculs sont nécessaires à l'interprétation de la structure fine observée en R.P.E. ou en photoluminescence. Cependant, dans le cas d'expériences de photoconductivité ou de D.L.T.S. (dont les signaux proviennent de l'émission de charges des niveaux profonds vers le continuum des bandes) les sections optiques (de type Lucovský) sont beaucoup trop larges pour permettre la détection de la structure fine. De ce fait, la décomposition des états atomiques D , en deux états cristallins E et T_2 est amplement suffisante pour l'interprétation des résultats.

Les structures fines observées en photo luminescence ne semblent pas toutes correspondre, de façon cohérente, à celles que l'on obtient en

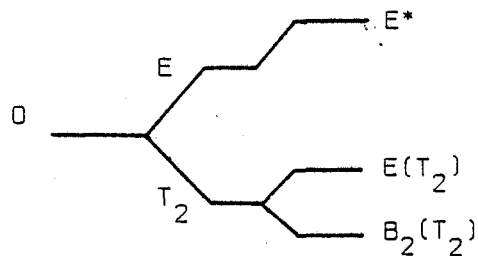
superposant à la symétrie T_d , le couplage spin-orbite. Kaufmann et Schneider [38], interprètent leurs résultats de R.P.E. en supposant qu'une perturbation de symétrie D_2 , obtenue par relaxation Jahn Teller, se superpose à la symétrie principale T_d . Krebs et Stauss [39] constatent également la nécessité d'introduire une symétrie D_2 mais interprètent celle-ci par la présence d'impuretés, au voisinage du chrome. Ces mêmes conclusions sont émises par Clerjoud et al. [47] à propos de leurs expériences de photoluminescence.

En considérant la symétrie D_2 comme une perturbation apportée à la symétrie T_d , la théorie des groupes permet de prévoir la décomposition suivante :



Remarquons, cependant que dans le cas d'une forte symétrie D_2 , les sous-groupes $B_1(E)$, $A_1(E)$ et $E(T_2)$, $B_2(T_2)$ peuvent être totalement mélangés.

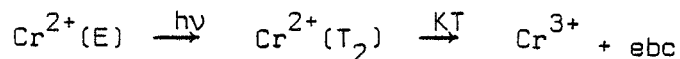
Picoli et al. [48] ont montré que le chrome pouvait également exister dans un état de symétrie C_{3v} . Cette symétrie conduit à la décomposition suivante :



Ces auteurs interprètent cette symétrie, en invoquant soit le chrome en position d'interstitiel soit le chrome complexé avec une impureté voisine, située dans la direction $\langle 111 \rangle$.

En définitive, le chrome en substitution à Ga subit, principalement le champ cristallin de symétrie T_d qui a pour effet de séparer les états D

de l'atome libre en deux sous-groupes E et T_2 . L'observation de la structure fine indique cependant que cet état de symétrie est perturbé soit par effet Jahn-Teller soit par l'existence de complexes. Cette perturbation, qui se superpose à Td peut posséder soit la symétrie D_2 soit la symétrie C_{3v} . Dans le cas de la photoconductivité, ces transitions internes ne sont généralement pas observables. Cependant, dans le cas de l'état Cr^{2+} du chrome, celui-ci possède deux états cristallins E et T_2 dont l'un est en résonance avec la bande de conduction. De ce fait, la transition $E \rightarrow T_2$ peut être détectée grâce à l'éjection thermique de l'électron dans l'état $Cr^{2+}(T_2)$ vers la bande de conduction fournissant ainsi un photosignal :



La détermination de l'énergie de cette transition interne a été réalisée par Deveaud et al. [49] par photoluminescence. Pour cela ces auteurs ont étudié l'alliage ternaire $Ga_{1-x}Al_xAs$ faiblement dopé au chrome (dont l'état d'ionisation du chrome est principalement Cr^{2+}). L'observation de la raie de luminescence $E \rightarrow T_2$ (qui n'est pas visible dans GaAs) a permis, d'une part de confirmer que l'état excité T_2 (Cr^{2+}) est bien en résonance avec la bande de conduction et d'autre part, d'apporter une valeur expérimentale de 0.87 eV pour cette transition. Cette transition apparaît en photoconductivité (dans le cas d'échantillons faiblement dopés au chrome) sous la forme d'un pic étroit situé à 0.87 eV (Lin et Bube [50], Prat et Fortin [51], Jimenez et al. [52], Look [53]) qui se superpose au pic beaucoup plus large associé à la transition :



L'apparition du pic étroit associé à la transition interne de Cr^{2+} est un test qui permet de déterminer a priori, l'état principal dans lequel se trouve le chrome.

De façon à concilier les valeurs expérimentales obtenues par différentes méthodes (photoluminescence [54], absorption optique [54], D.L.T.S. [55]), il est nécessaire d'attribuer, à l'état Cr^{2+} , une relaxation du réseau relativement importante.

L'ensemble des résultats conduit, typiquement au diagramme de configuration représenté figure (4), à 350°k, d'après Martin et al. [48] et figure (5), à 0°k, d'après Deveaud et al. [56].

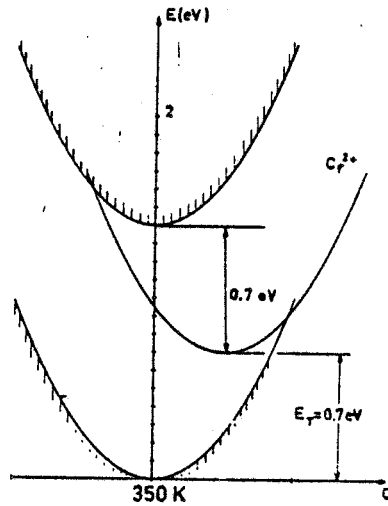


FIGURE 4 : Diagramme de configuration pour le chrome en substitution au gallium à 350 K (Martin et al. [48])

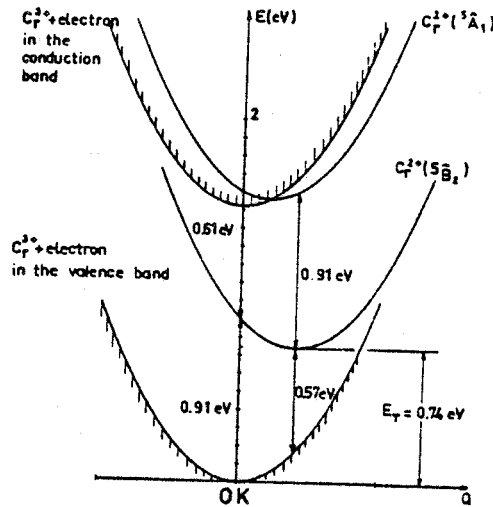


FIGURE 5 : Diagramme de configuration pour le chrome en substitution au gallium à 0 K (Deveaud et al. [56])

II.3.3. Le centre EL₂

a) - Nature du centre EL₂

En 1963 Woods et Ainslie [57] associaient le centre "0" à la présence d'oxygène dans le semiconducteur GaAs. D'après ces auteurs, ce centre profond, situé au milieu de la bande interdite, agirait tout comme le chrome, par compensation des donneurs résiduels, et serait de ce fait, du type accepteur. Cependant, la densité d'oxygène incorporée au bain, ne semble pas suivre correctement la densité du centre "0" (Lin et al. (1976) [58]). En outre, ce dernier, baptisé "EL₂" dans la classification de Martin [33] n'agit pas comme un accepteur mais possède au contraire, un caractère donneur (Mircea et al. (1976) [59]). On doit, enfin, à Hubert et al. (1979) [60] d'avoir établi, clairement, qu'il n'existait aucune corrélation entre la densité d'oxygène et celle du centre EL₂.

Le rôle de l'oxygène dans l'obtention de matériaux semi-isolants est, en fait indirect et consiste, principalement à limiter l'incorporation du silicium dans le bain de croissance [32].

Quelle que soit la méthode de croissance (Bridgman ou Czochralski) le centre EL₂ est toujours observé dans les matériaux massifs, avec des concentrations variant de $5 \cdot 10^{15}$ à $3 \cdot 10^{16}$ cm⁻³ [32]. Ces densités ne semblent pas dépendre du type ou de la concentration d'impuretés introduites lors de la croissance, ce qui suggère de corrélérer EL₂ à des défauts de réseau.

En plus des dislocations et des défauts élémentaires tels que les lacunes et les interstitiels, les semi conducteurs à caractère ionique peuvent contenir des défauts antisitiques c'est-à-dire des atomes de type A en site B. EL₂ peut être corrélé à l'un de ces défauts ou encore à un complexe provenant de l'association de plusieurs de ces défauts.

Bien que Lin et Bube n'aient observé (1975) [61] aucune modification notable des spectres de photoconductivité, après déformation des échantillons, Martin (1980) [32] montra l'existence d'une corrélation entre les densités locales de EL₂ et les densités de dislocations ; ce qui fût parfaitement confirmé par Brozel et al. (1984) [62]. Cependant cette corrélation n'étant pas systématique, EL₂ ne peut être attribué à l'unique présence de

dislocations, mais serait plutôt, un autre défaut qui apparaîtrait sous l'effet d'un environnement cristallin particulier tel par exemple, celui que pourrait induire, la proximité d'une dislocation.

Parallèlement, lors de croissances par VPE ou MOCVD, Lagowski et al. (1981) [63] montrent une nette diminution de la densité de EL_2 avec celle du rapport stœchiométrique As/Ga, choisi pour la croissance. Ceci semble exclure la lacune V_{As} ainsi que l'antisite Ga/As. Les seuls défauts natifs simples pouvant de ce fait être retenus pour justifier l'existence de EL_2 sont : la lacune de gallium ou l'antisite As/Ga. Cependant, les lacunes ayant, généralement un rôle accepteur, ces auteurs proposent de corréliser le centre EL_2 à l'antisite As/Ga (défaut qui peut éventuellement jouer le rôle d'un double donneur).

Depuis de nombreuses expériences ont été menées dans le but, d'affirmer ou d'infirmer la corrélation entre EL_2 et l'antisite As/Ga. Cependant avant d'aborder ce paragraphe, il est nécessaire de décrire l'une des propriétés qui caractérise le centre EL_2 : la photoévanescence.

Remarque : nous avons traduit le terme anglais "photoquenching" par le terme photoévanescence, qu'il faut comprendre dans le sens d'une disparition de signaux sous l'effet d'un flux de photons.

b) - Effets de photoévanescence associés à EL_2

La caractérisation du centre EL_2 par D.L.T.S. ou O.T.C.S. fournit pour ce centre une enthalpie d'activation thermique égale à 0.75 ev [33]. EL_2 est donc, comme le chrome, un centre profond situé au milieu de la bande interdite de GaAs. Détectée par D.L.O.S., Chantre et al. (1981) [64] montrent que la section optique "attribuée" à EL_2 , présente deux pics secondaires situés respectivement à 1.05 ev et 1.25 ev. Ces auteurs interprètent ces résultats en associant ces pics supplémentaires à des transitions entre EL_2 et les minima L et X de la bande de conduction. Les expériences de photoconductivité décèlent également l'existence d'une transition située à ≈ 1 ev (qui a été initialement attribuée à l'oxygène par Look (1977) [53]) ainsi qu'un pic plus large situé autour de 1.25 ev [61]. La caractéristique essentielle

de ces transitions "associées" à EL_2 réside dans leurs propriétés de photo-évanescence, lorsque la température est inférieure à $140^\circ K$. Ce phénomène de photoévanescence consiste en une disparition progressive des signaux associés à EL_2 , avec le temps d'éclairement lorsque l'énergie des photons incidents est supérieure à 1 eV. Quelle que soit la fréquence des photons utilisée, l'évolution des spectres associés à EL_2 , est irréversible, ce qui constitue "l'effet mémoire" de GaAs. Cependant, il est possible de régénérer ces spectres par simple élévation de température au-dessus de $140^\circ K$ (régénération thermique) ou encore, par injection d'électrons, au moyen par exemple de pulses de tension [65] (régénération "Auger"). Cet effet de photoévanescence est observé dans tous les types de mesures qui utilisent un rayonnement lumineux et, constitue, selon Weber [66], la caractéristique la plus sûre qui permet d'identifier EL_2 . Il est observé en photoconductivité (Bube (1955) [67], Prat et Fortin (1982) [51]) lors d'expériences de photocapacitance (Vincent et al. (1982) [68], Taniguchi et al. (1984) [69], Mitonneau et Mircéa (1979) [65]) ainsi que dans les expériences d'absorption optique (Martin 1981 [70]).

Ces phénomènes de photoévanescence semblent parfois être corrélés à l'existence d'un photocourant persistant en photoconductivité.

Afin de justifier la présence simultanée de ces deux phénomènes Iseler et al. (1972) [71] ont supposé que le centre responsable de cet effet de photo-évanescence puisse posséder, par exemple, un coefficient d'émission électronique important vers le point L ou X de la bande de conduction et un coefficient de capture très faible par rapport au point Γ de la bande de conduction. De ce fait, les électrons créés en L et X à partir de ce centre, peuvent être partiellement éjectés thermiquement vers le point Γ où ils ne peuvent plus se recombiner et conduisent ainsi à une modification du spectre (épuisement des centres donneurs) et à l'apparition d'un photocourant persistant. Cette explication n'est, bien sûr possible que s'il n'existe dans la bande interdite que le seul centre profond considéré.

Peka et al. [72] proposent un mécanisme faisant intervenir deux centres profonds, les uns donneurs et les autres accepteurs. Dans ce mécanisme qui justifie le phénomène de photoévanescence, les centres donneurs créent, sous l'effet de la radiation incidente, des électrons qui peuvent, partiellement

se recombinaient sur les centres accepteurs. Ce transfert de charge pourrait (dans le cas de sections efficaces de capture ou de sections optiques très différentes) épuiser petit à petit la transition associée à l'ionisation du centre donneur (photoévanescence). La localisation des centres accepteurs par rapport à la bande de conduction serait telle qu'une élévation de température supérieure à 140°K puisse détruire cet équilibre métastable. Cependant, avec ce mécanisme il devrait être possible de régénérer les spectres associés au centre EL_2 , en éclairant l'échantillon avec des photons de faible énergie, ce qui n'est pas observé expérimentalement.

Un autre type de mécanisme, conduisant à une transformation du centre EL_2 (initialement proposé par Lang et Logan [73]) semble mieux convenir à l'interprétation des résultats expérimentaux. Vincent et al. [68] proposent l'existence d'un état métastable O^* correspondant à une relaxation de réseau importante du centre O . Selon ces auteurs [68], la transformation du centre O en O^* s'effectuerait par une transition interne et conduirait ainsi à l'épuisement du signal associé à la transition entre ce centre O et les bandes. Afin de justifier la régénération thermique possible du cristal, ces auteurs proposent un diagramme de configuration figure(6), dans lequel le retour de l'état métastable O^* vers l'état stable O s'effectuerait par le franchissement d'une barrière d'énergie de 0.3 eV. Cependant, cette situation ne peut justifier la régénération de type "Auger".

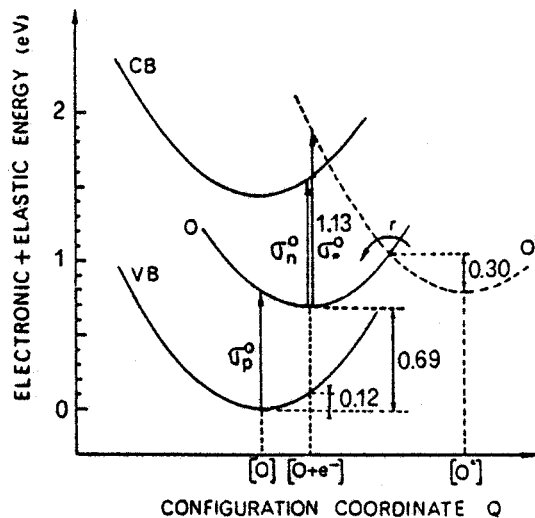
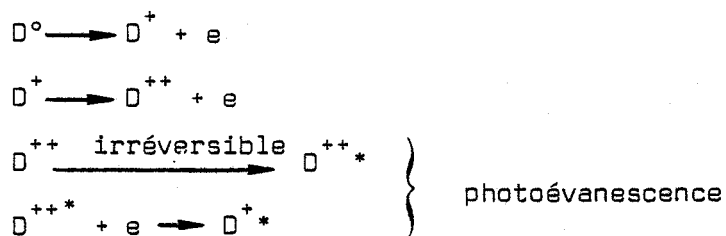


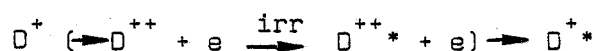
FIGURE 6 : Diagramme de configuration du centre "O" (ou EL_2)
(d'après Vincent et Bois [68])

Afin de justifier les deux modes de régénération (thermique et "Auger"), Leninson (1983) [74] propose un modèle faisant intervenir deux états d'ionisation possibles pour le donneur EL_2 (dans l'esprit de Levinson ce modèle ne doit pas être pris comme un modèle réaliste mais comme un processus théorique possible). Ce modèle s'appuie sur la répulsion et l'attraction électrostatique entre deux membres d'un même complexe, constitué d'un centre amphotère C et d'un centre donneur D. A l'état neutre, le complexe est stabilisé par l'attraction électrostatique, provenant du transfert d'un électron de D vers C : $D^0 = (C^- D^+)^0$. L'état de 1^o ionisation correspond à la configuration $D^+ = (C^0 D^+)^+$ et l'état de seconde ionisation correspond à $D^{++} = (C^+ D^+)^{++}$. Les deux éléments qui constituent le complexe D^{++} sont repoussés électrostatiquement, ce qui tend à dissocier le complexe : $(C^+ D^+)^{++} \rightarrow C^+ D^+$. A basse température cette dissociation est irréversible même si l'élément C recapture un électron : $C^+, D^+ + e \rightarrow C^0 D^+$. L'état $C^0 D^+$ est séparé de l'état $(C^0 D^+)$ par la même barrière d'énergie que celle invoquée par Vincent et al., et peut donc être franchie par simple élévation de température. En ce qui concerne la régénération du complexe par l'injection d'électrons, celle-ci est interprétée par l'attraction électrostatique qui résulte de la capture d'un électron supplémentaire : $C^0 D^+ + e \rightarrow C^- D^+ \rightarrow (C^- D^+)$.

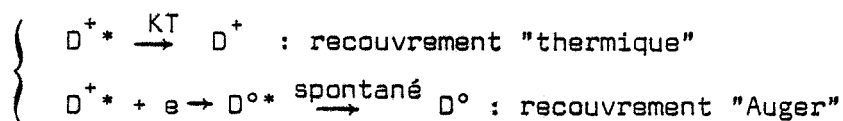
Ce modèle théorique a l'avantage d'expliquer le phénomène d'association et de dissociation par simple interaction électrostatique. Il peut en outre, se transposer au cas d'un double donneur qui se placerait lors de la 2^e ionisation dans un état métastable afin par exemple, de répartir au maximum sa charge électrostatique



L'ensemble de ce processus transformant D^+ en D^{+*} est de fait, analogue à celui de Vincent et al., si l'on met entre parenthèse l'existence de l'étape supplémentaire de seconde ionisation du centre D :



Il présente cependant l'avantage de justifier simultanément la possibilité de régénération des spectres par injection d'électrons et par élévation de température :



Enfin l'existence des deux états de charge du centre D, invoquée par Levinson est très cohérente avec la possibilité de double ionisation de l'antisite As/Ga. Dans ce modèle le centre "EL₂" correspondrait à la première ionisation D^o/D⁺ du centre, tel que l'ont proposé Weber et al. [9]

c) - Corrélation entre EL₂ et l'antisite As/Ga

En 1982, Weber et al. [75] mettent en évidence par R.P.E. ces phénomènes de photoévanescence sur des échantillons irradiés aux neutrons, ainsi que sur des échantillons plastiquement déformés. Ces procédés étant susceptibles d'accroître la densité d'antisites, leurs expériences suggèrent d'associer EL₂ à l'antisite As/Ga.

On doit à Martin et Makram Ebeid d'avoir mis en doute l'assimilation directe du centre EL₂ à l'antisite As/Ga [76] (1983). Leur conclusion s'appuie sur le fait que la vitesse d'introduction du centre EL₂, par irradiation aux neutrons rapides, est beaucoup plus faible que celle de l'antisite As/Ga. D'autre part, les traitements de recuits thermiques, révèlent que EL₂ est beaucoup plus stable que l'antisite. De ce fait, ces auteurs concluent que, si EL₂ est corrélé à la présence d'antisite, ce ne peut être du moins que par l'existence de complexes comprenant l'antisite comme élément constituant.

Récemment, Scheffler et al. [77] (1984) ont effectué des calculs théoriques de relaxation de l'antisite As/Ga en fonction de ses différents états de charges possibles. Les résultats ainsi obtenus ne prévoient qu'une très faible relaxation de réseau, quel que soit l'état de charge de celui-ci. Ces auteurs concluent également que EL₂ ne peut être attribué à l'unique présence de l'antisite As/Ga mais serait éventuellement un complexe de défauts dans lequel celui-ci pourrait intervenir.

Enfin, Meyer et al. [78] parviennent par des expériences de dichroïsme magnétique circulaire (M.C.D.) à discerner l'existence simultanée d'antisites "normaux" (couplés de façon tétra-valente au réseau) et d'antisites impliqués dans des complexes (dont la symétrie n'est plus Td). L'existence de ces deux configurations (normale ou complexée) permettrait de lever l'objection de Martin sur les vitesses d'introduction respectives de As/Ga et de EL_2 si on admet que EL_2 puisse correspondre à un (ou des) type (s) de complexe (s) invoquant l'antisite.

Magno et al. [79] ainsi que Goltzene et al. [80] interprètent les larges bandes observées en D.L.T.S., sur des échantillons irradiés aux neutrons par la superposition de signaux associés à l'antisite et la lacune de Ga. Enfin, Lagowski et Gatos [81] rapportent l'existence de toute une famille de centres (d'énergie proche de EL_2 , mais ayant des sections de capture différentes) caractérisée par des effets de photoévanescence identiques à ceux de EL_2 . Ces mêmes observations ont été également décrites par Taniguchi et al. [69], qui constatent de plus des vitesses d'évolution non identiques pour les différents membres de cette famille, en ce qui concerne les effets de photoévanescence.

Signalons que Van Vechten avait d'un point de vue thermodynamique prédit dès 1975 [82] l'existence d'antisite As/Ga de préférence sous la forme de complexe avec la lacune Ga.

En définitive il semble bien établi que EL_2 ne peut être directement assimilé à l'antisite As/Ga. Cependant bien qu'il n'existe actuellement aucune preuve directe, la littérature semble accepter que l'antisite As/Ga est l'élément principal qui constitue le complexe EL_2 . Enfin, il semble exister toute une famille de centres, caractérisée par le même effet de photoévanescence mais ayant cependant des cinétiques d'évolution différentes.

CHAPITRE 3

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

III - 1. DISPOSITIF DE MESURES.

III-1.1. Spectromètre et détection.

Le spectromètre utilisé se compose d'un ensemble monochromateur, d'un cryostat et d'un système de détection. La source lumineuse est une lampe à filament de tungstène (150 W - 24 V). Un faisceau monochromatique (haché à une fréquence de 12,5 Hz) est sélectionné au moyen d'un réseau (gravé à 600 traits/mm) et d'un jeu de filtres. La gamme de longueurs d'onde ainsi disponible s'étend de 0,8 μm à 2,1 μm (soit de 0,6 eV à 1,54 eV).

Afin de mesurer simultanément le photosignal et l'intensité lumineuse, le faisceau est scindé en deux parties, l'une focalisée sur l'échantillon et l'autre focalisée sur un détecteur pyroélectrique. Le signal provenant du détecteur pyroélectrique (proportionnel à l'énergie du flux lumineux) est ensuite amplifié à l'aide d'un détecteur synchrone (figure 7).

Pour effectuer la mesure du photosignal, il est nécessaire d'appliquer aux bornes de l'échantillon, une différence de potentiel la plus stable possible. Dans ce but, nous avons utilisé, comme alimentation, des piles chimiques (les tensions appliquées sont de 18 V à température ambiante et de 209 V à la température de l'azote liquide). Le photosignal, mesuré à partir d'une résistance placée en série avec l'échantillon, est enfin, détecté à l'aide d'une détection synchrone.

Lors des mesures à 77°K, l'échantillon est placé directement dans l'azote liquide, de façon à obtenir une température parfaitement stable. Afin de minimiser les échanges thermiques, le cryostat est isolé du reste du spectromètre par un vide poussé ($p < 5 \cdot 10^{-5}$ torr). Le passage du flux lumineux est assuré par des fenêtres en silice.

Etant donné la grande résistance des échantillons à basse température, et dans le but d'améliorer la précision, il a été nécessaire de rendre rigide le circuit électrique et de diminuer au maximum les capacités parasites. En effet, le simple mouvement des fils de mesures, que provoque la remontée des

bulles d'azote gazeux le long du cryostat, modifie la valeur de la capacité parasite de l'ensemble du circuit électrique. Ceci a pour conséquence de modifier la fréquence de coupure du dispositif et donc de faire varier la valeur apparente de la mesure du photosignal.

III-1.2. Automatisation.

Afin d'améliorer la reproductibilité des résultats, nous avons entièrement automatisé le banc de mesure de photoconductivité. Cette automatisation a été réalisée à l'aide d'un ordinateur (C.B.M. commodore) et de cartes d'interface (cartes Eristel Can 8, VIA, Cr 12).

Il est possible, grâce au dispositif expérimental mis en place (figure 7), de mesurer simultanément le photosignal et le flux lumineux, ainsi que de maîtriser les paramètres expérimentaux suivants :

- la fréquence des photons
- le nombre de photons (par rapport à une référence)
- la durée d'éclairement de l'échantillon.

La fréquence lumineuse est déterminée par la lecture de la position du réseau. La modification de cette fréquence s'effectue en actionnant deux moteurs : l'un permettant la rotation (dont la vitesse est déterminée par l'ordinateur) du réseau et l'autre permettant de sélectionner le filtre qui convient.

L'intensité de la lampe est commandée par une régulation qui compare en permanence deux signaux : l'un provenant du détecteur pyroélectrique (qui correspond à la mesure de l'intensité lumineuse) et l'autre provenant du calculateur (qui correspond à la consigne de régulation souhaitée).

Bien que la réponse du détecteur pyroélectrique soit proportionnelle au flux lumineux, ce dispositif, permet en particulier, d'effectuer toutes les mesures avec un nombre de photons constant. L'échantillon peut recevoir le flux lumineux ou être placé dans le noir par ordre du calculateur. Pour cela,

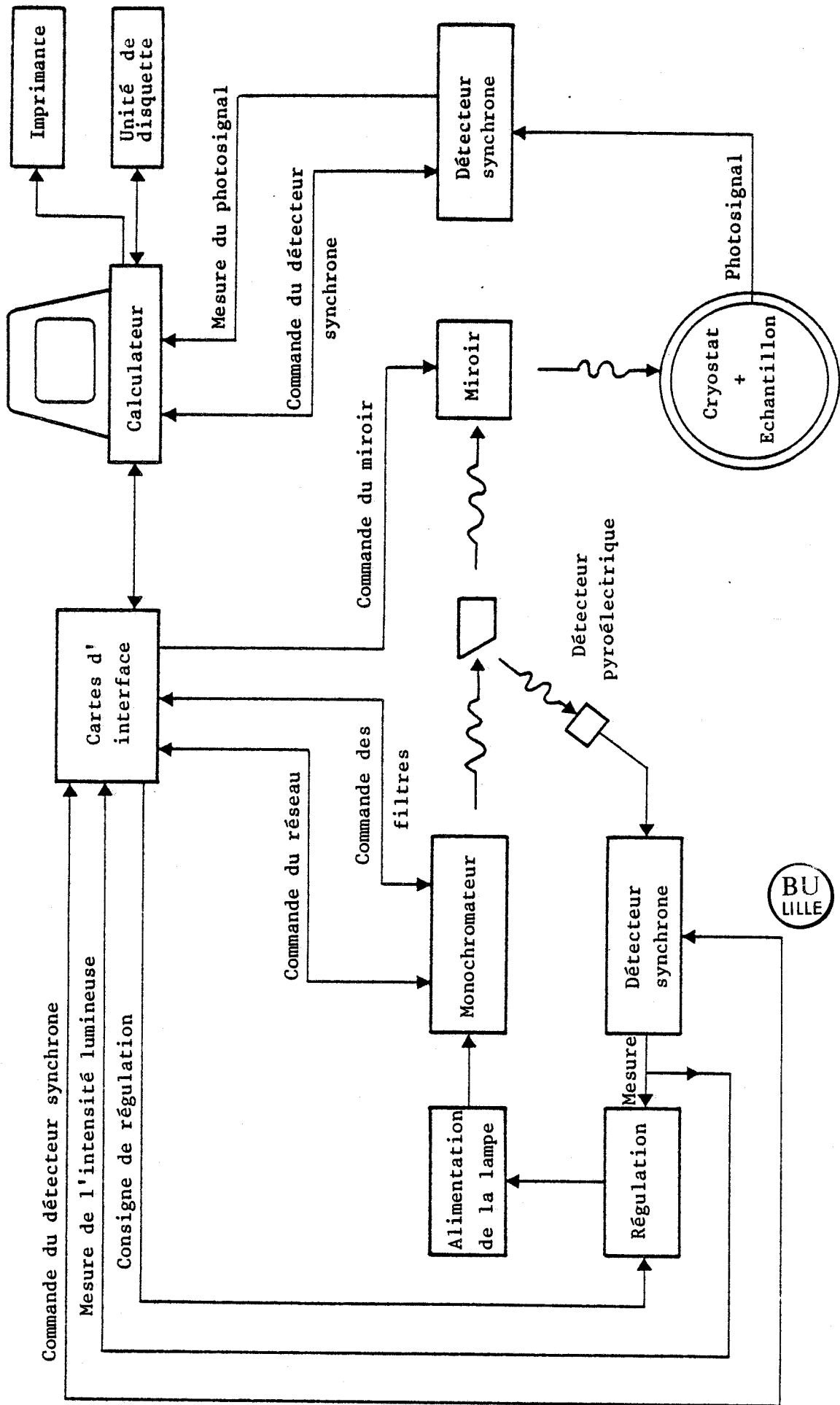


FIGURE 7 : Schéma simplifié du banc de mesures de photoconductivité

un moteur modifie l'orientation d'un miroir, afin de diriger le faisceau lumineux vers l'échantillon ou dans une autre direction. Ce dispositif, permet grâce à l'horloge du calculateur, de contrôler parfaitement la durée d'éclairement et aussi, de placer l'échantillon dans le noir lorsque certains paramètres expérimentaux (fréquence des photons, intensité lumineuse) sont modifiés.

- Après avoir réglé le gain des deux détecteurs synchrones et placé l'échantillon dans les conditions expérimentales souhaitées, le calculateur mesure simultanément le photosignal et l'intensité lumineuse (celle-ci est mesurée afin de corriger les écarts éventuels, par rapport à la consigne de régulation). Les résultats sont imprimés, après traitement, sur "listing" et sauvegardés sur disque magnétique.

III - 2. PREPARATION DES ECHANTILLONS.

III-2.1. Monocristaux utilisés.

Le monocristal d'arséniure de gallium, semi-isolant, qui a été utilisé pour cette étude, a été obtenu par tirage Czochralski sous encapsulant liquide (L.E.C.), et provient du laboratoire d'électronique et de physique appliquée (L.E.P.). Lors de la croissance, une pollution naturelle en silicium et en oxygène, se produit, à cause de la décomposition des parois de quartz du réacteur [32]. Etant donné que les niveaux du silicium sont peu profonds, cette pollution a pour effet, de fournir un semi-conducteur de type n. Dans le but de rendre le semi-conducteur isolant, une certaine concentration d'impuretés compensatrices, telles que le chrome, est introduite volontairement dans le bain. Dans notre cas, la concentration de chrome est bien supérieure à celle du silicium. La mesure de celle-ci sur nos échantillons par la méthode proposée par Martin [83], indique une concentration de l'ordre de $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

La concentration de dislocations de croissance, dans nos échantillons, est de l'ordre de 10^4 cm^{-2} . Malgré l'importance de cette concentration, par rapport à d'autres semi-conducteurs (Si, InSb...), celle-ci est cependant, parfaitement négligeable, par rapport à la densité de dislocations qui peuvent être introduites par déformation plastique. Il faut, d'autre part, signaler que tous les échantillons que nous avons utilisés, proviennent d'une même zone du monocristal, et possèdent donc, a priori, des propriétés électroniques très similaires. La résistivité de ces échantillons, est de l'ordre de $10^8 \Omega \text{ cm}$ (mesurée dans le noir à température ambiante).

III-2.2. Préparation et déformation.

Les échantillons sont découpés à l'aide d'une scie S.B.T., à fil métallique monoboucle, et possèdent tous des dimensions semblables, de l'ordre de $(3 \times 3 \times 10) \text{ mm}^3$.

L'orientation des éprouvettes de déformation a été choisie conformément à la figure 8, afin de privilégier un système de glissement (les

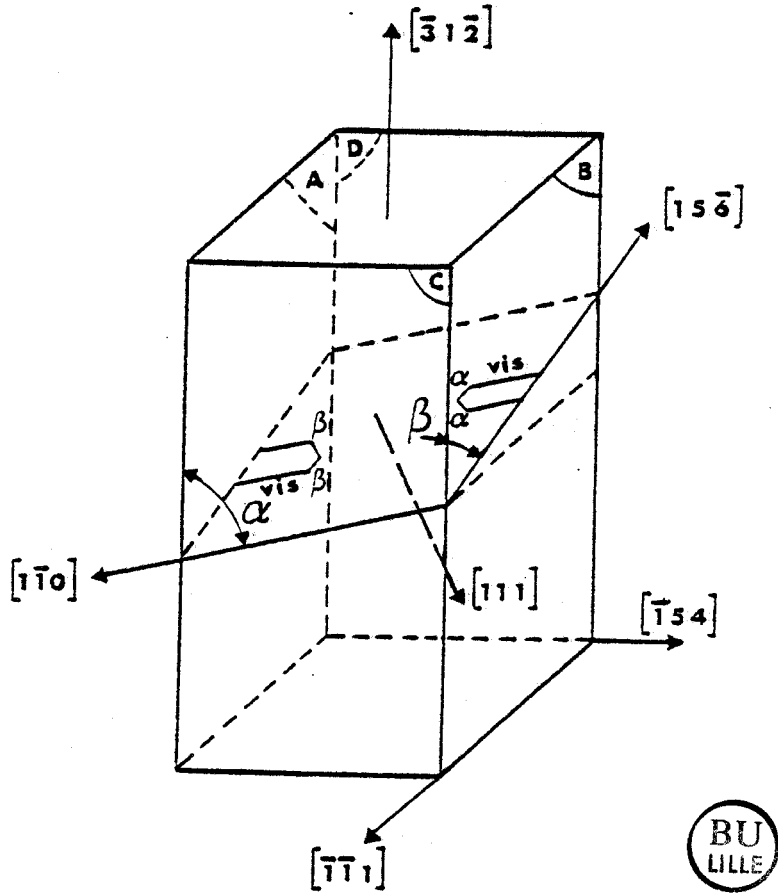


FIGURE 8 : Orientation des éprouvettes de déformation

facteurs de Schmid des différents systèmes de glissement sont donnés dans le tableau 2).

| PLANS | (1 1 1) | | | (1 $\bar{1}$ 1) | | | (1 $\bar{1}$ $\bar{1}$) | | |
|-------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------|---------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------|
| \vec{b} | $\frac{1}{2} [1\bar{1}0]$ | $\frac{1}{2} [0\bar{1}1]$ | $\frac{1}{2} [10\bar{1}]$ | $\frac{1}{2} [110]$ | $\frac{1}{2} [011]$ | $\frac{1}{2} [10\bar{1}]$ | $\frac{1}{2} [101]$ | $\frac{1}{2} [0\bar{1}1]$ | $\frac{1}{2} [101]$ |
| facteur de Schmid | 0,47 | 0,36 | 0,11 | 0,34 | 0,21 | 0,16 | 0,26 | 0,17 | 0,10 |

TABLE 2 : Facteurs de Schmid des différents systèmes de glissement.

Cette découpe est suivie d'un polissage mécanique (papier 1000, poudre diamantée 500 et 1000), puis d'un polissage chimique, dans un mélange d'acide fluorhydrique (N = 20, 1 part), d'acide chlorydrique (N = 10, 1 part) et d'oxyde de chrome (Cr O₃ dilué à 500 g/l, 1 part). A la suite de ce polissage, la face B (figure 8) est abrasée au papier 1000, dans le but de favoriser, lors de la déformation, la nucléation de demi-boucles à front α (ou β ?) [4].

La déformation, par compression uniaxiale des éprouvettes, est effectuée sur machine Instron à l'aide d'un montage inversé. La vitesse de déformation est de l'ordre de $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, ce qui correspond à une vitesse de la traverse mobile de 5 μm par minute. Les essais sont réalisés à une température de 356°C dans un four, chemisant l'ensemble du montage (chauffage à l'air libre).

III-2.3. Réalisation des contacts électriques.

Afin de ne pas compliquer inutilement l'interprétation des résultats de photoconductivité, il est indispensable, que les contacts, effectués sur les différents échantillons, soient identiques et proches de l'ohmicité. Un dépôt d'or-Germanium (par évaporation sous-vide) suivi d'un dépôt de nickel (par pulvérisation cathodique), permet d'atteindre ces deux objectifs. En effet, par cette méthode, les contacts de tous les échantillons peuvent être réalisés simultanément et de ce fait, ceux-ci possèdent exactement les mêmes caractéristiques de dépôt.

La procédure de préparation des échantillons consiste en un polissage suivi d'un nettoyage minutieux des faces. Le polissage mécanique des faces (papier 1000, poudre diamantée 500 et 1000), permet de supprimer les accidents de surface, ainsi que les marches de glissement qui apparaissent lors de la déformation. Un nettoyage préliminaire est ensuite effectué dans quatre baignoires soumis aux ultra-sons (un bain de tétra-chlorure de carbone suivi d'un bain de toluène puis d'acétone et enfin d'un bain d'alcool isopropydine) Après séchage des échantillons, les faces sont découpées dans un bain d'acide chlorhydrique (dilué à 30 %) durant 5 secondes. Ce décapage est suivi, en dernier lieu par un nettoyage final des échantillons, sous ultra-sons, dans un bain d'alcool isopropydine.

Les contacts de tous les échantillons sont réalisés sur la même face cristallographique (face 541). La réalisation de ceux-ci comporte deux étapes: le dépôt et le recuit. Le dépôt s'effectue sous une pression de 10^{-6} torr et consiste en une évaporation d'un mélange d'or-Germanium (88 % d'or et 12 % de Ge ; épaisseur du dépôt 0,36 μm) suivie d'un dépôt de Nickel par pulvérisation cathodique durant 8 mn. sous une puissance de 100 W (l'épaisseur du dépôt de Nickel ainsi obtenue est d'environ 0,07 μm). L'étape finale correspond à un recuit des échantillons à 470°C durant 1mn 45s, sous une atmosphère d'azote hydrogéné.

L'échantillon est relié au reste du dispositif de mesure, par des fils d'or collés avec de la résine époxy chargée d'argent.

Remarque : Le nettoyage, ainsi que les dépôts d'or - Germanium - Nickel sont effectués dans la salle blanche de la centrale de technologie de l'Université (Laboratoire d'Hyperfréquences et semi-conducteurs).

III-2.4. Vérification des contacts.

Afin de se placer dans des conditions expérimentales identiques à celles utilisées lors des mesures, la vérification de l'ohmicité des contacts a été réalisée à l'aide du banc de mesure de photoconductivité. Celle-ci a été effectuée à température ambiante, et en éclairant continuellement l'échantillon avec un flux de photons constant d'énergie 1,2 eV. La tension appliquée aux bornes de l'échantillon, divisée par la mesure du photosignal, nous donne, par cette méthode, une valeur proportionnelle à la résistance de l'échantillon. Le domaine de tension (de 1 V à 18 V) a été exploré pour des tensions positives et négatives. Les résultats obtenus (fig. 9) révèlent une parfaite ohmicité pour l'échantillon non déformé et un léger écart pour les échantillons déformés à 3 % et 6 %. Cependant nous pouvons constater que lorsque la tension augmente cet écart diminue fortement (ceci a été constaté jusque 210 volts). La qualité de ces contacts est de ce fait, pleinement satisfaisante pour des différences de potentiel supérieures à 10 volts.

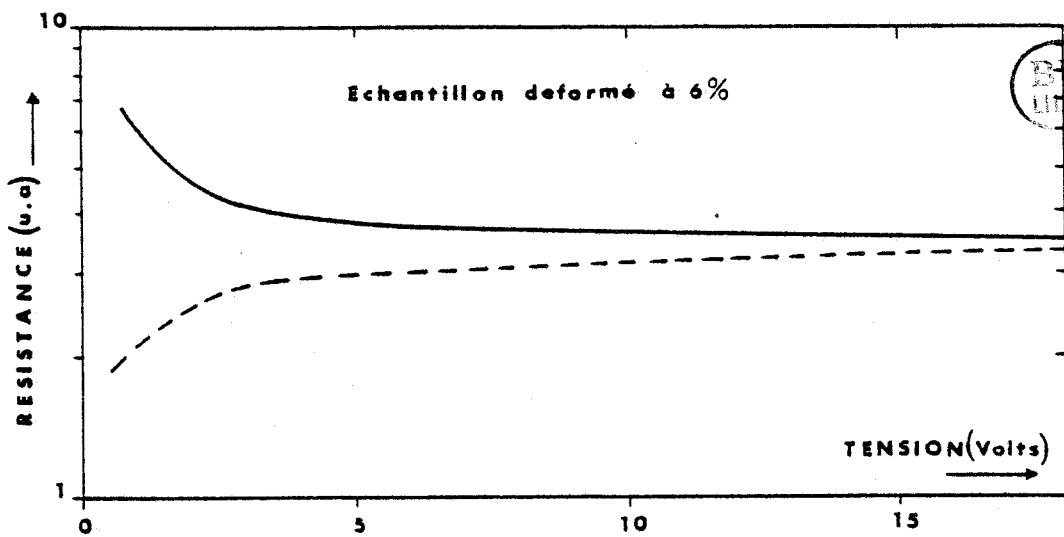
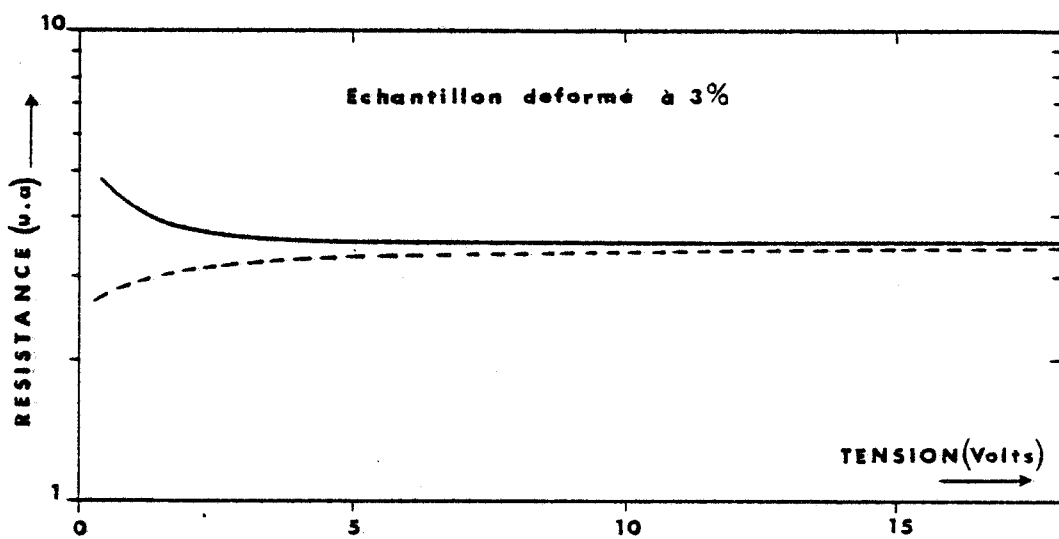
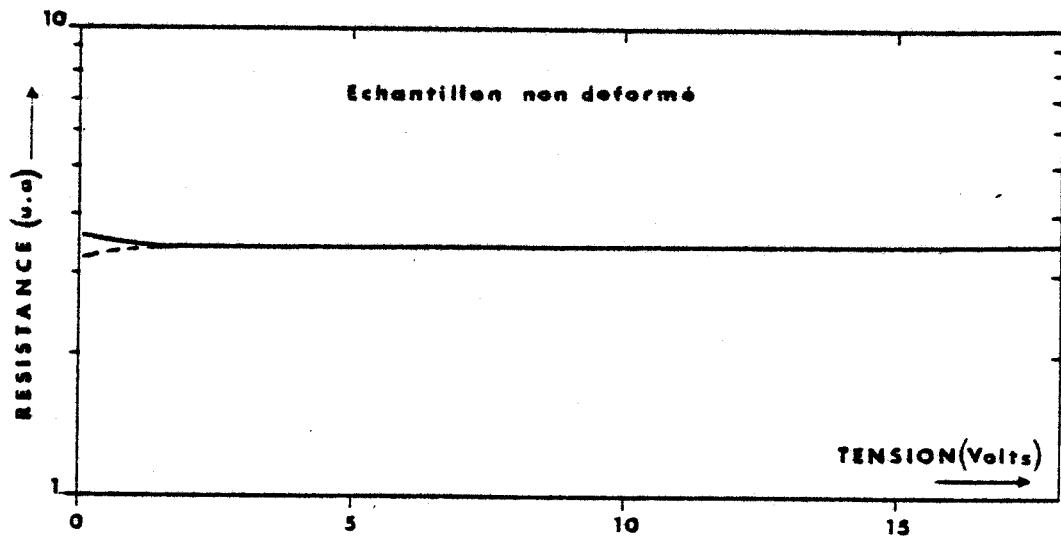


FIGURE 9 : Résistance des échantillons en fonction de la différence de potentiel appliquée aux bornes des échantillons

(—) tension positive

(- -) tension négative

CHAPITRE 4

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

IV - 1. INTRODUCTION.

- La déformation des échantillons, obtenue par compression uniaxiale, a été arrêtée dans le stade du durcissement. Les éprouvettes possèdent, de ce fait, une sous-structure de dislocations essentiellement composée de segments de type coin (paragraphe I - 3). Pour cette étude, nous avons utilisé trois séries d'échantillons, possédant, des taux de déformation bien distincts (0 % ; 3 % et 6,3 %).

- La réponse photoélectrique des semi-conducteurs est très sensible à la variation de certains paramètres expérimentaux tels que, la mobilité, la durée de vie, le type de porteurs, la concentration en impuretés... La diversité de ces paramètres conduit généralement à des interprétations très délicates. Il est donc nécessaire de posséder le maximum d'informations complémentaires sur les phénomènes physiques qui interviennent lors de ces mesures. Celles-ci, peuvent être obtenues soit par l'utilisation de techniques différentes soit par l'utilisation de modes opératoires très diversifiés.

- Les effets de "mémoire" (photoquenching), qui apparaissent à basse température sur GaAs, nous ont amené à effectuer des mesures à deux températures bien distinctes. En effet, ces phénomènes de "photoévanescence" (paragraphe II - 3.3) apparaissent pour des températures inférieures à 140°K, de ce fait, des mesures ont été réalisées à température ambiante ainsi qu'à la température de l'azote liquide (77°K).

- Les nombreux résultats expérimentaux qui ont été publiés sur ces phénomènes de photoévanescence montrent, en particulier, que les spectres de photoconductivité dépendent fortement de la durée d'éclairement des échantillons, et donc de la procédure expérimentale utilisée, lors des mesures. Nous avons donc apporté un soin particulier, en ce qui concerne la maîtrise du mode opératoire, ce qui a été rendu possible grâce, à l'automatisation du banc de mesure. Ce banc a permis, bien sûr, de réaliser des mesures en attendant la stabilisation du photosignal pour chaque longueur d'onde, mais surtout, de pouvoir mesurer l'évolution de l'ensemble du spectre en fonction de la durée d'éclairement, à l'aide d'une procédure expérimentale appropriée.

IV - 2. MESURES EFFECTUEES A TEMPERATURE AMBIANTE.

Les spectres de photoconductivité, à température ambiante, ont été mesurés sous des conditions d'éclairement identiques pour tous les échantillons (nombre de photons constant). L'intensité du photosignal et le flux lumineux ont été mesurés simultanément, après la stabilisation des signaux.

- Le domaine d'énergie, qui s'étend de 0,6 eV à 1,54 eV, a été exploré, avec un pas de 0,01 eV, suivant des énergies croissantes. Enfin, la différence de potentiel appliquée aux bornes de l'échantillon est de 18 Volts (cf. paragraphe III - 2.4).

- Les courbes de photoconductivité ainsi obtenues, (figure 10), révèlent une nette diminution de l'intensité du photosignal avec le taux de déformation des échantillons. En s'affranchissant de cette diminution, par une translation des courbes (ce point sera traité dans l'interprétation des résultats), on constate, que celles-ci possèdent, un seuil de photoconductivité identique situé aux environs de 0,6 eV (figure 11). Cependant, en dehors de ce seuil, ces spectres de photoconductivité se superposent mal, et montrent, ainsi, que la déformation plastique n'est pas uniquement responsable d'une diminution de la mobilité de porteurs libres. En effet, l'intensité du photosignal, dans le domaine d'énergie 0,6-1 eV, semble diminuer notablement, pour les échantillons déformés. D'autre part, nous constatons, nettement, que le taux de déformation plastique des échantillons est responsable de l'apparition d'un large pic pour des énergies supérieures à 1 eV.

- Enfin, toutes ces courbes sont caractérisées par une forte diminution de l'intensité du photosignal dans le domaine d'énergie correspondant aux transitions interbandes, malgré la valeur élevée du coefficient d'absorption dans ce domaine. Comme nous pouvons le constater figure (11), une mauvaise superposition des courbes est obtenue, même dans ce domaine intrinsèque.

- Afin de s'assurer que les courbes obtenues sont bien représentatives du taux de déformation des échantillons, et qu'il existe peu d'hétérogénéité dans le lingot de départ, nous avons effectué, les mêmes mesures sur une autre série d'échantillons, possédant, approximativement, les mêmes taux de déformation. Les résultats obtenus sur ces différentes séries d'échantillons, confirment la bonne reproductibilité des résultats.

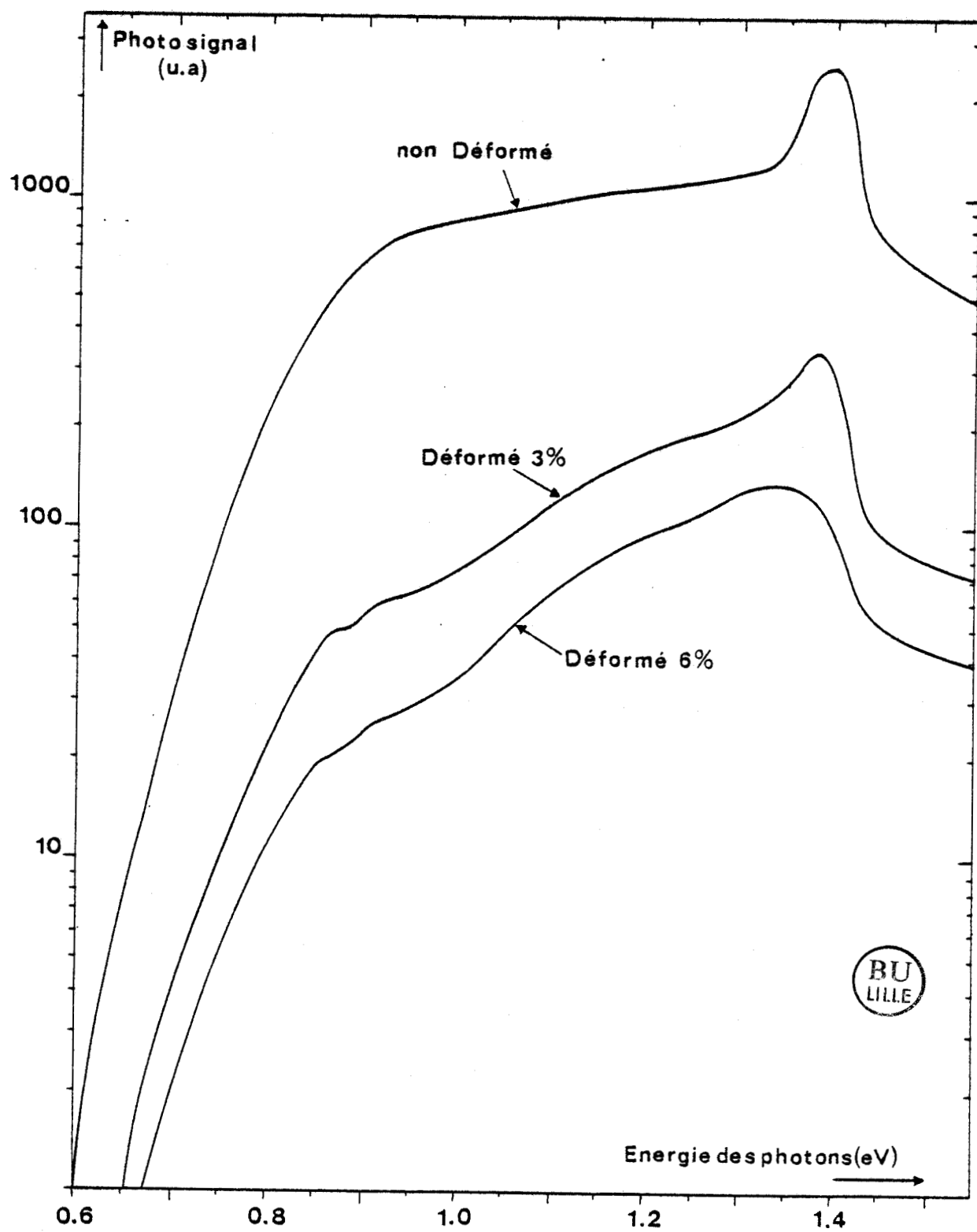


FIGURE 10 : Courbes de photoconductivité obtenues à température ambiante

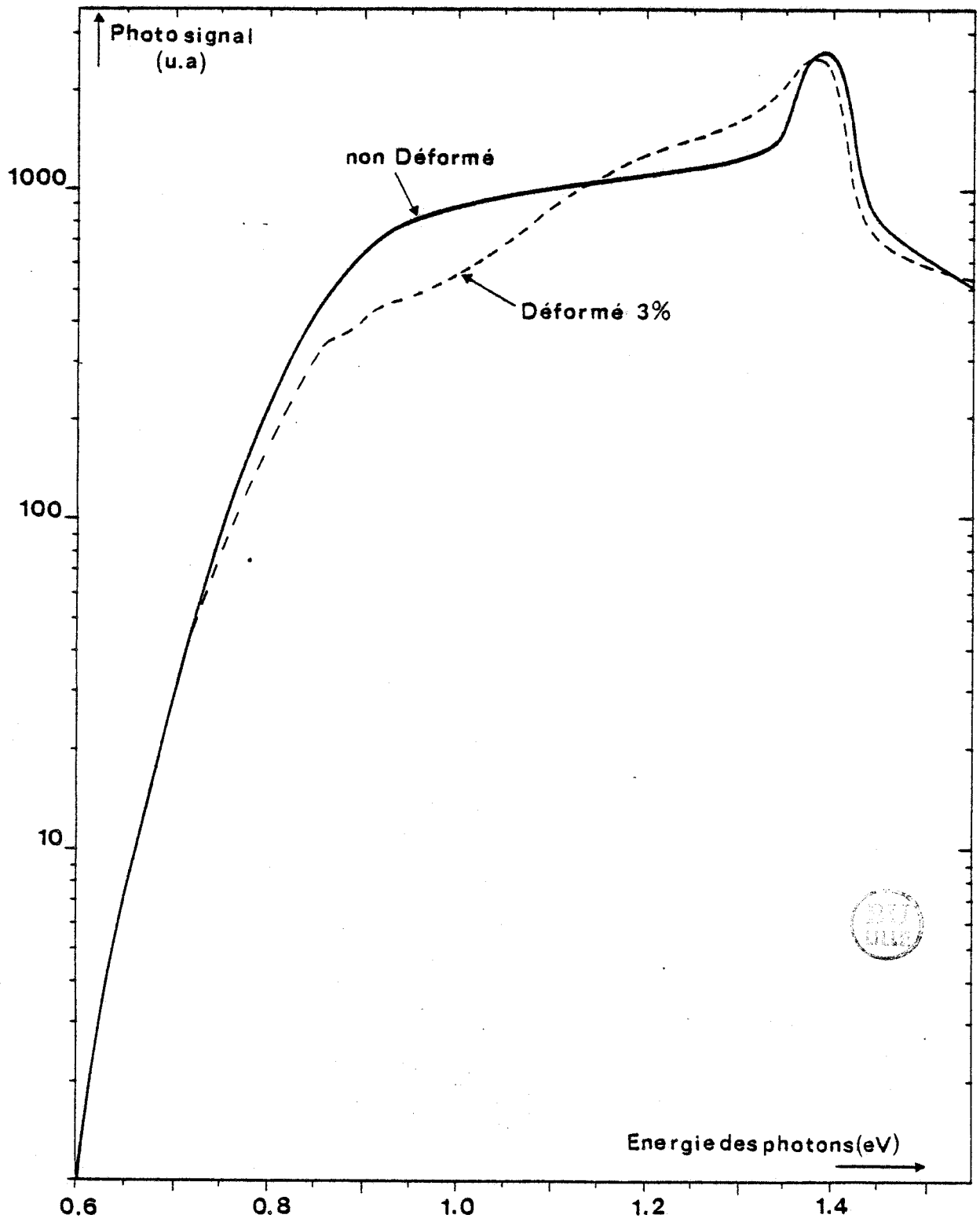


FIGURE 11 : Superposition des courbes de photoconductivité obtenues à température ambiante

IV - 3. DISCUSSION.

- La figure 11 montre une diminution de l'intensité du photosignal pour des énergies de photons supérieures à 1,4 eV. Cette diminution du photosignal, est à première vue surprenante car dans ce domaine, le coefficient d'absorption augmente fortement. Ce phénomène correspond, soit à une diminution de la génération du nombre de porteurs, soit à une augmentation de la vitesse de recombinaison de ceux-ci :

- La génération du nombre de porteurs dépend, bien sûr, de la valeur du coefficient d'absorption, mais aussi de l'intensité lumineuse. Etant donné, que les mesures ont été réalisées avec un nombre de photons constant, les variations d'intensité lumineuse à l'intérieur du cristal ne peuvent correspondre qu'à une variation du coefficient de réflexion des échantillons. Les simulations théoriques effectuées à partir des valeurs expérimentales du coefficient d'absorption et du coefficient de réflexion, montrent que ce mécanisme ne peut absolument pas rendre compte de la diminution du photosignal dans ce domaine.

- L'augmentation de la vitesse de recombinaison suppose qu'il y ait une modification notable des mécanismes de recombinaison. Nous pouvons constater à l'aide de la loi de Lambert-Bouguert(annexe) que plus le coefficient d'absorption augmente, plus les porteurs sont créés près de la surface. Etant donné que les mécanismes de recombinaison en surface, pour Ga As, sont très efficaces, cette génération des porteurs près de la surface, pourrait être la cause de cette diminution du photosignal dans le domaine intrinsèque. En supposant que la vitesse de recombinaison en surface est infinie, on peut calculer le nombre de porteurs participant à la conductivité, en fonction du coefficient d'absorption et de la longueur de diffusion. Ces calculs, présentés dans l'annexe, aboutissent à l'équation suivante :

$$I = \frac{N(o) e^2 U l}{K T h} \left[\frac{\lambda^2 \cdot e^{-\alpha d}}{(\alpha \lambda - 1)} + \frac{\lambda^2}{(\alpha \lambda + 1)} \right]$$

avec : N(o) : flux de photons traversant la surface
e : charge électrique d'un électron
K : constante de Boltzmann
d : épaisseur de l'échantillon

l : largeur de l'échantillon
h : hauteur de l'échantillon
T : Température
U : différence de potentiel appliquée aux bornes de l'échantillon
 λ : Longueur de diffusion
 α : coefficient d'absorption

Dans le cas des transitions interbandes, le coefficient d'absorption est élevé. De ce fait, l'équation peut se réduire à :

$$I = \frac{N(o) e^2 U l}{KT h} \left[\frac{\lambda^2}{(\alpha\lambda + 1)} \right]$$

Cette équation montre clairement que lorsque le coefficient d'absorption augmente, l'intensité du photosignal diminue. Ceci confirme par conséquent, la décroissance du photosignal qui est observé dans ce domaine. Nous pouvons constater d'autre part, que les variations éventuelles de la longueur de diffusion ont pour effet de modifier la valeur de l'intensité du photosignal. Les simulations théoriques concordent parfaitement avec les résultats expérimentaux et montrent, en outre, que la mauvaise superposition des courbes dans ce domaine, provient d'une diminution de la longueur de diffusion pour les échantillons déformés. Ceci est en parfait accord avec les mesures d'effet Hall sur des échantillons déformés et non déformés, qui révèlent une forte diminution de la mobilité des porteurs avec le taux de déformation des échantillons.

- Cependant, cette diminution de la mobilité des porteurs, ne peut en aucun cas, justifier les modifications qui apparaissent dans le domaine d'énergie extrinsèque de ces courbes de photoconductivité. Il semble difficile à l'aide des seules courbes obtenues à l'ambiante, d'apporter une quelconque interprétation sur la nature du large pic qui est apparu entre 1 et 1,3 eV, ainsi que de justifier la diminution de l'intensité du photosignal dans le domaine d'énergie inférieure à 1 eV.

IV - 4. MESURES STABILISEES A 77 K.

- Afin d'éviter les effets de "photoquenching" lors de la descente en température, nous avons refroidi les échantillons dans le noir. La procédure expérimentale employée lors des mesures à basse température est quasiment identique à celle utilisée à température ambiante. Cependant, la grande résistance des échantillons à cette température, nous a contraint à utiliser une différence de potentiel de 200 Volts et à augmenter notablement le flux lumineux incident.

- Dans le domaine correspondant aux transitions interbandes, les courbes de photoconductivité obtenues (fig 12,13,14) possèdent les mêmes caractéristiques qu'à 300°K, en ce qui concerne la diminution et la modification du photosignal dans ce domaine. Comme nous l'avons signalé, ce fait est directement lié à la diminution de la longueur de diffusion avec l'augmentation du taux de déformation des échantillons. Cependant, en ce qui concerne les autres parties du spectre, il semble difficile de trouver un lien entre ces courbes et les courbes obtenues à température ambiante. En effet, le large pic, observé à 300°K, n'est maintenant plus visible. D'autre part, nous observons des temps de stabilisation très longs (pouvant atteindre 13 heures), pour des énergies avoisinant 1,1 eV, indiquant qu'une transformation, correspondant soit à l'apparition de nouveaux centres profonds, soit à la modification de centres préexistants, s'est produite. Ceci est confirmé, par le fait qu'il n'est plus possible de réobtenir les mêmes courbes de photoconductivité sans un recuit préalable des échantillons à température ambiante. En outre, l'observation de ces temps de stabilisation en fonction de la fréquence des photons, montre que cette modification du spectre s'étend vers les basses fréquences, quand le taux de déformation des échantillons augmente. Nous avons d'autre part remarqué, l'existence de longs temps de stabilisation dans un petit domaine d'énergie correspondant au seuil de photoconductivité à 0,74 eV et aux environs de 1,5 eV.

Remarque : Ces courbes seront appelées, dans la suite de ce mémoire :
courbes "stabilisées".

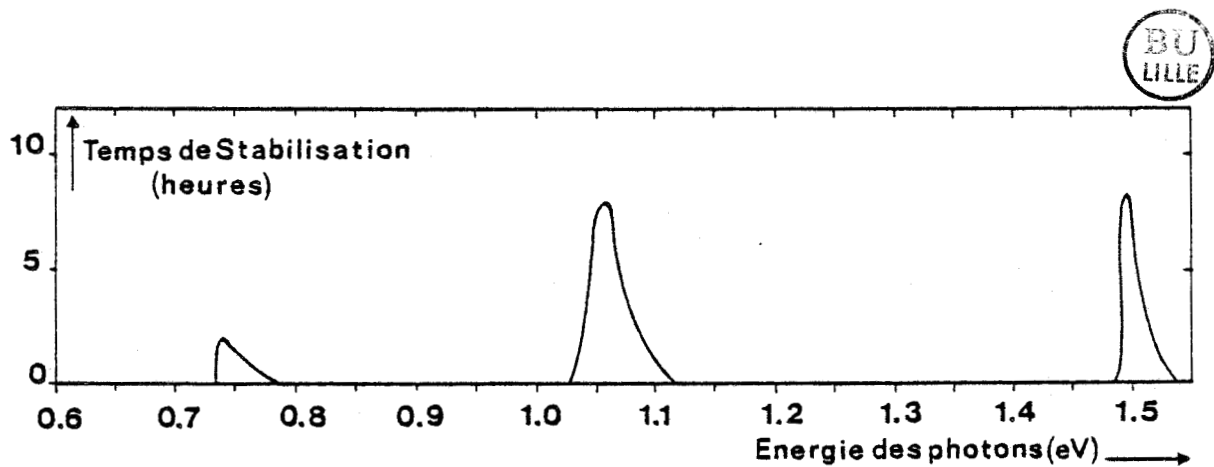
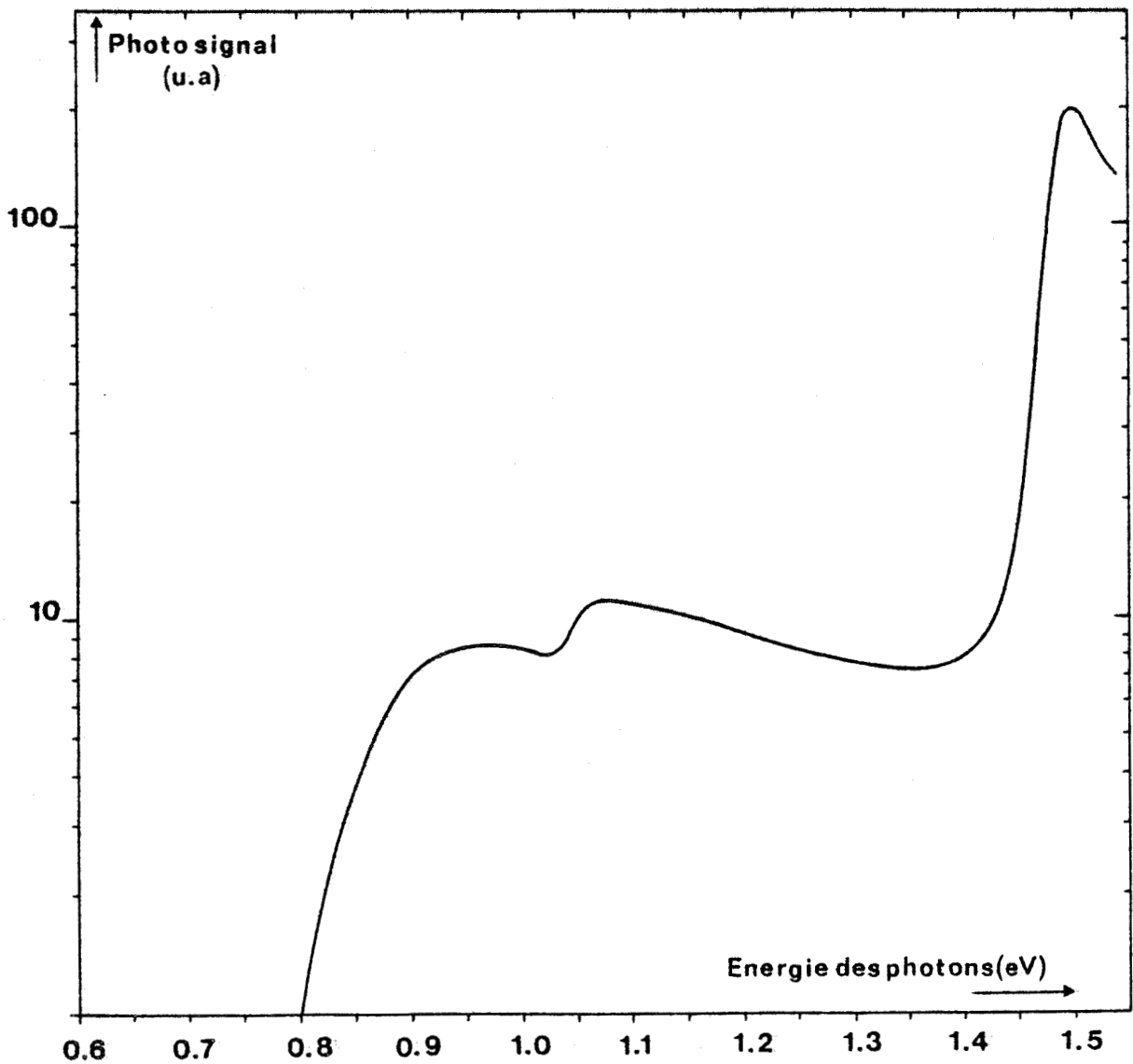


FIGURE 12 : Courbe de photoconductivité de l'échantillon de référence obtenue à 77K par le mode opératoire "stabilisé". La figure du bas représente les temps nécessaires à la stabilisation du photosignal.

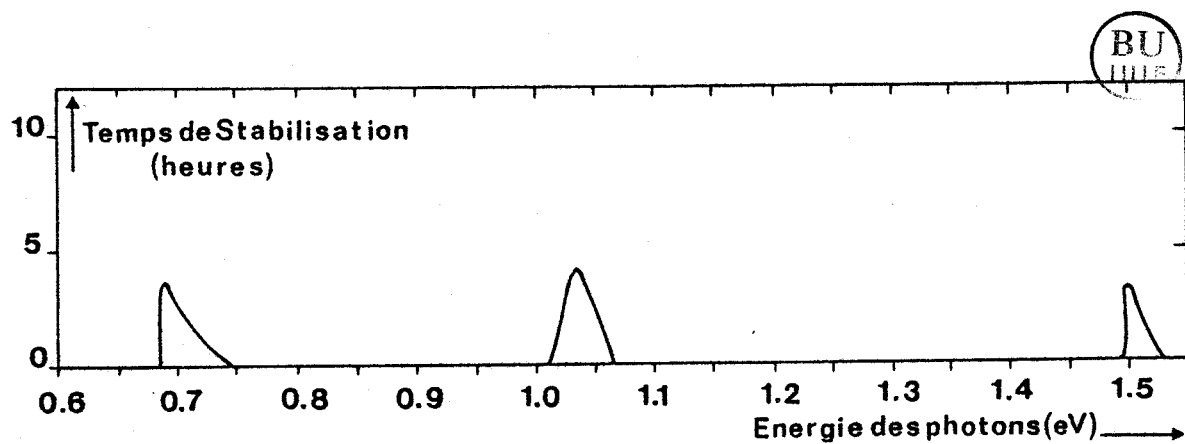
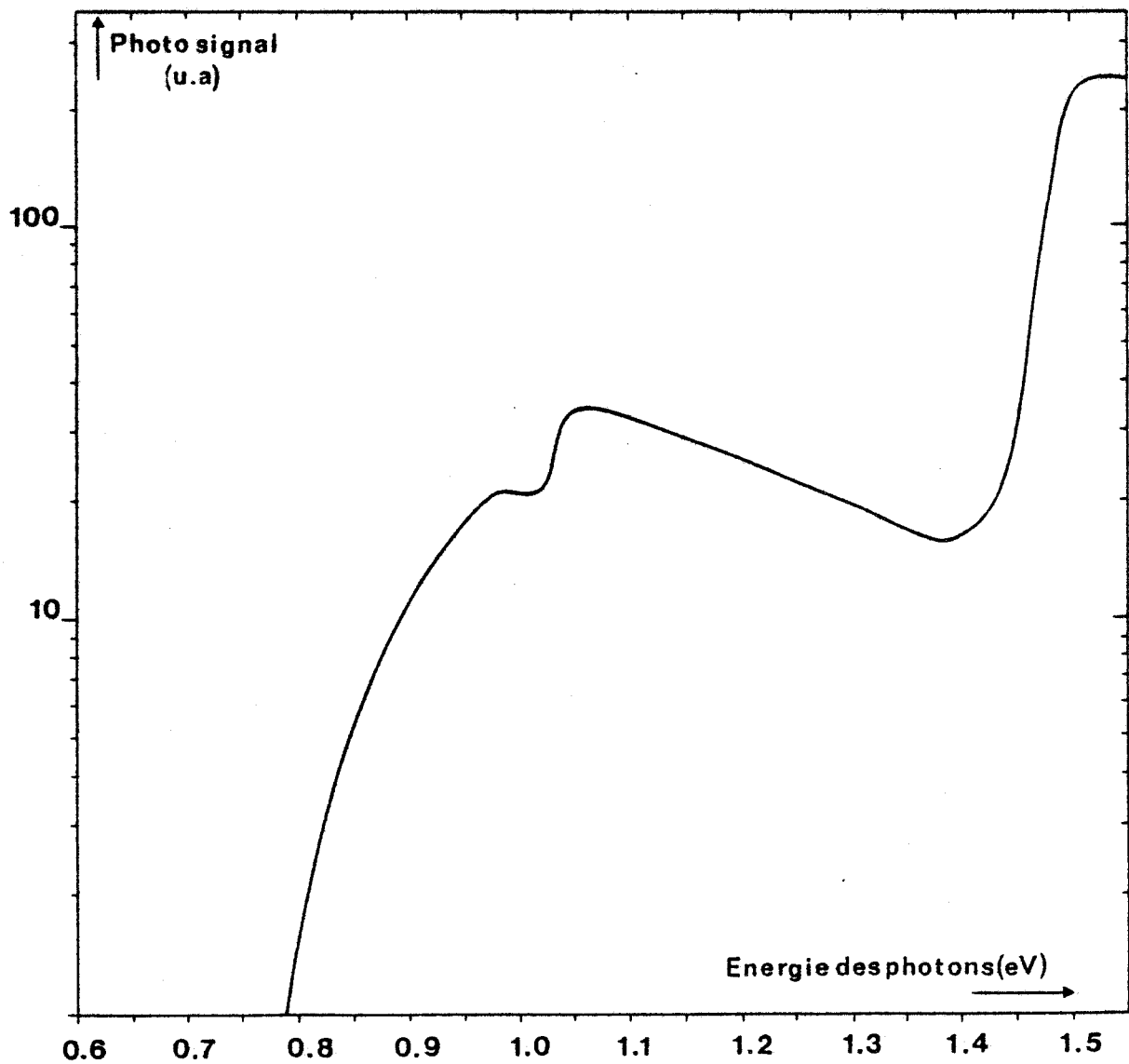


FIGURE 13 : Courbe de photoconductivité de l'échantillon déformé à 3% obtenue à 77K par le mode opératoire "stabilisé". La figure du bas représente les temps nécessaires à la stabilisation du photosignal.

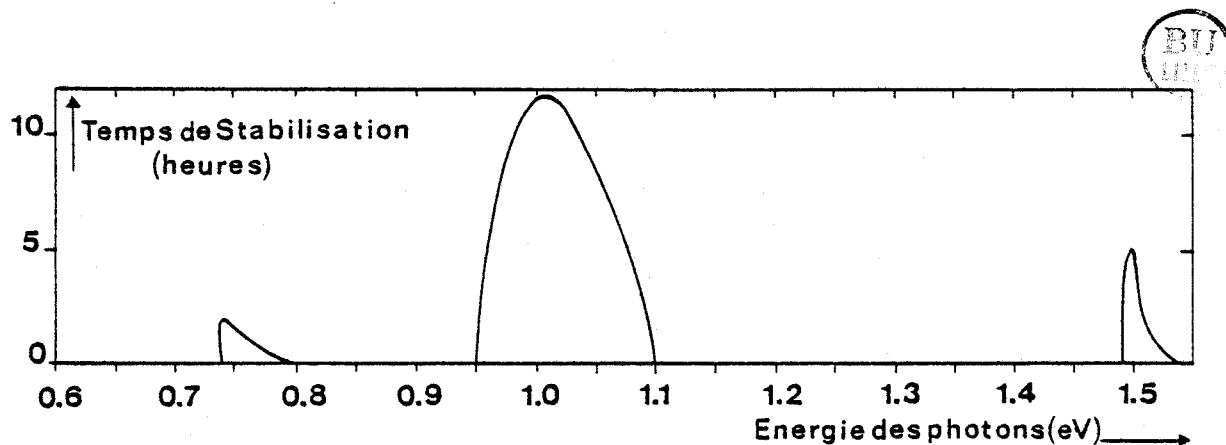
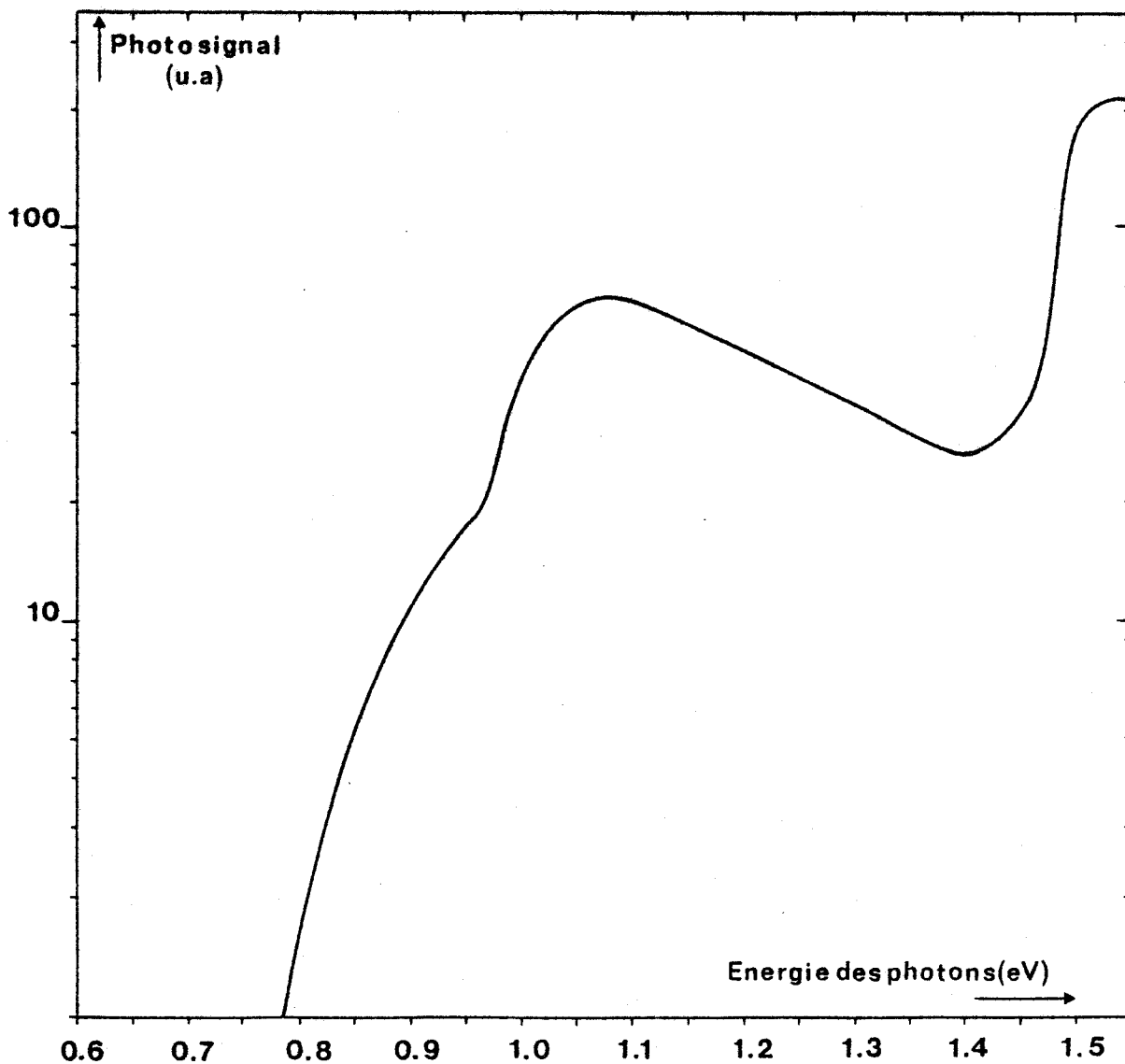


FIGURE 14 : Courbe de photoconductivité de l'échantillon déformé à 6% obtenue à 77K par le mode opératoire "stabilisé". La figure du bas représente les temps nécessaires à la stabilisation du photosignal.

IV - 5. COURBES D'EVOLUTION A 77°K.

- Le fait d'éclairer l'échantillon, et donc d'effectuer une mesure, au-delà de 1,1 eV, modifie l'ensemble des valeurs du spectre de photoconductivité. La compréhension des mécanismes physiques qui interviennent lors des mesures "stabilisées" suggère de préciser temporellement l'évolution qui s'est produite.

- Afin de présenter le mode opératoire que nous avons utilisé lors de ces courbes d'évolution, une comparaison peut-être faite avec les films cinématographiques. En effet, la construction d'un film, consiste à prendre des photographies, très rapprochées, dans le temps, du phénomène en évolution. Dans notre cas, le flux lumineux, nécessaire à la mesure, est le "moteur" de cette évolution. Il est donc nécessaire, d'effectuer les mesures de l'ensemble du spectre en éclairant au minimum l'échantillon, puis de refaire continuellement ces mêmes mesures afin de constater les transformations qui se sont produites lors de la mesure du spectre précédent.

- Ces spectres itératifs sont réalisés dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment sauf, bien sûr, en ce qui concerne la procédure de réalisation des mesures. Le domaine spectral étudié s'étend de 0,6 à 1,54 eV et est exploré avec un pas de 0,02 eV. Pour chaque valeur de cette énergie, l'échantillon est éclairé pendant 10 secondes avant que la mesure soit faite (dans le but d'obtenir une bonne stabilisation du dispositif de mesure). A la suite de cette mesure, l'échantillon est placé dans le noir durant une minute, afin de pouvoir modifier les différents paramètres expérimentaux nécessaires à la mesure suivante (énergie des photons, consigne de régulation...(cf. paragraphe III - 1-2)).

- Lorsque tout le domaine spectral a été étudié, nous recommençons cette procédure, jusqu'à ce que les spectres obtenus ne présentent plus d'évolution. L'exploration du domaine d'énergie a été effectuée de façon croissante (spectre : "amont") et décroissante (spectre : "aval").

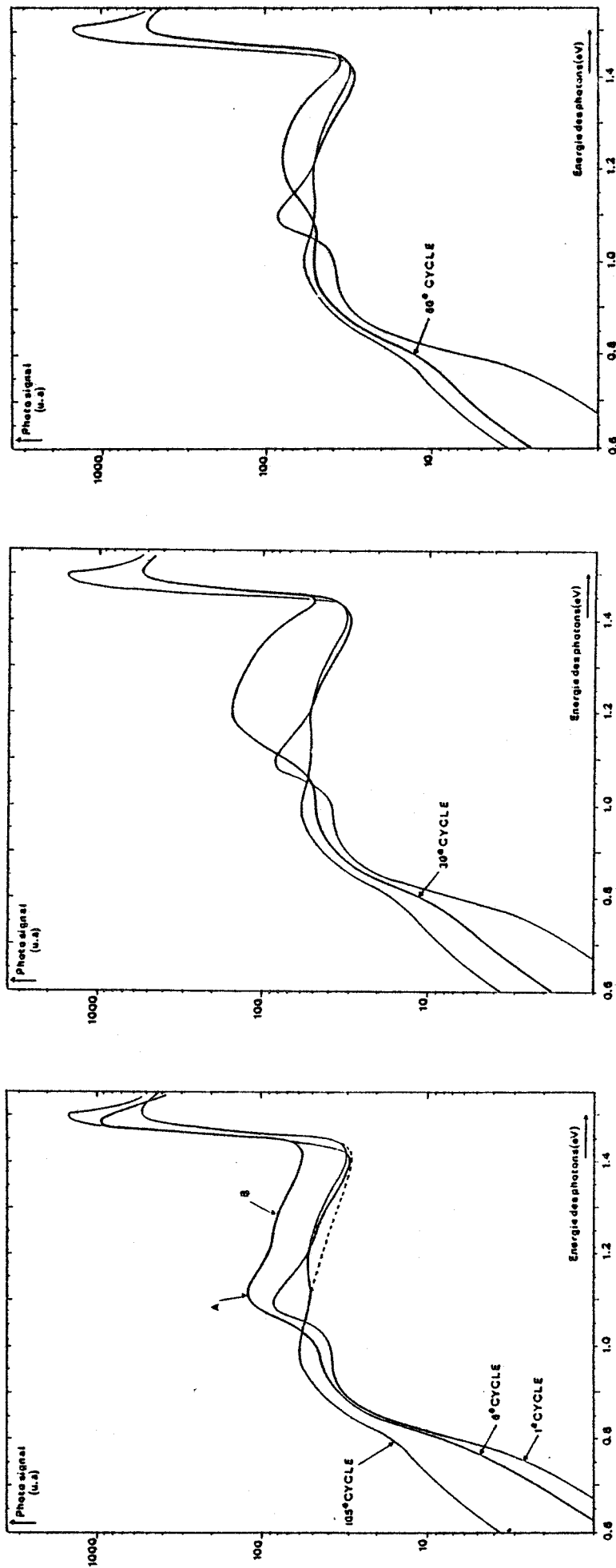


FIGURE 15 : Courbes d'évolution "aval" de l'échantillon de référence . Sur chaque figure nous présentons une des courbes intermédiaires ainsi que la première et la dernière courbe obtenues par ce mode opératoire (un agrandissement de la première série de courbes est présenté figure 23) .



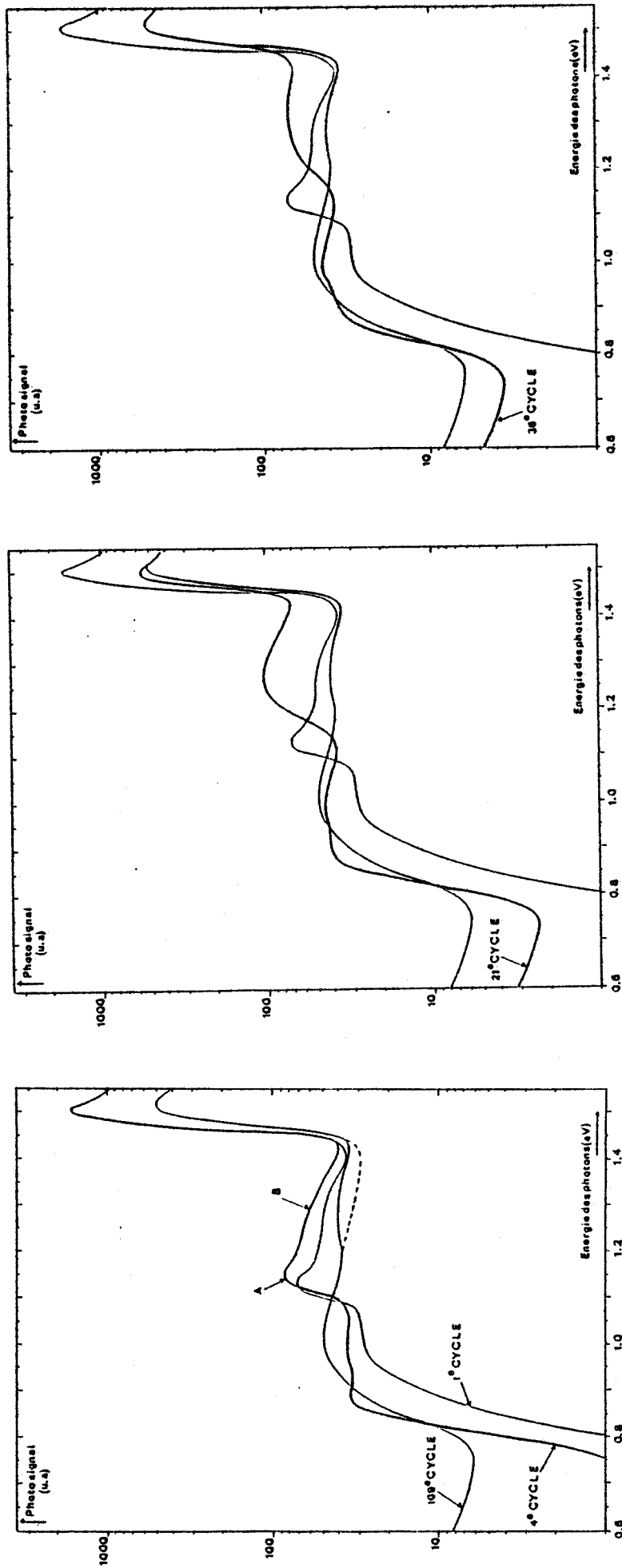


FIGURE 16 : Courbes d'évolution "amont" de l'échantillon de référence . Sur chaque figure nous présentons une des courbes intermédiaires ainsi que la première et la dernière courbe obtenues par ce mode opératoire (un agrandissement de la première série de courbes est présenté figure 24).



IV - 5.1. Courbes de référence.

- Cette étude est illustrée par les courbes les plus représentatives de l'évolution que nous avons obtenues. Afin de mieux visualiser cette évolution, nous présentons en trait fin, pour chaque figure, la courbe mesurée lors du premier cycle, ainsi que, celle obtenue lors du dernier cycle. Sur ces deux courbes se superpose, en trait fort, une troisième courbe correspondant à un cycle intermédiaire (figure [15] [16]).

- Sur la courbe correspondant au premier cycle, on observe un large pic possédant un seuil à 0,74 eV. A partir de 1,04 eV, il apparaît un pic relativement étroit, suivi d'un pic plus large et moins intense, dont le maximum se situe à 1,25 eV. Ceux-ci sont notés respectivement A et B.

- L'ensemble de ces courbes, montre que ces deux pics possèdent, qualitativement, la même évolution. En effet, dès les premiers cycles, leur intensité augmente, atteignant un maximum, puis diminue jusqu'à leur quasi-disparition. Simultanément, il apparaît un photosignal dans les basses énergies (inférieure à 0,75 eV) dont le seuil n'a pu être déterminé (car celui-ci se situe à une énergie inférieure à 0,6 eV). L'intensité de ce dernier pic ainsi que celle du large pic de seuil 0,74 eV, augmente continuellement avec le nombre de cycles. Par contre, les transitions interbandes montrent une diminution notable de leur intensité.

- Les spectres "amont" (figure 16) présentent qualitativement, les mêmes caractéristiques que les spectres "aval" (figure 15).

- Nous avons constaté que l'intensité du photosignal, dans le domaine d'énergie inférieure à 0,75 eV, diminuait notablement, lorsque l'échantillon était éclairé, dans ce domaine d'énergie. Cette diminution du photosignal, observée durant les dix secondes d'éclairement, justifie probablement les différences qui existent, entre les courbes "amont" et "aval". En fin de manipulation, nous avons tenté de corréliser la disparition des pics A et B avec l'apparition de ce pic dans les basses énergies. Dans ce but, nous avons éclairé l'échantillon avec des énergies de photon inférieures à 0,75 eV. La diminution importante du photosignal, qui est apparue dans ce domaine, n'a, cependant, pas permis de faire réapparaître les pics A et B, ce qui démontre ainsi la déconnection entre ce pic de basse énergie et les pics A et B.

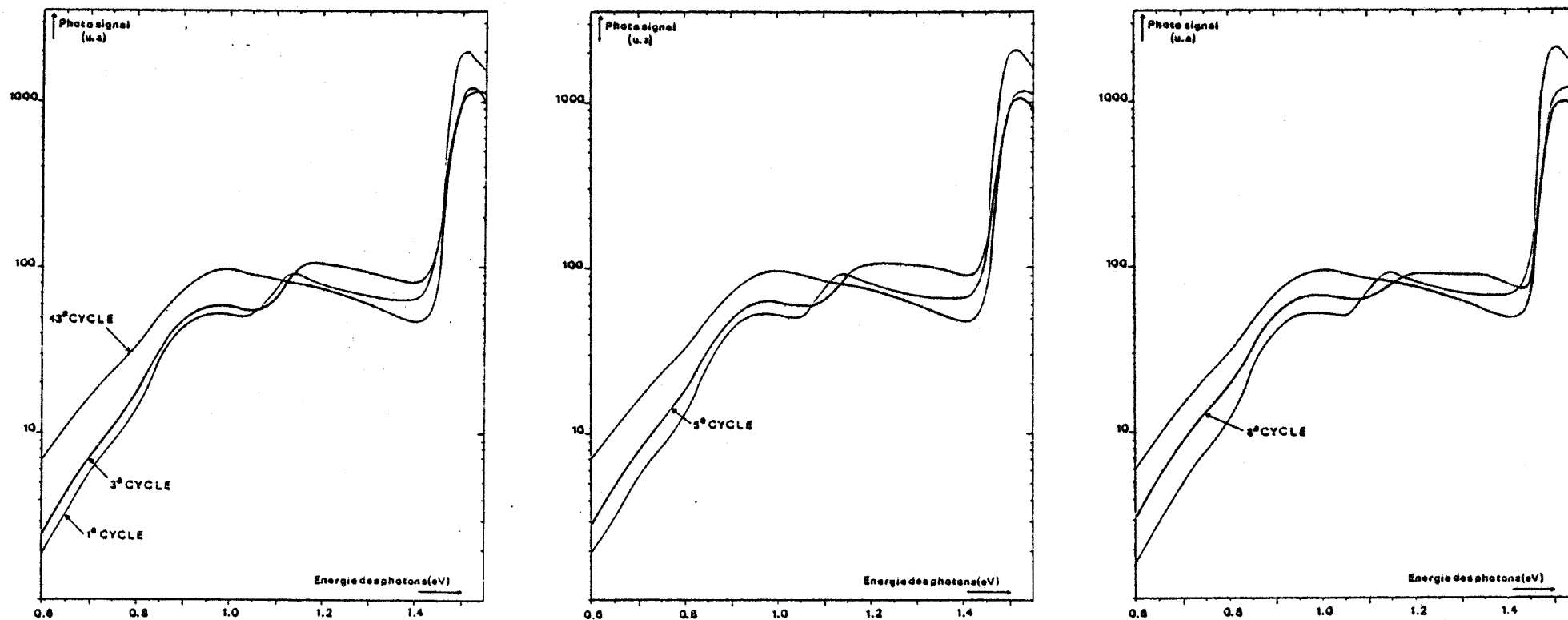


FIGURE 17 : Courbes d'évolution "aval" de l'échantillon déformé à 3%. Sur chaque figure nous présentons une des courbes intermédiaires ainsi que la première et la dernière courbe obtenues par ce mode opératoire (un agrandissement de la première série de courbes est présenté figure 25).



- Signalons, enfin que, quelque soit le type d'échantillon étudié, nous avons tâché de corrélérer le phénomène de photoévanescence avec l'apparition éventuelle, d'une photoconductivité persistante. Tous ces essais ont permis d'apporter une réponse négative en ce qui concerne l'observation de tels effets.

IV - 5.2. Echantillons déformés.

- Les courbes des échantillons déformés, sont représentées figure [17,19] Malgré une grande similitude dans l'évolution des spectres, nous pouvons néanmoins constater certaines différences avec les courbes des échantillons non déformés. En effet, l'importance accrue du pic B, surtout pour l'échantillon déformé à 6 % (figure [18] [19]), ne permet plus de distinguer les pics A et B. D'autre part, nous avons constaté une nette accélération du processus d'évolution avec le taux de déformation des échantillons. Ceci s'est traduit par une diminution importante du nombre de cycles nécessaire à la stabilisation des spectres (109 cycles pour l'échantillon de référence, 61 cycles pour l'échantillon déformé à 3 % et 28 cycles pour l'échantillon déformé à 6 %). En outre, en comparant le dernier cycle et le premier cycle de chaque échantillon, nous constatons que la montée du large pic, de seuil 0,75 eV, s'accroît nettement avec l'augmentation du taux de déformation des échantillons.

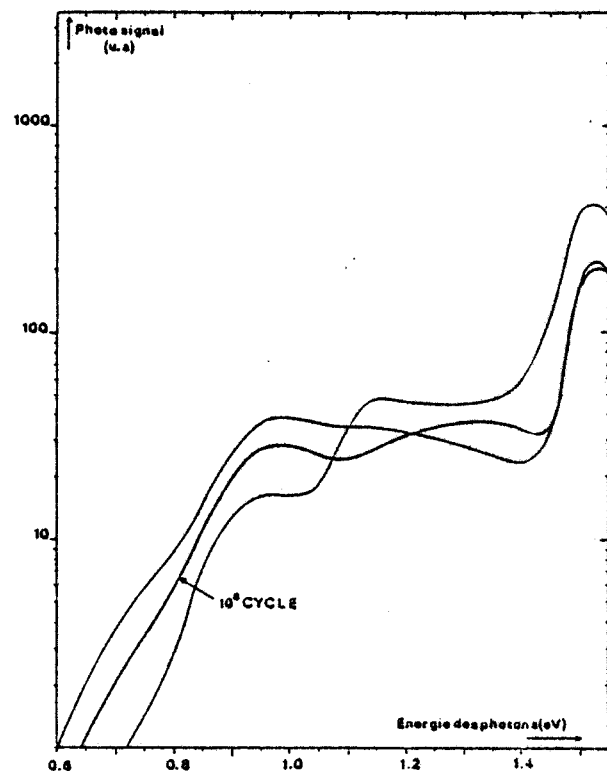
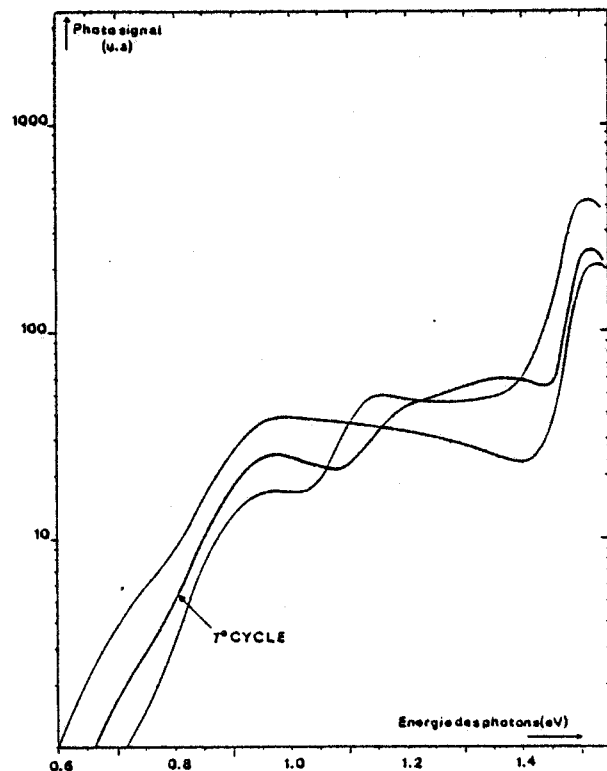
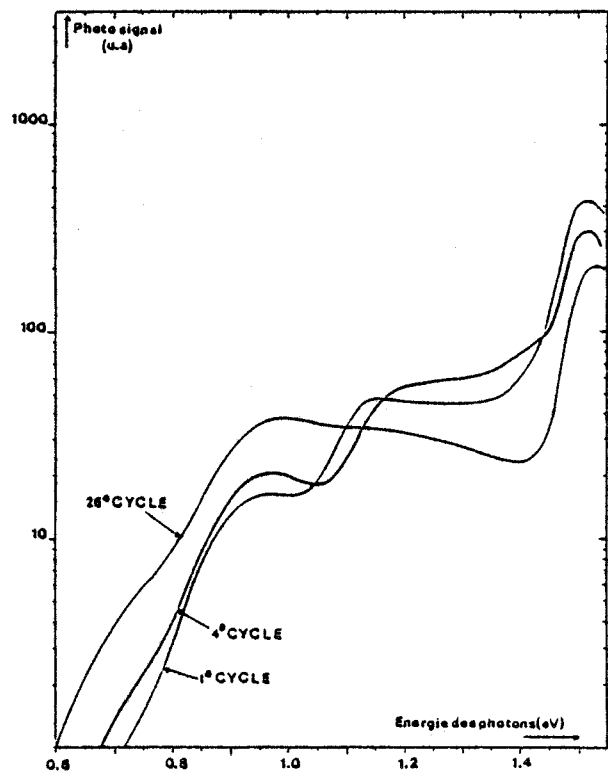


FIGURE 18 : Courbes d'évolution "aval" de l'échantillon déformé à 6%. Sur chaque figure nous présentons une des courbes intermédiaires ainsi que la première et la dernière courbe obtenues par ce mode opératoire (un agrandissement de la première série de courbes est présenté figure 26).

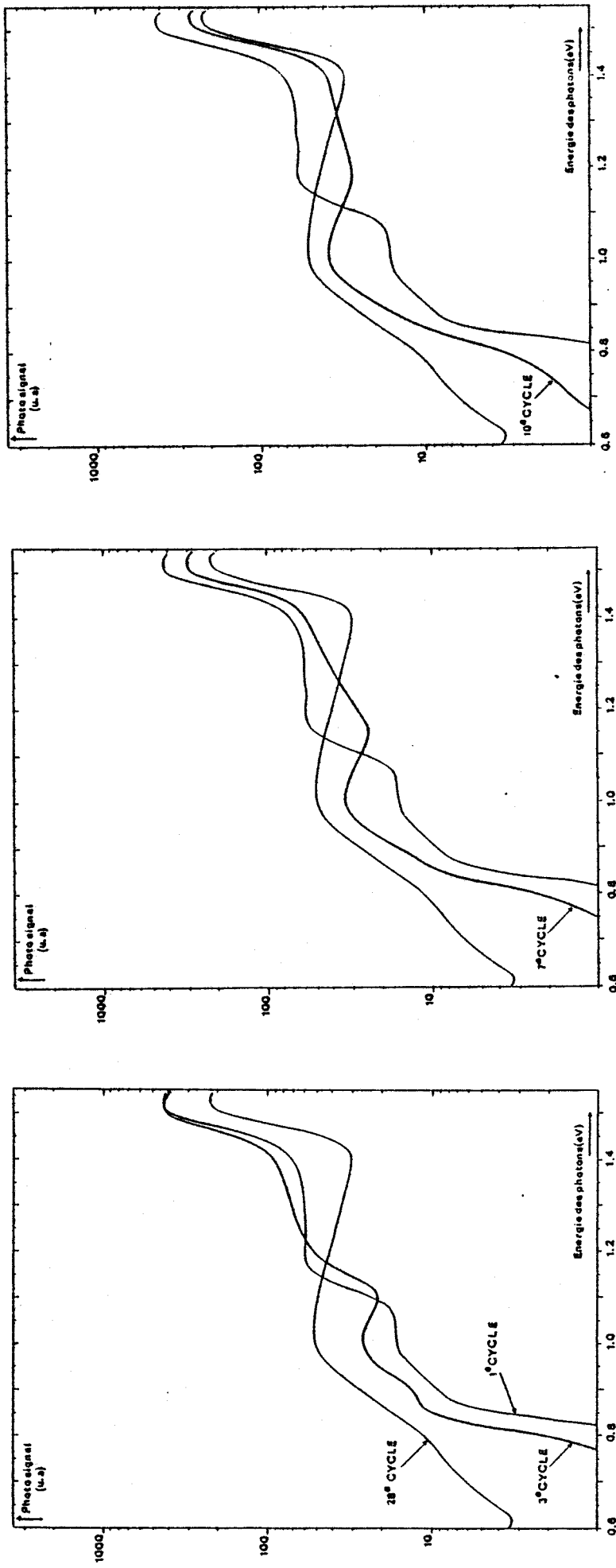


FIGURE 19 : Courbes d'évolution "amont" de l'échantillon déformé à 6%. Sur chaque figure nous présentons une des courbes intermédiaires ainsi que la première et la dernière courbe obtenues par ce mode opératoire (un agandissement de la première série de courbes est présenté figure 27).



CHAPITRE 5

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

V - 1. INTRODUCTION

Etant donné la diversité des paramètres expérimentaux qui interviennent en photoconductivité, nous avons exclu de rendre compte de nos résultats, par un modèle quantitatif. En effet, un tel modèle devrait faire intervenir la concentration et la localisation énergétique des différents états de charge de chacun des centres profonds présents dans le cristal, ainsi que les sections optiques et sections efficaces de capture qui leur sont associées. Il devrait, de plus, faire intervenir un calcul autocohérent de la mobilité de porteurs libres en présence des différents états de charge des impuretés. Un tel calcul, pour être réaliste devrait, en outre, tenir compte des phénomènes d'écrantage qui sont mal définis dans les milieux isolants.

- Sans la parfaite connaissance de ces différents paramètres, la justification de nos résultats ne peut se faire que de façon qualitative.

- Lors de cette étude, nous allons supposer que les seuls défauts ou impuretés existant dans nos échantillons sont :

- les atomes de chrome
- les centres "EL₂"
- les dislocations.

Le modèle qualitatif que nous proposons pour l'interprétation de nos résultats s'appuie sur les trois points suivants :

- 1 - Le donneur responsable du centre "EL₂" possède deux états d'ionisation. Nous notons D₀, D⁺ et D⁺⁺, les différents états de charge de ce centre et nous assimilons la transition D₀/D⁺ au centre : EL₂.

- 2 - Le centre D possède un état métastable D^{++*} fortement relaxé.

- 3 - Le centre D₀ est un centre de recombinaison efficace pour les trous.

Les échantillons étudiés ont été dopés au chrome afin de compenser la densité des donneurs légers associée au silicium. Etant donné que les courbes expérimentales ne montrent pas le pic caractéristique de la transition interne de C_r²⁺ (situé à 0,87 ev), nous en concluons que l'état majoritaire du chrome dans le matériau est : C_r³⁺.

Bien que nous n'ayons fait aucune mesure quantitative de la concentration des centres EL_2 , existant dans le cristal, nous approximations cette densité aux valeurs couramment obtenues dans les matériaux du type Czochralski c'est-à-dire de l'ordre de $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [36].

V - 2. INTERPRETATION DES COURBES D'EVOLUTION DE L'ECHANTILLON DE REFERENCE.

Comme nous l'avons décrit au paragraphe IV - 5.1., les courbes d'évolution de l'échantillon non déformé (figure (15,16)) sont caractérisées par des phénomènes de photoévanescence qui apparaissent au-delà de 1,05 eV. Simultanément, le photosignal correspondant aux transitions interbandes, diminue et celui situé entre 0,75 et 1,05 eV augmente. En outre, parallèlement à cette évolution, un photosignal apparaît dans le domaine des basses énergies (inférieure à 0,75 eV).

Malgré la simultanéité et les corrélations qui existent entre ces différentes évolutions, nous les présentons séparément, dans un souci de clarté.

- a - évolution du photosignal dans le domaine d'énergie :
1,05 eV - 1,45 eV.

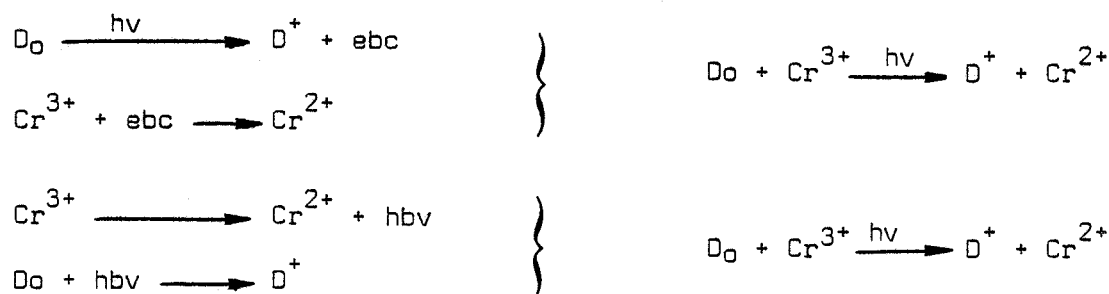
- L'état initial de l'échantillon avant toute mesure de photoconductivité, est caractérisé par une densité de chrome dans l'état C_r^{3+} et par une densité plus faible de centres D dans l'état neutre D_0 (puisque le seul accepteur pouvant compenser les donneurs légers est ici : le chrome).

- Lors des premiers cycles de mesure, nous constatons une très nette augmentation du photosignal situé au-delà de 1,05 eV.

- Ce photosignal résulte, bien évidemment, de transitions, entre un niveau associé à l'un des états de charge du centre D et les bandes du cristal (confère paragraphe II - 3.3.). L'augmentation de l'intensité de ce photosignal peut donc provenir, soit d'un accroissement du nombre de centres pouvant effectuer ces transitions, soit d'une augmentation de leur efficacité. Cependant, on comprend mal par quel mécanisme, la section optique d'un centre pourrait augmenter par le simple éclaircissement de l'échantillon.

- De ce fait, la seule explication satisfaisante pour justifier l'augmentation de ce photosignal, ne peut être que l'augmentation de la concentration de l'un des états de charge du centre D. Etant donné, qu'à l'état initial le centre D est neutre (D_0), cette augmentation ne peut être corrélée qu'à un accroissement de la concentration des centres D^+ . (Il est, en effet, difficile de justifier cette augmentation, par un quelconque mécanisme qui invoquerait l'unique centre D_0 , pour ces transitions).

La transformation des centres D_0 en D^+ peut s'effectuer par les deux mécanismes suivants :

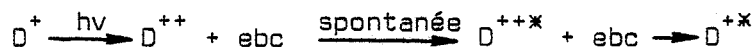


- Ces deux mécanismes conduisent, progressivement à l'établissement d'une concentration d'équilibre entre les différents centres : Cr^{2+} , Cr^{3+} , D_0 et D^+ . S'il n'existait aucun autre mécanisme de transformation, l'augmentation du photosignal s'arrêterait lorsque cet équilibre serait atteint et conduirait ainsi, à un photosignal maximum stable, dans ce domaine. Cependant, lorsque ce maximum est atteint nous constatons, au fur et à mesure des cycles, que celui-ci diminue jusqu'à disparaître quasi-totalement. Il est donc nécessaire d'invoquer un mécanisme de transformation du centre D^+ .

- Le photosignal observé au-delà de 1,05 eV, correspond aux transitions D^+/D^{++} . Nous pourrions donc simplement, invoquer une transformation des centres D^+ en D^{++} , puis supposer que ce dernier est stable dans cet état. Ce mécanisme conduirait, ainsi, à l'apparition d'un photosignal dans les basses énergies (inférieures à 0,75 eV) qui correspondrait aux transitions inverses : D^{++}/D^+ . L'apparition d'un tel photosignal est effectivement observé et possède, en outre, la particularité de pouvoir être photodétruit. Il devrait donc être possible par ce processus, de retransformer les centres D^{++} en D^+ , et donc de refaire apparaître les transitions D^+/D^{++} en éclairant l'échantillon avec des photons de faible énergie (inférieure à 0,75 eV). Ceci n'a pas été observé, ce qui exclut ce mécanisme de transformation des centres D^+ .

Il est donc nécessaire, comme semble l'admettre la littérature (conf ϕ II. 3.3), d'invoquer l'existence d'un état métastable D^{*} (fortement relaxé par rapport à la position des centres D), qui ne serait plus observable en photoconductivité. En outre, comme nous l'avons décrit au paragraphe II - 3.3., il est possible de régénérer les spectres de photoconductivité en injectant des électrons dans le cristal. Ceci montre que l'état D_0 est instable en position relaxée et suggère, de ce fait, d'associer cet état métastable au centre D^{*} .

- La diminution du photosignal, observée au-delà de 1.05 eV, se justifie donc par un processus de transformation des centres D^+ en D^{+*} . La non-observation d'un photosignal associé à cette transformation nous suggère de lui associer le mécanisme suivant :



- Dans ce mécanisme, l'apparition des centres D^{++} résulte des transitions optiques qui sont observées pour des énergies supérieures à 1,05 eV. Dans cet état, les centres D^{++} peuvent soit, repiéger un électron, soit se transformer spontanément dans l'état métastable D^{++*} . Comme le montre l'évolution lente des courbes, cette transformation spontanée est, a priori, moins probable que la capture d'un électron par ce même centre. Enfin D^{++*} peut, à son tour, repiéger un électron pour se transformer en D^{+*} .

En définitive, l'évolution du photosignal qui apparaît entre 1,05 eV et 1,45 eV, s'interprète, par une transformation des centres D_0 en D^+ puis par une transformation progressive des centres D^+ dans un état métastable D^{+*} fortement relaxé.

- b - Evolution du photosignal correspondant aux transitions interbandes.

- Au fur et à mesure des cycles, une diminution du photosignal, est observée dans le domaine intrinsèque. Comme nous l'avons décrit en annexe, cette diminution ne peut être comprise que par une décroissance de la longueur de diffusion des porteurs. Ce dernier paramètre étant fonction de la durée de vie des porteurs et de leur mobilité, cette diminution peut être attribuée à l'un de ces paramètres ou aux deux. Cependant, dans ce domaine d'énergie, un nombre important de porteurs des deux types, est généré dans un petit volume du cristal (proche de la surface éclairée). De ce fait, le mécanisme de recombinaison directe des porteurs est amplement majoritaire, ce qui conduit à une faible dépendance entre la durée de vie en volume de ces porteurs et l'existence de centres profonds dans le cristal. La variation du photosignal ne peut donc être corrélée qu'à une diminution de la

mobilité des porteurs. Cette variation est en parfait accord avec le mécanisme de transformation des centres D décrit au paragraphe précédent. En effet, cette transformation se traduit principalement par un accroissement de la concentration des ions dans le cristal ce qui doit, naturellement, se traduire par une diminution de la mobilité des porteurs. Ceci est parfaitement corroboré par les mesures de mobilité de Lin et Bube [50].

En définitive, l'accroissement de la concentration des ions dans le cristal est responsable d'une diminution de la mobilité des porteurs, justifiant ainsi, la diminution de l'intensité du photosignal dans le domaine intrinsèque.

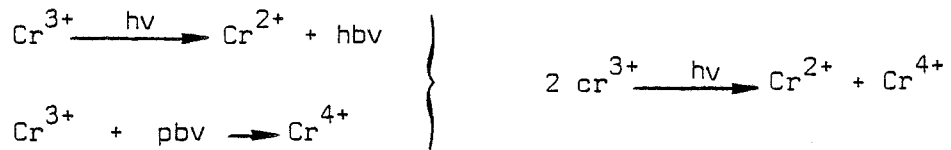
- c - évolution du photosignal dans le domaine d'énergie :
0,75 - 1,05 eV.

Dans le domaine d'énergie : 0,75 eV - 1,04 eV, nous constatons un accroissement du photosignal avec le nombre de cycles. Le photosignal, dans ce domaine, résulte des transitions : $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ et $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ ainsi que des transitions D_0/D^+ et D^+/D_0 . La faible concentration de centres D et de chrome dans l'état Cr^{2+} , ainsi que la faible section optique associée aux transitions $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ et D_0/D^+ [32] montrent que le courant majoritaire dans ce domaine d'énergie est du type : trou. Comme nous le décrivons au paragraphe précédent, la transformation des centres D^0 en D^+ peut s'effectuer soit par l'émission d'électrons dans la bande de conduction, soit par la capture d'un trou de la bande de valence. La disparition progressive des centres D_0 , conduit, par conséquent, à une diminution de la concentration des niveaux piégés pour les trous et donc, à une augmentation de la durée de vie de ces porteurs. Il existe donc dans ce domaine d'énergie, une compétition entre la diminution de la mobilité (due à l'apparition des ions dans le cristal), et l'augmentation de la durée de vie des trous. L'augmentation très nette de la concentration des centres D^+ (qui est observée au-delà de 1,05 eV par les transitions D^+/D^{++}) ainsi que l'augmentation progressive de l'intensité du photosignal dans le présent domaine d'énergie ne peuvent être comprises que si la section efficace de capture d'un trou par le centre D_0 est grande. Ceci suggère donc que le mécanisme de transformation des centres D_0 en D^+ , s'effectue majoritairement par la capture des trous générés par les transitions $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$.

En définitive, l'augmentation du photosignal dans le domaine d'énergie (0,75 - 1,04 eV) ne peut être comprise que par une nette augmentation de la durée de vie des trous, ce qui suggère d'associer au centre D_0 une section efficace de capture très élevée.

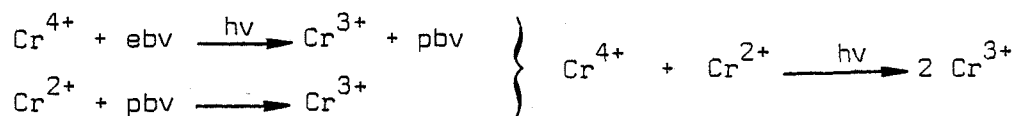
- d - apparition du photosignal dans le domaine 0,6 - 0,75 eV.

Simultanément à l'évolution décrite précédemment, un photosignal apparaît dans le domaine d'énergie inférieure à 0,75 eV. La photodestruction possible de ce photosignal ne permet pas, pour autant, de faire réapparaître les transitions D^+/D^{++} . Il est donc exclu, ainsi que le montre Samuelson et al [84] d'associer l'apparition de ce photosignal au changement d'état du centre D. De ce fait, nous attribuons ce photosignal à la présence de chrome dans l'échantillon. Comme l'ont proposé Vakulenko et al [43], la transformation des centres Cr^{3+} en Cr^{4+} peut s'effectuer par le mécanisme suivant :



- L'augmentation progressive de ce photosignal est aussi corrélée à la disparition des centres de recombinaison : D_0 . En effet, étant donné que les trous se recombinent préférentiellement sur ces centres D_0 , la disparition progressive de ceux-ci favorise la capture des trous par Cr^{3+} ; ce qui conduit nécessairement à un accroissement de la concentration des centres Cr^{4+} ainsi que les transitions qui leur sont associées.

La photodestruction possible de ce signal se comprend aisément par le processus suivant :



L'apparition du photosignal dans le domaine d'énergie 0,6 - 0,75 eV, se justifie donc par l'apparition progressive de chrome ionisé dans l'état Cr^{4+} .

V - 3. INTERPRETATION DES COURBES D'EVOLUTION DES ECHANTILLONS DEFORMES.

Qualitativement, les spectres obtenus sur les échantillons déformés présentent une évolution identique à celle décrite, précédemment, pour l'échantillon de référence.

- Cependant, tout comme pour les courbes obtenues à température ambiante, nous constatons une nette diminution de l'intensité du photosignal avec le taux de déformation des échantillons. La réduction de cette intensité, à la température de l'azote liquide, correspond à un facteur 10 pour l'échantillon déformé à 3 % et d'un facteur 100 pour l'échantillon déformé à 6 % (signalons que cette diminution n'est pas représentée sur les courbes d'évolution que nous présentons, car celles-ci ont été normalisées). Ces réductions sont de même ordre de grandeur que celles qui correspondent aux variations de mobilité des porteurs, mesurées par effet Hall, sur des échantillons déformés du type n. Celles-ci résultent de la diffusion des porteurs libres par les champs piézoélectriques associés aux dislocations (Vignaud, Farvacque, Ferré [27]).

- La comparaison des intensités relatives entre les différentes courbes, des échantillons déformés et non déformés, doit se faire en s'affranchissant des variations de mobilité induites par les dislocations. Cette comparaison n'est pas triviale, puisque l'existence des centres profonds associés aux dislocations modifie la position du niveau de Fermi ainsi que la durée de vie des porteurs. Le seul moyen de s'assurer que l'intensité d'un pic a augmenté dans les spectres des échantillons déformés est de comparer l'intensité relative des différents pics avec leurs correspondants sur l'échantillon de référence. En utilisant ce procédé, on constate, lors du premier cycle, que l'intensité du pic B, pour les échantillons déformés, est beaucoup plus importante que son analogue observée dans les courbes de référence. Cette observation montre que l'introduction des dislocations est responsable d'une augmentation de la concentration des centres D^+ . Etant observée dès le premier cycle, cette augmentation ne peut être expliquée que par une variation de la position du niveau de Fermi. Comme nous l'avons signalé au para-

graphe II - 2, les dislocations sont responsables de l'existence de centres profonds localisés énergétiquement entre la bande de valence et le milieu de la bande interdite. L'existence de ces centres profonds justifie donc parfaitement nos observations. Les interactions électrostatiques, qui résultent du piégeage des porteurs d'un seul type, conduisent à une statistique d'occupation particulière de ces niveaux, qui dépend fortement des possibilités qu'offre le matériau pour l'écrantage de ces charges. Dans le cas des matériaux semi-isolants les possibilités d'écrantage ne peuvent provenir que des centres ionisables se situant dans leur voisinage. De ce fait, afin de minimiser l'énergie libre du cristal, on peut s'attendre à ce que ces centres D^+ ne soient pas uniformément répartis dans le cristal, mais localisés préférentiellement autour des dislocations, formant ainsi, un cylindre d'écran dont le rayon dépendrait de la densité des centres ionisables. Ceci suggère, de ce fait, d'associer le pic B (figure 15) aux centres D^+ situés au voisinage des dislocations.

Signalons que cette distribution non homogène, des centres D^+ , devrait permettre de visualiser les dislocations grâce aux variations d'absorption qui résulteraient des transitions optiques entre ce centre D^+ et les bandes du cristal.

- Nous avons constaté que la cinétique d'évolution des spectres dépendait fortement du taux de déformation des échantillons.

En effet, le nombre de cycles nécessaire à la stabilisation des courbes, qui était de 109 cycles pour l'échantillon de référence, passe à 61 cycles pour l'échantillon déformé à 3 % puis à 28 cycles pour l'échantillon déformé à 6 %. Cette augmentation de la cinétique d'évolution se comprend aisément par le fait que, la déformation du réseau disymétrise le champ T_d et favorise, de ce fait, la relaxation des centres D dans une direction privilégiée. Lorsqu'il existe peu de défauts ponctuels ou linéaires, la déformation du réseau est faible sauf, bien sûr, au voisinage de ces défauts. Par conséquent, on doit s'attendre, dans un tel cas, à une forte dépendance entre vitesse de transformation des centres D en D^* et la localisation spatiale de ces centres par rapport à ces défauts. Il pourrait ainsi exister toute une famille de centres D dont chaque membre serait caractérisé par une vitesse de transformation différente suivant le champ de déformation qu'il subit.

- Dans le domaine d'énergie 0,75 eV - 1,05 eV, l'augmentation du photosignal, s'accroît avec le taux de déformation des échantillons. Comme nous l'avons précédemment décrit, cette variation de l'intensité du photosignal, pour une même série de courbes, résulte de la disparition progressive des centres D_0 (car ceux-ci sont des centres de recombinaison efficaces pour les trous). L'accentuation de cette variation relative avec le taux de déformation, montre clairement que la déformation plastique augmente fortement la densité de centres D (ou "EL₂"). Ceci corrobore parfaitement les observations de Weber [9] ainsi que les conclusions justifiant les variations de l'effet Hall, observées sur Ga As de type P, après déformation plastique. En effet, ces variations ne peuvent s'expliquer, qualitativement, que par l'apparition d'une densité non négligeable de donneurs profonds (en plus des dislocations) avec la déformation plastique [Ferré [85]].

En définitive, l'ensemble des courbes d'évolution peut s'interpréter à l'aide des trois points suivants :

- 1 - le centre D possède deux états d'ionisation :
 - l'un associé à EL₂ (transition D_0/D^+ qui apparaît à partir de 0,75 eV).
 - l'autre correspondant à la transition D^+/D^{++} (qui apparaît à partir de 1,05 eV).
- 2 - Le centre D possède un état métastable D^{+*} fortement relaxé.
- 3 - Le centre D_0 est un centre de recombinaison très efficace pour les trous.
- Ces résultats montrent, d'autre part que la déformation plastique est capable de générer une grande densité de centres EL₂.
- Enfin, la présence des dislocations dans les échantillons favorise fortement la transformation des centres D dans leur état métastable D^{+*} .

V - 4. COURBES "STABILISEES".

Les courbes stabilisées s'interprètent aisément à partir des courbes d'évolution, décrites précédemment. En effet, dans le domaine spectral, qui s'étale entre 0,6 et 1 eV, la transformation des centres D dans leur état métastable n'est, énergétiquement, pas possible. De ce fait, dans ce domaine d'énergie, la courbe "stabilisée" de chaque échantillon devrait coïncider avec le premier cycle des courbes d'évolution "amont".

A partir d'environ 1 eV, la transformation des centres D devient possible grâce à l'apparition des transitions D^+/D^{++} . Cette transformation justifie les longs temps d'attente qui sont nécessaires à la stabilisation du photosignal pour chaque point de ce petit domaine d'énergie. Ces phénomènes d'évolution lente disparaissent lorsque tous les centres D se sont transformés. Nous devrions, de ce fait, pouvoir associer le reste de la courbe avec le dernier spectre obtenu lors des courbes d'évolution.

- La superposition de ces courbes "stabilisées" avec le premier et le dernier cycle des courbes d'évolution "amont", est représentée figure (20, 21). Nous constatons, effectivement, que quelque soit l'échantillon, ces courbes stabilisées coïncident relativement bien (malgré le caractère dynamique des courbes d'évolution) avec le 1^{er} cycle pour des énergies inférieures à 1 eV, et avec le dernier cycle pour des énergies comprises entre 1 et 1,5 eV.

- La différence notable qui existe entre les courbes "stabilisées" des échantillons déformés et non déformés correspond à la valeur énergétique du seuil où s'effectue la transformation des centres D en D^* . En effet, ce seuil situé à 1,04 eV pour l'échantillon de référence est notablement décalé vers les basses énergies pour les échantillons déformés (1,02 eV pour l'échantillon déformé à 3 % et 0,96 eV pour l'échantillon déformé à 6 %). De plus, le domaine d'énergie où apparaît cette transformation s'élargit nettement avec le taux de déformation des échantillons. Ces observations montrent nettement, qu'il doit exister toute une famille de centres D dont les caractéristiques énergétiques dépendent de la valeur locale du champ de déformation. Chaque membre de cette famille pourrait

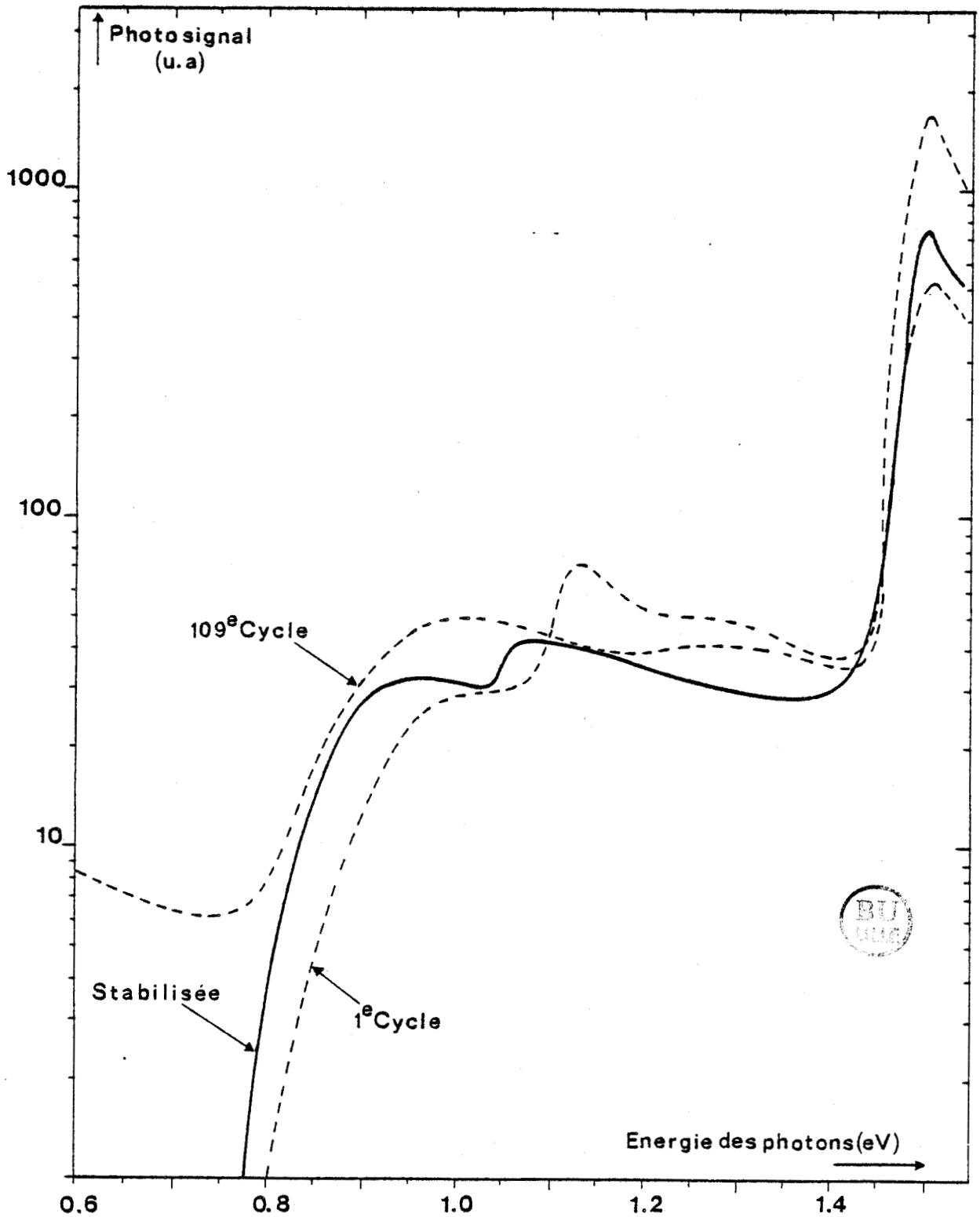


FIGURE 20 : Courbe de photoconductivité obtenue en mode "stabilisé", superposée aux courbes d'évolution "amont" pour l'échantillon de référence.

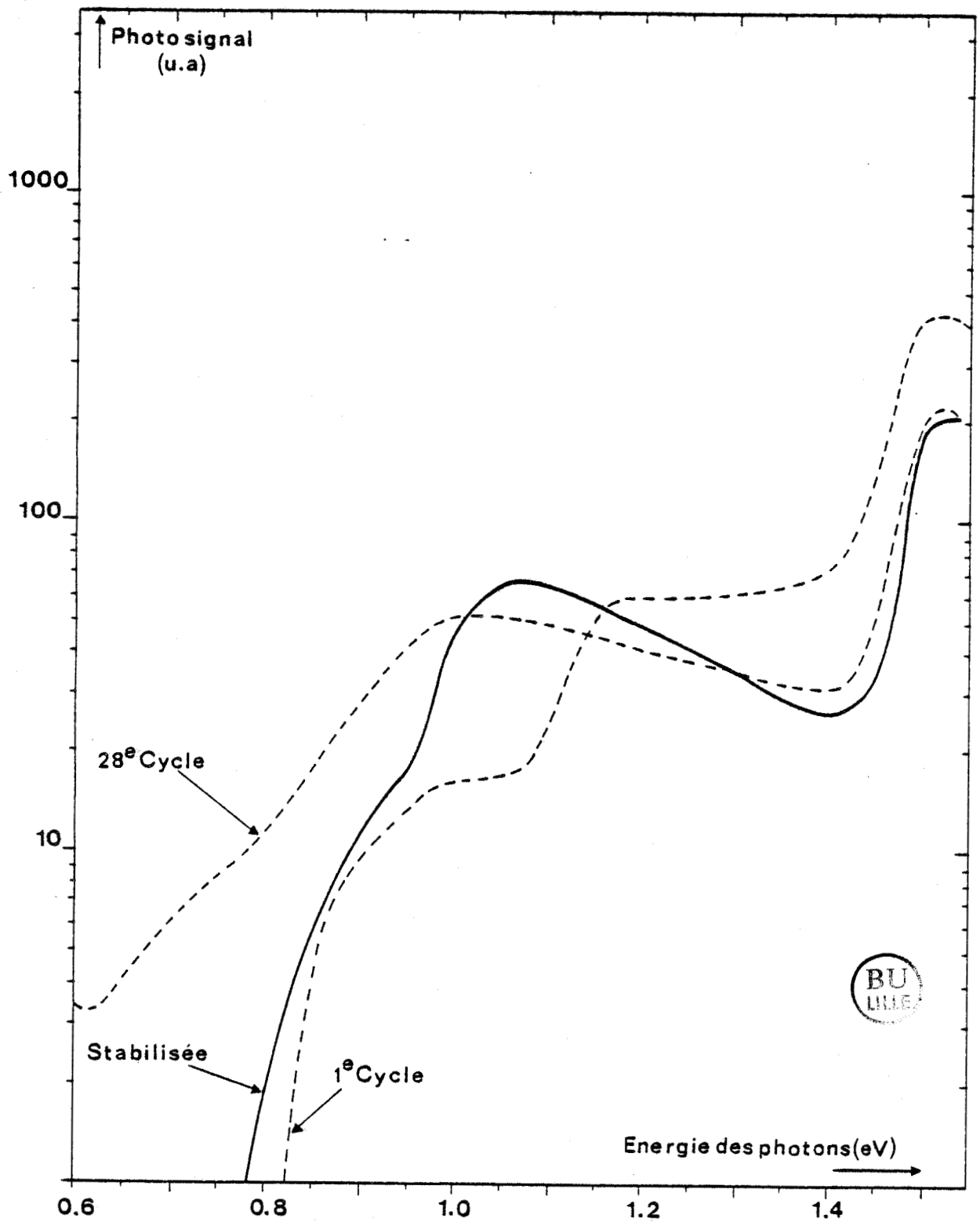


FIGURE 21 : Courbe de photoconductivité obtenue en mode "stabilisé" superposée aux courbes d'évolution "amont" pour l'échantillon déformé à 6%.

de ce fait, être noté symboliquement : $(D, \epsilon(r))$ (où $\epsilon(r)$ est le taux de déformation local du réseau).

- Lors de la mesure des spectres évolutifs, nous avons constaté que la cinétique d'évolution dépendait fortement du taux de déformation des échantillons. Nous en avons conclu que le passage de centre D dans son état relaxé était favorisé par l'existence des champs de déformation. De ce fait, la cinétique d'évolution de chaque membre de cette famille (D, ϵ) doit nécessairement être différente. Etant donné que l'énergie d'ionisation de chacun des membres de cette famille est aussi dépendante des champs de déformation, ceci doit se traduire par une dépendance entre la vitesse d'évolution du photosignal et l'énergie des photons de la radiation incidente. Dans les échantillons déformés, les contraintes internes sont élevées en tout point du cristal (à cause de la grande densité des dislocations). De ce fait, ces différences doivent être principalement observées sur l'échantillon de référence. Nous avons représenté fig. (22) l'évolution du photosignal, pour cet échantillon, en fonction du nombre de cycles (et donc en fonction du temps d'éclairement) pour différentes énergies. Ces courbes montrent effectivement une nette dépendance entre la cinétique d'évolution et l'énergie des photons de la radiation incidente. Nous constatons, de plus, que la vitesse d'évolution du pic A est bien plus grande que la vitesse d'évolution du pic B, ce qui montre clairement que les centres D, responsables de l'existence du pic A, sont situés dans des champs de déformation bien plus élevés que ceux qui sont responsables de l'existence du pic B. Ceci suggère, par conséquent, d'associer le pic A à des centres D qui sont très proches soit d'un défaut ponctuel soit du coeur des dislocations et d'associer le pic B, beaucoup plus étendu énergétiquement, aux centres D situés dans le champ de déformation quasi-continu des dislocations (signalons que les défauts ponctuels induisent une déformation de réseau beaucoup plus localisée spatialement).

En définitive, ces derniers résultats sont compatibles avec l'existence de toute une famille de centres EL_2 , dont les paramètres énergétiques ainsi que la probabilité de transformation dans l'état métastable seraient dépendants du champ de déformation local où se situe le centre.

- D'autre part, la similitude d'évolution des pics A et B montre que les centres responsables de leur existence appartiennent à cette même famille. Cependant, la cinétique d'évolution des spectres ainsi que l'augmentation de l'intensité du pic B avec le taux de déformation suggère d'associer le pic B (dont le maximum se situe à 1,25 eV) aux centres EL_2 , qui se situent dans le champ de déformation des dislocations et d'associer le pic A (dont le maximum se situe à 1,1 eV) aux centres EL_2 qui sont très proches, soit d'un défaut ponctuel, soit du cœur des dislocations.

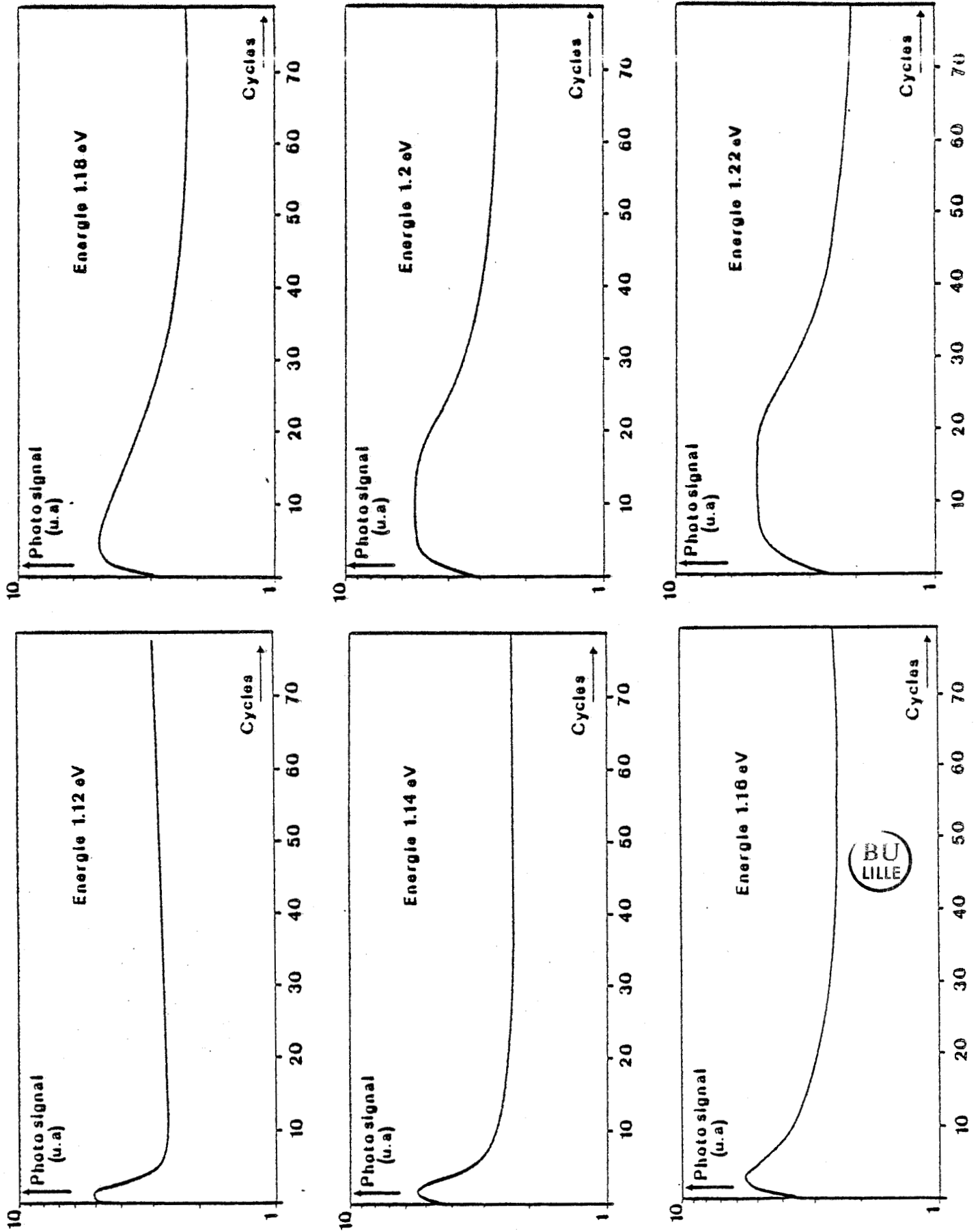


FIGURE 22 : Evolution de l'intensité du photosignal en fonction du nombre de cycles pour l'échantillon non déformé. (ces courbes ont été obtenues à partir des courbes d'évolution "aval")

V - 5. COURBES DE PHOTOCONDUCTIVITE A TEMPERATURE AMBIANTE.

Bien évidemment, l'interprétation des courbes obtenues à température ambiante découle directement des conclusions précédemment émises.

- La présence des dislocations dans les échantillons déformés conduit à une forte diminution de la mobilité des porteurs libres, ce qui se traduit par une diminution notable de la mobilité. Afin de s'affranchir, de façon approximative, de cette diminution de la mobilité et surtout dans le but de mieux visualiser les modifications qui apparaissent sur les différentes courbes, nous avons tenté de faire coïncider la courbe de l'échantillon déformé à 3 % avec la courbe de l'échantillon de référence (figure 11).

- Cette superposition des courbes révèle une nette diminution de l'intensité du photosignal, pour l'échantillon déformé à 3 %, dans le domaine d'énergie inférieure à 1 eV et une augmentation de l'intensité du large pic situé au-delà de 1 eV (les modifications qui apparaissent dans le domaine interbande sont présentées dans la discussion du paragraphe IV - 3). Ce large pic, qui correspond aux transitions D^+/D^{++} , ne présente plus d'évolution temporelle, puisqu'à cette température, la barrière d'énergie séparant l'état métastable de l'état stable est ici franchissable thermiquement (conf. ϕ II-33). D'après les conclusions que nous avons émises précédemment, l'augmentation de l'intensité de ce pic avec le taux de déformation plastique des échantillons résulte de la forte attraction du niveau de Fermi par les niveaux associés aux dislocations ainsi que de l'augmentation de la concentration de centres "EL₂".

- La diminution du photosignal dans le domaine d'énergie inférieure à 1 eV est une conséquence de l'accroissement de la concentration des centres D_0 , puisque ces derniers sont des centres de recombinaisons efficaces.

- Sans l'analyse des courbes d'évolution, obtenue à basse température, il était évidemment impossible d'identifier la nature des centres responsables de l'apparition du large pic pour les échantillons déformés. Celui-ci aurait pu, de façon simpliste, être attribué aux niveaux profonds associés aux dislocations.

- Tout en nécessitant l'existence de ces niveaux profonds, nos résultats ne nous ont pas permis d'attribuer un des pics observés à d'éventuelles transitions entre ces centres profonds associés aux dislocations et les bandes de cristal.

- La non-observation de ces transitions ne peut, a priori s'expliquer que par une section optique, relativement faible de ces centres par rapport au chrome et à EL_2 .

Signalons qu'il est nécessaire de créer une charge d'espace autour de la dislocation, chaque fois que celle-ci est électriquement chargée. Ce fait pourrait éventuellement, justifier la faible valeur de cette section optique.

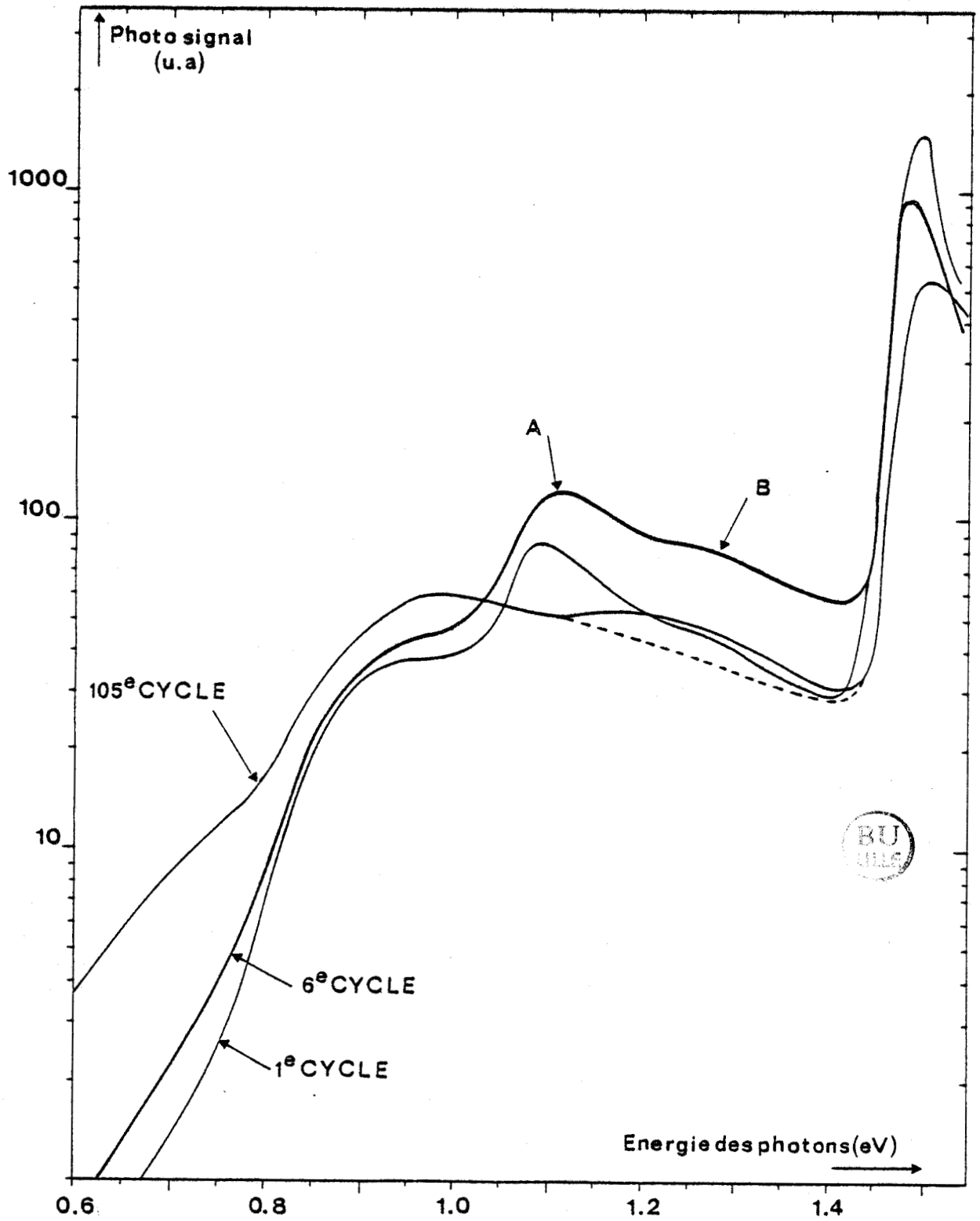


FIGURE 23 : Courbes d'évolution "aval" de l'échantillon non déformé .

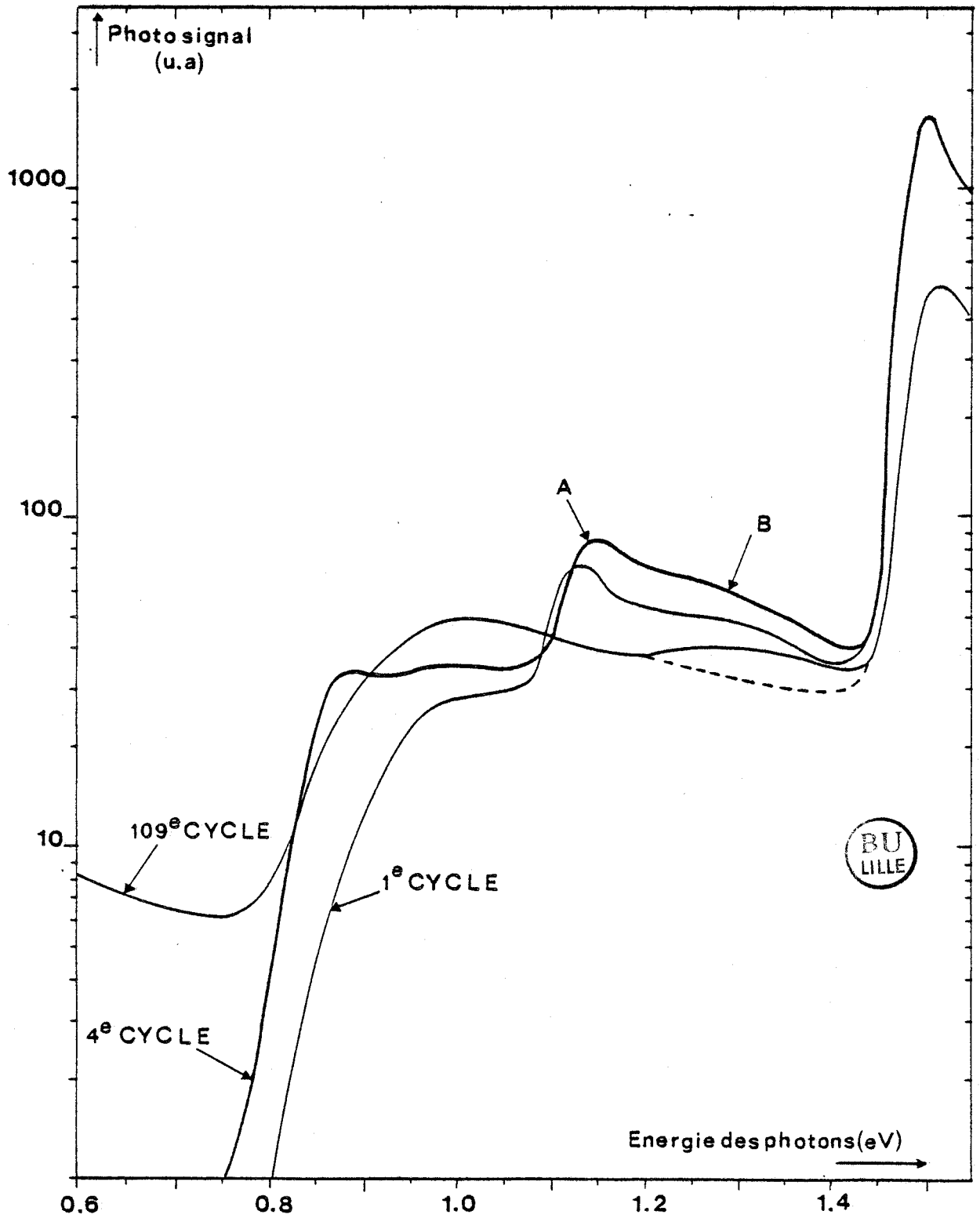


FIGURE 24 : Courbes d'évolution "amont" de l'échantillon non déformé .

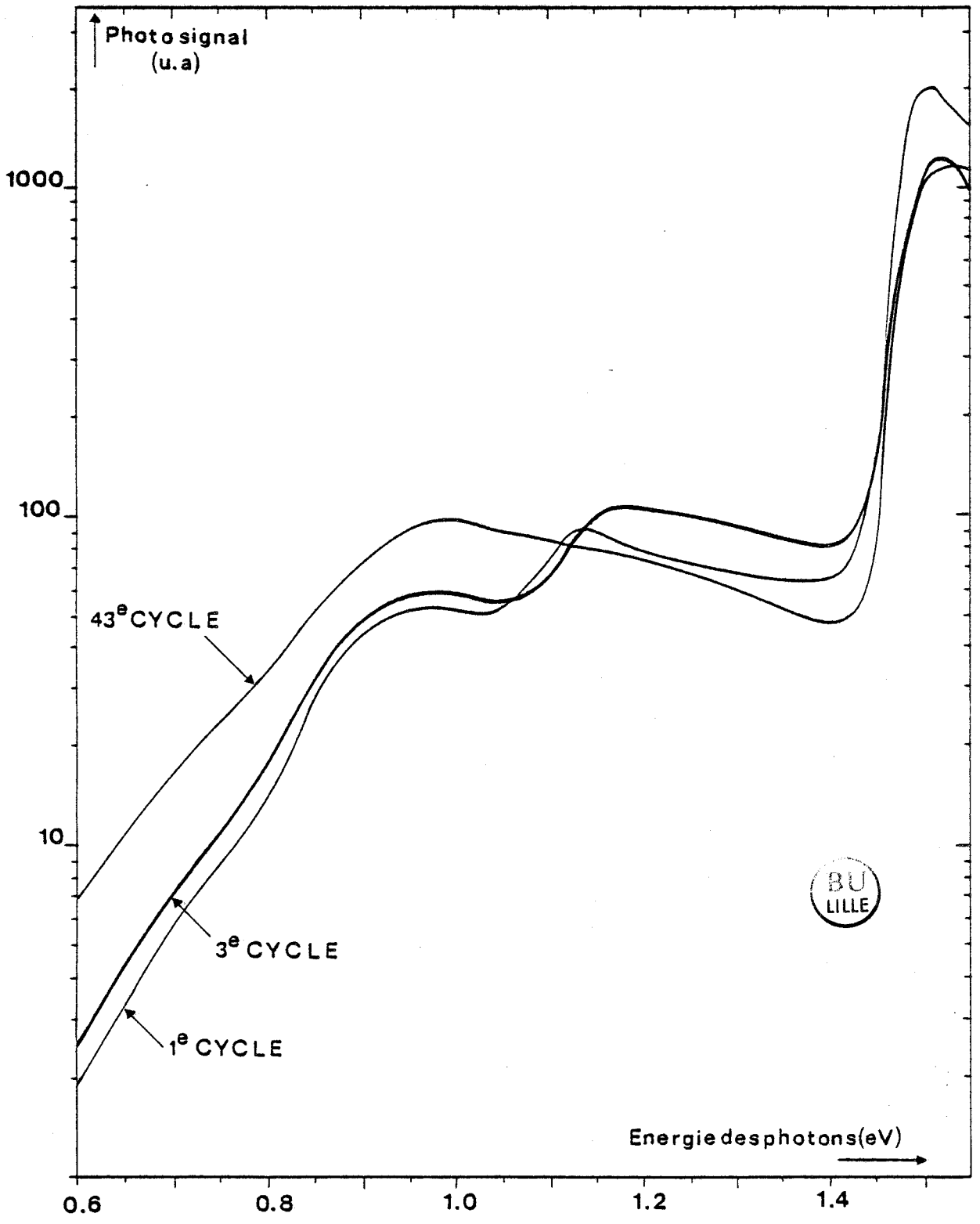


FIGURE 25 : Courbes d'évolution "aval" de l'échantillon déformé à 3% .

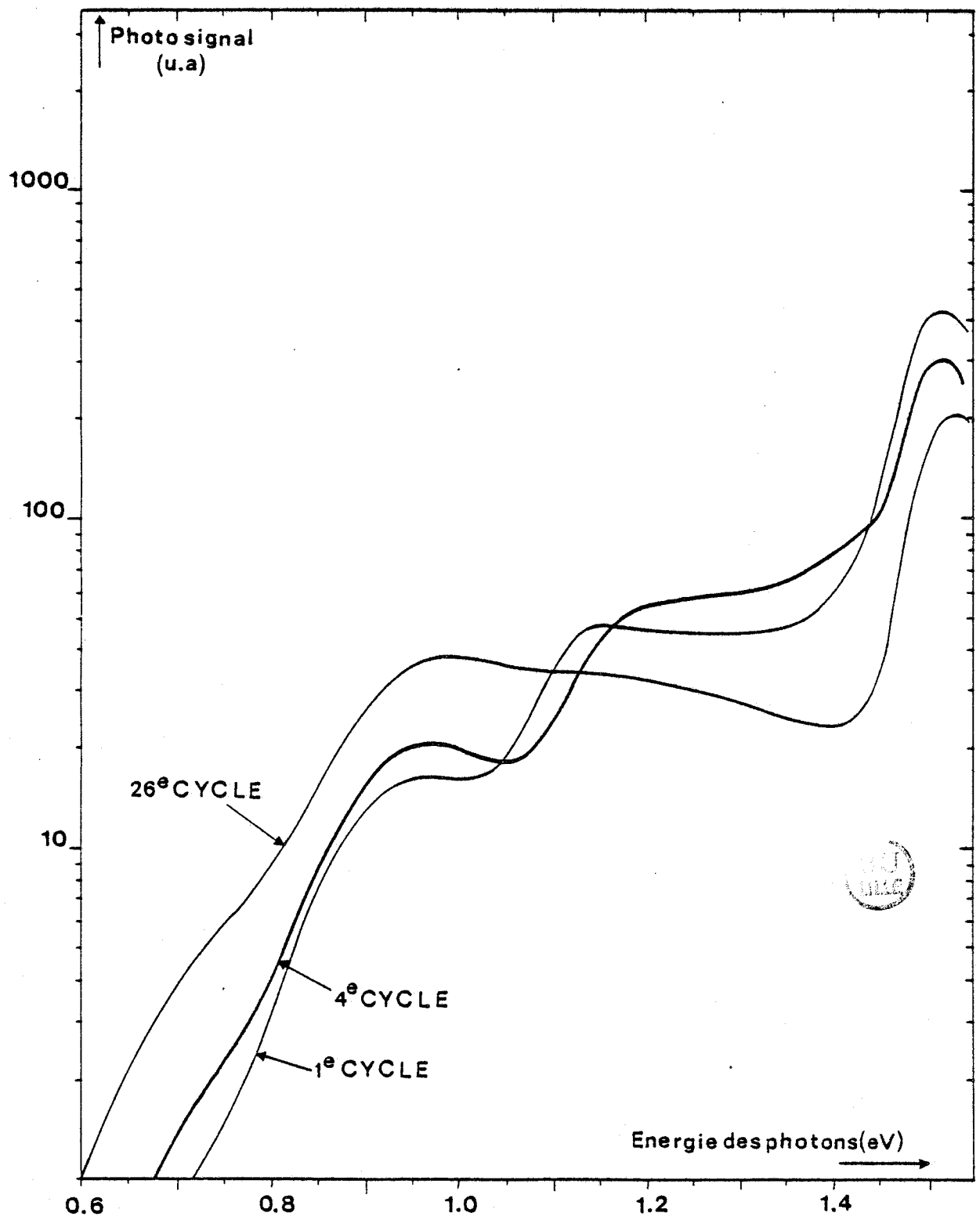


FIGURE 26 : Courbes d'évolution "aval" de l'échantillon déformé à 6%.

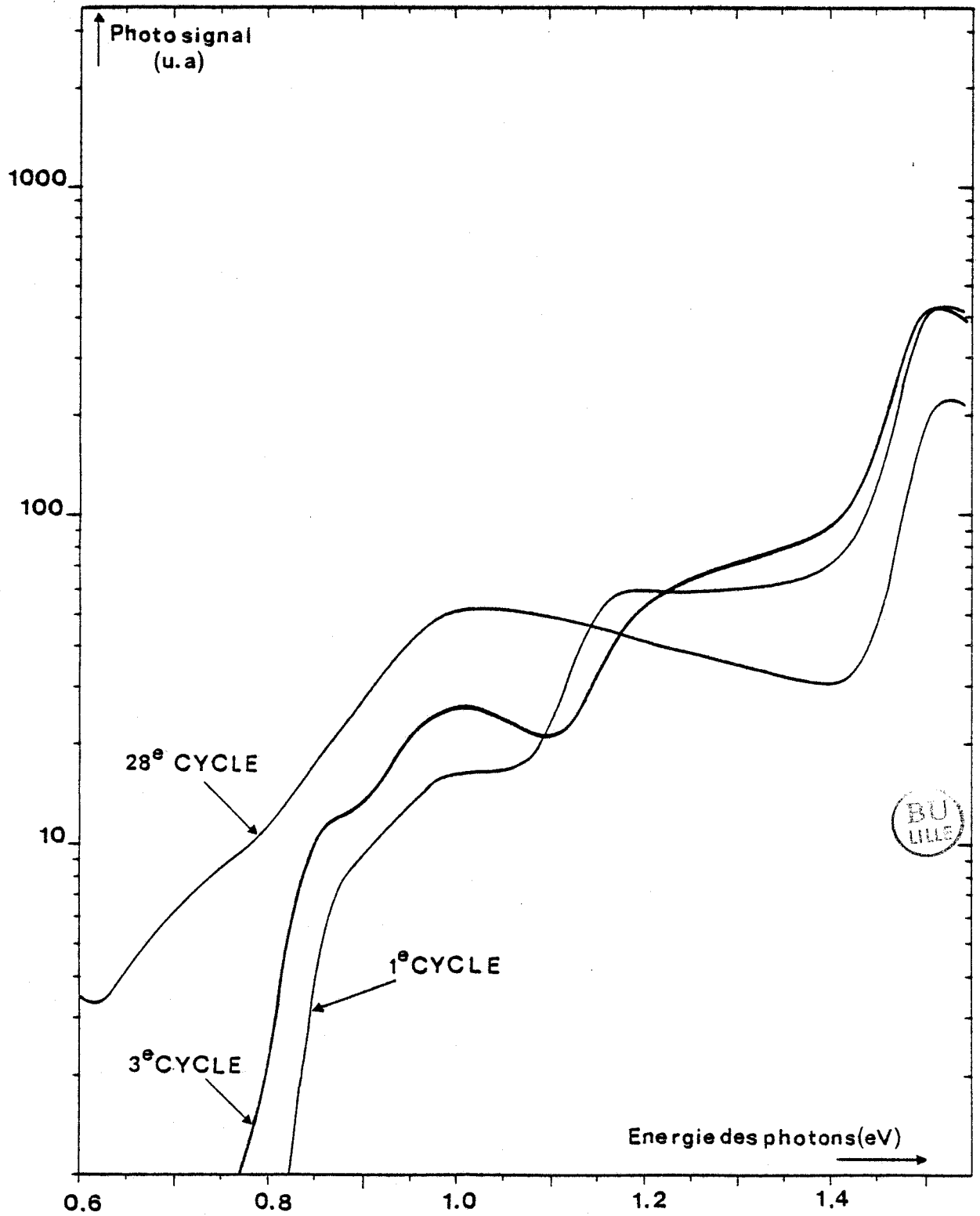


FIGURE 27 : Courbes d'évolution "amont" de l'échantillon déformé à 6%.

CONCLUSION

CONCLUSION

Les expériences décrites dans ce mémoire ont permis de préciser un aspect particulier des phénomènes de "photoévanescence" associés à "EL₂". Les mesures expérimentales de photoconductivité, obtenues par les différents modes opératoires, suggèrent d'attribuer au donneur "D" (responsable de l'existence du niveau "EL₂") les propriétés suivantes :

- 1- ce donneur possède trois états de charges possibles : D₀, D⁺ et D⁺⁺.
- 2- le niveau profond, associé aux transitions D₀/D⁺, se situe au milieu de la bande interdite : niveau "EL₂".
- 3- le niveau profond, associé aux transitions D⁺/D⁺⁺, se situe à environ 1eV de la bande de conduction.
- 4- le centre "D" possède un état métastable : D^{*} fortement relaxé, qui est responsable des phénomènes de "photoévanescence" du centre EL₂.
- 5- le centre D₀ est un centre de recombinaison efficace pour les trous.

La déformation plastique des échantillons de GaAs modifie localement la symétrie du réseau. Cette dissymétrie semble être responsable d'une dispersion des énergies d'ionisation du centre "EL₂" ainsi que d'une augmentation notable de la cinétique d'évolution des spectres. Ces observations semblent montrer qu'il existe toute une famille de centre "EL₂" dont les caractéristiques de chaque membre seraient fonction du champ de déformation local où il se situe. Ces résultats suggèrent, en particulier, d'attribuer le large pic dont le maximum se situe à 1,25 eV, aux centres "EL₂" qui se situent dans le champ de déformation des dislocations et le pic plus étroit de seuil 1,04 eV, à des centres "EL₂" se situant à proximité de défauts ponctuels ou à proximité du coeur des dislocations.

Ces résultats révèlent d'autre part, que la déformation plastique est capable de générer des centres "EL₂". Etant donné que la déformation plas-

tique crée un nombre important de défauts ponctuels (tels que les lacunes), la formation de centres "EL₂" pourrait être corrélée à la présence de lacunes V_{Ga} (comme nous le proposons au paragraphe I-3). En effet, cette lacune étant entourée par quatre atomes d'arsenic, le transfert de l'un de ces atomes dans la lacune V_{Ga} transforme ce défaut élémentaire en un complexe [As/Ga, V_{As}].

Cette proposition est en bon accord avec les calculs théoriques effectués récemment par Schluter [86]. Ces calculs montrent que dans le cas d'un niveau de Fermi proche de la bande de valence, le cristal minimise son énergie libre en transformant les lacunes V_{Ga} qui existent dans le cristal, en des complexes [As/Ga, V_{As}].

Bien que nous n'ayons pas observé de pic de photoconductivité directement associé aux dislocations, les résultats obtenus montrent que le niveau de Fermi se rapproche de la bande de valence, lorsque les échantillons sont plastiquement déformés.

En supposant que le centre "EL₂", soit le complexe [As/Ga, V_{As}], l'augmentation de la concentration de centres "EL₂", pourrait provenir de la variation de la position du niveau de Fermi (comme semble le montrer les calculs de Schluter) ou des champs de déformation induits par les dislocations, ce qui favoriserait dans les deux cas la transformation des lacunes V_{Ga}, se situant dans le voisinage des dislocations, en complexes [As/Ga, V_{As}].

Afin de vérifier si oui ou non les dislocations possèdent ce pouvoir de "révélateur" (en transformant les lacunes V_{Ga} en complexes [As/Ga, V_{As}]), nous suggérons de poursuivre cette étude sur le même type d'échantillons en comparant par des mesures quantitatives, les concentrations de centres EL₂ qui existent dans des échantillons déformés et non déformés avec celles mesurées sur des échantillons irradiés aux neutrons qui possèdent les mêmes taux de déformation.

Nous devrions par cette méthode pouvoir affirmer ou infirmer les hypothèses précédemment émises, ce qui apporterait un renseignement précieux en ce qui concerne la nature du centre "EL₂".

ANNEXE

INTENSITÉ DU PHOTOSIGNAL EN FONCTION DU
COEFFICIENT D'ABSORPTION ET DE LA LONGUEUR DE DIFFUSION

- a - Equation de continuité

Tous les calculs se rapportant aux mécanismes de recombinaison et aux effets de diffusion des porteurs, découlent de l'équation de continuité :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\vec{j}) = 0$$

où ρ représente la densité de charge et \vec{j} la densité de courant.

Si on applique cette équation à des porteurs de charge d'un seul type, celle-ci s'écrit tout autrement, puisque le nombre de porteurs de chaque type peut varier sans, pour autant, modifier la charge totale de l'élément de volume considéré. Dans ce cas, il est commode de distinguer les différents processus de génération et de recombinaison des porteurs de chaque type. La génération des porteurs peut être d'origine thermique (génération intérieure) ou parvenir d'une origine extérieure (telle que l'absorption de photons ...). En désignant respectivement par g_I et g_E le taux de variation de la concentration résultant d'une génération du type intérieur ou extérieur et par R le taux de variation de la concentration qui résulte d'une recombinaison, l'équation de continuité pour les électrons et les trous s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial n}{\partial t} = - \operatorname{div} \frac{J_n}{en} + g_I(n) + g_E(n) - R \\ \frac{\partial p}{\partial t} = - \operatorname{div} \frac{J_p}{cp} + g_I(p) + g_E(p) - R \end{array} \right.$$

Afin de résoudre cette équation, il est nécessaire de connaître la valeur des différents paramètres g_I , g_E et R .

A basse température, la résolution de ces équations est partiellement simplifiée dans le cas de GaAs semi-isolant. En effet, la position du niveau de fermi, par rapport aux bandes de cristal permet de négliger avec une bonne approximation la génération intérieure des porteurs : g_I . De ce fait, dans le cas particulier de la photoconductivité (en tenant compte de cette approximation), les porteurs de charge ne sont générés que par l'absorption de photons et les équations de continuité s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial n}{\partial t} = - \operatorname{div} \frac{J_n}{en} + g_E(n) - R(n) \\ \frac{\partial p}{\partial t} = - \operatorname{div} \frac{J_p}{ep} + g_E(p) - R(p) \end{array} \right.$$

- b - Loi de Lambert-Bouguert

Considérons une couche d'épaisseur $(Z, Z+dz)$ d'un corps solide qui intercepte un faisceau lumineux. La quantité d'énergie absorbée par une couche d'épaisseur dz doit être proportionnelle à l'épaisseur dz et à la quantité d'énergie lumineuse incidente $J(z)$. De ce fait, l'énergie absorbée est égale à :

$$- dJ(z) = \alpha J(z) dz$$

Le coefficient de proportionnalité α est appelé coefficient d'absorption.

En intégrant cette équation nous obtenons la loi de Lambert-Bouguert :

$$J(z) = J(0) e^{-\alpha z}$$

- c - Recombinaison des porteurs

En désignant par δn la concentration excédentaire de porteur de charge du type n , et par $J(n)$ la durée de vie moyenne de ces porteurs, le nombre de porteurs qui se recombinent par unité de temps est égale à :

$$R(n) = \frac{\delta n}{\tau(n)}$$

- d - Intensité du photosignal en fonction du coefficient d'absorption et de la longueur de diffusion

Hypothèse :

- 1/ Le champ électrique appliqué aux bornes de l'échantillon est perpendiculaire au flux de photons.
- 2/ La vitesse de recombinaison en surface peut être considérée comme infinie.

3/ La génération intérieure (du type thermique) est négligeable

Dans le cas des transitions interbandes le nombre d'électrons générés par unité de temps dans un élément de volume d'épaisseur dz est égal au nombre de photons qui sont absorbés dans ce même élément de volume :

$$n(z) = \frac{1}{h\nu} \frac{dJ(z)}{dz} = \frac{dN(z)}{dz} = N(0) \alpha e^{-\alpha z} = g_E$$

La densité de courant est égale à la somme de deux termes, l'un correspondant au courant de dérive : σE_y (σ = conductivité électrique), l'autre correspondant au courant de diffusion : $-D \text{grad}(\delta n)$ (D = coefficient de diffusion), ce qui s'écrit :

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}_y - D \text{grad}(\delta n)$$

En régime stationnaire, l'équation de continuité peut donc s'écrire :

$$\text{div}(\sigma \vec{E}_y - D \text{grad}(\delta n)) + N(0) \alpha e^{-\alpha z} - \frac{\delta n}{\tau(n)} = 0$$

Etant donné que le champ électrique est perpendiculaire au flux de photons et que le passage d'un courant est sans influence sur l'électroneutralité du cristal ($\text{div}(\vec{E}) = 0$), l'équation se réduit à :

$$D \nabla^2 \delta n + N(0) \alpha e^{-\alpha z} - \frac{\delta n}{\tau(n)} = 0$$

En posant $\lambda = \sqrt{D\tau}$ (λ = longueur de diffusion), nous obtenons

$$\Delta \delta n = \frac{\delta n}{\lambda^2} - \frac{N(0) \alpha e^{-\alpha z}}{D}$$

Afin de résoudre cette équation différentielle, nous effectuons trois changements de variables :

$$1) \quad \delta n = f(z) e^{-\alpha z}$$

$$f'' - 2\alpha f' + \alpha^2 f = \frac{f}{\lambda^2} - \frac{N(0)}{D}$$

$$F'' - 2\alpha f' + \left(\alpha^2 - \frac{1}{\lambda^2}\right) \left(f + \frac{N(0)\lambda^2}{D(\alpha^2\lambda^2 - 1)}\right) = 0$$

$$2) \quad g = f + \frac{N(0)\alpha\lambda^2}{D(\alpha^2\lambda^2 - 1)}$$

$$g'' - 2\alpha g' + \left(\alpha^2 + \frac{1}{\lambda^2}\right)g = 0$$

$$3) \quad g = e^{Bz}$$

$$B^2 - 2\alpha B + \left(\alpha^2 - \frac{1}{\lambda^2}\right) = 0$$

Cette équation fournit deux solutions : $B = \alpha + \frac{1}{\lambda}$
 $B = \alpha - \frac{1}{\lambda}$

En tenant compte des différents changements de variables que nous avons effectués, il vient :

$$\delta n(z) = A e^{z/\lambda} + B e^{-z/\lambda} - \frac{N(0)\alpha\lambda^2}{D(\alpha^2\lambda^2 - 1)} e^{-\alpha z}$$

D'après l'hypothèse 2, les conditions aux limites s'écrivent : $\delta n(0) = 0$ et $\delta n(d) = 0$. La détermination des variables A et B permet d'écrire :

$$\delta n(z) = \frac{N(0)\alpha\lambda^2}{D(\alpha^2\lambda^2 - 1)} \left[e^{-(\alpha + \frac{1}{\lambda})d} e^{z/\lambda} + (1 - e^{-(\alpha + \frac{1}{\lambda})d}) e^{-z/\lambda} - e^{-\alpha z} \right]$$



Connaissant la concentration des porteurs en tout point du cristal, il est maintenant facile de déterminer le photosignal grâce aux équations suivantes :

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} = \delta n e \mu_n \vec{E}$$

$$I = e \mu_n \frac{U}{h} \int_0^h \int_0^d \delta n(z) dS = e \mu_n \frac{U}{h} \ell \int_0^d \delta n(z) dz$$

μ_n : mobilité de l'électron

e : charge électrique d'un électron

d : épaisseur de l'échantillon

ℓ : largeur de l'échantillon

U : différence de potentiels appliquée aux bornes de l'échantillon

h : hauteur de l'échantillon

\vec{E} : champ électrique.

Après intégration et simplification nous obtenons :

$$I = \frac{N(0)\lambda^2 e \mu_n U\ell}{D(\alpha^2\lambda^2 - 1) h} \left[e^{-\alpha d} \left(\lambda + \lambda e^{-2d/\lambda} - 2\lambda e^{-d/\lambda} + \frac{1}{\alpha} \right) + \lambda - \frac{1}{\alpha} - \lambda e^{-d/\lambda} \right]$$

Dans le cas d'une longueur de diffusion bien plus faible que l'épaisseur du cristal nous pouvons poser :

$$\lambda e^{-d/\lambda} \ll \lambda$$

Le coefficient de diffusion D étant égal à $\frac{KT}{e} \mu_n$ (relation d'Einstein), nous obtenons après simplification :

$$I = \frac{N(0) e^2 U\ell}{KT h} \left[\frac{\lambda^2 e^{-\alpha d}}{(\lambda\alpha - 1)} + \frac{\lambda^2}{(\alpha\lambda + 1)} \right]$$

Lorsque le coefficient d'absorption est bien plus grand que $1/d$ (ce qui est le cas des transitions interbandes) l'équation se réduit à :

$$I = \frac{N(0) e^2 U\ell}{KT h} \left[\frac{\lambda^2}{(\alpha\lambda + 1)} \right]$$

Nous constatons donc que lorsque le coefficient d'absorption augmente l'intensité du photosignal diminue, ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux que nous obtenons.

La deuxième constatation que nous pouvons faire est que, plus la longueur de diffusion des porteurs est grande, plus l'intensité du photosignal l'est aussi. De ce fait, étant donné que le coefficient d'absorption dans le domaine intrinsèque ne peut varier de façon notable (par le simple éclairage de l'échantillon), les variations du photosignal dans ce domaine d'énergie, sont directement corrélées aux variations de la longueur de diffusion des porteurs dans les matériaux.

REFERENCES

1. "Dislocations in tetrahedrally coordinate semiconductors", Hünfeld (1978), J. de Phys. Suppl. C6 (1979).
2. H. GOTTSCHALK, G. PATZER et H. ALEXANDER, Phys. Stat. Sol. 45(b), (1978), 207.
3. HIRTH J.P., LOTHE J. "Theory of dislocations". Mc Graw Hill Book Company (1968).
4. D. FERRE et J.L. FARVACQUE, Phys. Stat. Sol. 49(a), (1978), 737.
5. J.L. FARVACQUE et D. FERRE, J. de Phys. 40, C6, (1979), 157.
6. J. DI PERSIO et R. KESTELOOT, J. de Phys. 44, C4, (1983), 469.
7. M.S. ABRAHAMS et L. EKSTROM, Acta. Met. 8, (1960), 654.
8. A.L. LIN et R.H. BUBE, J. of Appl. Phys. 46, (1975), 5302.
9. E.R. WEBER et J. SCHNEIDER, Physica 116 B (1983) 398.
10. T. FIGIELSKI, T. WOSINSKI et A. MORAWSKI, J. de Physique, C4, sup. N°9, Tome 44, (1983), 353.
11. J.S. BLAKEMORE, J. Appl. Phys. 53 (10) (1982) R 123.
12. J. HORNSTRA, J. Phys. Chem. Sol. 5, (1958) 129.
13. J.L. FARVACQUE et D. FERRE, Rev. Phys. Appl. 15, (1980) 33.
14. J.L. FARVACQUE, D. FERRE et P. LENGART, institute of physics Bristol and London. I.C.D.R.E.S. Conf. series n° 59, (1980) 389.

15. P.B. HIRSCH, J. de Phys. 40, C6, (1979) 27.
16. R. JONES, J. de Phys. 40, C6 (1979) 33.
17. H. TEICHLER et H. VETH, J. de Phys. 44, C4, (1983) 93.
18. D. FERRE et J.L. FARVACQUE, J. de Phys. 44, C4, (1983) 163.
19. D. FERRE et J.L. FARVACQUE à paraître.
20. D. VIGNAUD et J.L. FARVACQUE, Phys. Stat. Sol. (b), 126, (1984), 351.
21. Proc. of the 13th I.C.D.S. : the met. Soc. of AIME (1984) 373.
22. W.T. READ, phil. mag. 45, 775 (1954).
23. W. SCHROTER et R. LABUSCH, Phys. Stat. Sol. 36, (1969) 359.
24. R. MASUT, C.M. PENCHINA et J.L. FARVACQUE, J. Appl. Phys. 53, (1982) 4964.
25. J. BARDEEN et W. SCHOCKLEY Phys. Rev. 80 n°1, 1950.
26. J.L. FARVACQUE et P. LENGART, Phys. Stat. Sol. B 80, (1977) 361.
27. D. VIGNAUD, J.L. FARVACQUE et D. FERRE, Phys. Stat. Sol. B 110, (1982) 601.
28. T. ANDO, A.B. FOWLER et F. STERN, Rev. of Mod. Phys. 54 (2), (1982) 437-672.
29. N.G. AINSLIE, S.E. BLUM et J.F. WOODS, J. Appl. Phys. 33, (1962) 2391.
30. J.M. WOODALL et J.F. WOODS, Sol. Stat. Comm. 6, (1963) 597.

31. G.R. GRONIN et R.W. HAINSTY, J. Electro. Chem. Soc. 111, (1964) 673.
32. G.M. MARTIN, Thèse de doctorat d'Etat Paris VI, (1980).
33. G.M. MARTIN, A. MITONNEAU, A. MIRCEA, Electron. Lett., 13, (1977) 191.
34. A. MITONNEAU, G.M. MARTIN, A. MIRCEA, Electron. Lett., 13, (1977) 666.
35. J. LAGOWSKI, D. O. LIN, T. AOYAMA et H.C. Gatos. Appl. Phys. Lett. 44 (3), (1984) 336.
36. G.M. MARTIN et S. MAKRAM - EBEID, Ed : S. Pantelides, Gordon and Breach, à paraître.
37. L.A. HEMSTREET, J.O. DIMMOCK, Phys. Rev. B 20, (1979) 1927.
38. U. KAUFMANN et J. SCHNEIDER, Solid Stat. Comm. 20, (1976) 143.
39. J.J. KREBS et G.H. STAUSS, Phys. Rev. B 20, (1979) 795.
40. G.H. STAUSS et J.J. KREBS, Phys. Rev. B 22, (1980) 3141.
41. A.M. HENNEL et G. MARTINEZ, Phys. Rev. B 25, (1982) 1039.
42. D.C. LOOK, S. CHAUDHURI et L. EAVES, Phys. Rev. Lett. 23, (1982) 1728.
43. O.V. VAKULENKO, A.S. SKIRDA et V.A. SKRYSHEVSKII, Sov. Phys. J. Vol. 26, n°11, (1983) 1039.
44. O.V. VAKULENKO, V.A. SKRYSHEVSKII et V.V. VAKULENKO, Sov. Phys. semi-cond. 17 (8), (1983) 918.
45. M. TINKHAM, livre "Group Theory and quantum Mechanics", ed : Mc Graw-Hill Book company.

46. Voir par ex. LANDAU et LIFCHITZ "Mecanique Quantique" ed : MIR Moscou.
47. B. CLERJAUD, A.M. HENNEL et G. MARTINEZ, Sol. St Comm. 33, (1980) 983.
48. G. PICOLI, B. DEVEAUD et D. GALLAND, J. Physique 42, (1981) 133.
49. B. DEVEAUD, G. PICOLI et B. LAMBERT, Phys. Rev. B 29, (1984) 5749.
50. A.L. LIN et R. BUBE, J. of App. Phys. 47, 5, (1976) 1859.
51. F. PRAT et E. FORTIN, Canadian J. of Phys. 50, (1972) 2551.
52. J. JIMENEZ, M.A. GONZALEZ, J.A. DE SAJA, J. BONNAFE, J. of Mat. 19, (1984) 1207.
53. D.C. LOOK, Solid Stat. comm. 24 (1977) 825.
54. B. HENNEL, A.M. SZUSKIEWICZ, W. MARTINEZ et CLERJAUD, Appl. Phys. 15 (1980) 671.
55. G.M. MARTIN, A. MITONNEAU, D. PONS, A. MIRCEA et D.W. WOODARD, J. Phys. C : Solid Stat. Phys. 13, (1980) 3855.
56. B. DEVEAUD, G. PICOLI et B. LAMBERT, Phys. Rev. B 29, (1984) 5749.
57. N.G. AINSLIE et J.F. WOODS, J. Appl. Phys. 35, (1963) 1469.
58. A.L. LIN, E. OMELIANOVSKI, et BUBE J. of Appl. Phys. 47, (1976), 5.
59. A. MIRCEA, A. MITONNEAU, L. MOLLAN et A. BRIERE Appl. Phys., 11, (1976), 153.
60. A.M. HUBER, N.T. LINH, M. VALLADON, J.C. DEBRUN, G.M. MARTIN, A. MIRCEA, A. MITONNEAU J. Appl. Phys. 50, (1979) 4022.
61. A.L. LIN et R.H. BUBE J. Appl. Phys. 46, (1975), 5302.

62. M.R. BROZEL, I. GRANT, R.H. WARE, D.J. STIRLAND, M.S. SKOLNICK
J. Appl. Phys. 56 (4), (1964) 1109.
63. J. LAGOWSKI, H.C. GATOS, J.M. PARSEY, K. WADA, M. KAMINSKA,
et W. WALUKIEWICZ Appl. Phys. Lett. 40 (4), (1982), 342.
64. A. CHANTRE, G. VINCENT, D. BOIS Phys. Rev. B.23, 5335, (1981).
65. A. MITONNEAU et A. MIRCEA Sol. St. Comm. 30, (1979), 157.
66. E.R. WEBER, Proceedings of the 13 th ICDS
The Met. Society of AIME p. 7 (1984).
67. R. BUBE Phys. Rev. 99, (1955), 1105.
68. G. VINCENT, D. BOIS et A. CHANTRE
J. Appl. Phys. 53, (1982), 3643.
69. M. TANIGUCHI et T. IKOMA
Appl. Phys. Lett. 46, (1984) 69
70. G.M. MARTIN Appl. Phys. Lett. 39, (1981) 747
71. G.W. ISELER, J.A. KAFALAS, A.J. STRAUSS, H.F. MAC MILLAN
et R.H. BUBE Sol. St. Comm. 10, (1972) 619

72. G.P. PEKA, V.A. BRODOVOI, I.I. MISHOVA, et L.Z. MIRETS
Sov. Phys. Semicond. 12 (5) (1978) 540
73. D.V. LANG et R.A. LOGAN
Phys. Rev. Lett. 39 (10), (1977) 635
74. M. LEVINSON, Phys. Rev. B 28, (1983), 3660
75. E.R. WEBER, H. ENNEN, U. KAUFMANN, J. WINDSCHEIF, J. SCHNEIDER
et T. WOSINSKI J. Appl. Phys. 53 (9) (1982), 6140.
76. G.M. MARTIN et S. MAKRAM-EBEID
Physica 116 B, (1983) 371
77. M. SCHEFFLER F. BECKER, O. JEPSEN, O. GUNNARSON, O.K. ANDERSON et
G.B. BACHET proceedings of 13 th I.C.D.S.
the Met. Society of AIME, (1984), p.45
78. B.K. MEYER, D.M. HOFMAN, F. LOHSE et J.M. SPAETH 13 Th
I.C.D.S. proceedings (1984) p. 921
79. R. MAGNO, M. SPENCER, J.G. GIESSMER, et E.R. WEBER
13 th I.C.D.S. proceedings (1984) p. 981.
80. A. GOLTZENE, B. MEYER, et C. SCHWAB
13 th I.C.D.S. proceedings (1984) p. 937
81. J. LAGOWSKI et H.C. GATOS
13 th I.C.D.S. proceedings p. 73 (1984)

82. J.A. VAN VECHTEN, J. Electrochem. Soc. 122, (1975), 423.
83. G.M. MARTIN, M.L. VERHEIJKE, J.A.J. JANSEN et G. POIBLAUD
J. Appl. Phys., 50, (1979) 467.
84. L. SAMUELSON, P. OMLING et H.G. GRIMMEISS, Appl. Phys.
Lett. 45, (1984) 521.
85. D. FERRE Communication privée
86. SCHLUTER Communication privée- à paraître - .
87. H. STEINHARDT et S. SCHAFFER Acta. Met., (1971), 19.

R E S U M E

L'influence de la déformation plastique sur les propriétés électroniques des semiconducteurs ne provient pas uniquement des propriétés intrinsèques des dislocations mais également de leur interaction avec des défauts plus élémentaires.

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés de photoconductivité d'échantillons semi-isolants (dopés Cr) après déformation plastique. Les mesures expérimentales ont montré :

- 1 - que les spectres obtenus évoluaient considérablement (à 77° Kelvin) avec le temps d'éclairement nécessaire aux mesures,
- 2 - que les dislocations accélèrent fortement la cinétique d'évolution de ces spectres de photoconductivité.

L'analyse des résultats montre que cet effet mémoire est relié à l'existence du donneur profond "EL₂". Ce travail a donc permis de préciser les interactions qui existent entre ce centre et les dislocations, et plus particulièrement de montrer que les champs de déformation des dislocations sont responsables d'une dispersion de l'énergie d'ionisation du complexe "EL₂", et sont de ce fait responsables de l'existence de toute une famille de ces donneurs.

Enfin, ces résultats montrent que le glissement de ces dislocations est capable d'accroître la densité de centres "EL₂" dans des proportions importantes.

MOTS CLES :

- GALLIUM ARSENIDE
- PHOTOCONDUCTIVITY
- DEEP LEVEL
- PLASTIC DEFORMATION