

50376
1989
173

Numéro d'ordre : 381

50376
1989
173

UNIVERSITÉ

THESE

présentée à

L'Université des Sciences et Techniques de Lille
Flandres-Artois

pour obtenir le grade de

Docteur en Science des Matériaux

par

Xavier BODDAERT

Ingénieur ISEN



**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA
STABILITE DES DEFAUTS DANS
L'ARSENIURE DE GALLIUM**



Soutenue le 28 Juin 1989 devant la commission d'examen

Président	M. SALMER
Rapporteurs	M. CHANTRE M. BOURGOIN
Examineurs	M. LANNOO M. STIEVENARD M. BOHER M. SCHNEIDER

Que toutes les personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail de recherche trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

M. D. Stiévenard m'a dirigé dans mes recherches et m'a fait profiter de son expérience .

M. P. Boher, responsable scientifique pour le LEP (Laboratoire d' Electronique et de Physique appliquée) fut un efficace correspondant .

M. M. Lannoo, malgré ses importantes responsabilités, a su apporter son avis éclairé lors de problèmes scientifiques fondamentaux .

M. D. Deresmes m'a fait partager, avec patience et gentillesse, sa compétence technique au cours de mes nombreuses expériences . Je l'en remercie vivement .

Que serait ce travail sans les nombreuses et fructueuses discussions avec X. Letartre et D. Goguenheim . Leur disponibilité et leur réconfort de tous les instants m'ont profondément touché .

Je remercie aussi l'ISEN (Institut Supérieur d' Electronique du Nord) d'avoir mis à ma disposition l'infrastructure nécessaire à la réalisation de ce travail ainsi que le LEP pour son soutien financier et la fabrication des divers échantillons utiles à ce travail .

M. G. Salmer m'a fait le plaisir de présider le jury .

MM. A. Chantre et J.C. Bourgoïn m'ont fait l'honneur d'accepter d'être rapporteurs .

MM. M. Lannoo et J. Schneider, en tant qu'examineurs, me témoignent leur sympathie et l'intérêt qu'ils portent à cette étude .

Je remercie Mme A. Stiévenard qui a réalisé la frappe de ce mémoire .

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	p.1
<u>Première partie : METASTABILITE ET BISTABILITE</u>	
CHAPITRE I - METASTABILITE ET BISTABILITE	p.3
INTRODUCTION	p.3
I. METASTABILITE ET BISTABILITE	p.4
I.1. Définitions	p.4
I.2. Différents cas possibles	p.4
II. EXEMPLES DE DEFAUTS METASTABLES OU BISTABLES	p.8
II.1. La paire (Fe-Al) dans le silicium	p.8
II.2. La paire (Ci-Cs) dans le silicium	p.10
II.3. L'hydrogène	p.12
CONCLUSION	p.14
BIBLIOGRAPHIE	p.15
CHAPITRE II - LE CARACTERE METASTABLE DE EL2	p.17
INTRODUCTION	p.17
I. LE DEFAUT EL2	p.18
I.1. Principales propriétés	p.18
I.1.a Propriétés thermodynamiques	p.18
I.1.b Propriétés électriques	p.18
I.1.c Propriétés optiques	p.19

I.2. Le caractère métastable de EL2	p.21
<i>I.2.a Observation expérimentale de l'état métastable</i>	p.21
<i>I.2.b Le modèle de Vincent</i>	p.23
I.3. Les principaux modèles atomiques	p.26
II. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REGENERATION DE EL2	p.30
II.1. Procédure expérimentale	p.30
<i>II.1.a Conditions expérimentales</i>	p.30
<i>II.1.b Principes de mesure</i>	p.30
II.2. Résultats	p.32
<i>II.2.a Détermination du taux de régénération thermique</i>	p.32
<i>II.2.b Régénération "Auger" induite par la queue de Debye</i>	p.35
II.3. Modèle modifié	p.37
<i>II.3.a Description</i>	p.37
<i>II.3.b Simulation</i>	p.39
III. LA REGENERATION OPTIQUE DE EL2	p.43
III.1. Etude expérimentale	p.43
III.2. Discussion	p.43
III.3. Conclusion	p.47
CONCLUSION	p.48
ANNEXE I	p.49
ANNEXE II	p.53
BIBLIOGRAPHIE	p.58

CHAPITRE III - DEFAUT BISTABLE INDUIT PAR PLASMA D'HYDROGENE	p.61
INTRODUCTION	p.61
I. PROCEDURE EXPERIMENTALE	p.63
I.1. Conditions expérimentales	p.63
I.2. Détermination expérimentale du diagramme de configuration d'un défaut bistable	p.64
I.2.a <i>Diagramme de configuration d'un défaut bistable</i>	p.64
I.2.b <i>Utilisation de la D.L.T.S. dans le cas d'un défaut bistable</i>	p.64
I.2.c <i>Observation du défaut dans sa configuration P1</i>	p.68
I.2.d <i>Observation du défaut dans sa configuration P2</i>	p.68
I.2.e <i>Détermination de la barrière d'énergie E_{21} de la transition "P2 \rightarrow P1"</i>	p.69
I.2.f <i>Détermination de la barrière d'énergie E_{12} de la transition "P1 \rightarrow P2"</i>	p.72
II. RESULTATS	p.75
II.1. Caractérisation du défaut induit par plasma d'hydrogène	p.75
II.1.a <i>Défauts natifs présents dans les deux types de matériau</i>	p.75
II.1.b <i>Observation de la bistabilité du défaut créé par plasma d'hydrogène</i>	p.75
II.1.c <i>Détermination des énergies d'ionisation</i>	p.79
II.1.d <i>Détermination des énergies de transition</i>	p.79
II.2. Etude de la variation de concentration des différents défauts	p.85
II.2.a <i>Profil de concentration du défaut bistable</i>	p.85
II.2.b <i>Evolution de la concentration des défauts natifs</i>	p.86

III. DISCUSSION	p.87
III.1. Bistabilité du défaut induit par plasma d'hydrogène	p.87
III.1.a Analyse des conditions de polarisation - Conséquences sur les populations de P1 et P2	p.87
III.1.b Etude détaillée de la transition P2 → P1	p.90
III.1.c Etude détaillée de la transition P1 → P2	p.90
III.1.d Raisons du choix de la tension V ₂	p.91
III.2. Modèle microscopique du défaut bistable	p.92
III.2.a Relation avec l'hydrogène	p.92
III.2.b Relation avec l'arsenic	p.92
III.2.c Modèle proposé : As _{Ga} -H	p.93
III.2.d Conséquence pour le défaut EL2	p.93
CONCLUSION	p.94
ANNEXE 1	p.95
ANNEXE 2	p.97
BIBLIOGRAPHIE	p.100

Seconde partie : STABILITE THERMIQUE

CHAPITRE IV - STABILITE DES DEFAUTS CREES PAR IRRADIATION ELECTRONIQUE

INTRODUCTION	p.103
I. LES DEFAUTS PRIMAIRES	p.104
I.1. Création des défauts primaires	p.104
I.2. Stabilité des défauts primaires	p.104
I.2.a <i>Situation actuelle</i>	p.104
I.2.b <i>Discussion</i>	p.105
II. LES DEFAUTS COMPLEXES	p.107
II.1. Création des défauts complexes	p.107
II.2. Stabilité des défauts complexes	p.108
CONCLUSION	p.111
BIBLIOGRAPHIE	p.112

CHAPITRE V - ETUDE DE LA STABILITE DES DEFAUTS INTRODUITS PAR IRRADIATION DANS LE GaAs DE TYPE p	p.115
INTRODUCTION	p.115
I. CONDITIONS EXPERIMENTALES	p.117
II. RESULTATS EXPERIMENTAUX	p.117
II.1. Défaut présent avant irradiation	p.117
II.2. Défauts produits par irradiation électronique	p.117
II.3. Etude des taux d'introduction	p.119
II.4. Etude des cinétiques de recuit	p.119
II.5. Observation des pièges à porteurs minoritaires	p.121
II.5.a Détection	p.121
II.5.b Stabilité thermique	p.123
III. DISCUSSION	p.123
III.1. Etude du taux d'introduction	p.123
III.2. Stabilité thermique	p.126
III.3. Les défauts E dans le type p	p.127
CONCLUSION	p.128
BIBLIOGRAPHIE	p.131
CHAPITRE VI - STABILITE THERMIQUE DE EL2	p.133
INTRODUCTION	p.133
I. CONDITIONS EXPERIMENTALES	p.135
II. RESULTATS	p.135
II.1. Profil obtenu après recuit à 850°C, 15 mn sous AsH ₃	p.137
II.2. Profil obtenu après recuit 15 mn à 850°C sous encapsulant	p.137
II.3. Profil obtenu après recuit 10 mn à 450°C sous encapsulant	p.137

III. DISCUSSION	p.138
III.1. Interprétation du recuit de EL2 à 850°C	p.138
III.1.a Recuit sous arsine	p.138
III.1.b Recuit sous Si_3N_4	p.139
III.2. Interprétation du recuit de EL2 à 450°C	p.139
CONCLUSION	p.140
BIBLIOGRAPHIE	p.141
CONCLUSION GENERALE	p.143
PUBLICATIONS	p.146

INTRODUCTION GENERALE

L'arséniure de gallium est préféré au silicium dans les domaines où la vitesse est le facteur primordial : applications militaires, systèmes de communication, super-ordinateurs ...

En effet, dans le GaAs, les électrons se déplacent beaucoup plus vite car leur masse effective est très faible (seulement 7% de la masse d'un électron libre) .

Toutefois les performances d'un composant peuvent être fortement diminuées par la présence de défauts qui peuvent capter et émettre des porteurs .

Dans ce contexte nous nous sommes intéressés aux propriétés de plusieurs défauts ponctuels issus, soit de la croissance du matériau (c'est le cas du défaut natif EL2), soit d'un traitement technologique particulier .

Les divers résultats, obtenus essentiellement à partir de la technique expérimentale D.L.T.S. (Deep Level Transient Spectroscopy), ont permis d'organiser ce mémoire en deux parties qui correspondent chacune à un thème physique .

Le premier se rapporte à la métastabilité et bistabilité, le second à la stabilité thermique de certains défauts .

Chaque partie s'organise en trois chapitres : un premier introductif suivi de deux études expérimentales .

Le chapitre I rappelle les définitions de la métastabilité et de la bistabilité, et présente trois exemples de ce type de défauts . Puis nous abordons au chapitre II le caractère métastable de EL2 . Après un rappel succinct des principales propriétés de ce défaut, nous étudions les différentes natures de la régénération de l'état stable. Nous confirmons, de façon originale, l'existence d'une régénération de type "Auger" et proposons une explication pour rendre compte de la dispersion des résultats concernant la régénération optique . Le chapitre III traite quant à lui de la bistabilité d'un défaut induit par plasma d'hydrogène . Son diagramme de configuration est totalement déterminé . A partir de l'étude de son profil de concentration nous proposons un modèle microscopique pour ce défaut .

La seconde partie de ce mémoire présente en chapitre IV une synthèse des principales informations concernant la stabilité des défauts d'irradiation dans le GaAs de type n . Ces résultats sont complétés par une étude réalisée sur le matériau de type p (chapitre V) . Enfin l'important problème technologique de la stabilité thermique du défaut EL2 est traité au chapitre VI . En utilisant partiellement les informations obtenues dans les deux chapitres précédents, nous proposons, selon la température, deux mécanismes de recuit en bon accord avec le modèle $As_{Ga} - As_i$ de EL2 .

PREMIERE PARTIE

METASTABILITE ET BISTABILITE

CHAPITRE I

METASTABILITE ET BISTABILITE

INTRODUCTION

Récemment, de nombreux défauts présentant un caractère métastable ou bistable ont été découverts ; certains d'entre eux sont d'ores et déjà parfaitement compris et identifiés, d'autres requièrent des études complémentaires. Dans tous les cas, ces études se révèlent passionnantes et présentent un double intérêt :

- physique, tout d'abord, par la compréhension à l'échelle atomique des mécanismes liés à la transition d'un état vers l'autre.
- technologique, ensuite, par l'utilisation de ce caractère bistable pour réaliser des "composants mémoire".

La première partie de ce chapitre traite, de manière générale, de la métastabilité et de la bistabilité en rappelant leurs définitions, puis en montrant, à l'aide du diagramme de configuration, différents cas possibles. Trois exemples sont ensuite décrits dans la seconde partie afin d'illustrer ce propos. Ce sont : la paire Fe-Al dans Si, la paire Ci-Cs dans Si et le cas plus général de l'hydrogène dans les semiconducteurs.

I - METASTABILITE ET BISTABILITE

I.1. - Définitions

Quand on calcule, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie électronique d'un défaut, plusieurs minima peuvent exister en fonction d'une coordonnée de configuration. Ils correspondent à des configurations atomiques différentes du défaut et des atomes environnants ; la plus basse en énergie est évidemment la plus stable. Néanmoins, si les barrières d'énergie séparant ces différentes configurations ne sont pas trop élevées, il est alors possible que le défaut soit excité dans un état d'énergie plus élevée. Sa nouvelle configuration est métastable si cette transition se produit à état de charge constant. La régénération de l'état stable peut être thermique, optique ou d'une autre nature. Par contre, si pour deux états de charge distincts d'un même défaut, il existe deux configurations atomiques différentes A et B, la configuration A étant stable dans un état de charge, la configuration B dans l'autre, le défaut sera alors appelé défaut bistable.

I.2. - Différents cas possibles

Pour illustrer simplement les différents cas possibles de métastabilité et de bistabilité, le diagramme de configuration est très utile. Il consiste à représenter l'énergie électronique de l'état fondamental et des différents états excités en fonction d'une coordonnée généralisée Q du réseau. En suivant l'approximation de Born-Oppenheimer, qui consiste à séparer le mouvement des électrons et des noyaux, on montre alors que l'énergie électronique correspond à l'énergie potentielle du mouvement des noyaux. Près de chaque minimum, l'approximation de l'oscillateur harmonique peut être faite.

Rappelons d'abord les principaux paramètres caractéristiques de ce type de diagramme dans un cas simple où l'on considère un défaut possédant une seule configuration atomique dans deux états de charge différents notés D^n et $D^{n+1} + 1e^-$ (figure 1). On suppose que dans l'état de charge " $n+1$ ", le défaut s'est relaxé de Q_1 et que la constante de force k est identique dans les deux états de charge.

Les paramètres physiques décrivant le système sont alors définis de la manière suivante :

- E_T représente l'énergie séparant les deux minima
 - E_0 représente l'énergie d'ionisation optique du défaut (absorption).
- Dans ce cas simple, la relation suivante est vérifiée :

$$E_0 = E_T + \frac{1}{2} k Q_1^2 \quad (1)$$

- Le "Franck Condon shift" d_{FC} , défini comme la différence d'énergie entre E_0 et E_T , est alors égal à $\frac{1}{2} k Q_1^2$.
- E_B représente l'énergie d'activation thermique de la section de capture du défaut c'est-à-dire l'énergie qu'il faut lui apporter pour qu'il puisse capter un électron et relaxer vers sa configuration " D_n ".
- Enfin, E_e représente l'énergie émise lors de la transition optique de l'état ionisé " $n+1$ " vers l'état " n " (luminescence).
- Le "Stokes shift" est alors défini comme la différence d'énergie entre E_0 et E_e . Dans ce cas simple, il est égal à $2 \times d_{FC}$.

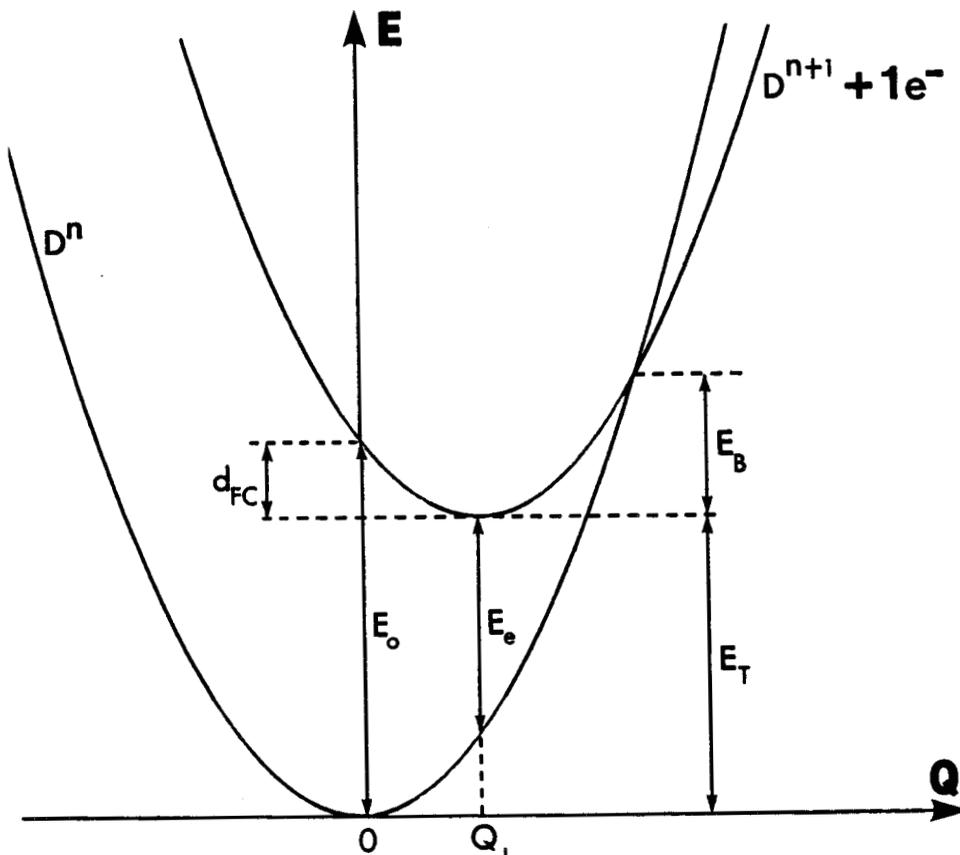


Figure 1

La figure 2 représente quatre diagrammes de configuration possibles pour un défaut qui, dans l'état de charge "n", possède une configuration atomique stable A, et une autre métastable notée B. Ces quatre schémas ne diffèrent que par les propriétés de l'état ionisé ($D^{n+1} + 1 e^-$).

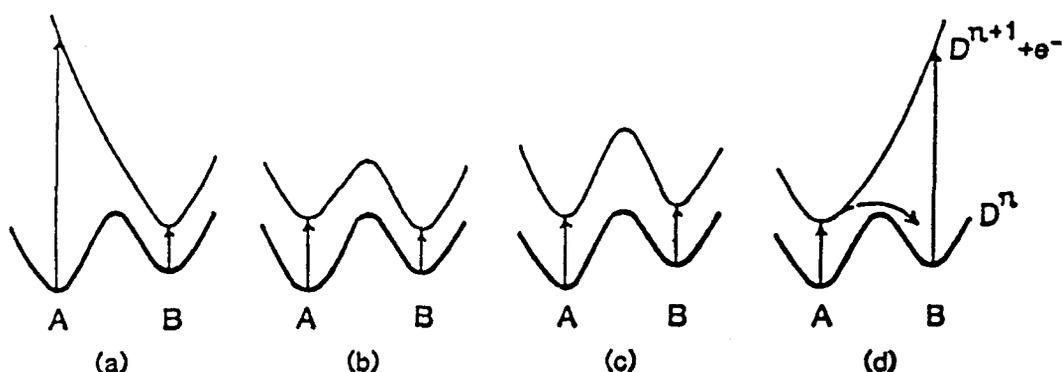


Figure 2

Dans les cas 2 - a et 2 - d, l'état ionisé possède un unique minimum dans la configuration B ou A respectivement. Ces défauts sont considérés comme étant des "défauts à forte relaxation" car le "Stokes shift" est important. Dans les cas 2 - b et 2 - c, l'état ionisé possède deux minima énergétiques, seule la configuration la plus stable diffère (B et A respectivement). Cette fois, le "Stokes shift" est faible, et l'on parle de "défauts à faible relaxation".

Les cas a) et b) sont deux illustrations d'un défaut bistable car la configuration stable n'est pas la même dans l'état de charge D^n et D^{n+1} . La transition d'une configuration à l'autre se fera alors simplement en modifiant son état de charge à une température telle que la barrière puisse être franchie. Il suffit ensuite de refroidir l'échantillon afin de fixer la configuration choisie, et l'étude des propriétés électroniques et optiques peut être faite directement. On comprend donc aisément que les techniques de mesure capacitive sur des jonctions p-n ou des diodes Schottky, notamment la D.L.T.S. (Deep Level Transient Spectroscopy), soient particulièrement appropriées pour ce genre d'étude. En effet, le changement d'état de charge du défaut se fait simplement en modifiant la tension de polarisation appliquée sur l'échantillon. Les différentes énergies d'ionisation et de transition peuvent être ainsi déduites. Ce principe sera exposé en détail au Chapitre III.

Dans les cas c) et d) la configuration A est la configuration la plus stable quel que soit l'état de charge du défaut. Ce sont donc des défauts métastables. La configuration B reste néanmoins accessible en plaçant, par

exemple, dans le cas c), le défaut dans l'état ionisé pour lequel la différence d'énergie entre les deux configurations est très faible. Dans d'autres cas, la configuration B peut être atteinte par excitation optique ou par injection de porteurs libres.

Trois exemples de défauts métastables ou bistables vont maintenant être présentés afin d'illustrer les différents cas qui viennent d'être traités.

II - EXEMPLES DE DEFAUTS METASTABLES OU BISTABLES

II.1. - La paire (Fe-Al) dans le silicium

La paire $Fe_i - Al_s$ dans le silicium est, sans nul doute, l'un des exemples de métastabilité les plus connus et les mieux compris. Le diagramme de configuration, obtenu essentiellement à l'aide de mesures capacitatives (D.L.T.S. et T.S.C.A.P. : Thermal Stimulated CAPacitance measurement) par A. CHANTRE et al. [1] est du "type 2-c". Il s'explique par l'existence de deux configurations possibles de la paire ionique (Fe_i^+ , Al_s^-) due à la mobilité du fer interstitiel [2]. La première est à symétrie axiale $\langle 111 \rangle$, et correspond au modèle simple d'une impureté substitutionnelle de type accepteur et d'un métal de transition sur le site interstitiel tétraédrique le plus proche ($r_1 = 2.35 \text{ \AA}$) ; la seconde est de symétrie $\langle 100 \rangle$, le fer se situant cette fois sur le second site interstitiel ($r_2 = 2.72 \text{ \AA}$) [3] (Figure 3). De telles paires forment des niveaux donneurs, dans la moitié inférieure de la bande interdite, associés à la transition $(Fe_i^+, Al_s^-) \rightarrow (Fe_i^{2+}, Al_s^-)$ [4]. En faisant l'hypothèse d'une interaction purement coulombienne entre les deux constituants de cette paire, la différence d'énergie entre ces deux configurations est $\Delta E_1 = \frac{e^2}{\epsilon} \left[\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right] = 0.071 \text{ eV}$ pour la paire neutre (Fe_i^+, Al_s^-) et $\Delta E_2 = 2\Delta E_1$ pour (Fe_i^{2+}, Al_s^-) . Le nombre de paires dans la configuration $\langle 100 \rangle$, proportionnel à $\exp \left[- \frac{\Delta E}{kT} \right]$, sera donc plus important lorsqu'elles sont neutres. C'est ainsi que peut s'expliquer la différence observée sur le spectre DLTS suivant les conditions de polarisation choisies pour effectuer la descente en température jusqu'à 77 K (Figure 4). En effet dans le cas a) la descente sous polarisation inverse impose à la paire d'être dans l'état neutre (Fe_i^+, Al_s^-) ; les deux pics observés, notés H_2 (0.13 eV) et H_1 (0.20 eV) correspondent respectivement à la transition $Fe_i^+ \rightarrow Fe_i^{2+}$ des paires $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$. Si maintenant l'échantillon est refroidi sous polarisation nulle (cas b), la paire est alors chargée positivement (Fe_i^{2+}, Al_s^-). Le nombre de paires dans la configuration $\langle 100 \rangle$ est beaucoup plus faible, c'est pour cette raison que l'on observe, cette fois, une diminution de l'amplitude du pic H_2 directement proportionnelle à l'augmentation du pic H_1 ; la relation $\Delta(H_1) = - \Delta(H_2)$ étant vérifiée.

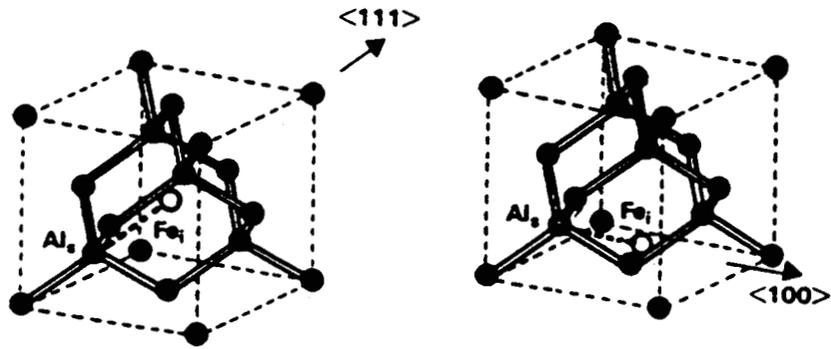


Figure 3 : Représentation microscopique des 2 configurations de la paire Fe-Al (d'après [2])

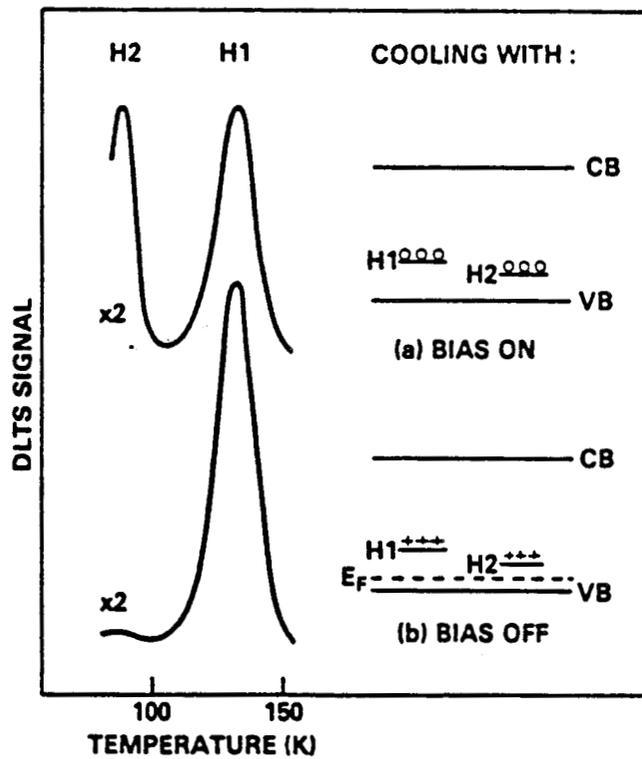


Figure 4 : Spectres D.L.T.S obtenus suivant la polarisation appliquée durant le refroidissement de l'échantillon (d'après [2])

La détermination des barrières d'énergie séparant ces deux configurations s'est faite en deux étapes. Dans un premier temps, afin de déterminer les températures de transition, les cinétiques thermiques de passage d'une configuration à l'autre ont été étudiées de manière systématique à l'aide de recuits isochrones en ayant au préalable figé le défaut dans la configuration souhaitée par application de la polarisation adaptée [5]. Ces températures ainsi déterminées, des recuits isothermes ont permis de déterminer une barrière énergétique de 0.5 eV pour la transition $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$ et de 0.64 eV pour la transition inverse. L'ensemble de ces valeurs expérimentales a permis de construire le diagramme de configuration représenté figure 5.

Ce modèle de la paire (Fe-Al) dans le silicium a été confirmé par des études E.P.R. (Electronic Paramagnetic Resonance) qui ont mis en évidence l'existence de deux spectres distincts pour $(\text{Fe}_i^+, \text{Al}_s^-)$: l'un de symétrie $\langle 111 \rangle$ caractéristique de paires proches, l'autre de symétrie $C_{2v} \langle 100 \rangle$ attribué aux paires plus éloignées ($r_2 = 2.72 \text{ \AA}$) [6]. Cependant, la transition n'a pas encore été observée par E.P.R.

II.2. - La paire $C_i C_s$ dans le silicium

Le cas de la paire $C_i C_s$ dans le silicium est un peu particulier pour deux raisons. D'abord, bien que la découverte de la bistabilité de cette paire soit récente, elle est déjà parfaitement comprise [7]. Ensuite, le mécanisme lié à cette bistabilité diffère quelque peu de celui habituellement rencontré.

Le diagramme de configuration et la structure microscopique de chaque configuration ont pu être déterminées précisément grâce à l'utilisation conjuguée de techniques expérimentales complémentaires que sont la D.L.T.S., la résonance paramagnétique électronique (E.P.R.), la photoluminescence (P.L.) et la détection optique de la résonance magnétique (O.D.M.R.).

Ce défaut est amphotère car il donne naissance à deux niveaux, l'un donneur, l'autre accepteur dans la bande interdite, chaque niveau étant bistable. La figure 6 représente le diagramme de configuration pour l'état accepteur (a) et donneur (b), ainsi que le modèle microscopique proposé pour chaque configuration. Les diagrammes sont tous deux du type "2-b", la configuration A étant stable pour $(C_i C_s)^-$ et $(C_i C_s)^+$, la configuration B pour $(C_i C_s)^0$.

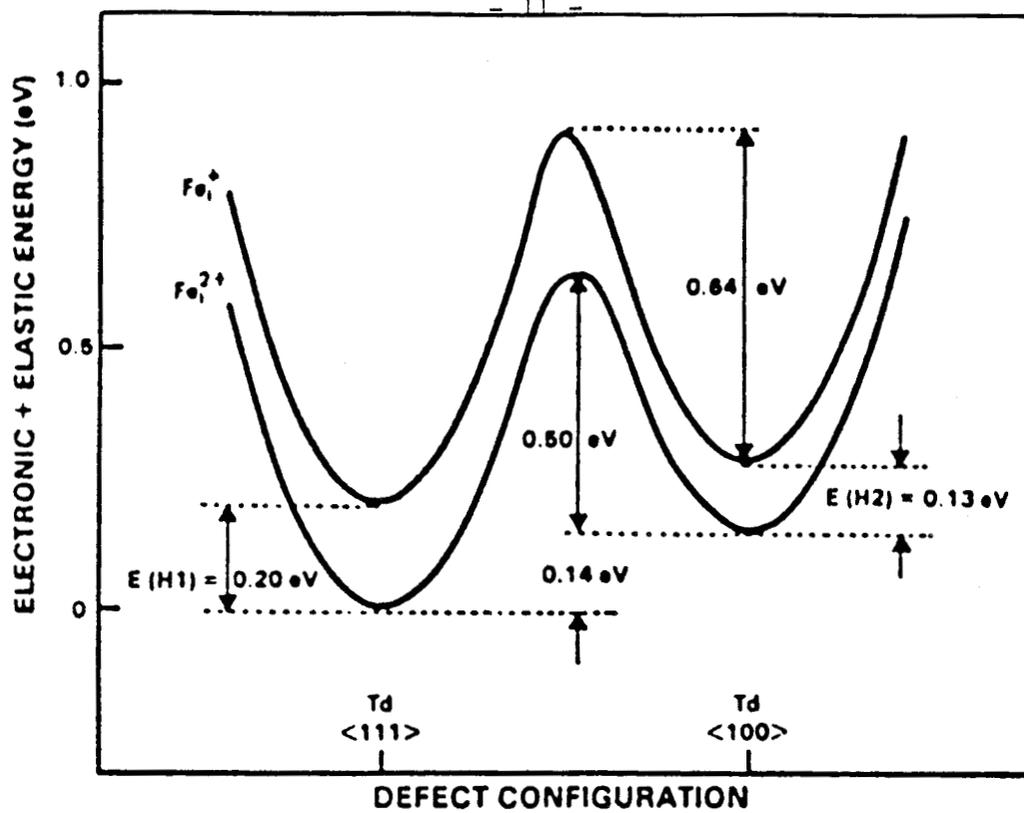


Figure 5 : Diagramme de configuration de la paire Fe-Al (d'après [2])

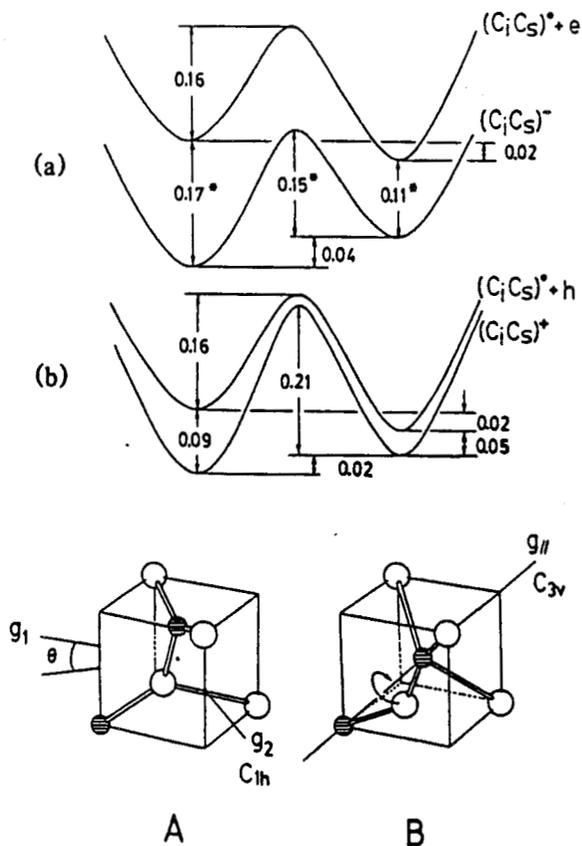


Figure 6 : Diagramme de configuration de la paire $C_i C_s$ pour l'état accepteur (a) et donneur (b) (d'après [7])

Dans la configuration A, le défaut se compose d'un carbone substitutionnel et d'un carbone interstitiel provenant d'une molécule C-Si occupant un unique site du réseau ; chaque atome est ainsi trois fois lié. Dans la configuration B, deux carbones substitutionnels (4 fois liés) possèdent chacun une liaison avec un atome de Si se trouvant en position interstitielle.

La conversion entre ces deux configurations ne nécessite alors qu'un "basculement de liaison" n'affectant pas le nombre de liaisons pendantes (une sur chaque atome formant la molécule Si-C dans la configuration A, deux sur l'atome de Si reliant les deux carbones substitutionnels dans la configuration B). On comprend mieux ainsi que la différence entre les minima d'énergie soit faible (0.2 et 0.4 eV) quel que soit l'état de charge de la paire.

II.3. - L'hydrogène

Le rôle important joué par l'hydrogène dans la passivation des donneurs, accepteurs et défauts électriquement actifs [8] explique le vif intérêt porté actuellement à l'étude de l'hydrogène dans les semi-conducteurs. De plus, il est un exemple simple de défaut à la fois métastable et bistable pour lequel la structure microscopique des différentes configurations semble bien établie.

La configuration microscopique de l'hydrogène ne pouvant être obtenue directement de manière expérimentale, elle a été déduite de l'étude du comportement d'une particule appelée muonium, décelable expérimentalement et ayant des caractéristiques proches de celles de l'hydrogène. Cette particule se compose d'un muon (μ^+), identique au proton mais sensiblement plus léger, et d'un électron. Elle est radioactive et se décompose en 2.2 μ s en émettant un positron. Cette propriété est à la base de la technique μ SR (muon Spin Rotation) [9], qui consiste à envoyer, à l'aide d'une source polarisée, des muons qui vont capter des électrons puis émettre des positrons qui seront alors analysés. L'oscillation du flux de protons renferme le même type d'informations microscopiques que celles obtenues par E.P.R.. Il a pu être ainsi montré que le "défaut hydrogène" existe sous deux configurations distinctes : la première correspond à un atome d'hydrogène au centre d'une liaison orientée suivant l'axe $\langle 111 \rangle$ (site B.C), c'est la configuration la plus stable pour l'état neutre [10], la seconde, quant à elle, consiste en un atome d'hydrogène sur un site interstitiel tétraédrique (site Td).

Bien qu'il n'existe pas, à l'heure actuelle, d'informations expérimentales directes concernant les propriétés électroniques des états ionisés, des calculs récents [11], concluant que la position stable pour H^+ est le site B.C. et pour H^- le site Td, ont servi de guide pour bâtir, à l'aide d'autres résultats expérimentaux et théoriques, le diagramme de configuration représenté figure 7. On remarque effectivement que les transitions $H^- \rightarrow H^0 + e^-$ et $H^0 \rightarrow H^+ + e^-$ représentent respectivement une illustration des cas "2-c" et "2-b".

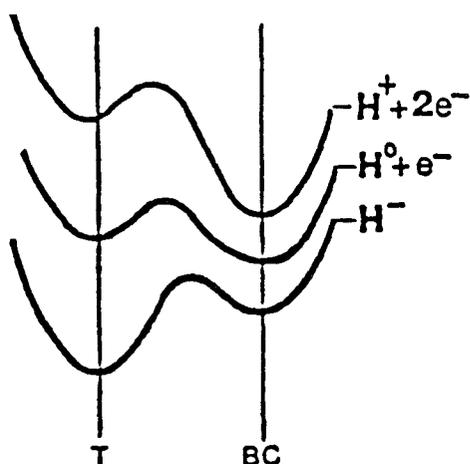


Figure 7

Ce diagramme de configuration se trouve partiellement confirmé par les résultats concernant la passivation des donneurs et accepteurs dans le cas de silicium. Il est en effet fort probable que l'hydrogène se situe en "site B.C" lorsqu'il passive les accepteurs (A^+H^+), alors qu'il se trouve en site tétraédrique dans le cas des donneurs (D^+H^-).

CONCLUSION

L'instabilité d'un défaut provient donc du fait qu'il peut exister sous plusieurs configurations : la plus basse en énergie est la position stable, les autres sont métastables. Parfois, cette métastabilité se manifeste pour différents états de charge d'un même défaut, on parlera alors de défaut bistable si la configuration stable diffère d'un état de charge à l'autre. Nous venons de décrire trois exemples pour lesquels l'utilisation conjuguée de diverses techniques expérimentales a permis de déterminer le diagramme de configuration du défaut ainsi que sa structure microscopique. Les mécanismes liés à la transition d'une configuration à l'autre sont alors clairement identifiés.

Il existe néanmoins de nombreux autres cas pour lesquels la compréhension des phénomènes demeure partielle. Les raisons sont principalement de deux ordres :

- la première, technique, dans le sens où des moyens expérimentaux peuvent, dans certaines situations, se révéler inefficaces. Citons entre autres les techniques d'étude microscopique (E.P.R., E.N.D.O.R. Electron Nuclear Double Resonance, O.D.M.R.), qui, selon la nature du matériau, ne permettent pas toujours d'apporter suffisamment d'informations, ou encore les techniques de spectroscopie thermique, D.L.T.S. par exemple, dont les résultats sont délicats à interpréter lorsque les énergies d'ionisation et de transition d'un défaut deviennent du même ordre de grandeur ;
- la seconde, inhérente au défaut lui-même, lorsque celui-ci ne peut être observé expérimentalement, c'est le cas du défaut EL2 qui, dans sa configuration métastable, ne peut être détecté ni électriquement, ni optiquement, ni par E.P.R. .

Citons brièvement, pour terminer, quelques exemples de ce type de défauts :

- dans le silicium : les donneurs thermiques [12] ou encore le défaut observé par A. CHANTRE après irradiation électronique à température ambiante [13],
- dans InP : le centre M [14] qui possède d'intéressantes propriétés : émission multiélectronique, centre à U négatif,
- enfin dans le GaAs : le défaut natif EL2, pour lequel, malgré les efforts déployés pour l'identifier, il n'existe pas de modèle unanimement reconnu. Il est l'objet du chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. CHANTRE and D. BOIS
Phys. Rev. B 31, 7979 (1985)
2. E.R. WEBER
Appl. Phys. A 30, 1 (1983)
3. G.W. LUDWIG and H.H. WOODBURY
in Solid State Physics, edited by H. Ehrenreich,
FREDERICK SEITZ and DAVID TURNBULL (Academic, New-York, 1962),
Vol. 13, p. 223
4. K. WUNSTEL and P. WAGNER
Appl. Phys. A 27, 207 (1982)
5. M. LEVINSON, J.L. BENTON and L.C. KIMERLING
Phys. Rev. B 27, 6216 (1983)
6. J.J. VAN KOOTEN, G.A. WELLER and C.A.J. AMMERLAAN
Phys. Rev. B 30, 4564 (1984)
7. L.W. SONG, X.D. ZHAN, B.W. BENSON and G.D. WATKINS
Phys. Rev. Lett. 60, 460 (1988)
8. S.J. PEARTON, M. STAVOLA and J.W. CORBETT
Fifteen International Conference on Defects in Semiconductors
(Ed. by G. Ferenczi, Trans. Tech. Publications) p. 25 (1989)
9. B.D. PATTERSON
Rev. Mod. Phys. 60, 69 (1988)

10. S.F.J. COX and M.C.R. SYMONS
Chem. Phys. Lett. 126, 516 (1986)
11. C.G. VAN DE WALLE, Y. BAR-YAM and S.T. PANTELIDES
Phys. Rev. Lett. 60, 2761 (1988)
12. G.D. WATKINS
Fourteen International Conference on Defects in Semiconductors
(Ed. by H.J. Von Bardeleben, Trans. Tech. Publications) p. 953 (1986)
13. A. CHANTRE and L.C. KIMERLING
App. Phys. Lett. 48, 1000 (1986)
14. M. STAVOLA, M. LEVINSON, J.L. BENTON and L.C. KIMERLING
Phys. Rev. B 30, 832 (1984)

CHAPITRE II

LE CARACTERE METASTABLE DE EL2

INTRODUCTION

Le défaut EL2 est, sans nul doute, celui qui a motivé le plus grand nombre d'études. Pour se rendre compte de l'intérêt qu'on lui porte, il suffit de se rappeler que, bien que la première observation d'un niveau situé au milieu de la bande interdite du GaAs et attribué à EL2 remonte à l'année 1961, il déclenche encore, à l'heure actuelle, autant les passions. Ce succès s'explique par le double intérêt que présente ce défaut :

- technologique, tout d'abord, car il est le principal responsable de la haute résistivité des lingots de GaAs semi-isolant .
- physique, ensuite, car il possède un état métastable accessible par excitation optique .

Néanmoins, le nombre important d'informations obtenues sur ce défaut ne permet pas encore de déduire un modèle unanimement reconnu.

Ce chapitre traite des différentes natures possibles de la régénération de l'état stable de EL2, et plus précisément de la régénération optique récemment observée par différentes équipes.

Dans un premier temps, une introduction générale sur EL2 est présentée. Elle comprend un rappel succinct de ses principales propriétés, suivi d'un développement concernant son caractère métastable; une synthèse des différents modèles proposés pour EL2 termine cette partie.

La seconde décrit les résultats expérimentaux que nous avons obtenus, ainsi que leur interprétation. On montre notamment que les porteurs présents en bord de zone de charge d'espace (queue de Debye) peuvent induire une régénération de EL2 ayant des caractéristiques particulières.

La dernière partie se propose de faire la synthèse des résultats obtenus concernant la régénération optique et d'apporter une explication permettant de comprendre la dispersion constatée.

I - LE DEFAUT EL2

I.1. - Principales propriétés

Des études faites à l'aide de différentes techniques : électrique (conductivité, effet Hall, D.L.T.S.) et optique (luminescence, absorption, D.L.O.S.) ont permis de déterminer les différentes propriétés résumées ci-dessous .

I.1.a - propriétés thermodynamiques

EL2 est un défaut natif donneur présent en forte concentration dans tous les substrats GaAs ; il compense les accepteurs (Zn, C, Ga_{As}) dans les matériaux non dopés ou faiblement dopés, les rendant ainsi semi-isolants [1]. D.E. HOLMES et al ont étudié l'évolution de la concentration de EL2 en fonction de la stoechiométrie du matériau, ils ont montré qu'elle croît lorsque le rapport $\frac{[As]}{[Ga]}$ augmente [2]. Bien que EL2 soit un défaut natif, il est néanmoins possible de le créer par irradiation ou implantation suivie d'un recuit thermique autour de 600°C, et son identification est formelle grâce à la détection de son état métastable (voir I.2) [3,4].

La stabilité thermique de EL2 est complexe et sera traitée au chapitre VI: l'effet d'un recuit affecte uniquement une région proche de la surface, et la redistribution de EL2 semble dépendre fortement des conditions d'encapsulation.

I.1.b - propriétés électriques

Le défaut EL2 se caractérise par un niveau d'énergie, déterminé par D.L.T.S., qui se situe à 0.73 eV de la bande de conduction. Son taux d'émission e_n , c'est à dire la capacité d'émettre un électron vers la bande

de conduction suit la loi suivante :

$$e_n = \gamma_n \sigma_{n\infty} T^2 \exp - \frac{\Delta E}{kT} \quad (s^{-1}) \quad (1)$$

avec :

- . $\gamma_n = 2.28 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2}$: constante intrinsèque du GaAs de type n
- . $\sigma_{n\infty} \# 10^{-13} \text{ cm}^2$: section de capture pour $T \rightarrow \infty$
- . $\Delta E = E_B + (E_C - E_T) \# 0.8 \text{ eV}$
où $E_C - E_T$ représente la position énergétique de EL2
et E_B ($\# 70 \text{ meV}$) : l'énergie d'activation de la section de capture [5].

En mesurant le profil de porteurs libres par la technique C(V) à haute (EL2 vide) et basse température (EL2 plein), MIRCEA et al. [6] ont démontré le caractère donneur de EL2. Néanmoins, on ne sait pas précisément si le niveau observé par D.L.T.S. correspond à la transition 0/+ ou +/++. La dépendance en température de la section de capture σ_n donne des informations sur les propriétés de relaxation de réseau associée à EL2 [7]. Elle permet de déduire la valeur de deux paramètres importants :

- l'énergie moyenne d'un phonon : $\hbar\omega \# 20 \text{ meV}$
- le Franck Condon shift : $d_{FC} = S\hbar\omega \# 140 \text{ meV}$, S étant le facteur de Huang-Rhys.

Ces valeurs ont été confirmées par l'étude de l'influence du champ électrique sur le taux d'émission réalisée par S. MAKRAM-EBEID et al. [8].

I.1.c - propriétés optiques

Les sections de capture de photoionisation σ_p^0 et σ_n^0 ont été étudiées à l'aide de la technique D.L.O.S. (Deep Level Optical Spectroscopy) par A. CHANTRE et al. [9]. Leurs variations en fonction de la longueur d'onde $h\nu$ sont représentées figure 1.a et 1.b respectivement. La simulation, représentée en trait plein, a été faite en utilisant un paramètre de Franck Condon ajustable et en considérant le spectre $\sigma^0(h\nu)$ comme étant la superposition de spectres élémentaires correspondant aux transitions vers les différentes vallées.

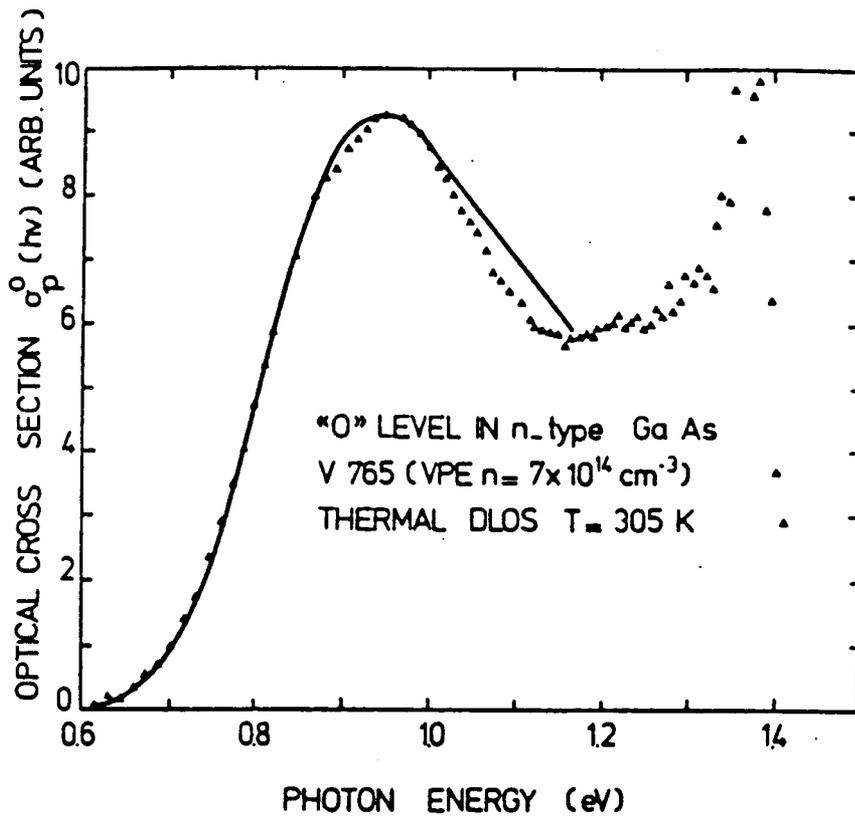


Figure 1.a : Variation de la section de capture optique σ_p^0 de EL2 en fonction de $h\nu$ (d'après [9])

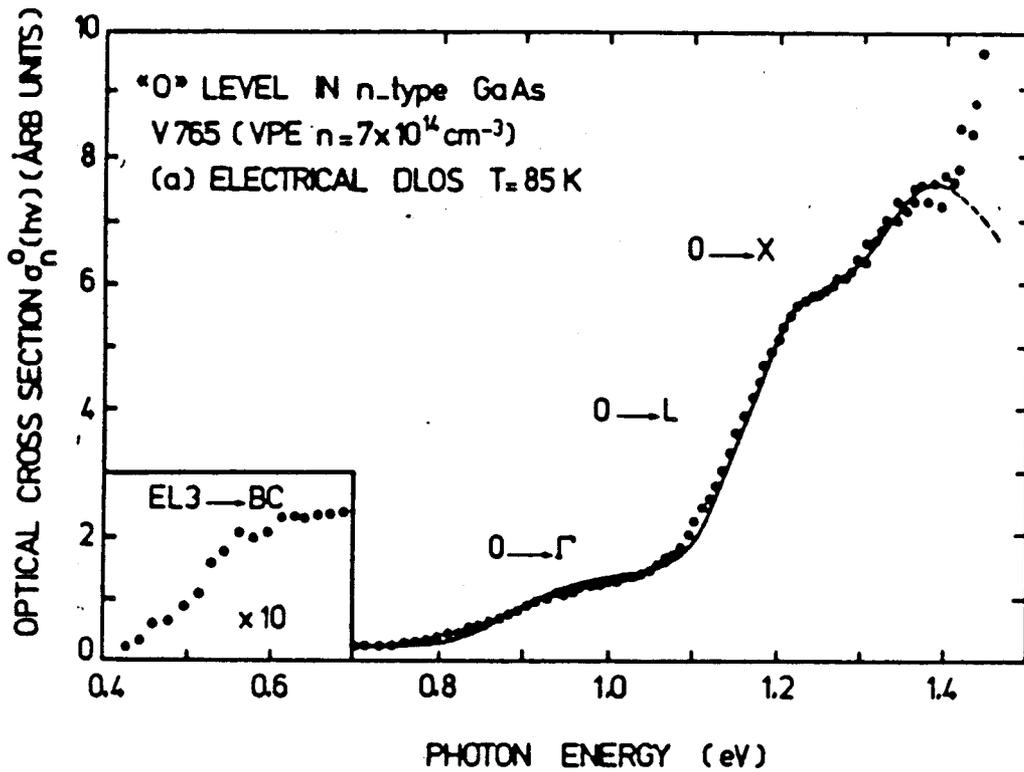


Figure 1.b : Variation de la section de capture optique σ_n^0 de EL2 en fonction de $h\nu$ (d'après [9])

On peut alors, à partir de l'ensemble de ces informations, tracer le diagramme de configuration qui illustre la relaxation de réseau associée à EL2 (figure 2). Les paramètres sont les suivants :

- . $E_C - E_T \# 0.72$ eV : énergie du niveau associé à EL2
- . $E_n^0 \# 0.85$ eV : énergie d'ionisation optique des électrons
- . $E_p^0 \# 0.85$ eV : énergie d'ionisation optique des trous
- . $d_{FC} \# 130$ meV : paramètre de Franck Codon
- . $E_B \# 70$ meV : énergie d'activation de la section de capture.

Il faut noter que si l'on veut respecter l'ensemble de ces valeurs expérimentales, tout en conservant l'hypothèse habituelle de bandes paraboliques, il est alors nécessaire d'imposer une courbure de bande différente suivant l'état de charge. On montre alors que la constante de force k lorsque EL2 est plein est supérieure à celle lorsqu'il est vide [10].

Ce diagramme de configuration serait incomplet si l'on ne tenait compte de l'état métastable de EL2, lié à une forte relaxation du réseau.

I.2. - Le caractère métastable de EL2

I.2.a - Observation expérimentale de l'état métastable

L'état métastable de EL2 a été observé pour la première fois par D. BOIS et G. VINCENT [11]. L'expérience est la suivante : l'échantillon est refroidi de l'ambiante jusqu'à une température T inférieure à 140 K sous polarisation directe afin de s'assurer que le niveau EL2 soit plein, puis on le polarise en inverse et on l'illumine ($h\nu = 1.17$ eV). La photocopacité augmente alors très rapidement de sa valeur initiale C_0 à une valeur maximum C_{max} , puis décroît plus lentement jusqu'à une valeur limite C_∞ qui dépend de la température (pour $T < 80$ K, on a $C_\infty \# C_0$). La figure 3 représente la variation de la capacité sous excitation optique, communément appelée "quench de EL2".

Après retour à l'équilibre, une nouvelle illumination est sans effet, ce qui prouve que EL2 a été transformé en un autre état, noté EL2*. Cet état est métastable car il correspond à un changement de configuration atomique à état de charge constant ($C_\infty \# C_0$). La configuration stable peut être régénérée thermiquement et par injection de porteurs [12]. Récemment une régénération optique de EL2 ($h\nu \# 0.8$ eV) a également été observée [22-25].

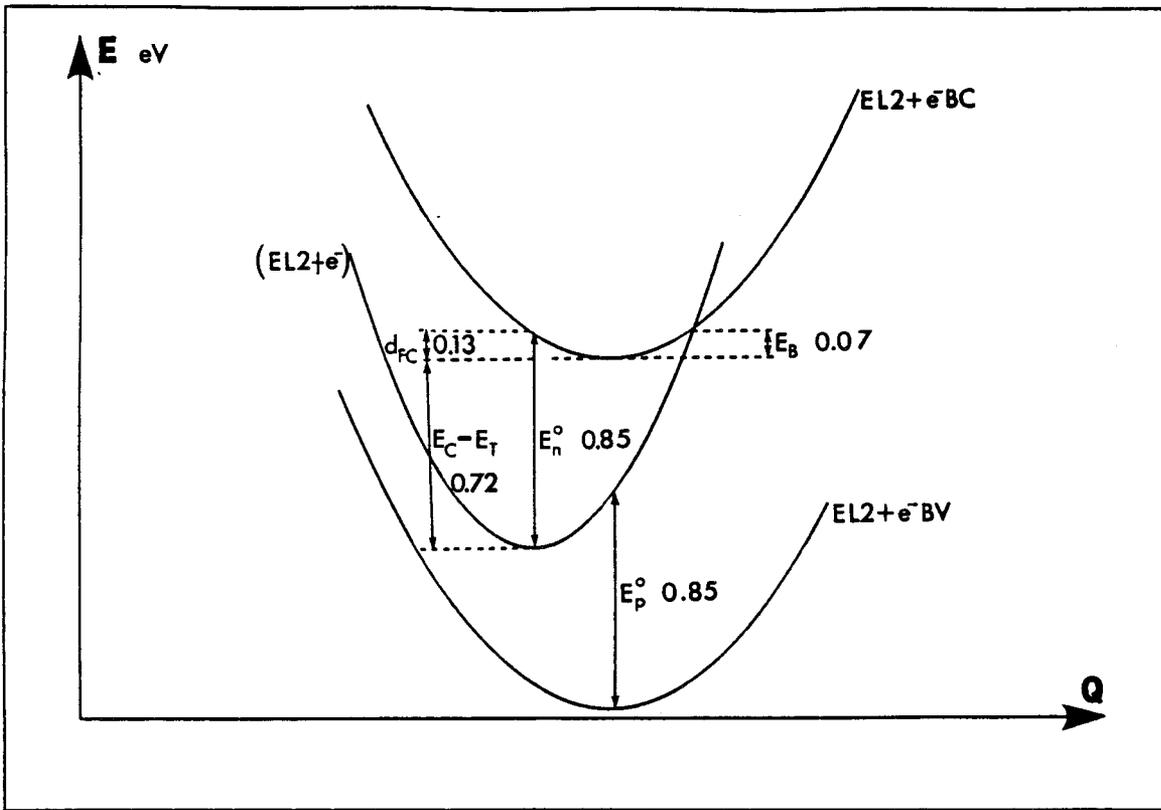


Figure 2 : Diagramme de configuration du défaut EL2

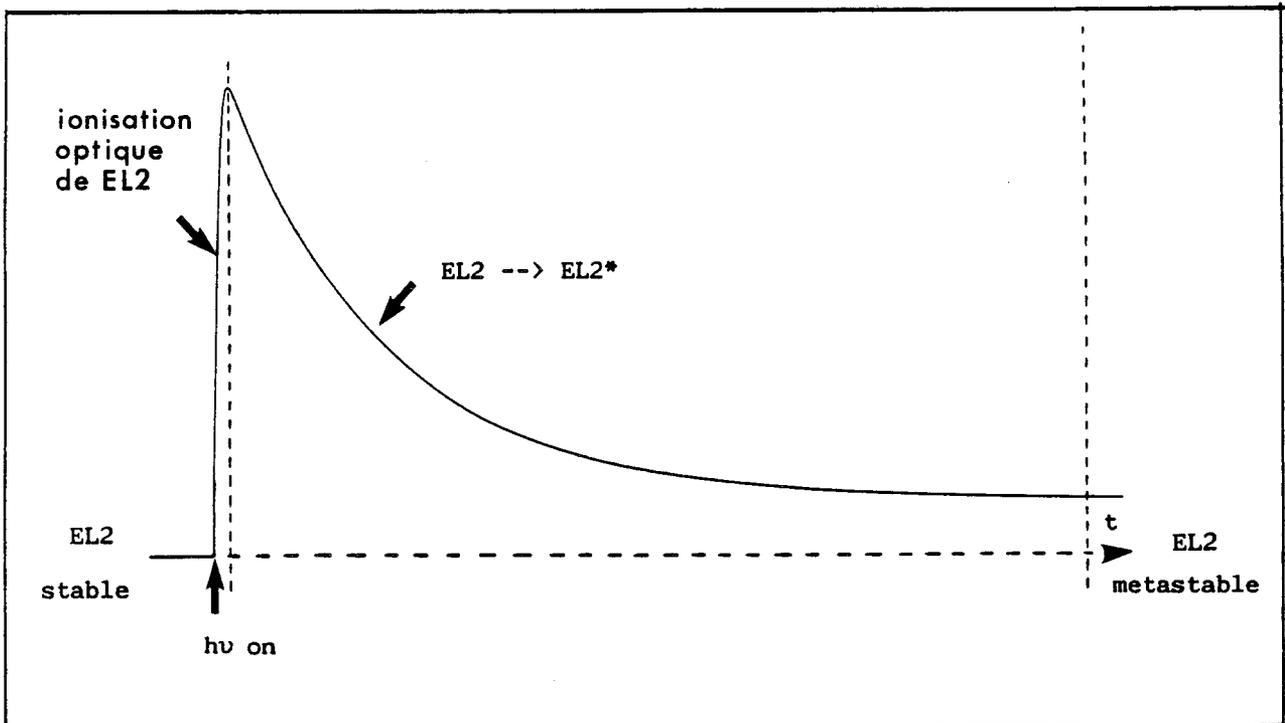


Figure 3 : Variation de la capacité sous excitation optique

I.2.b - Le modèle de Vincent

Pour expliquer cette observation, VINCENT [12] a proposé le modèle suivant : il consiste à considérer que le défaut EL2 peut exister sous deux configurations stable et métastable correspondant respectivement à un niveau noté EL2 et EL2* dans la bande interdite. La transition se faisant sous excitation optique et à température non nulle, il faut tenir compte à la fois des transitions optiques et thermiques possibles. Quatre termes suffisent alors pour décrire le phénomène observé (figure 4) :

- . σ_p^0 et σ_n^0 sont les sections de photoionisation pour les trous et les électrons
- . σ_*^0 est la section de photoionisation de la transition stable \rightarrow métastable
- . r est le taux de régénération
- . Φ étant le flux lumineux.

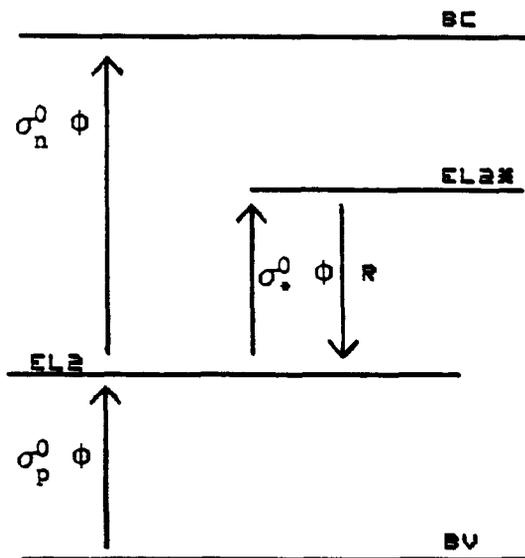


Figure 4 : Modèle de Vincent

Sous excitation optique, EL2 peut alors, comme un autre centre classique, émettre des électrons vers la bande de conduction (σ_n^0) et se repeupler par des transitions depuis la bande de valence (σ_p^0) ; mais de plus, rempli, il possède aussi une certaine probabilité, par l'absorption d'un photon, d'être transformé en un état métastable (σ_*^0), qui lui ne peut être vidé par la même excitation optique.

En supposant qu'à l'instant $t=0$, le défaut EL2 soit plein, l'excitation optique va alors avoir pour effet de vider le niveau qui tendrait asymptotiquement vers un état d'équilibre sans la présence de l'état

métastable. Or, chaque fois qu'un électron est porté de EL2 à EL2*, on a, en fait, créé un nouveau défaut EL2*, de même état de charge, mais de configuration différente, supprimant ainsi un défaut EL2. On assiste donc, après un vidage partiel et rapide des pièges EL2, à un nouveau remplissage de ces derniers, mais dans leur configuration métastable, ce qui décrit bien la variation de capacité observée.

Les équations différentielles déduites de ce modèle sont les suivantes :

$$\frac{dN}{dt} = -\sigma_n^o \Phi N + \sigma_p^o \Phi [N_T - N - N^*] - \sigma_*^o \Phi N + r N^* \quad (2)$$

$$\frac{dN^*}{dt} = \sigma_*^o \Phi N - r N^* \quad (3)$$

avec N : concentration de défaut EL2 plein et stable
 N^* : concentration de défaut EL2 métastable
 N_T : concentration totale de défaut.

En supposant la variation de capacité directement proportionnelle à la charge positive, c'est-à-dire $N_T - (N + N^*)$, on montre alors (voir annexe 1) que :

$$\Delta C(t) \% = \frac{\sigma_n^o \Phi r}{\beta_1 \beta_2} + \frac{\sigma_n^o \Phi}{\beta_1 - \beta_2} \left[\left(1 - \frac{r}{\beta_2} \right) \exp(-\beta_2 t) - \left(1 - \frac{r}{\beta_1} \right) \exp(-\beta_1 t) \right] \quad (4)$$

avec β_1 et β_2 satisfaisant les relations suivantes :

$$\beta_1 + \beta_2 = (\sigma_n^o + \sigma_p^o + \sigma_*^o) \Phi + r \quad (5)$$

$$\beta_1 \beta_2 = \sigma_*^o \sigma_p^o \Phi^2 + (\sigma_n^o + \sigma_p^o) \Phi r \quad (6)$$

La figure 5 représente une simulation du quench de EL2 pour différentes valeurs du taux de régénération r : lorsque r augmente, la transition vers l'état métastable devient plus difficile, voire impossible s'il est trop élevé, et l'on tend alors vers un transitoire capacitif caractéristique d'un vidage optique de défaut. Les valeurs des différents paramètres utilisés pour cette simulation sont :

$$\sigma_n^o = 1, \sigma_p^o = 0.6, \sigma_*^o = 0.08 ; \Phi = 1 \quad (\text{unités arbitraires}) \quad [12].$$

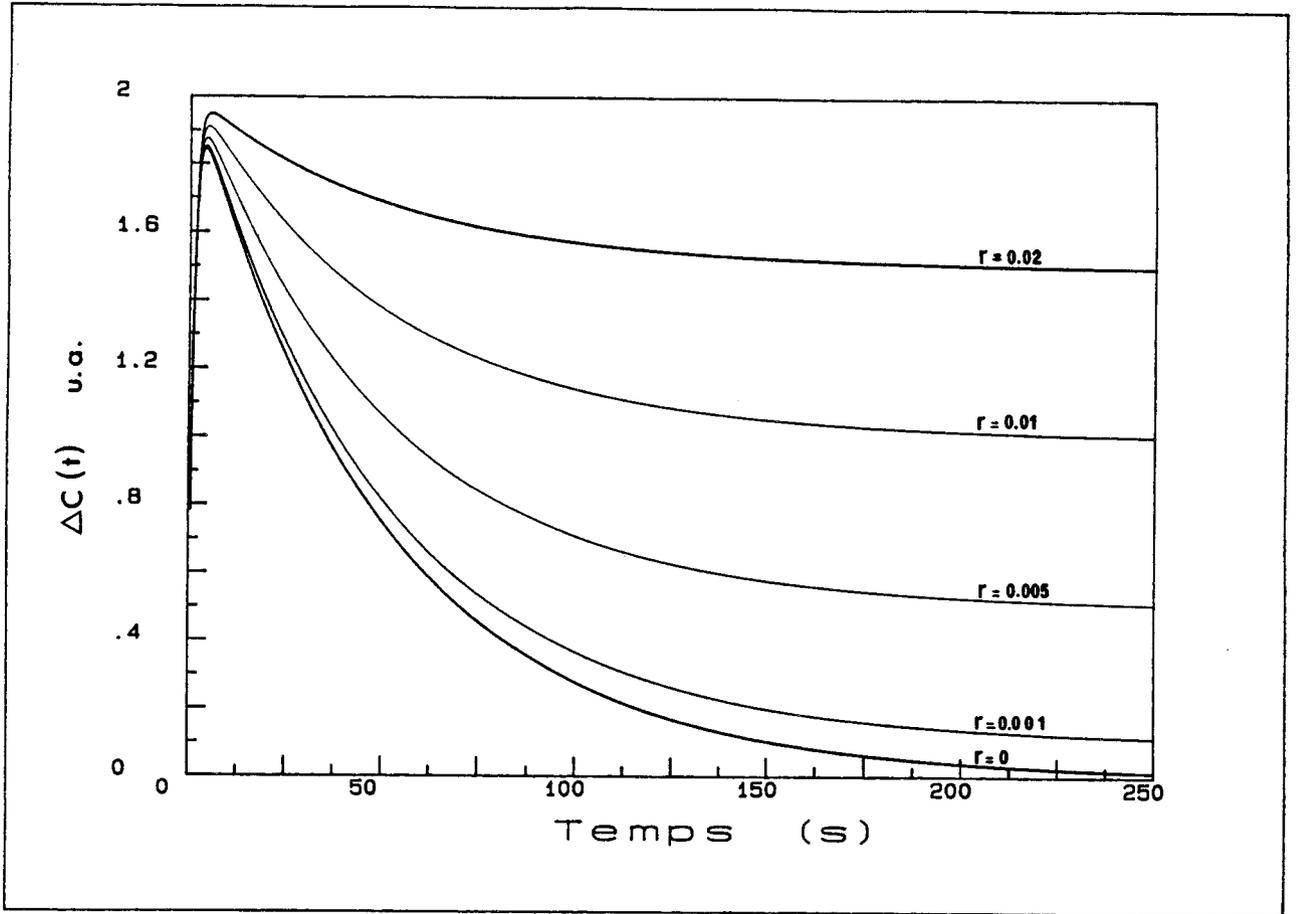


Figure 5 : Simulation du quench de EL2 pour différentes valeurs du taux de régénération r

La régénération de l'état stable peut être induite [12] :

- thermiquement : $r \approx 10^{11} \exp \left(- \frac{0.30}{kT} \right) \text{ (s}^{-1}\text{)}$ (7)

- ou par injection de porteurs : $r = \sigma n \langle v \rangle \text{ (s}^{-1}\text{)}$ (8)
(régénération "Auger")

avec $\sigma \approx 1.4 \cdot 10^{-13} \exp \left[- \frac{0.108}{kT} \right] \text{ (cm}^2\text{)}$ (9)

. n : nombre de porteurs

. $\langle v \rangle$: vitesse moyenne des porteurs

Récemment, une régénération optique de EL2 a été observée, elle sera traitée en détail au paragraphe III.

I.3. - Les principaux modèles atomiques

Le nombre de modèles atomiques proposés pour EL2 est important . Plutôt que d'en faire une revue, cette partie se veut être une synthèse des différentes tendances actuelles, en rappelant, à chaque fois, leur raison d'être.

Il existe, en fait, deux grands types de modèle pour EL2 : l'antisite d'arsenic As_{Ga} et le complexe $As_{Ga} - X$, X pouvant être de nature diverse. De nombreux faits plaident en faveur du modèle de l'antisite isolé proposé par plusieurs équipes [13,15] :

- le spectre RPE du défaut EL2 est identique à celui de l'antisite [13]
- l'un des deux niveaux associés à l'antisite correspond, aux erreurs expérimentales près, au niveau de EL2 déterminé par D.L.T.S.
- les résultats de l'étude de l'antisite, faite par photo-EPR, montrent des similitudes avec les sections de photoionisation de EL2
- la valeur du "splitting" $A_1 \rightarrow T_2$ de l'antisite est d'environ 1 eV [14], énergie proche de celle nécessaire pour induire la transition de EL2 vers son état métastable.

Néanmoins, de récents résultats expérimentaux supportent le modèle $As_{Ga} - X$, sans pour autant contredire les faits précités. En effet, H.J. Von BARDELEBEN et al. [16] ont montré que, dans le GaAs irradié aux électrons, le spectre RPE relatif à l'antisite se décompose, en fait, en deux parties :

- la première, stable, attribuée aux antisites isolés créés lors de l'irradiation
- la seconde, sensible à une illumination à 1.17 eV, présente avant irradiation et attribuée au défaut EL2.

Le fait que ces deux contributions se manifestent par le même spectre R.P.E. s'explique si l'on considère EL2 comme étant un antisite d'arsenic faiblement perturbé par l'entité X, c'est-à-dire si on la suppose suffisamment éloignée. Cette hypothèse s'est vue confirmée par une étude thermique de EL2 : il a, en effet, été montré [17], qu'après recuit à 850°C, le spectre RPE métastable devenait stable, ce qui s'explique aisément si l'on considère que le recuit a pour effet de dissocier le complexe, créant ainsi de nouveaux antisites isolés.

Indépendamment de ces études, B.K. MEYER et al. [18] ont montré, par M.C.D. (Magnetic Circular Dichroism) que EL2 et l'antisite isolé ont des propriétés différentes.

Si le modèle $As_{Ga} - X$, avec X perturbant faiblement l'antisite, semble mieux adapté pour expliquer l'ensemble des observations expérimentales et calculs théoriques, il reste toutefois un problème de taille à résoudre : déterminer la nature de cette entité. Parmi les nombreux candidats [19], celui qui semble remporter le plus de suffrages est l'interstitiel d'arsenic As_i , proposé par Von Bardeleben et al. [17]. En combinant différentes techniques expérimentales : D.L.T.S., R.P.E., E.N.D.O.R., M.C.D., ils ont, en effet, conclu que la configuration stable de EL2 correspond à un interstitiel d'arsenic en site 2nd voisin de l'antisite, la configuration métastable à un interstitiel sur le site le plus proche de l'antisite. Cette paire est chargée positivement : $As_{Ga}^0 - As_i^+$, et le niveau situé à 0.73 eV de la bande de conduction correspond alors à la transition +/2+ de la paire, c'est-à-dire $As_{Ga}^0 - As_i^+ \rightarrow As_{Ga}^+ - As_i^+$. C'est l'état 2+ du défaut EL2 qui donne naissance au signal R.P.E., il faut, en effet que l'antisite soit paramagnétique (As_{Ga}^+).

Une étude théorique récente [20] a montré que la transition $A_1 \rightarrow T_2$ de l'antisite, induite sous illumination, crée une distorsion Jahn-Teller exerçant une force sur As_i dirigée vers l'antisite. La transition de EL2 vers son état métastable est ainsi expliquée et le modèle de Von Bardeleben confirmé. De plus, C. DELERUE et al. [21] ont étudié l'état métastable de EL2 et montré que les deux atomes d'arsenic de la paire proche se positionnent en position interstitielle (figure 6.a) afin de respecter la trivalence de l'arsenic cristallin et amorphe, et induisent alors une importante réorganisation du réseau (figure 6.b). Les propriétés électroniques de cette paire ont ensuite été calculées à l'aide des fonctions de Green, les deux principaux résultats, en accord avec l'expérience, sont : l'absence de niveau dans la bande interdite et l'état de charge + pour cette paire.

Le diagramme de configuration de EL2, prenant en compte l'état métastable, est représenté figure 7 [19]. L'état stable est noté 0, l'état métastable 0^* . Par souci de clarté, le déplacement de Franck Condon ($d_{fc} = 0.14$ eV) de la transition $+/2+$ de EL2 a été ignoré et l'énergie de l'état stable est supposée proche de celle de l'état métastable. La parabole, relative à l'état métastable de EL2, a été tracée afin que la transition (σ_0^*) d'énergie $h\nu = 1.2$ eV soit satisfaite.

Ce simple diagramme permet de retrouver la valeur de la barrière thermique (0.3 eV) pour la régénération de l'état stable. Il permet aussi d'expliquer la régénération sous injection de porteurs ; en effet, l'état métastable $(0^*)^+$ est donneur et peut capter un électron pour donner le niveau noté $(0^*)^0$. La barrière d'énergie à franchir pour que cet état réémette un électron est faible, de l'ordre de 0.1 eV, il peut ainsi se transformer en l'état stable $(0)^+$.

Les différentes natures de la régénération de EL2 ont été examinées expérimentalement. La seconde partie de ce chapitre décrit les principes de mesure mis en oeuvre, les résultats obtenus ainsi que leur interprétation.

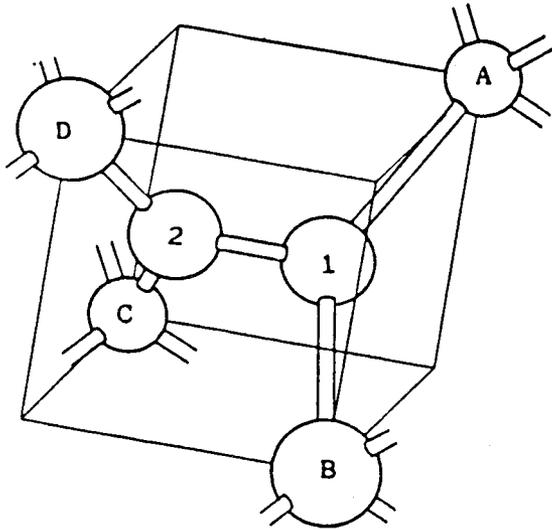


Figure 6.a :

Configuration de la paire proche d'arsenic en position interstitielle avant relaxation du réseau

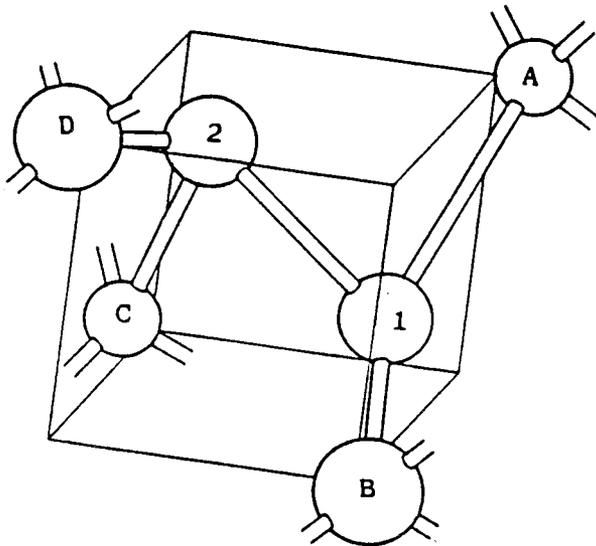
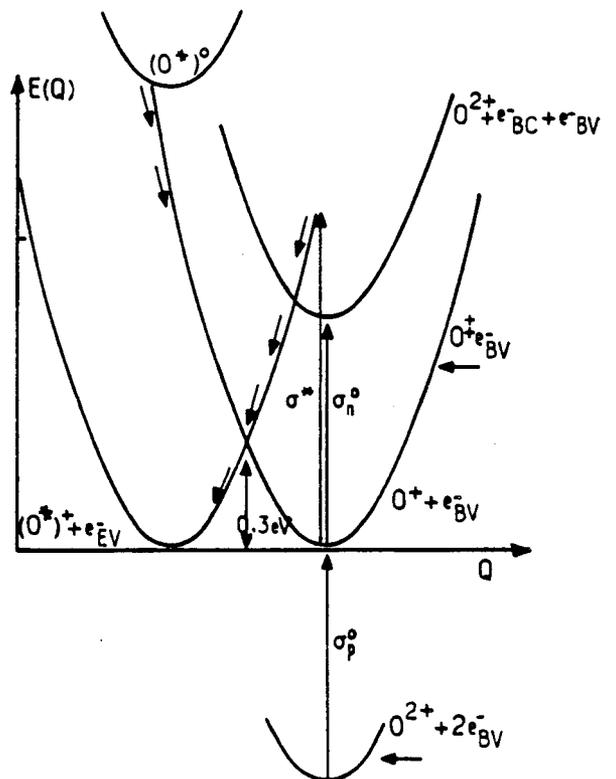


Figure 6.b :

Configuration de la paire proche après relaxation (d'après [21])

Figure 7 : Diagramme de configuration de l'état stable (O) et métastable (O*) de EL2 (d'après [19])



II - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REGENERATION DE EL2

II.1. - Procédure expérimentale

II.1.a - *Conditions expérimentales*

Les échantillons utilisés pour cette étude sont des diodes Schottky Au-GaAs. Le substrat est issu d'un lingot de GaAs-L.E.C. (Liquid Encapsulated Czochralski), dopé au sélénium ($N_D \# 7.10^{16} \text{at/cm}^3$). Les contacts Schottky ont été réalisés par dépôt d'une couche d'or de 2000 Å. La concentration moyenne de EL2 est de l'ordre $2.10^{16} / \text{cm}^3$.

Le dispositif expérimental est représenté schématiquement sur la figure 8. L'échantillon est monté dans un cryostat à hélium liquide permettant une régulation en température précise à 0.2 K dans une gamme comprise entre 4 et 300 K. Il est polarisé à l'aide d'un générateur de tension. Une lampe halogène de 100 W, à large spectre, suivie d'un monochromateur, génère une photoexcitation $h\nu$ de 1.17 eV. Les variations de capacité, sous illumination, peuvent être enregistrées, soit à l'aide d'une table traçante, soit directement par microcalculateur.

II.1.b - *Principes de mesure*

Détermination "classique" du taux de régénération r : ce principe, illustré figure 9, consiste à envoyer, dans un premier temps, une photoexcitation $h\nu = 1.17 \text{ eV}$ à une température T donnée ($T < 140 \text{ K}$), en ayant pris soin, au préalable, d'appliquer une tension en direct durant la descente en température afin de s'assurer que EL2 soit rempli. On observe alors une augmentation rapide de la capacité jusqu'à C_{max} , suivie d'une décroissance beaucoup plus lente jusqu'à C_{∞} . L'amplitude du transitoire capacitif $\Delta C_0 = C_{\text{max}} - C_{\infty}$ est proportionnelle au nombre de défauts EL2 transformés en métastables.

Puis, durant un temps t_r , on remplace l'excitation optique par un "traitement" (thermique, optique ou autre) favorisant la régénération de EL2. Une nouvelle illumination montre alors une variation de capacité identique à la première, mais de plus faible amplitude $\Delta C(t_r)$.

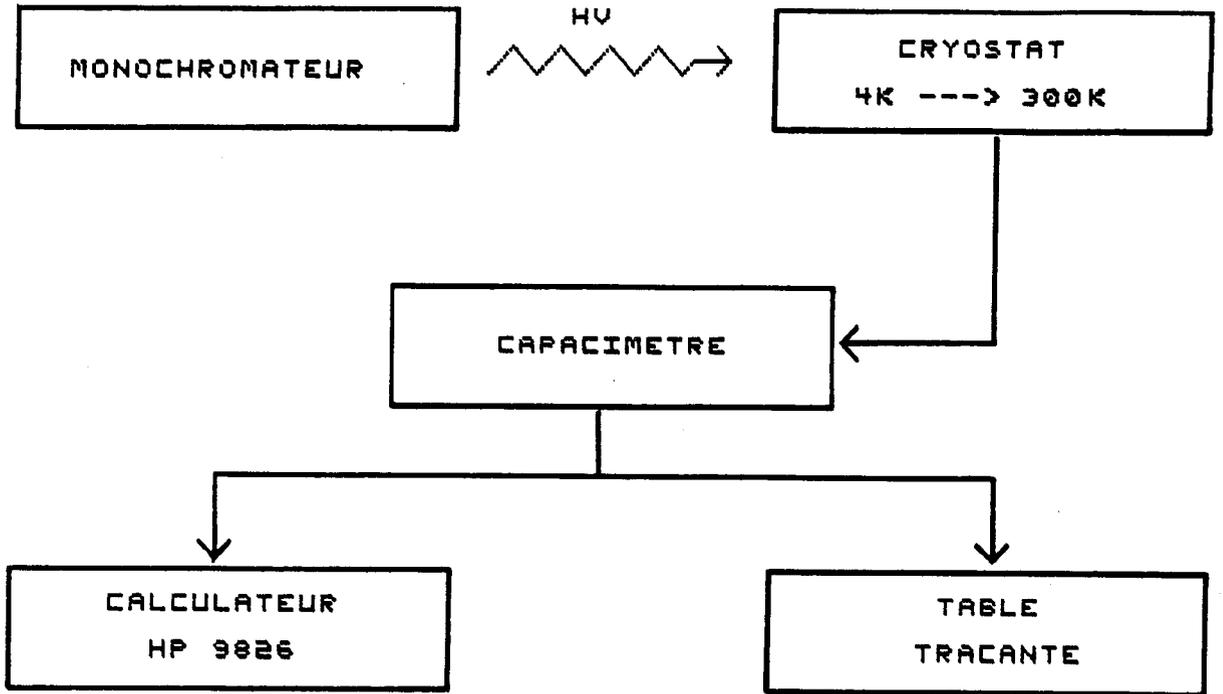


Figure 8 : Banc de mesure

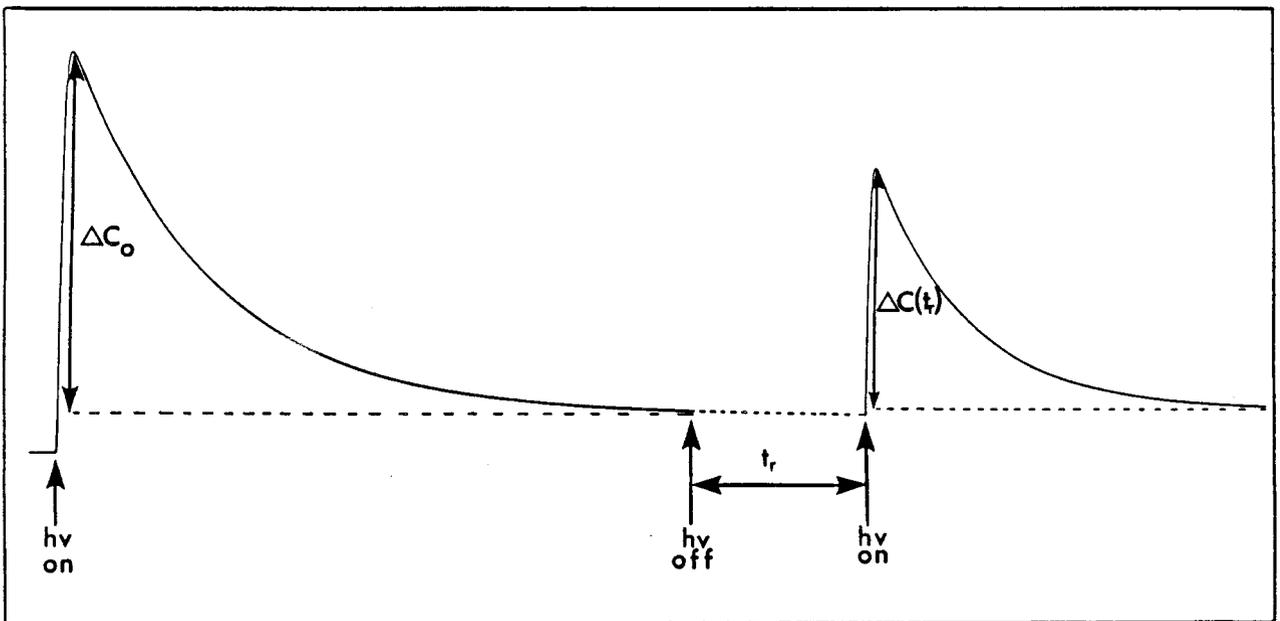


Figure 9 : Principe de détermination du taux de régénération r

On montre, à l'aide du modèle décrit précédemment que (voir annexe 2):

$$\Delta C(t_r) \# \Delta C_0 [1 - \exp(-rt_r)] \quad (10)$$

Il suffit donc de faire varier la durée t_r du traitement à une température T donnée pour déterminer le taux de régénération r.

Détermination du taux de régénération par ajustement du quench : ce second principe consiste à enregistrer, à l'aide d'un microcalculateur, l'ensemble du quench de EL2 à une température donnée, puis d'ajuster ce transitoire par la fonction déduite du modèle de Vincent :

$$\Delta C(t) = \Delta C_1 [1 - \exp(-\beta_1 t)] - \Delta C_2 [1 - \exp(-\beta_2 t)] \quad (11)$$

où :

$$\Delta C_1 = \alpha \frac{\sigma_n^0 \Phi}{\beta_1 - \beta_2} \left(1 - \frac{r}{\beta_1}\right) \quad \beta_1 \# (\sigma_n^0 + \sigma_p^0 + \sigma_*^0) \Phi + r \quad (12)$$

$$\Delta C_2 = \alpha \frac{\sigma_n^0 \Phi}{\beta_1 - \beta_2} \left(1 - \frac{r}{\beta_2}\right) \quad \beta_2 \# \frac{\sigma_*^0 \sigma_p^0 \Phi^2 + (\sigma_n^0 + \sigma_p^0) \Phi r}{\beta_1} \quad (13)$$

On obtient alors directement le taux de régénération r à une température donnée . En effet il vérifie la relation suivante :

$$r = \frac{\beta_1 \beta_2 [\Delta C_1 - \Delta C_2]}{\beta_1 \Delta C_1 - \beta_2 \Delta C_2} \quad (14)$$

II.2. - Résultats

II.2.a - Détermination du taux de régénération thermique

Le taux de régénération thermique a été déterminé, à l'aide du second principe de mesure, pour différentes températures comprises entre 114 K et 132 K ; l'échantillon étant polarisé sous - 3V durant toute la durée des expériences. Pour une température donnée : 114 K, la variation de la capacité sous illumination ainsi que son ajustement sont représentés

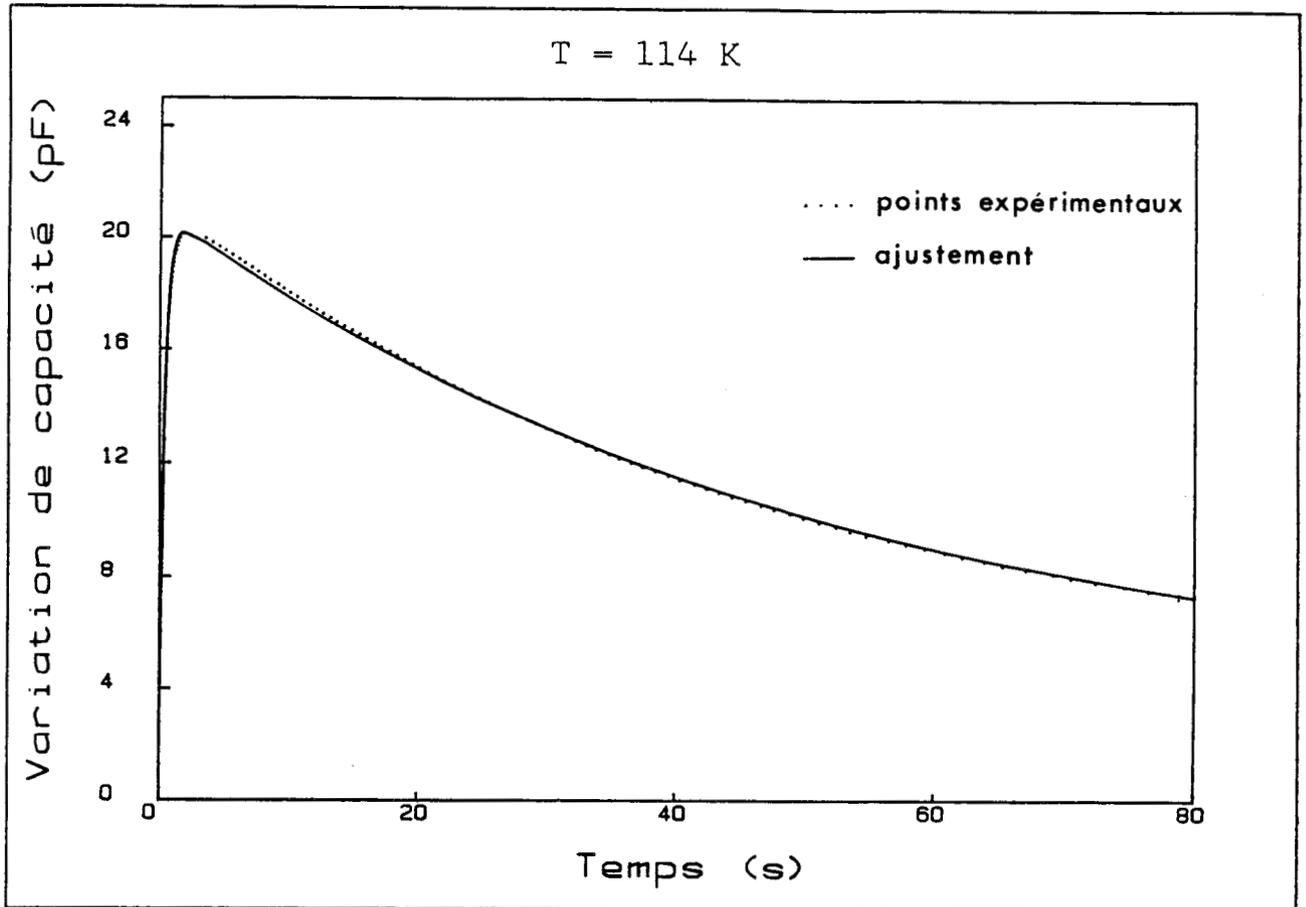


Figure 10 : Variation de la capacité sous illumination
(T=114 K , V=-3 volts)

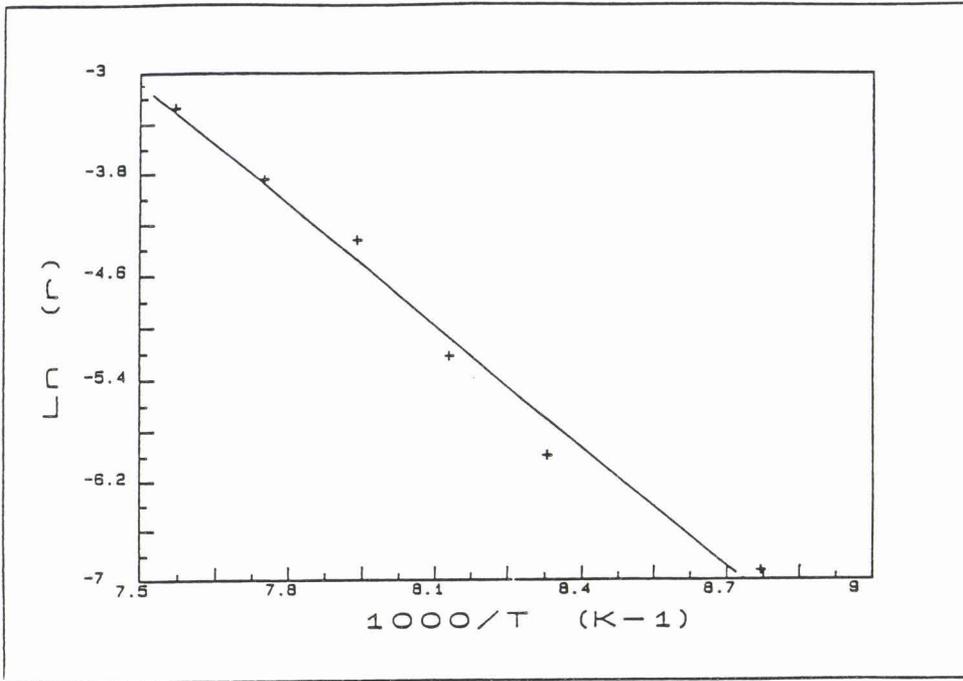


Figure 11 : Variation logarithmique du taux de régénération thermique r en fonction de l'inverse de la température T

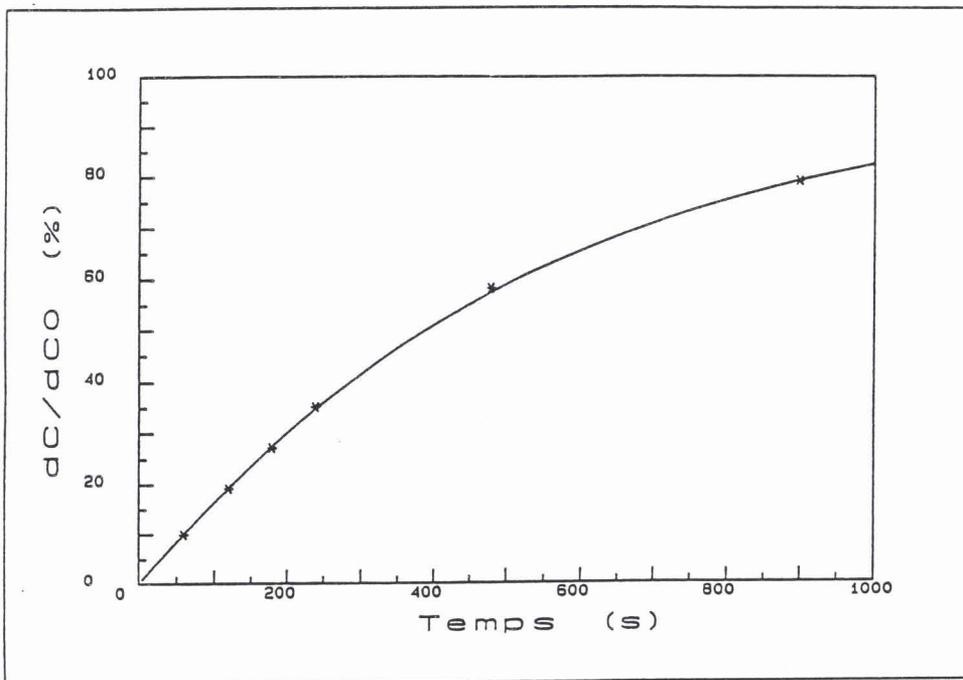


Figure 12 : Variation de la fraction $\frac{\Delta C}{\Delta C_0}$ de EL2 régénérée en fonction du temps ($T=120$ K , $V=-3$ volts)

figure 10. L'accord est satisfaisant et permet de déduire le taux de régénération avec une précision suffisante. En répétant ce principe pour plusieurs températures, on a pu ainsi tracer la variation du logarithme de r en fonction de l'inverse de la température (figure 11) et déterminer la loi de régénération thermique suivante :

$$r \# 5.10^8 \exp \left[- \frac{0.27}{kT} \right] (s^{-1}) \quad (15)$$

Ce résultat est en bon accord avec celui de Vincent [12].

A 120 K, le principe "classique" a été appliqué afin de vérifier la cohérence des résultats. La variation de ΔC en fonction du temps, ainsi que son ajustement par une loi exponentielle sont représentés figure 12. L'accord est très bon, on en déduit une valeur du taux de régénération d'environ $2.10^{-3} s^{-1}$, valeur très proche de celle calculée à l'aide de la loi ci-dessus ($2.3 \cdot 10^{-3} s^{-1}$).

Cette étude du taux de régénération thermique, à l'aide de deux principes de mesure, confirme donc les résultats obtenus par Vincent. Elle permet ainsi de contrôler la fiabilité de notre dispositif expérimental.

II.2.b - Régénération "Auger" induite par la queue de Debye

Cette étude a eu pour but de mettre en évidence l'influence de porteurs libres sur la régénération de EL2, non pas en injectant du courant au travers d'une diode, mais en utilisant les porteurs naturellement présents en bord de zone de charge d'espace d'une diode Schottky (queue de Debye). Pour ce faire, nous nous sommes placés dans une gamme de température ($80 K < T < 110 K$) telle que le taux de régénération thermique puisse être négligé (à 110 K, $r \# 2.10^{-4} s^{-1}$), et nous avons appliqué, sur la diode Schottky, une polarisation nulle afin d'augmenter l'importance relative de la queue de Debye par rapport à la largeur de la zone déplétée. Nous avons étudié la régénération de EL2, à l'aide du principe "classique" aux trois températures suivantes : 80, 90 et 110 K, et avons effectivement observé une régénération non négligeable présentant deux caractéristiques particulières :

- la fraction ΔC de EL2 stable régénérée ne suit pas une loi du premier ordre. Ceci est mis en évidence sur la figure 13 qui représente la variation de ΔC en fonction du temps pour $T = 90 K$: l'ajustement par une fonction exponentielle n'est plus correct.

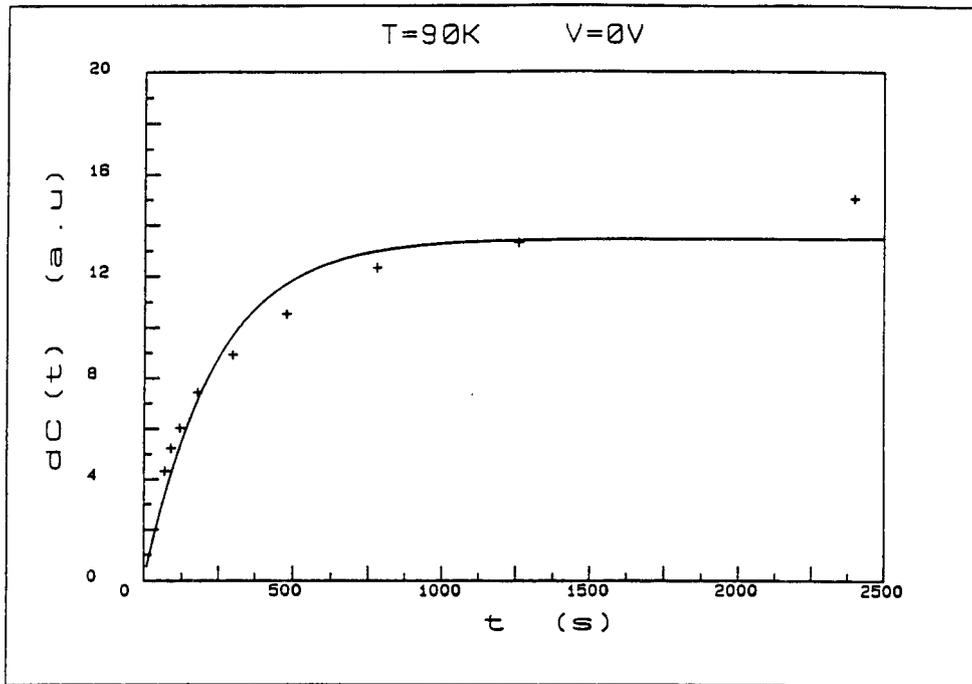


Figure 13 : Variation de la fraction $\frac{\Delta C}{\Delta C_0}$ de EL2 régénérée en fonction du temps (T=90 K , V=0 volt)

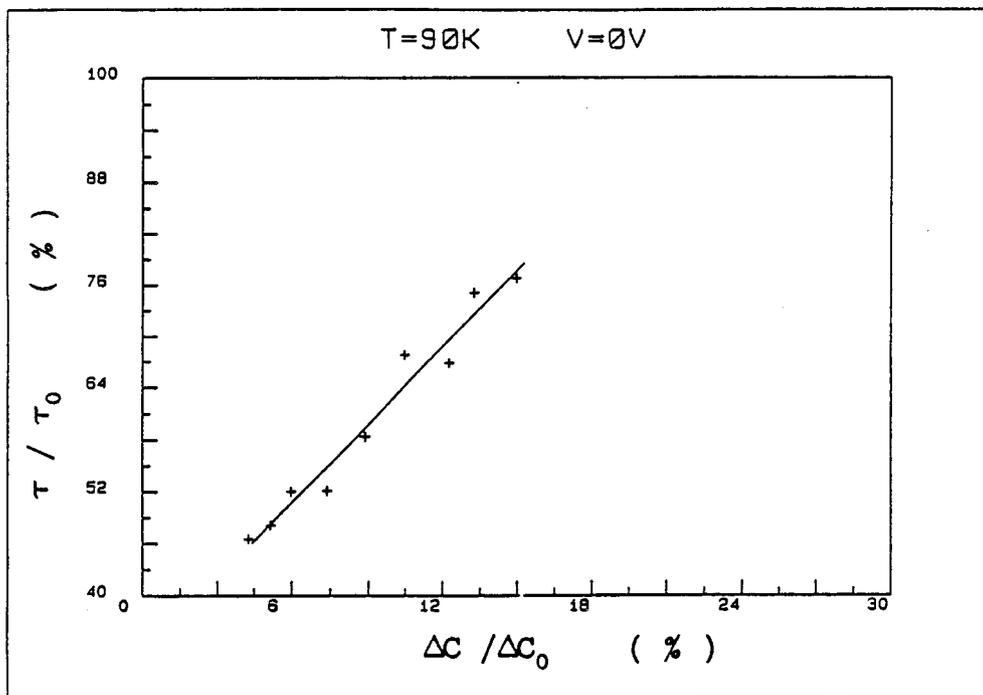


Figure 14 : Dépendance de la constante lente du quench en fonction de l'amplitude ΔC (T=90 K , V=0 volt)

- la constante de temps lente du quench semble dépendre, de manière quasi linéaire, de l'amplitude ΔC de ce dernier. Ces variations sont représentées figure 14 pour $T = 90$ K.

Une étude, dans cette même gamme de température, mais sous polarisation inverse (-3 V), a été menée en parallèle afin de connaître sans ambiguïté l'origine de la régénération observée sous polarisation nulle. L'absence de régénération de EL2 sous -3 V confirme l'influence des porteurs de la queue de Debye sur la régénération de EL2.

Un nouveau modèle, prenant en compte cette influence et permettant d'expliquer les singularités de cette régénération, a été proposé.

II.3. - Modèle modifié

II.3.a - Description

Sous polarisation nulle, la zone de charge d'espace est fortement réduite et la queue de Debye, résultant de la chute non abrupte du nombre de porteurs libres dans la zone déplétée, indépendante de la polarisation, prend alors plus d'importance.

La présence d'électrons libres dans cette zone peut avoir deux effets :

- EL2 stable peut capter un électron de la bande de conduction
- EL2 métastable peut, lui aussi, capter un électron, puis se transformer en EL2 stable en réémettant son électron (régénération de l'état stable par capture d'électrons libres, encore appelée régénération "Auger").

Dans ces conditions de polarisation, il est donc nécessaire d'ajouter au modèle de Vincent deux termes :

- $c_1 n(x) = \sigma_1 \langle v \rangle n(x)$: constante de temps associée à la capture d'un électron par EL2 stable
- $c_2 n(x) = \sigma_2 \langle v \rangle n(x)$: constante de temps associée à la capture d'un électron par EL2 métastable .

Le schéma est alors modifié de la façon suivante (figure 15) :

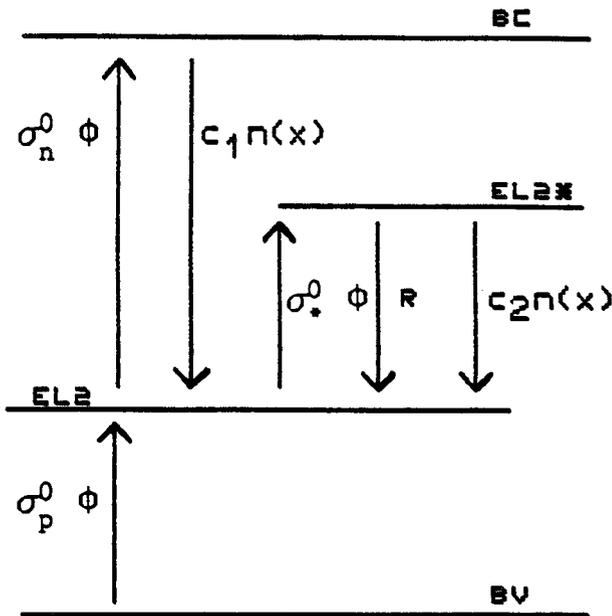


Figure 15 : Modèle modifié

où: - σ_1 est la section de capture de EL2, déterminée par DLTS

$$\sigma_1 \# 10^{-13} \exp \left[- \frac{0.066}{kT} \right] \text{ (cm}^2\text{)} \quad (16)$$

- σ_n^0 et σ_p^0 : sections de photoionisation de EL2 stable

$$\sigma_n^0 = 1, \quad \sigma_p^0 = 0.6 \text{ (unité arbitraire)}$$

- σ_*^0 : section de photoionisation de la transition stable -> métastable

$$\sigma_*^0 = 0.08 \text{ (unité arbitraire)}$$

- σ_2 : section de capture de EL2 métastable

$$\sigma_2 \# 1.4 \cdot 10^{-13} \exp \left[- \frac{0.108}{kT} \right] \text{ (cm}^2\text{)} \quad (17)$$

(ces valeurs ont été déterminées par G. VINCENT [12])

- r représente le taux de régénération thermique déterminé précédemment

$$r \# 5 \cdot 10^8 \exp \left[- \frac{0.27}{kT} \right] \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (18)$$

Les équations différentielles, régissant la population des deux états de EL2, sont alors modifiées de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} N(x, t) + [(\sigma_n^0 + \sigma_p^0 + \sigma_*^0)\Phi + c_1 n(x)] N(x, t) \\ + [\sigma_p^0 \Phi + c_1 n(x) - r - c_2 n(x)] N^*(x, t) - [\sigma_p^0 \Phi + c_1 n(x)] N_T \end{aligned} \quad (19)$$

$$\frac{d}{dt} N^*(x, t) - \sigma_*^0 \Phi N(x, t) + [r + c_2 n(x)] N^*(x, t) = 0 \quad (20)$$

$$\text{avec } n(x) = N_D \exp \left[- \frac{(W - x)^2}{2 L_D^2} \right] \quad (21)$$

Elles dépendent donc maintenant du temps et de la position x de EL2 dans la zone déplétée. La résolution est alors d'abord temporelle, puis la valeur de la capacité à un instant t donné est déterminée par intégration numérique suivant x . L'allure de la variation de la capacité est conservée, mais la montée et la descente ne sont plus purement exponentielles ; il existe maintenant une répartition de constantes de temps induite par la variation du nombre de porteurs libres $n(x)$.

II.3.b - Simulation

Une simulation du quench initial et des quenches partiels après un temps t passé dans le noir a été faite pour chaque température en prenant pour l'ensemble des paramètres les valeurs citées ci-dessus. Ces résultats ont ensuite été exploités de la même manière que les résultats expérimentaux. La figure 16 représente, pour chaque température, les points expérimentaux et la simulation de la variation de la fraction de EL2 régénérée en fonction du temps ; la figure 17, la dépendance de la constante de temps lente du quench en fonction de l'amplitude ΔC de ce dernier. Il est remarquable de noter que dans tous les cas, la simulation suit fidèlement les résultats expérimentaux, confirmant ainsi la valeur des différents paramètres du modèle.

Afin de s'assurer que ce modèle permet d'expliquer l'absence de régénération observée sous polarisation inverse (-3 V), une simulation a aussi été faite dans ces conditions. Elle a permis de montrer que, pour des températures inférieures à 110 K, la régénération de EL2 est négligeable.

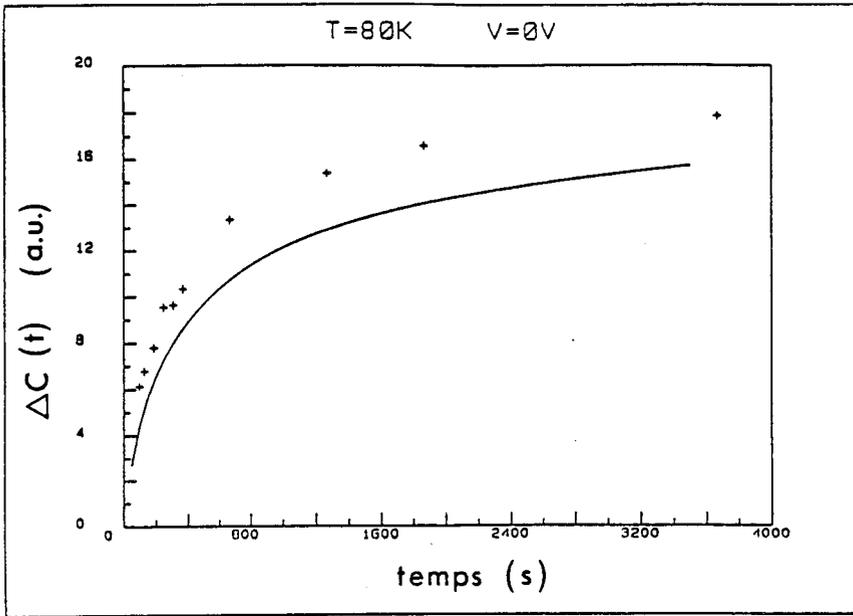


Fig. 16.a
(T = 80 K)

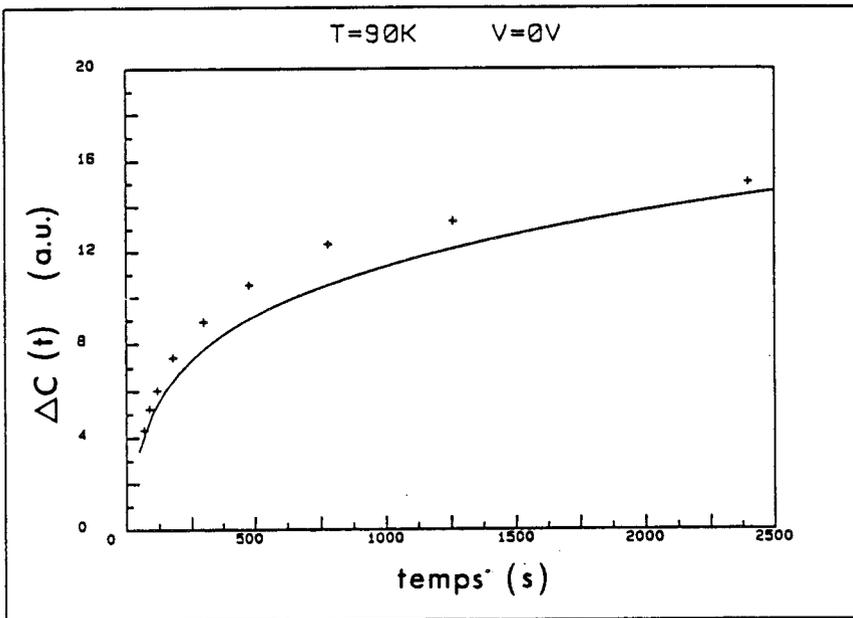


Fig. 16.b
(T = 90 K)

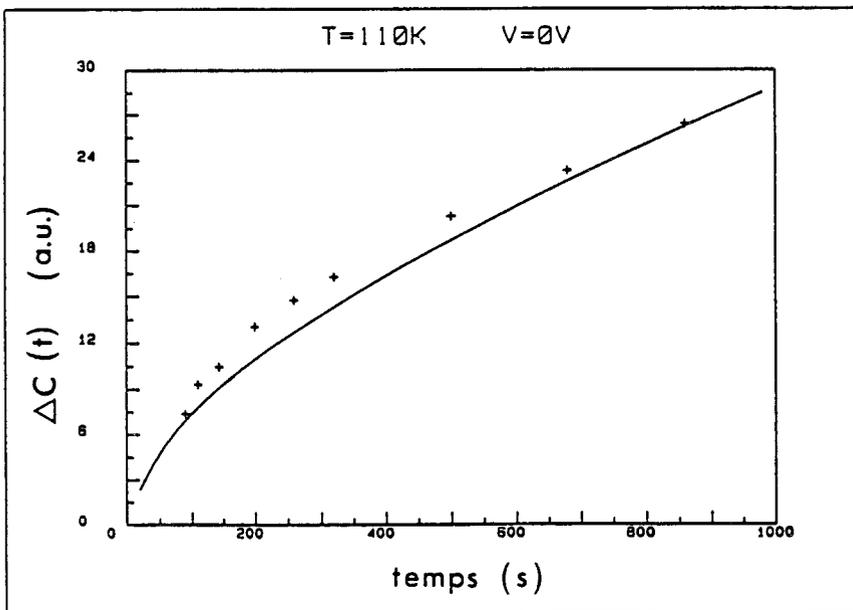


Fig. 16.c
(T=110 K)

Figure 16 : Variation de la fraction de EL2 régénérée en fonction du temps
(+ + + : points expérimentaux , — : simulation)

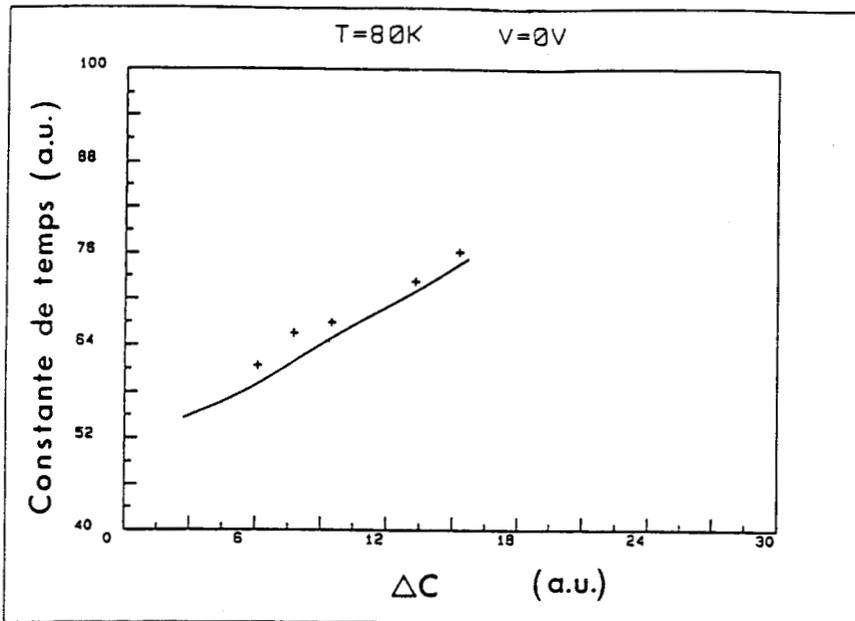


Fig. 17.a
(T = 80 K)

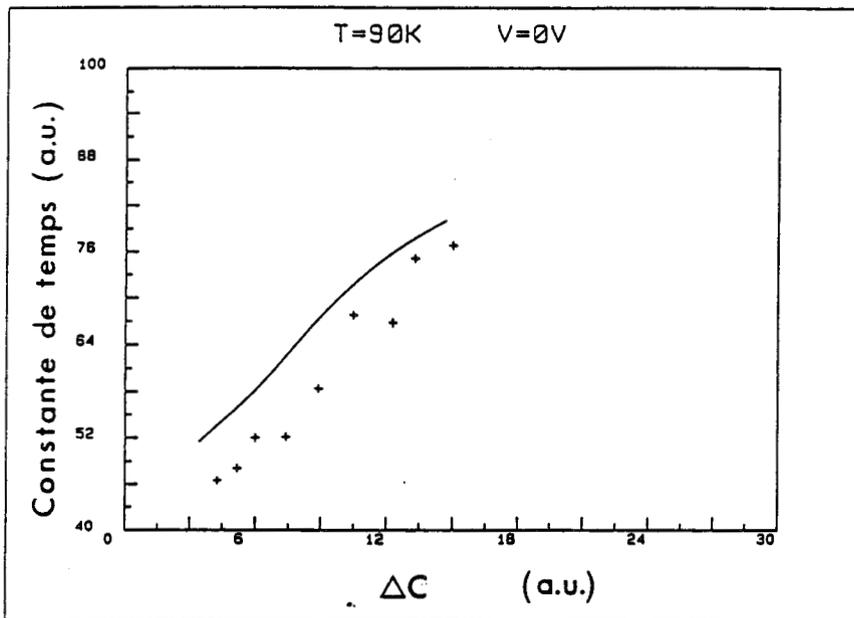


Fig. 17.b
(T = 90 K)

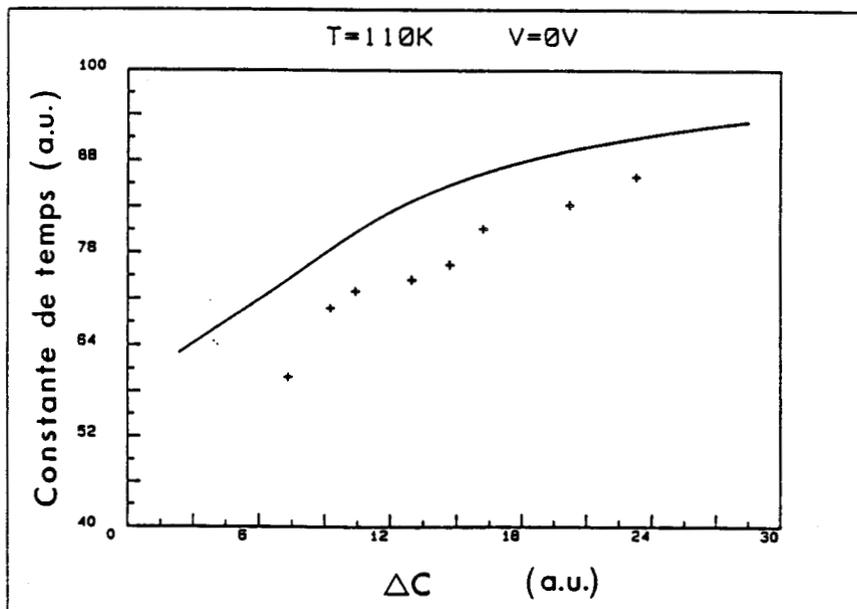


Fig. 17.c
(T=110 K)

Figure 17 : Dépendance de la constante lente du quench en fonction de ΔC
(+ + + : points expérimentaux , — : simulation)

Une simulation à 120 K montre, quant à elle, une régénération purement exponentielle.

Ces deux résultats se comprennent aisément : en effet, sous polarisation inverse, l'influence de la queue de Debye est quasiment négligeable, et l'on assiste alors uniquement à une régénération thermique :

- faible si la température est inférieure à 110 K
- purement exponentielle si elle est supérieure.

La simulation du modèle ainsi modifié a donc permis de confirmer l'origine de la régénération observée sous polarisation nulle : il s'agit d'une régénération "Auger" induite par les porteurs libres présents en bord de zone déplétée.

III - LA REGENERATION OPTIQUE DE EL2

III.1. - Etude expérimentale

L'importante dispersion des résultats expérimentaux concernant la régénération optique de EL2 nous a conduits à réaliser cette étude. Elle a été faite pour des températures comprises entre 80 et 110 K. Que ce soit sous polarisation inverse ou nulle, aucune régénération optique de EL2 n'a pu être observée pour des photons d'énergie comprise entre 0.7 et 0.9 eV.

III.2. - Discussion

Ce résultat, en contradiction avec de nombreuses études récentes, nous a incités à étudier plus en détail l'ensemble de ces résultats afin de mieux comprendre l'origine possible de ce désaccord.

Pour chaque étude, les principales informations, à savoir : la nature du matériau, l'énergie de l'excitation optique, la technique de mesure, la température et la fraction de EL2 régénérée ont été regroupées dans le tableau I. D'emblée, on observe qu'il existe une importante dispersion des résultats, tant au niveau de la fraction de EL2 régénérée que de l'énergie de l'excitation optique utilisée. Cette dispersion semble dépendre principalement du matériau étudié et de la technique employée.

En fait, trois remarques peuvent être faites concernant ces résultats :

a - La régénération optique de EL2 n'a jamais été observée par mesure photopacitive

En effet, que ce soit G. Vincent [12], à 77K, pour des photons d'énergie comprise entre 0.4 et 1.5 eV, ou encore lors de notre étude, aucune régénération de EL2 n'a pu être détectée. Seuls, MOCHIZUKI et al. [22] ont observé une régénération partielle d'environ 10% à 80 K. Néanmoins, il semble qu'ils aient plutôt observé une régénération "Auger" induite par la queue de Debye car la polarisation inverse (- 1 V) appliquée durant leur étude est trop faible pour s'affranchir de l'influence des porteurs présents en bord de zone de charge d'espace. Cette hypothèse s'est vue confirmée par l'exploitation de leurs résultats, qui, quoiqu'imprécise faute de connaître l'ensemble des paramètres (concentration du dopant, flux lumineux, ...), montre les deux caractéristiques singulières (figure 18)

Ref.	[12]	[22]	[23]	[23]	[23]	[23]	[24]	[25]	[26]	Cette étude
Echantillon	Type n non dopé VPE	LEC	LEC semi-isolant	Type n non dopé	Type n dopé 0	LEC semi-isolant	semi-isolant	LEC semi-isolant	LEC	Type n LEC
Excitation optique (eV)	0.4 - 1.4	0.855	1.2	1.2	1.2	1.2	0.94 0.1 W/cm ²	0.75 - 1.1 700 μW/cm ²	0.8 400 μW/cm ²	0.7 - 0.9
Technique	P.C.	P.C.	I.R.	I.R.	I.R.	I.R.	I.R.	I.R.	E.P.R.	P.C.
Température (K)	77	80	40 - 120	40 - 120	60	60	11	77	90	80 - 100
Régénération optique	non	~ 10%	non	non	oui	~ 15%	< 27%	< 15%	< 50%	non

P.C. : Mesure photocapacitive

I.R. : Mesure infrarouge

E.P.R. : Résonance paramagnétique électronique

Tableau I : Synthèse des principaux résultats concernant la régénération optique de EL2

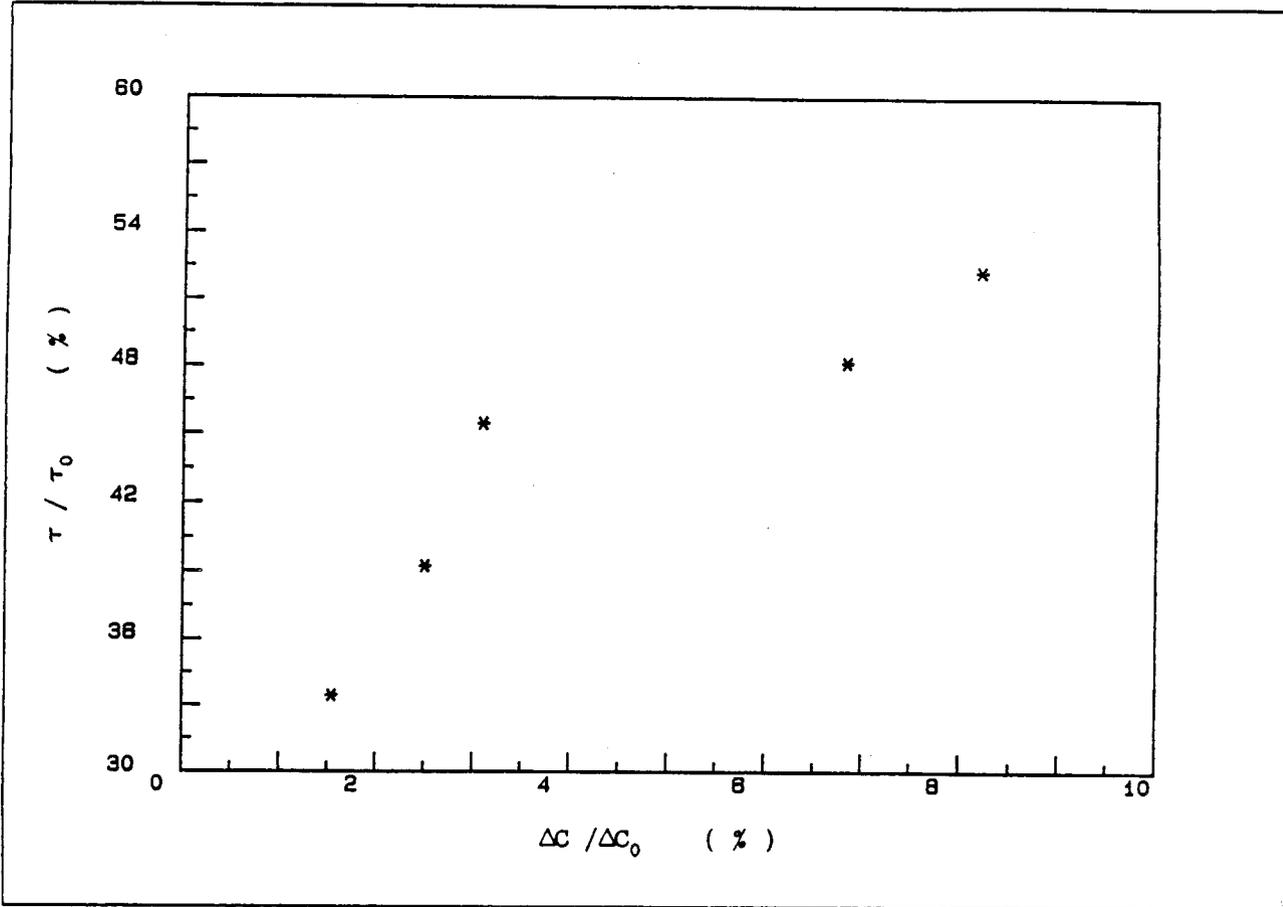


Figure 18 : Dépendance de la constante lente du quench en fonction de l'amplitude ΔC (d'après [22])

que nous avons pu expliquer précédemment (voir II.3) en tenant compte de l'influence de la queue de Debye sur la régénération de EL2.

b - Généralement, la régénération optique augmente quand le nombre de porteurs libres croît

Par exemple, J.C. PARKER et al. [23], par mesure d'absorption infrarouge, n'ont pu l'observer sur du matériau semi-isolant, alors qu'elle a été mise en évidence sur un échantillon dopé n ($N_D \# 10^{15}/\text{cm}^3$).

c - Enfin, la plupart de ces études ont été faites à 77 K, température suffisamment élevée pour que certains mécanismes, activés thermiquement puissent entrer en jeu.

Ces remarques nous ont amenés à remettre en cause l'existence d'une régénération optique pure et à proposer qu'elle soit, en fait, une régénération de type "Auger" induite par des porteurs libres créés optiquement (par ionisation d'autres défauts par exemple) ou provenant de la queue de Debye, comme c'est le cas pour Mochizuki.

Cette hypothèse permet de rendre compte de la dispersion des résultats car le nombre de porteurs créés par ionisation optique dépend du matériau étudié et, par la même, la fraction de EL2 "régénérée optiquement". De plus, elle est en accord avec les trois remarques citées précédemment.

En effet :

- la régénération optique de EL2 ne peut être observée par mesure capacitive car les porteurs libres, créés par ionisation optique, sont instantanément balayés hors de la zone de charge d'espace sous l'effet du champ électrique .

- la relation liant la régénération optique et le nombre de porteurs se comprend alors aisément .

- enfin, à 77 K, la régénération de type "Auger", activée thermiquement, devient non négligeable ($r \geq 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) dès que le nombre de porteurs libres est supérieur à 10^9 par cm^3 , valeur relativement faible qui permet d'expliquer l'existence d'une régénération sur certains matériaux semi-isolants.

Néanmoins, une étude menée par M. TAJIMA et al. [24], sous haut flux ($0.1 \text{ W}/\text{cm}^2$) a permis de mettre en évidence une régénération "optique" partielle (27%) autour de 0.94 eV, à 11 K, température beaucoup trop faible pour que notre hypothèse reste valable. Il semble donc qu'une régénération optique pure puisse exister, mais elle nécessite un flux lumineux

important, ce qui semble signifier que la section de photoionisation de la transition "métastable \rightarrow stable" est faible. Toutefois, on comprend alors difficilement qu'une faible fraction de EL2 puisse être uniquement régénérée.

III.3. - Conclusion

On constate donc que l'origine de la régénération optique de EL2 n'est pas encore parfaitement établie ; il semble, toutefois, indispensable de tenir compte de l'influence des porteurs libres avant d'être sûr d'observer une régénération purement optique de EL2.

CONCLUSION

Après une présentation générale de EL2, les différentes natures de la transition "métastable \rightarrow stable" de ce défaut ont été analysées.

Dans un premier temps, la régénération thermique a été étudiée en utilisant deux principes distincts de détermination du taux de régénération. Nous avons ainsi pu vérifier que la régénération de l'état stable est activée thermiquement avec une énergie d'environ 0.3 eV, résultat en parfait accord avec l'étude antérieure faite par G. Vincent.

Nous avons ensuite confirmé l'influence des porteurs libres sur la régénération de EL2 (appelée régénération "Auger"), non pas en injectant du courant à travers une jonction, mais en utilisant les porteurs libres naturellement présents en bord de zone de charge d'espace (queue de Debye). Cette régénération présente deux caractéristiques singulières qui ont pu être expliquées en modifiant le modèle décrivant les transitions entre les deux configurations atomiques de EL2. Une simulation a ensuite été réalisée montrant un accord satisfaisant avec l'expérience.

Finalement, n'ayant pu observer expérimentalement une régénération optique de EL2, nous avons réalisé une étude détaillée des divers résultats concernant ce type de régénération. A une exception près, tous ces résultats peuvent être réinterprétés en considérant que la régénération optique de EL2 est, en réalité, une régénération de type "Auger" induite par les porteurs libres créés optiquement.

ANNEXE 1

Ce calcul a pour but d'obtenir l'expression de la variation de la capacité d'une diode Schottky induite par la transition stable \rightarrow métastable de EL2.

1) Principe

L'expression de la capacité s'obtient à partir des équations différentielles régissant les populations N et N^* des deux états de EL2 :

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} + (\sigma_p^o + \sigma_n^o + \sigma_*^o) \Phi N + (\sigma_p^o \Phi - r) N^* - \sigma_p^o \Phi N_T &= 0 \\ \frac{dN^*}{dt} - \sigma_*^o \Phi N + rN^* &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

Elles sont du type : $\frac{dX}{dt} + AX = X_0$, X étant la matrice colonne $\begin{pmatrix} N \\ N^* \end{pmatrix}$.

Dans la base qui diagonalise la matrice A , on montre facilement que toute solution propre est de la forme $A_n + B_n \exp(-\beta_n t)$, β_n étant la $n^{\text{ième}}$ valeur propre de la matrice.

Sachant que la variation de la capacité $\Delta C(t)$ est proportionnelle à $P(t)$,

$$\Delta C(t) \propto P(t) = \frac{N_T - (N + N^*)}{N_T} \quad (2)$$

nous allons, dans un premier temps, calculer la quantité $S = N + N^*$, puis en déduire l'expression de $\Delta C(t)$.

2) Détermination de l'expression de S(t)

Nous pouvons écrire S(t) de la façon suivante :

$$S(t) = A \exp(-\beta_1 t) + B \exp(-\beta_2 t) + C \quad (3)$$

où : β_1 et β_2 sont les valeurs propres vérifiant l'équation suivante :

$$\beta^2 - [(\sigma_p^0 + \sigma_n^0 + \sigma_*^0) \Phi + r] \beta + \sigma_p^0 \sigma_*^0 \Phi^2 + (\sigma_p^0 + \sigma_n^0) \Phi r = 0 \quad (4)$$

soit encore :

$$\begin{aligned} \beta_1 + \beta_2 &= (\sigma_p^0 + \sigma_n^0 + \sigma_*^0) \Phi + r \\ \beta_1 \beta_2 &= (\sigma_p^0 + \sigma_n^0) \Phi r + \sigma_p^0 \sigma_*^0 \Phi^2 \end{aligned} \quad (5)$$

Les constantes sont déterminées par des conditions aux limites :

$$a) S(\infty) = C = N(\infty) + N^*(\infty) \quad (6)$$

$N(\infty)$ et $N^*(\infty)$ s'obtiennent facilement à partir des équations différentielles initiales en écrivant que :

$$\frac{d}{dt} N(t) \rightarrow 0 \quad \text{et} \quad \frac{d}{dt} N^*(t) \rightarrow 0 \quad \text{pour} \quad t \rightarrow \infty$$

On trouve :

$$N(\infty) = \frac{r \sigma_p^0 \Phi}{\beta_1 \beta_2} N_T \quad \text{et} \quad N^*(\infty) = \frac{\sigma_p^0 \sigma_*^0 \Phi^2 N_T}{\beta_1 \beta_2} \quad (7)$$

on en déduit la valeur de la constante C :

$$C = \frac{(r + \sigma_*^0 \Phi) \sigma_p^0 \Phi}{\beta_1 \beta_2} N_T \quad (8)$$

$$b) S(0) = A + B + C = A + B + S(\infty) \quad (9)$$

On obtient ainsi une première relation liant A et B :

$$A + B = S(0) - S(\infty) = N(0) + N^*(0) - \frac{(r + \sigma_n^0 \Phi) \sigma_p^0 \Phi N_T}{\beta_1 \beta_2} \quad (11)$$

c) En sommant les deux équations différentielles initiales (1) à l'instant $t = 0$, on déduit la relation suivante :

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{t=0} + (\sigma_p^0 + \sigma_n^0) \Phi N(0) + \sigma_p^0 \Phi N^*(0) - \sigma_p^0 \Phi N_T \quad (12)$$

$$\text{De plus, } \left(\frac{dS}{dt}\right)_{t=0} = -\beta_1 A - \beta_2 B \quad (13)$$

On obtient ainsi une seconde relation entre A et B :

$$\beta_1 A + \beta_2 B = (\sigma_p^0 + \sigma_n^0) \Phi N(0) + \sigma_p^0 \Phi N^*(0) - \sigma_p^0 \Phi N_T \quad (14)$$

A l'aide des équations (11) et (14), on peut calculer les quantités A et B, les trois constantes sont ainsi déterminées et l'on peut alors écrire S de la manière suivante :

$$\begin{aligned} S(t) = & \frac{(r + \sigma_n^0 \Phi) \sigma_p^0 \Phi}{\beta_1 \beta_2} N_T + \frac{1}{\beta_1 - \beta_2} \left[\left\{ \left[(\sigma_p^0 + \sigma_n^0) \Phi - \beta_2 \right] N(0) + \dots \right. \right. \\ & \left. \left. \dots + \left[\sigma_p^0 \Phi - \beta_2 \right] N^*(0) - \sigma_p^0 \Phi N_T + \frac{(r + \sigma_n^0 \Phi) \sigma_p^0 \Phi}{\beta_1} N_T \right\} \exp(-\beta_1 t) + \right. \\ & \left. \dots + \left\{ \left[\beta_1 - (\sigma_p^0 + \sigma_n^0) \Phi \right] + \left[\beta_1 - \sigma_p^0 \Phi \right] N^*(0) + \sigma_p^0 \Phi N_T + \dots \right. \right. \\ & \left. \left. \dots + \frac{(r + \sigma_n^0 \Phi) \sigma_p^0 \Phi}{\beta_2} N_T \right\} \exp(-\beta_2 t) \right] \quad (15) \end{aligned}$$

L'expression de S étant ainsi obtenue, on déduit facilement l'expression de la variation de capacité $\Delta C(t)$.

3) Expression de la variation de capacité $\Delta C(t)$

Elle est proportionnelle à la quantité $P(t)$ définie précédemment (2).

$$\text{On a donc : } \Delta C(t) \approx P(t) = \frac{N_T - S(t)}{N_T} \quad (16)$$

Afin de simplifier l'expression de $\Delta C(t)$, on pose :

$$f(t) = \frac{N(t)}{N_T}, \quad f^*(t) = \frac{N^*(t)}{N_T} \quad \text{et} \quad P(t) = 1 - f(t) - f^*(t) \quad (17)$$

On obtient alors l'expression suivante :

$$\begin{aligned} \Delta C(t) \approx P(t) = & \frac{\sigma_n^0 \Phi r}{\beta_1 \beta_2} + \frac{1}{\beta_1 - \beta_2} \left\{ \left[(\beta_1 - \sigma_p^0 \Phi) P(0) + \sigma_n^0 \Phi \left(f(0) - \frac{r}{\beta_2} \right) \right] \exp(-\beta_2 t) \right. \\ & \left. - \left[(\beta_2 - \sigma_p^0 \Phi) P(0) + \sigma_n^0 \Phi \left(f(0) - \frac{r}{\beta_1} \right) \right] \exp(-\beta_1 t) \right\} \quad (18) \end{aligned}$$

Cette expression est très intéressante car elle a été obtenue en ne faisant aucune hypothèse sur l'état initial du défaut EL2, elle est donc générale, et sera très utile pour la suite.

Pour obtenir l'expression de $\Delta C(t)$ généralement rencontrée dans la littérature, il suffit de se rappeler qu'habituellement EL2 est stable et plein avant d'envoyer l'excitation optique.

On a alors $P(0) = 0$ et $f(0) = 1$, on en déduit que :

$$\Delta C(t) \approx \frac{\sigma_n^0 \Phi r}{\beta_1 \beta_2} + \frac{\sigma_n^0 \Phi}{\beta_1 - \beta_2} \left\{ \left(1 - \frac{r}{\beta_2} \right) \exp(-\beta_2 t) - \left(1 - \frac{r}{\beta_1} \right) \exp(-\beta_1 t) \right\} \quad (19)$$

ANNEXE 2

Ce calcul a pour but de démontrer la validité de la relation :

$$\Delta C(t_r) \# \Delta C_0 [1 - \exp(-r t_r)] \quad (1)$$

- . ΔC_0 étant l'amplitude du quench total
- . $\Delta C(t_r)$ étant l'amplitude du quench observé après régénération de EL2 durant un temps t_r .

Il se décompose en trois étapes : on détermine, tout d'abord, l'expression générale de l'amplitude d'un quench, que l'on applique ensuite au cas du quench total et du quench après régénération de EL2 durant un temps t_r afin d'obtenir l'expression de ΔC_0 et de $\Delta C(t_r)$, une simulation valide la relation précitée.

1) Expression générale de l'amplitude d'un quench

$$\text{La relation } P(t) = P_\infty + P_2 \exp(-\beta_2 t) - P_1 \exp(-\beta_1 t) \quad (2)$$

a été démontrée dans l'annexe 1 avec :

$$P_\infty = P(\infty) = \frac{\sigma_n^0 \Phi r}{\beta_1 \beta_2} \quad (3)$$

$$P_1 = \frac{1}{\beta_1 - \beta_2} \left[(\beta_2 - \sigma_p^0 \Phi) P(0) + \sigma_n^0 \Phi \left(f(0) - \frac{r}{\beta_1} \right) \right] \quad (4)$$

$$P_2 = \frac{1}{\beta_1 - \beta_2} \left[(\beta_1 - \sigma_p^0 \Phi) P(0) + \sigma_n^0 \Phi \left(f(0) - \frac{r}{\beta_2} \right) \right] \quad (5)$$

L'amplitude ΔC_{MAX} du quench est proportionnelle à $P_{MAX} - P_{\infty}$. Il faut donc déterminer le maximum de la fonction $P(t)$ pour obtenir l'expression générale de l'amplitude du quench.

On montre aisément que le maximum de la fonction $P(t)$ se produit pour :

$$t_{MAX} = \frac{1}{\beta_1 - \beta_2} \ln \frac{\beta_1 P_1}{\beta_2 P_2} \quad (6)$$

et vaut :

$$P_{MAX} = P(\infty) + k \frac{\left[(\beta_1 - \sigma_p^o \Phi) P(o) + \sigma_n^o \Phi \left(f(o) - \frac{r}{\beta_2} \right) \right]^{\frac{\beta_1}{\beta_1 - \beta_2}}}{\left[(\beta_2 - \sigma_p^o \Phi) P(o) + \sigma_n^o \Phi \left(f(o) - \frac{r}{\beta_1} \right) \right]^{\frac{\beta_2}{\beta_1 - \beta_2}}} \quad (7)$$

$$\text{avec : } k = \left(\frac{\beta_2}{\beta_1} \right)^{\frac{\beta_2}{\beta_1 - \beta_2}} \frac{1}{\beta_1} \quad (8)$$

On déduit ainsi la relation suivante :

$$\Delta C_{MAX} = K \frac{\left[(\beta_1 - \sigma_p^o \Phi) P(o) + \sigma_n^o \Phi \left(f(o) - \frac{r}{\beta_2} \right) \right]^{\frac{\beta_1}{\beta_1 - \beta_2}}}{\left[(\beta_2 - \sigma_p^o \Phi) P(o) + \sigma_n^o \Phi \left(f(o) - \frac{r}{\beta_1} \right) \right]^{\frac{\beta_2}{\beta_1 - \beta_2}}} \quad (9)$$

K étant un facteur de proportionnalité.

2) Expression de ΔC_o et $\Delta C (t_r)$

2.a - Expression de l'amplitude ΔC_o du quench total

Lors d'un quench total, on s'arrange pour que tous les défauts EL2 soient stables et pleins, on a alors :

$$P(o) = 0 \quad \text{et} \quad f(o) = 1$$

d'où :

$$\Delta C_o = K \sigma_n^o \Phi \frac{\frac{\beta_1}{\left[1 - \frac{r}{\beta_2}\right]^{\beta_1 - \beta_2}}}{\frac{\beta_2}{\left[1 - \frac{r}{\beta_1}\right]^{\beta_1 - \beta_2}}} \quad (10)$$

2.b - Expression de l'amplitude $\Delta C (t_r)$

Pour déterminer les conditions initiales de ce quench, il faut se souvenir qu'après photoexcitation, la quasi-totalité des défauts EL2 se trouve dans l'état métastable :

La concentration de EL2 stable restante s'exprime de la manière suivante :

$$N(\infty) = \frac{r \sigma_p^o \Phi N_T}{\beta_1 \beta_2} \quad (11)$$

et la concentration de EL2 métastable :

$$N^*(\infty) = \frac{\sigma_p^o \sigma_n^o \Phi^2 N_T}{\beta_1 \beta_2} \quad (12)$$

(voir annexe 1)

Puis durant un temps t_r , on favorise la régénération de EL2 .

A l'instant $t = t_r$, on montre que la population des deux niveaux s'exprime de la manière suivante :

$$N(t_r) = N(\infty) + N^*(\infty) [1 - \exp(-r t_r)] \quad (13)$$

$$\text{et } N^*(t_r) = N^*(\infty) \exp(-r t_r)$$

Ce sont ces deux équations qui définissent les conditions initiales du quench partiel effectué après régénération de EL2 durant un temps t_r , on a donc :

$$P(o) = 1 - N(t_r) - N^*(t_r) = \frac{\sigma_n^o \Phi r}{\beta_1 \beta_2} \quad (14)$$

et

$$f(o) = \frac{N(t_r)}{N_T} = \frac{\sigma_p^o \Phi r}{\beta_1 \beta_2} + \frac{\sigma_p^o \sigma_*^o \Phi^2}{\beta_1 \beta_2} [1 - \exp(-r t_r)] \quad (15)$$

En injectant les relations (6) et (7) dans l'expression de l'amplitude (4), on obtient :

$$\Delta C(t_r) = K \frac{\sigma_n^o \sigma_p^o \sigma_*^o \Phi^3}{\beta_1 \beta_2} [1 - \exp(-r t_r)] \quad (16)$$

3) Validité de la relation : $\Delta C(t_r) \neq \Delta C_o [1 - \exp(-r t_r)]$

Pour que cette relation soit valide, il faut que :

$$\frac{\left(1 - \frac{r}{\beta_2}\right)^{\frac{\beta_1}{\beta_1 - \beta_2}}}{\beta_2} \neq \frac{\sigma_p^o \sigma_*^o \Phi^2}{\beta_1 \beta_2} \quad (17)$$

$$\left(1 - \frac{r}{\beta_1}\right)^{\frac{\beta_1}{\beta_1 - \beta_2}}$$

La valeur des deux membres M_1 et M_2 de cette équation a été calculée pour un taux de régénération r variant de 0 à 0.01 s^{-1} . La valeur des autres paramètres étant :

- $\sigma_n^o = 1$, $\sigma_p^o = 0.6$ et $\sigma_*^o = 0.08$
- $\Phi = 1$

Les variations des deux quantités M_1 et M_2 en fonction de r sont représentées figure 19. On remarque que M_1 est toujours plus faible que M_2 , l'écart augmente avec le taux de régénération, mais reste inférieur à 3% pour $r = 0.01 \text{ s}^{-1}$.

On vérifie ainsi la validité de cette relation.

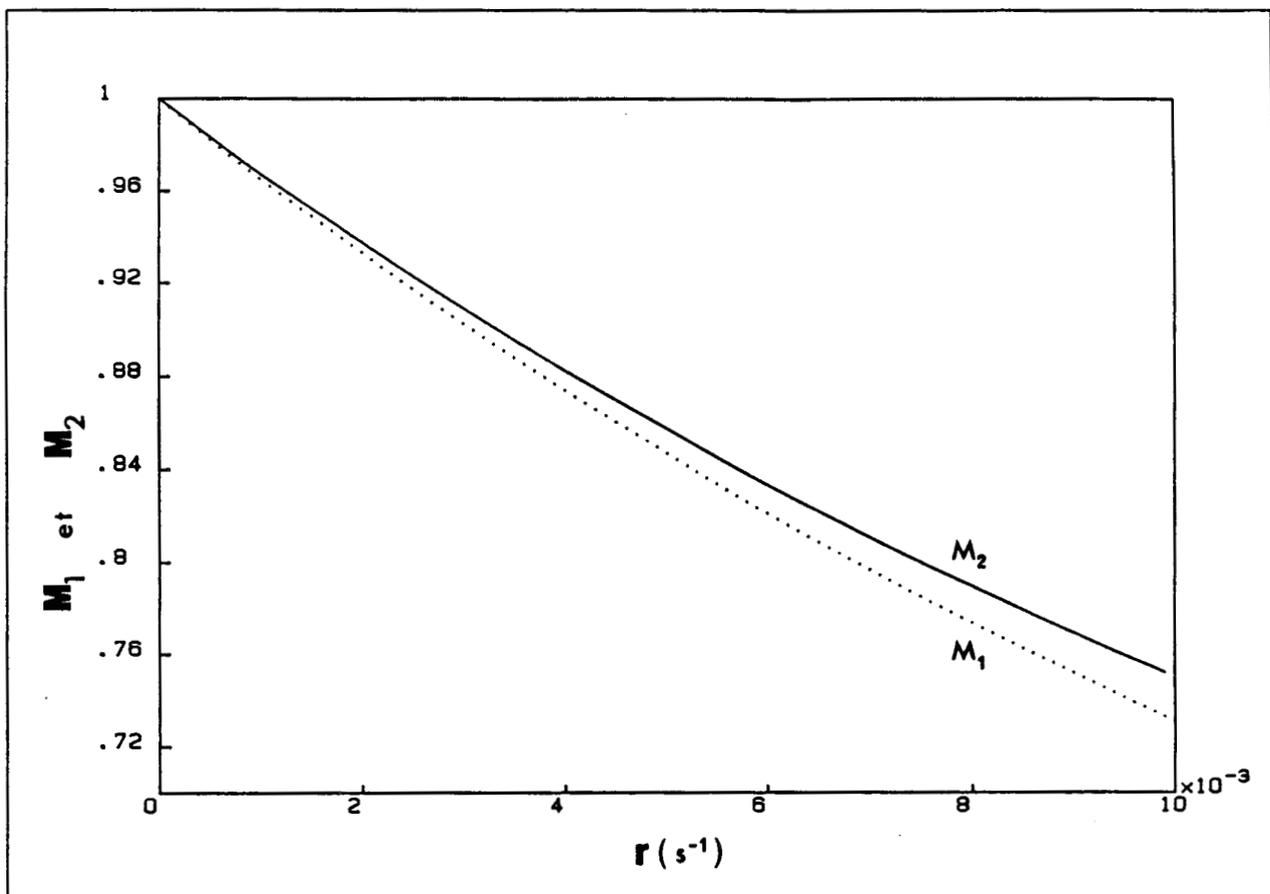


Figure 19 : Variation des quantités M_1 et M_2 en fonction de r

BIBLIOGRAPHIE

1. - G.M. MARTIN and S. MAKRAM-EBEID
Deep Centers in Semiconductors, ed. by S. Pantelides (Gordon & Breach Sc. Publ., New-York) 1986 p. 399
2. D.E. HOLMES, R.T. CHEN, K.R. ELLIOT and C.G. KIRKPATRICK
Appl. Phys. Lett. 40, 46 (1982)
3. G.P. LI and K.L. WANG
J. Appl. Phys. 53, 8653 (1982)
4. G.M. MARTIN, E. ESTEVE, P. LENGLADE and S. MAKRAM-EBEID
J. Appl. Phys. 56, 2655 (1984)
5. A. MITONNEAU, A. MIRCEA, G.M. MARTIN and D. PONS
Rev. Phys. Appl. 14, 853 (1979)
6. A. MIRCEA, A. MITONNEAU, L. HOLLAN, A. BRIERE
Appl. Phys. 11, 153 (1976)
7. C.H. HENRY and D.V. LANG
Phys. Rev. B 15, 989 (1977)
8. S. MAKRAM-EBEID and M. LANNOO
Phys. Rev. B 25, 6406 (1982)
9. A. CHANTRE, G. VINCENT and D. BOIS
Phys. Rev. B 23, 5335 (1981)

10. D. STIEVENARD
Thèse d'état, Université des Sciences et Techniques de LILLE (1986)
11. D. BOIS and G. VINCENT
J. Phys. Lett. 38, 351 (1977)
12. G. VINCENT, D. BOIS and A. CHANTRE
J. Appl. Phys. 53, 3643 (1982)
13. E.R. WEBER, H. ENNEN, U. KAUFMAN, J. WINDSCHEIF, J. SCHNEIDER and
T. WOSINSKI
J. Appl. Phys. 53, 6140 (1982)
14. G. BACHELET, M. SCHLUTER and G.A. BARAFF
Phys. Rev. B 27, 2545 (1983)
15. M. KAMIMNSKA, M. SKOWROUSKI, J. LAGOWSKI, J.M. PARSEY and H.C. GATOS
Appl. Phys. Lett. 43, 302 (1982)
16. H.J. VON BARDELEBEN, D. STIEVENARD, J.C. BOURGOIN and A. HUBER
Appl. Phys. Lett. 47, 970 (1985)
17. H.J. VON BARDELEBEN, D. STIEVENARD, D. DERESMES, A. HUBER and
J.C. BOURGOIN
Phys. Rev. B 34, 7192 (1986)
18. B.K. MEYER, J.M. SPAETH and M. SCHEFFLER
Phys. Rev. Lett. 52, 851 (1984)
19. J.C. BOURGOIN and M. LANNOO
Rev. Phys. Appl. 23, 863 (1988)
20. G.A. BARAFF, M. LANNOO and M. SCHLUTER
Phys. Rev. B 38, 6003 (1988)
21. C. DELERUE and M. LANNOO
Phys. Rev. B 38 (1988)
22. Y. MOCHIZUKI and T. IKOMA
Jpn. J. Appl. Phys. 24, L 895 (1985)

23. J.C. PARKER and R. BRAY
Phys. Rev. B 37, 6368 (1988)

24. M. TAJIMA, H. SAITO, T. IHO and K. ISHIDA
Jpn. Appl. Phys. Lett. 27, 1 (1988)

25. D.W. FISHER
Appl. Phys. Lett. 50, 24, (1987)

26. H.J. VON BARDELEBEN, N.T. BAGRAEV and J.C. BOURGOIN
Appl. Phys. Lett. 51, 1451 (1987)

CHAPITRE III

DEFAUT BISTABLE

INDUIT PAR PLASMA D'HYDROGENE

INTRODUCTION

Le rôle important joué par l'hydrogène dans les dispositifs à semiconducteurs a été précisé au premier chapitre. Le vif intérêt qu'on lui porte provient essentiellement de sa capacité à passiver différents types de défauts : donneurs, accepteurs et défauts profonds [1].

Dans l'arséniure de gallium, la passivation de divers types de défauts a également été mise en évidence. Dans le cas des donneurs (Si, Ge, Sn, S, Se, Te), elle serait due à la création de liaisons entre les donneurs et l'hydrogène atomique [2]. Le mécanisme semble plus complexe pour les accepteurs et pourrait s'expliquer par la formation de liaisons entre l'hydrogène et des arsenics proches des accepteurs [3]. Enfin la passivation de plusieurs niveaux profonds, dont celui associé au défaut natif EL2, a aussi été constatée [4,5].

Bien que la passivation des défauts soit technologiquement intéressante, il est néanmoins important de vérifier que l'hydrogène n'induit pas, en parallèle, d'autres défauts.

Cette étude a précisément pour but de caractériser, par D.L.T.S., l'effet d'un traitement plasma d'hydrogène sur du GaAs de type n.

Les deux résultats importants que nous avons obtenus sont :

- la création d'un défaut bistable dans une région proche de la surface : son diagramme de configuration a pu être totalement déterminé et l'analyse de son profil de concentration a permis de proposer le modèle $As_{Ga}-H$.

- l'absence de passivation du défaut natif EL2 ; résultat qui, si l'on admet le modèle proposé pour le défaut bistable, permet alors de démontrer que EL2 ne peut être l'antisite d'arsenic isolé.

La première partie de ce chapitre précise les conditions expérimentales et rappelle le principe de détermination du diagramme de configuration à partir de la technique D.L.T.S. La seconde décrit les résultats expérimentaux obtenus , résultats qui sont ensuite discutés dans la dernière partie de cette étude.

I. PROCEDURE EXPERIMENTALE

I.1. - Conditions expérimentales

Le but de cette étude étant d'étudier les défauts créés par plasma d'hydrogène dans du GaAs obtenu par tirage L.E.C. (Liquid Encapsulated Czochralski), et dopé au sélénium, deux séries d'échantillons ont été utilisées :

- la première n'a subi aucun autre traitement avant exposition au plasma d'hydrogène,
- la seconde a été recuite à 850°C sous arsine durant 15 minutes avant hydrogénation.

L'intérêt de ces deux séries est de voir s'il existe une corrélation entre les défauts induits par plasma et les défauts natifs présents dans le matériau. En effet, on sait qu'après recuit thermique à 850°C, pratiquement tous les défauts natifs sont recuits (voir Chapitre VI).

Les caractéristiques du plasma d'hydrogène sont les suivantes :

- température de l'échantillon : 150°C
- puissance appliquée : 150 W
- temps d'exposition : 10, 20, 50 et 100 s

Puis des diodes Schottky ont été fabriquées par évaporation d'une couche d'or de 2000 Å.

La technique D.L.T.S. (Deep Level Transient Spectroscopy) a été ensuite utilisée pour apprécier l'effet du traitement plasma. Elle s'avère être une technique particulièrement adaptée pour l'étude d'un défaut bistable. En effet, outre l'obtention des informations habituelles, à savoir : la position énergétique, la section de capture et le profil de concentration, elle permet de déterminer les énergies de transition d'un défaut bistable.

Nous ne reviendrons pas sur le principe de détermination du niveau d'énergie d'un défaut et de sa concentration. Le lecteur intéressé trouvera les renseignements utiles en consultant les références [6] et [7]. Par contre l'utilisation de la D.L.T.S. pour obtenir les énergies de transition d'un défaut bistable, proposé par J.L. BENTON et al [8] est plus récente et il m'a semblé utile de détailler la démarche à suivre et de préciser les conditions importantes à respecter afin d'éviter, ensuite, des erreurs d'interprétation.

I.2. - Détermination expérimentale du diagramme de configuration d'un défaut bistable

I.2.a - *Diagramme de configuration d'un défaut bistable*

Le diagramme de configuration d'un défaut bistable est rappelé figure 1. Les deux configurations ont été notées : P1 et P2. Ces notations seront conservées dans la suite de ce chapitre.

Ce défaut est bistable, car dans l'état de charge "n", c'est la configuration P2 qui est la plus stable alors que dans l'état "n+1", c'est la configuration P1.

La détermination de quatre énergies est nécessaire pour bâtir ce type de diagramme :

- E_1 et E_2 représentent respectivement l'énergie d'ionisation du défaut dans sa configuration P1 et P2.
- E_{12} et E_{21} représentent respectivement l'énergie d'activation thermique de la transition "P1 \rightarrow P2" et vice-versa.

I.2.b - *L'utilisation de la D.L.T.S. dans le cas d'un défaut bistable*

La technique D.L.T.S. est spécialement appropriée pour ce genre d'étude car elle permet de changer facilement l'état de charge d'un défaut en modifiant la tension de polarisation appliquée. Toutefois, ce changement d'état de charge n'est effectif que dans une zone bien précise du volume du semiconducteur directement dépendante des deux valeurs de polarisation ainsi que de la position énergétique du niveau associé au défaut considéré. Dans un premier temps, nous allons rappeler de manière succincte, le rôle des deux polarisations utilisées pour la D.L.T.S., puis nous traiterons le cas d'un défaut bistable, en précisant notamment les conditions que doivent satisfaire les différentes polarisations qui entrent en jeu.

- zone d'étude définie par l'impulsion D.L.T.S. : une impulsion D.L.T.S. est caractérisée par deux tensions : la tension de base V_b et la tension de remplissage V_r . La figure 2 représente, pour ces deux polarisations, l'état de charge d'un défaut dont le niveau d'énergie associé se situe à $E_c - E_f$. Lorsque la polarisation inverse augmente, c'est

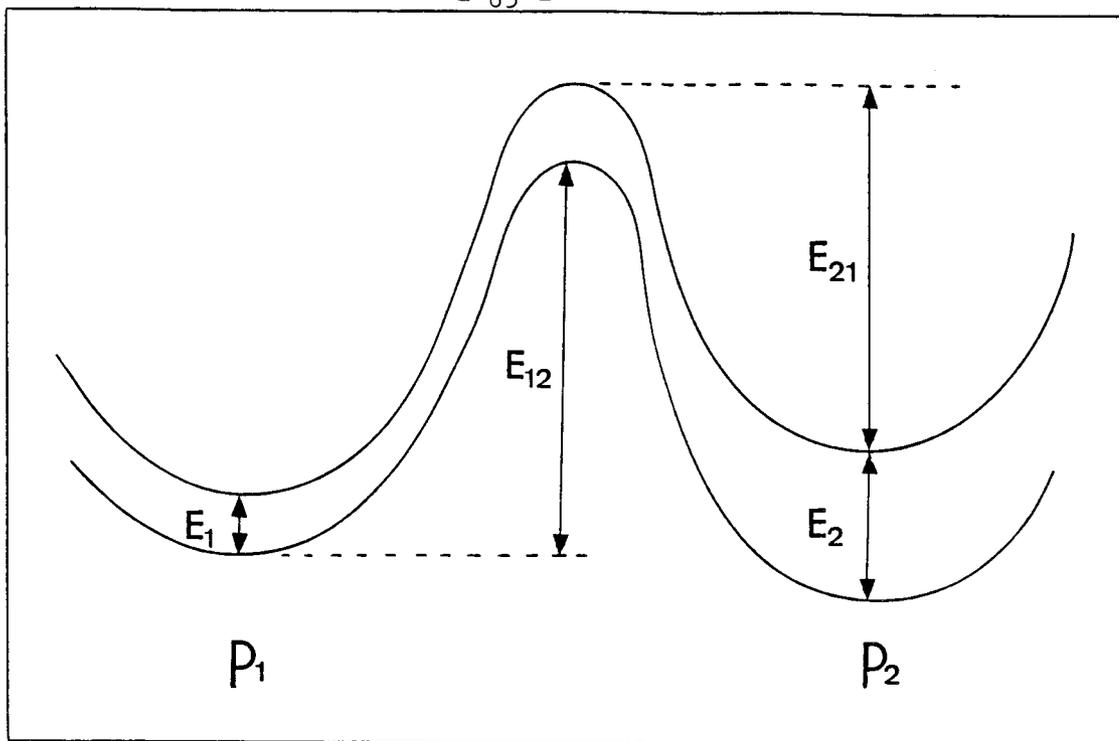


Figure 1 : Diagramme de configuration d'un défaut bistable

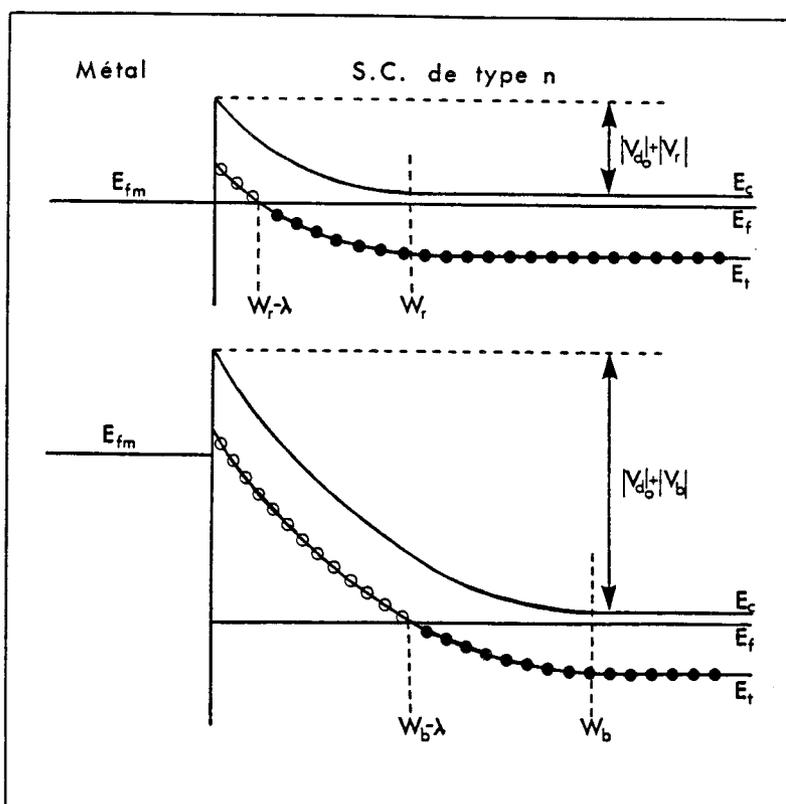


Figure 2 : Remplissage d'un niveau défaut E_t pour deux polarisations V_r et V_b

à dire quand elle passe de V_r à V_b , la zone déplétée croit de W_r à W_b , et le défaut qui était initialement dans l'état de charge "n" dans la zone comprise entre $W_r - \lambda$ et $W_b - \lambda$, se retrouve maintenant dans l'état de charge "n+1". Pour une polarisation donnée, $W - \lambda$ représente le point d'intersection entre le niveau de Fermi E_f et le niveau E_T associé au défaut. On montre qu'en ce point, et à l'équilibre thermodynamique, le nombre de défauts dans l'état de charge "n" est égal à celui dans l'état "n+1". On déduit alors pour λ l'expression suivante [9] :

$$\lambda = L_D \sqrt{2} \left[\text{Log} \left(\frac{c_n N_D}{e_n} \right) \right]^{1/2} \quad (1)$$

où :

- . L_D représente la longueur de Debye
- . $c_n N_D$: la probabilité de capture par unité de temps pour $n = N_D$
- . e_n : la probabilité d'émission par unité de temps.

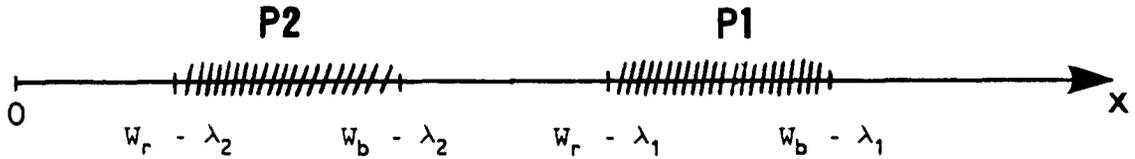
Pour un matériau donné, λ ne dépend que du défaut considéré : plus le défaut est profond (c'est à dire $E_c - E_T$ grand), plus λ est grand.

La technique D.L.T.S. consiste à faire varier de manière périodique la tension entre V_r et V_b afin d'observer l'ionisation du défaut dans une zone comprise entre $W_r - \lambda$ et $W_b - \lambda$; W_r et W_b étant respectivement fonction des valeurs de polarisation V_r et V_b alors que λ ne dépend que de la position énergétique du défaut considéré.

- La situation devient plus complexe dans le cas d'un défaut bistable caractérisé par deux niveaux d'énergie distincts situés à $E_c - E_1$ et $E_c - E_2$.

Par souci de clarté, nous allons tout d'abord supposer que ces deux niveaux ne sont pas corrélés, c'est-à-dire qu'ils sont associés à deux défauts distincts. Dans ce cas, comme précédemment, par D.L.T.S. nous allons observer l'émission du défaut relatif à E_1 entre $W_r - \lambda_1$ et $W_b - \lambda_1$, et celle relative à E_2 entre $W_r - \lambda_2$ et $W_b - \lambda_2$. En supposant la différence d'énergie $E_c - E_1$ inférieure à $E_c - E_2$, on aura alors $\lambda_1 < \lambda_2$.

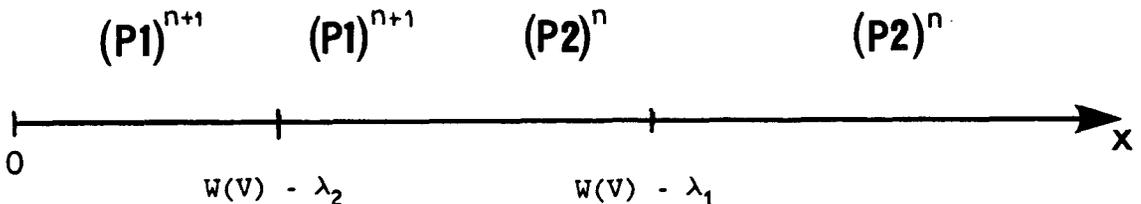
Schématiquement, nous pouvons donc représenter les deux zones d'étude le long d'un axe "x" perpendiculaire à la diode :



Pour une impulsion D.L.T.S. donnée, la zone d'étude de deux niveaux d'énergie distincts est donc nécessairement différente.

Considérons maintenant que ces deux niveaux soient relatifs à un même défaut bistable et que la configuration P1, correspondant au niveau E1, soit la plus stable dans l'état de charge "n+1", alors que dans l'état "n", ce soit la configuration P2, associée à E2 (figure 1). On comprend alors que quelle que soit la polarisation V appliquée, il va exister une zone ambiguë comprise entre $W(V) - \lambda_2$ et $W(V) - \lambda_1$; $W(V)$ étant la largeur de la zone déplétée pour la tension V. En effet, dans cette zone pourront coexister des défauts "P1" stables car dans leur état de charge "n+1" et des défauts "P2", également stables car dans leur état "n".

Sur l'axe "x", nous pouvons simplement représenter les populations respectives de la manière suivante :



Il sera alors nécessaire de connaître l'ensemble des caractéristiques du défaut bistable afin de pouvoir calculer, à l'équilibre thermodynamique, la répartition de population entre ces deux configurations en tout point de cette zone.

Quoi qu'il en soit, ceci nous amène à définir précisément la démarche à adopter si l'on désire observer préférentiellement l'ionisation du défaut dans sa configuration P1 ou P2, ainsi que le principe de détermination des énergies de transition.

I.2.c - Observation du défaut dans sa configuration P1

Afin d'observer préférentiellement l'ionisation du défaut dans sa configuration P1, il faudra donc s'arranger pour qu'il n'existe que des défauts de ce type entre $W_r - \lambda_1$ et $W_b - \lambda_1$, zone accessible par D.L.T.S. Pour être sûr que la condition précitée soit effective, il faudra, préalablement au tracé du spectre D.L.T.S., appliquer une polarisation V_1 suffisante pour qu'elle repousse la zone ambiguë à droite de la zone d'ionisation de P1. Pour cela, il faut que V_1 satisfasse la relation suivante :

$$W(V_1) - \lambda_2 \geq W_b - \lambda_1 \quad (2)$$

De plus, cette tension devra être appliquée à une température suffisamment élevée pour que la transition $(P2)^{n+1} \rightarrow (P1)^{n+1}$ soit possible.

Dans ce cas, quel que soit l'état initial, on va tendre vers la situation pour laquelle, pour tout x inférieur à $W(V_1) - \lambda_2$, le défaut sera dans la configuration $(P1)^{n+1}$. Il suffira alors de descendre jusqu'à l'azote en conservant cette polarisation appliquée afin de figer cette situation. En supposant que les énergies d'ionisation E_1 et E_2 soient inférieures à l'énergie de transition E_{12} , on observera alors par D.L.T.S. un unique pic à l'énergie E_1 caractéristique de l'ionisation du défaut bistable dans sa configuration P1.

I.2.d - Observation du défaut dans sa configuration P2

Si l'on veut, cette fois, observer l'ionisation du défaut dans sa configuration P2, il faudra faire en sorte qu'il n'existe que des défauts de ce type dans la zone comprise entre $W_r - \lambda_2$ et $W_b - \lambda_2$. Pour ce faire, avant de tracer le spectre D.L.T.S., il va falloir :

- appliquer une tension V_2 nulle, voire directe, afin de repousser en surface la zone ambiguë. Pour cela, la tension V_2 va devoir satisfaire la relation suivante :

$$W(V_2) - \lambda_1 \leq W_r - \lambda_2 \quad (3)$$

- appliquer cette tension à une température suffisamment élevée pour que la transition " $(P1)^n \rightarrow (P2)^n$ " soit possible.
- puis descendre jusqu'à l'azote pour figer la situation.

En supposant que les énergies d'ionisation soient inférieures à l'énergie de transition E_{21} , on observera un unique pic à l'énergie E_2 .

Nous venons d'exposer le principe permettant de mettre en évidence par D.L.T.S., l'existence d'un défaut bistable. Outre les deux polarisations V_r et V_b utilisées pour l'étude D.L.T.S. proprement dite, il fait intervenir deux autres polarisations V_1 et V_2 qui permettent respectivement de configurer le défaut dans son état P1 et P2. Nous avons notamment montré que pour une impulsion donnée, nous ne pouvons analyser les deux configurations d'un défaut bistable dans la même zone d'étude. En conséquence, sauf si l'on suppose le profil de concentration plat, il n'y a aucune raison pour que l'amplitude des deux pics soit la même.

Nous allons maintenant expliquer le principe de détermination des énergies de transition. Il consiste en une combinaison judicieuse des deux polarisations V_1 et V_2 .

I.2.e - Détermination de l'énergie E_{21} de la transition " $P2 \rightarrow P1$ "

Afin d'obtenir l'énergie E_{21} , nous avons étudié la transition " $P2 \rightarrow P1$ " pour différentes températures. Le principe utilisé se décompose en trois étapes et est représenté schématiquement figure 3 :

- dans un premier temps, on applique, à une température suffisamment élevée, la tension V_2 , définie précédemment, afin de placer le défaut dans sa configuration P2 pour tout x supérieur à $W(V_2) - \lambda_1$.

- puis, on refroidit l'échantillon jusqu'à une température T , et l'on applique, durant un temps t , la tension inverse V_1 , qui va alors induire, dans la zone comprise entre $W(V_2) - \lambda_1$ et $W(V_1) - \lambda_2$, la transition " $P2 \rightarrow P1$ " qui se fait en deux temps :

- a) $(P2)^n \rightarrow (P2)^{n+1}$: c'est-à-dire ionisation du défaut dans sa configuration P2 induite par la polarisation V_1 .
- b) $(P2)^{n+1} \rightarrow (P1)^{n+1}$: changement de configuration à état de charge constant $(n+1)$, car la configuration P1 est alors plus stable.

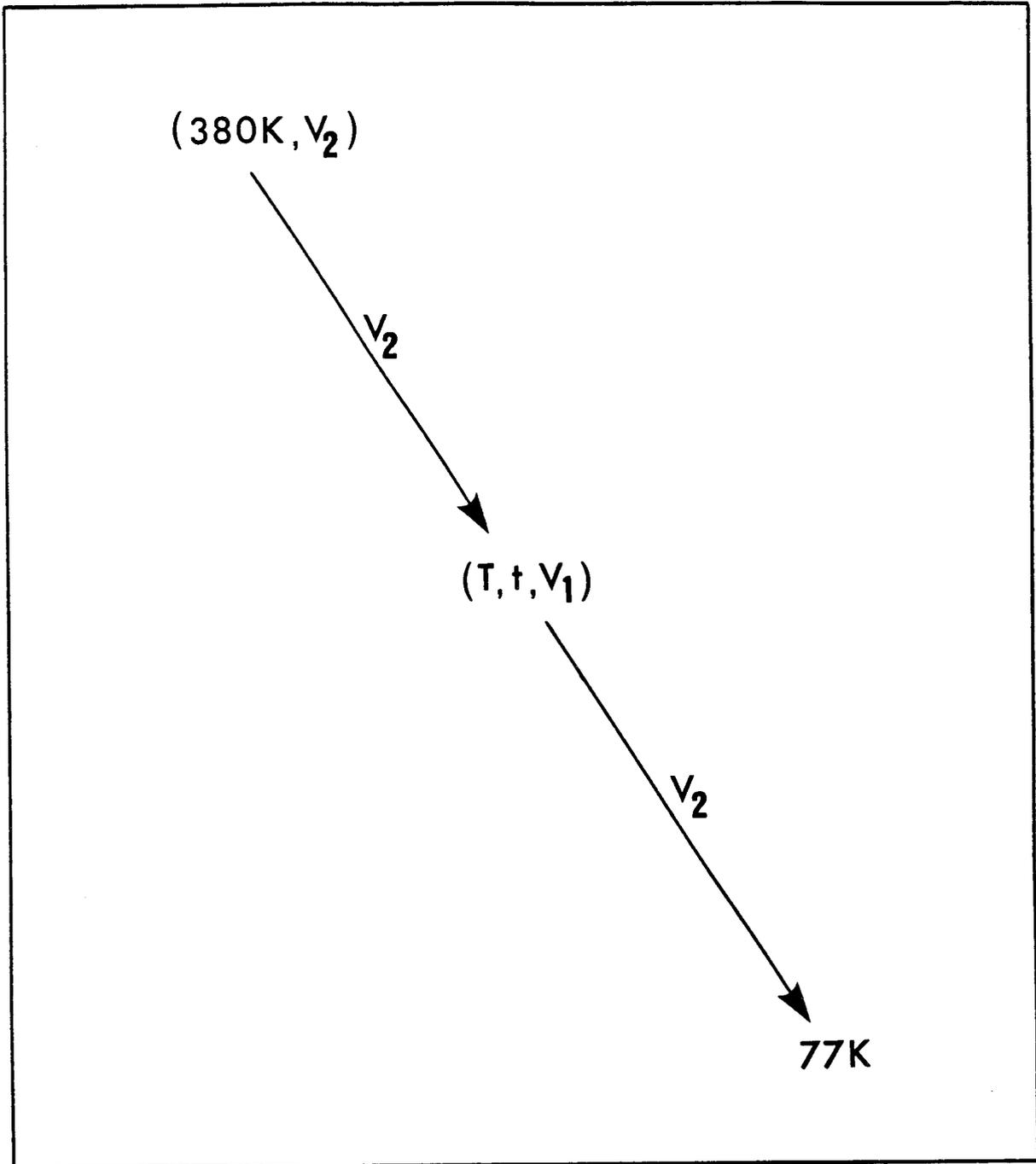


Figure 3 : Principe de détermination de l'énergie de transition E_{21}

- finalement, ne pouvant refroidir rapidement l'échantillon, nous avons appliqué la tension V_2 durant la descente en température, car nous avons vérifié que la transition inverse $P1 \rightarrow P2$ était beaucoup plus lente. Ainsi nous pouvons raisonnablement considérer comme négligeable la transition induite par V_2 durant la descente en température jusqu'à l'azote.

On observe alors une diminution du pic relatif à $P2$, compensée par la naissance d'un pic lié à $P1$. Les zones d'étude du défaut dans sa configuration $P1$ et $P2$ étant différentes, il n'est pas fondé de présupposer un rapport égal à l'unité entre la décroissance du pic $P2$ et la croissance de $P1$.

L'équation différentielle qui régit la population de défauts $P1(x,t)$, où x est la profondeur et t le temps, peut s'écrire :

$$\frac{d}{dt} P1(x,t) = - r_{12} P1(x,t) + r_{21} P2(x,t) \quad (4)$$

avec :

- $P1(x,t)$: concentration du défaut $P1$
- $P2(x,t)$: concentration du défaut $P2$
- r_{12} : probabilité de transition " $P1 \rightarrow P2$ " par unité de temps
- r_{21} : probabilité de transition " $P2 \rightarrow P1$ " par unité de temps.

Compte tenu de la procédure expérimentale, on peut supposer le taux de transition $P1 \rightarrow P2$ faible, la croissance du pic $P1$ va alors suivre une cinétique du premier ordre, qui s'écrit de la manière suivante :

$$P1(x,t) = P1(x,\infty) [1 - \exp(-r_{21}t)] \quad (5)$$

On détermine ainsi la valeur de la probabilité r_{21} à une température T donnée, et l'on suppose que la variation thermique de r_{21} vérifie la loi suivante :

$$r_{21}(T) = r_{21}(\infty) \exp - \frac{E_{21}}{kT} \quad (6)$$

Généralement, l'obtention de l'énergie de transition se fait en deux étapes :

- dans un premier temps, afin d'obtenir la température de transition, on effectue des recuits isochrones, c'est à dire en faisant varier la température à laquelle on applique la tension V_1 , en maintenant le temps de traitement constant.

- ensuite, on réalise autour de cette température des recuits isothermes afin d'obtenir l'énergie d'activation thermique E_{21} de la transition.

I.2.f - Détermination de l'énergie de transition E_{12}

En principe, la détermination de l'énergie E_{12} suit le même schéma que précédemment en inversant le cycle de polarisation, c'est-à-dire que l'on impose la configuration P1 en appliquant la tension V_1 à température suffisamment élevée, puis on applique, durant un temps t , la polarisation V_2 pour induire la transition "P1 \rightarrow P2".

Cependant on ne peut, cette fois, s'affranchir de la descente rapide en température en appliquant la tension V_1 durant le refroidissement. En effet, sachant que la transition P2 \rightarrow P1 est beaucoup plus rapide, la transition P1 \rightarrow P2, induite par V_2 , serait instantanément annihilée par l'application de V_1 .

Nous avons donc dû mettre en oeuvre un principe original, sensiblement différent, qui consiste à :

- polariser la diode sous V_1 afin de placer le défaut dans sa configuration P1

- puis à appliquer, à une température T donnée, la polarisation V_2 et la maintenir durant le refroidissement de l'échantillon jusqu'à l'azote, en mesurant le temps t nécessaire pour passer de la température T à 77K.

- enfin, à tracer le spectre D.L.T.S. afin de mesurer l'effet de ce traitement.

Afin de déterminer l'énergie de transition, nous avons répété cette opération en faisant varier la température T à laquelle on modifie la polarisation. Plus la température T sera élevée, plus la transition "P1 \rightarrow P2" sera effective et donc plus la décroissance du pic P1 sera importante.

Nous obtenons ainsi plusieurs triplets de valeurs $(T_i, (P1)_i, t_i)$
avec :

- T_i : température à partir de laquelle la tension V_2 a été appliquée
- $(P1)_i$: amplitude du pic relatif à P1 après traitement
- t_i : temps mis pour refroidir l'échantillon de T_i à l'azote.

Si l'on prend soin de choisir de faibles écarts entre les différentes températures T_i , on peut alors décomposer le "ième traitement" en une somme de "i" traitements élémentaires. Chaque traitement élémentaire correspond alors à l'application de la tension V_2 entre les températures T_j et T_{j-1} durant un temps $\Delta t_j = t_j - t_{j-1}$, traitement que nous considérons équivalent à celui qui consiste à appliquer V_2 à une température moyenne T_j^m durant le temps Δt_j ; cette température étant définie comme la demi-somme de T_j et T_{j-1} :

$$T_j^m = \frac{1}{2} (T_j + T_{j-1}) \quad (T_j > T_{j-1}) \quad (7)$$

Soit encore :

$$\text{Traitement } i (T_i, t_i) = \sum_{j=1}^i \text{Traitement élémentaire } j (T_j^m, \Delta t_j) \quad (8)$$

avec :

- $T_0 = 77 \text{ K}$
- $t_0 = 0 \text{ s}$

La population des défauts dans l'état P1 est régie par l'équation différentielle (2) du paragraphe I.2.e. Mais cette fois, on suppose le taux de transition "P2 \rightarrow P1" faible, et la décroissance du pic P1, à une température T donnée, s'écrit alors :

$$P1(x,t) = P1(x,0) \exp [- r_{12}(T) t] \quad (9)$$

L'équation (6) se traduit alors mathématiquement de la façon suivante :

$$(P1)_i (x, t_i) = P1(x, 0) \prod_{j=1}^i \exp \left[- r_{12} (T_j^m) \Delta t_j \right] \quad (10)$$

Dans ces conditions, l'amplitude $(P1)_i$ du "ième traitement" est alors simplement reliée à l'amplitude $(P1)_{i-1}$ par la relation :

$$(P1)_i (x, t_i) = (P1)_{i-1} (x, t_{i-1}) \exp \left[- r_{12} (T_i^m) \Delta t_i \right] \quad (11)$$

On déduit ainsi l'expression permettant d'obtenir la probabilité par unité de temps r_{12} à une température donnée :

$$r_{12} (T_i^m) = \frac{1}{\Delta t_i} \text{Ln} \frac{(P1)_{i-1}}{(P1)_i} \quad (12)$$

Cette relation signifie que pour deux expériences effectuées à des températures proches T_{i-1} et T_i , on déduit directement la valeur de r_{12} à partir du rapport des amplitudes des pics D.L.T.S. $(P1)_{i-1}$ et $(P1)_i$, à condition de connaître le temps Δt_i qu'il a fallu pour que l'échantillon se refroidisse de la température T_i à T_{i-1} , et que l'on soit sûr que la loi de descente en température $T(t)$ est la même dans les deux cas.

Nous venons de décrire les différents principes, issus de la technique D.L.T.S., nécessaires à mettre en oeuvre afin de caractériser un défaut bistable et de bâtir ainsi son diagramme de configuration. La partie suivante présente les résultats obtenus.

II. - RESULTATS

II.1. - Caractéristiques du défaut induit par plasma d'hydrogène

II.1.a - *Défauts présents dans les deux types de matériau avant traitement*

Avant exposition au plasma d'hydrogène, trois défauts sont présents dans un échantillon non recuit. Un spectre D.L.T.S. typique, représenté figure 4, comporte effectivement trois pics :

- le premier correspond au défaut "EL6" [10], il se situe aux environs de 200K. Son niveau d'énergie se trouve à 0.34 eV sous la bande de conduction, sa concentration est d'environ 8.10^{14} par cm^3 .

- le second correspond au défaut "EL3" [10], son niveau d'énergie est à 0.6 eV sous la bande de conduction et sa concentration est égale à 3.10^{14} par cm^3 .

- enfin, le troisième, présent en forte concentration, (environ 2.10^{16} par cm^3) est le défaut EL2.

Après un recuit à 850°C sous arsine durant 15 minutes, l'étude du profil de concentration des différents défauts permet de conclure que dans une région proche de la surface, de l'ordre du micron, les défauts EL6 et EL3 ont été totalement recuits, alors que le défaut EL2 est encore présent, mais en plus faible concentration (de l'ordre de 10^{15} par cm^3) (voir chapitre VI).

II.1.b - *Bistabilité du défaut créé par plasma hydrogène*

De façon systématique, nous avons utilisé, pour l'étude D.L.T.S., une impulsion caractérisée par une tension de base V_b égale à - 0.5 Volt et une tension de remplissage V_r nulle. Les valeurs de largeur de zone déplétée sont alors faibles, de l'ordre de quelques dixièmes de micron, et dépendent évidemment du dopage de l'échantillon considéré. Quel que soit l'échantillon étudié, deux spectres différents peuvent être obtenus selon la polarisation appliquée durant la descente en température :

- si l'on applique une tension V_2 nulle à 380 K et que l'on maintient cette tension appliquée durant la descente en température jusqu'à

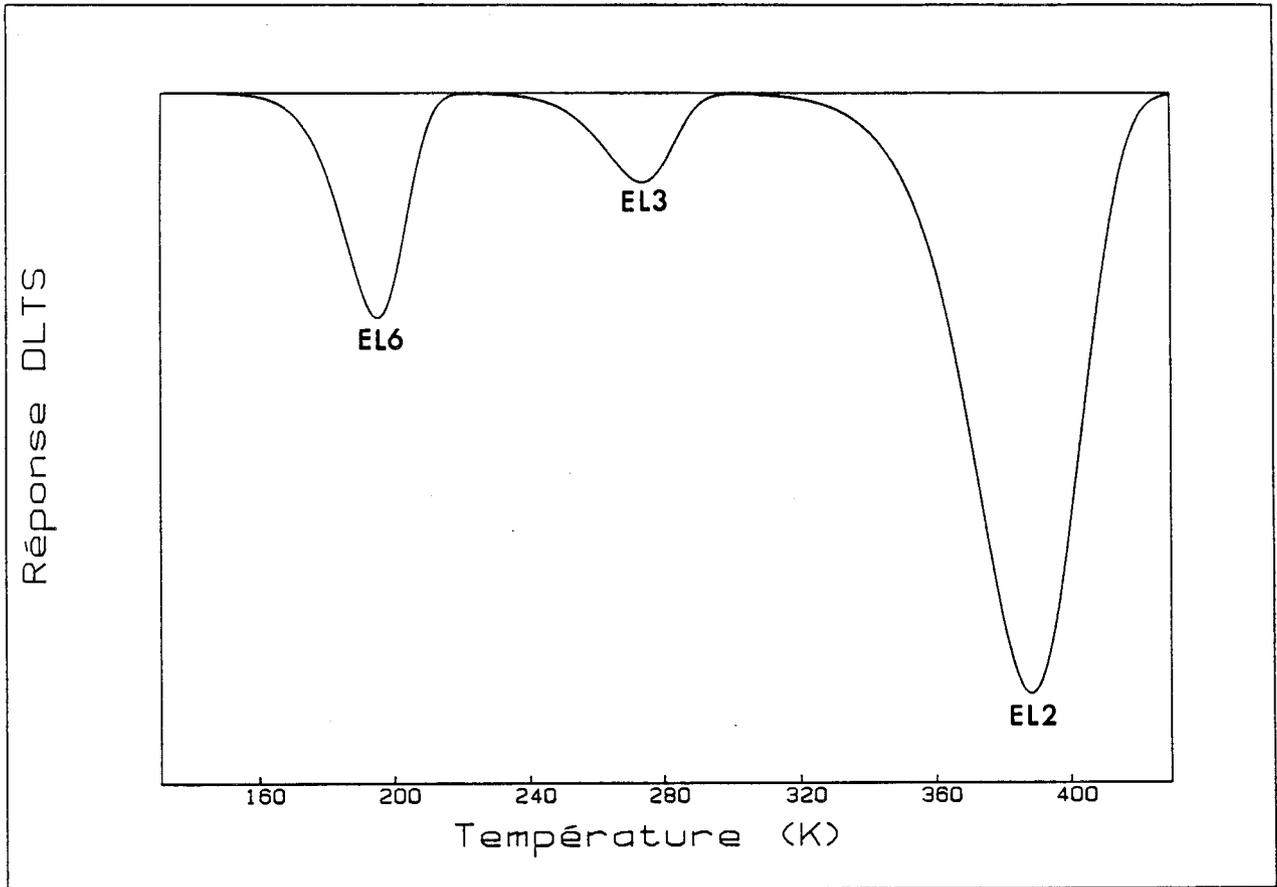


Figure 4 : Spectre D.L.T.S typique obtenu sur un échantillon non recuit avant traitement plasma hydrogène

l'azote, on obtient alors le spectre représenté figure 5.a. Il comprend essentiellement deux pics :

- . le premier, que nous avons appelé "P2", se situe autour de 300 K.
- . le second, proche de 380 K, correspond à EL2.

- en revanche, si l'on applique une tension inverse V_1 , égale à - 5 V, à haute température et que l'on refroidit l'échantillon sous cette polarisation, on observe cette fois que le pic relatif au défaut P2 a pratiquement disparu et qu'un nouveau pic, noté P1, situé à plus basse température, apparaît (figure 5.b).

Sur un échantillon non recuit, le défaut EL6 est encore présent mais sa concentration a faiblement diminué ($N_T \# 6.10^{14}/\text{cm}^3$). Le défaut EL3, quant à lui, n'apparaît plus.

L'hypothèse selon laquelle les deux pics P1 et P2 correspondent à deux configurations d'un même défaut bistable a été confirmée par deux observations :

- la transformation entre les deux spectres D.L.T.S. est réversible et reproductible.

- la polarisation inverse appliquée V_1 , quelle que soit son amplitude, à condition qu'elle soit, en valeur absolue, supérieure à une certaine tension limite V_1 , induit le même spectre.

Cette dernière observation confirme, en outre, que le changement de configuration est dû à une variation d'état de charge, et non à l'effet du champ électrique.

Il est important de signaler que l'amplitude du pic P2 est plus faible que celle de P1. D'autre part, elle n'est atteinte que si l'on applique, à haute température (380 K), une tension nulle durant un temps suffisamment long, de l'ordre de l'heure ; temps durant lequel on observe une décroissance de la capacité de la diode.

Nous avons réitéré la même expérience, en appliquant cette fois une tension directe. La décroissance de la capacité est plus rapide, mais l'amplitude de P2 reste inchangée. Ce phénomène sera discuté dans la troisième partie de ce chapitre.

Afin de construire le diagramme de configuration de ce défaut bistable, les énergies d'ionisation ont tout d'abord été déterminées, puis l'étude des transitions entre les deux configurations a été faite.

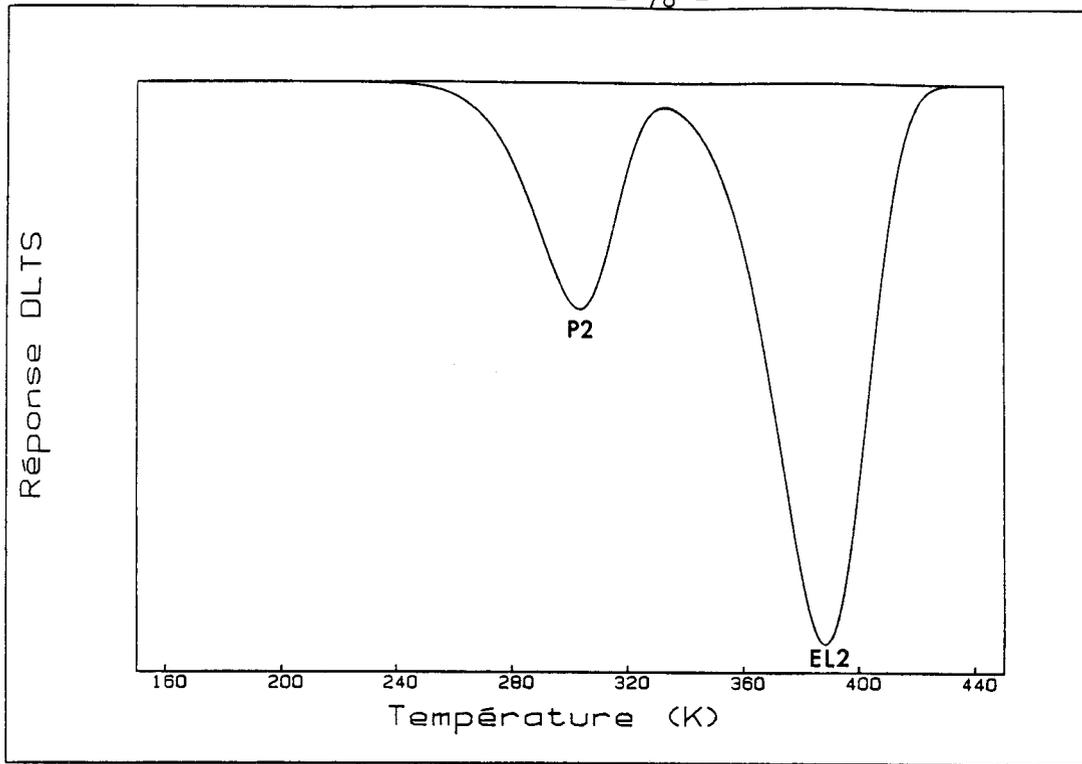


Figure 5.a : Spectre D.L.T.S obtenu après avoir appliqué une tension V_2 nulle à 380 K

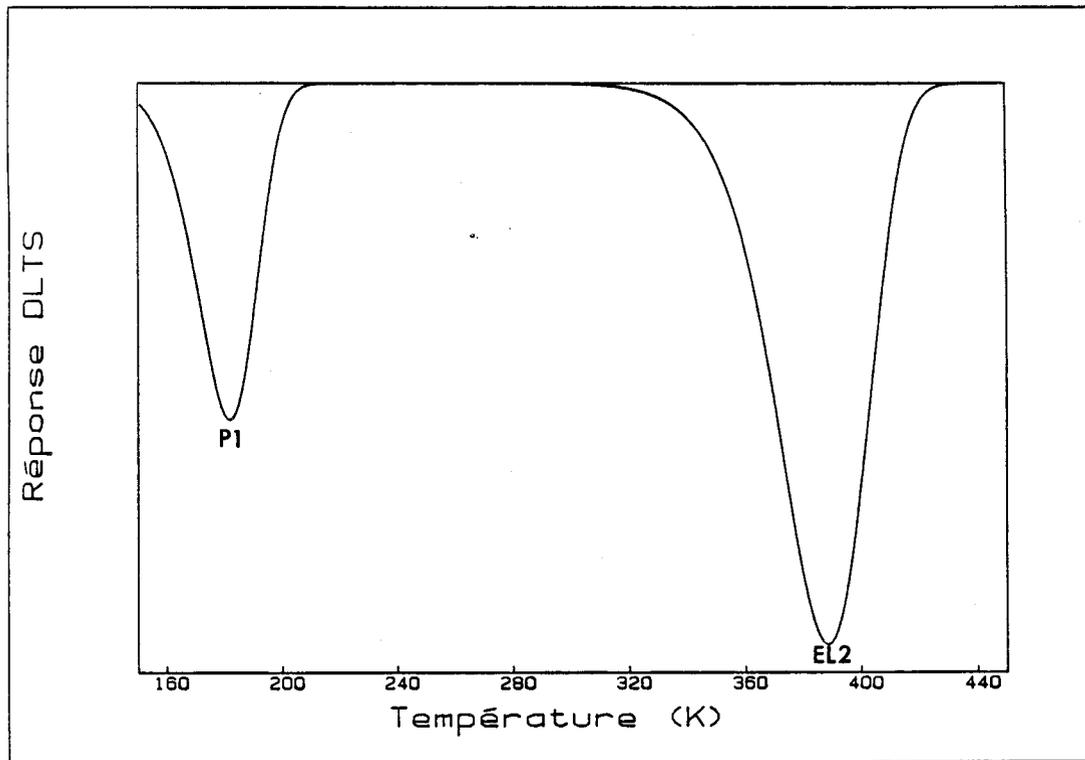


Figure 5.b : Spectre D.L.T.S obtenu après avoir appliqué une tension V_1 de -5 volts à 380 K

II.1.c - Détermination des énergies d'ionisation

L'énergie d'ionisation d'un défaut s'obtient facilement par D.L.T.S. en étudiant la dépendance en température du taux d'émission e_n des électrons.

En effet, la relation liant e_n et T s'exprime par :

$$e_n = \gamma_n \sigma_\infty T^2 \exp - \frac{\Delta E}{kT} \quad (13)$$

avec :

- . γ_n : constante intrinsèque du matériau
- . σ_∞ : section de capture du défaut pour $T \rightarrow \infty$
- . $\Delta E = E_B + (E_C - E_T)$
 - où E_B représente l'énergie d'activation thermique de la section de capture
 - et $(E_C - E_T)$ l'énergie d'ionisation du défaut.

Il suffit alors de tracer la signature du défaut, c'est-à-dire la variation du logarithme de $\frac{T^2}{e_n}$ en fonction de l'inverse de la température. On obtient

ainsi une droite dont la pente vaut $\frac{\Delta E}{k}$ et l'ordonnée à l'origine $-\text{Log}(\gamma_n \sigma_\infty)$

On détermine, de cette manière, deux paramètres : σ_∞ et ΔE , qui, si E_B est faible, est proche de l'énergie d'ionisation du défaut.

Nous avons obtenu :

$$\begin{aligned} \text{pour } \underline{\text{plasma 1}} : & \cdot \Delta E = 0.25 \text{ eV} \\ & \cdot \sigma_\infty \sim 10^{-16} \text{ cm}^2 \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \text{pour } \underline{\text{plasma 2}} : & \cdot \Delta E = 0.55 \text{ eV} \\ & \cdot \sigma_\infty \sim 7.10^{-15} \text{ cm}^2 \end{aligned} \quad (15)$$

II.1.d - Détermination des énergies de transition

Expérimentalement, il a été facile de constater que la transition "P2 \rightarrow P1" était plus simple à induire que la transition inverse. En effet, nous avons déjà signalé (§ II.1.b) que l'amplitude maximale du pic P2

n'était obtenue qu'après avoir appliqué une tension nulle à 380 K durant un temps long, de l'ordre de l'heure. Or à cette même température, il suffit de quelques secondes sous tension inverse pour que la transition "P2 → P1" soit complète.

Cette caractéristique explique, à elle seule, la différence qui existe entre les deux principes de détermination des énergies de transition que nous avons utilisés. En effet, pour pallier à l'impossibilité de refroidir rapidement l'échantillon jusqu'à 77 K, deux solutions ont dû être adoptées:

- pour la transition P2 → P1, le problème a pu être résolu facilement en appliquant une tension nulle durant la descente en température. En effet, nous savons qu'elle ne peut induire une transition inverse que si elle est appliquée un temps suffisamment long à haute température.

- par contre, concernant la transition P1 → P2, on comprend aisément que le traitement serait totalement annihilé par l'application d'une tension inverse durant le refroidissement, et ce quelle que soit son amplitude.

La transition "P2 → P1"

Cette étude a donc été faite en utilisant le principe décrit précédemment (§ I.2.e), la descente en température étant effectuée sous polarisation nulle.

Afin d'obtenir l'énergie de cette transition, nous avons fait des recuits isochrones durant 5 minutes à différentes températures comprises entre 260 et 380 K. La figure 6 représente la variation de l'amplitude des pics relatifs à P1 et P2 en fonction de la température du recuit.

On remarque que :

- la température de transition se situe autour de 340 K
- le rapport des amplitudes est différent de l'unité.

La probabilité de transition r_{21} a été déterminée directement à partir de ces résultats, en supposant que l'amplitude du pic P1 satisfasse la relation (3). On obtient ainsi la valeur de r_{21} pour trois températures.

En utilisant l'équation (4), on détermine directement le facteur préexponentiel $r_{21}(\infty)$ et l'énergie d'activation thermique E_{21} de la transition en traçant le logarithme de $\frac{1}{r_{21}}$ en fonction de l'inverse de la température (figure 7). Le nombre de valeurs expérimentales est faible, mais l'ajustement linéaire est satisfaisant .

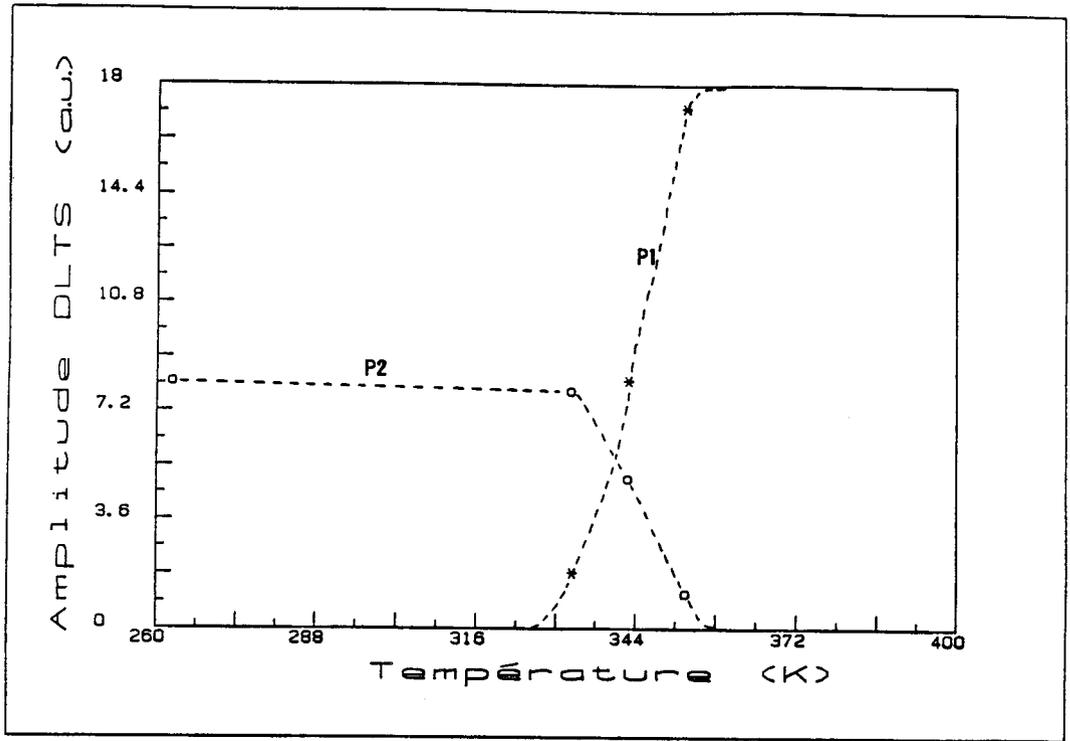


Figure 6 : Etude de la transition P2 --> P1 : variation de l'amplitude des pics P1 et P2 en fonction de la température

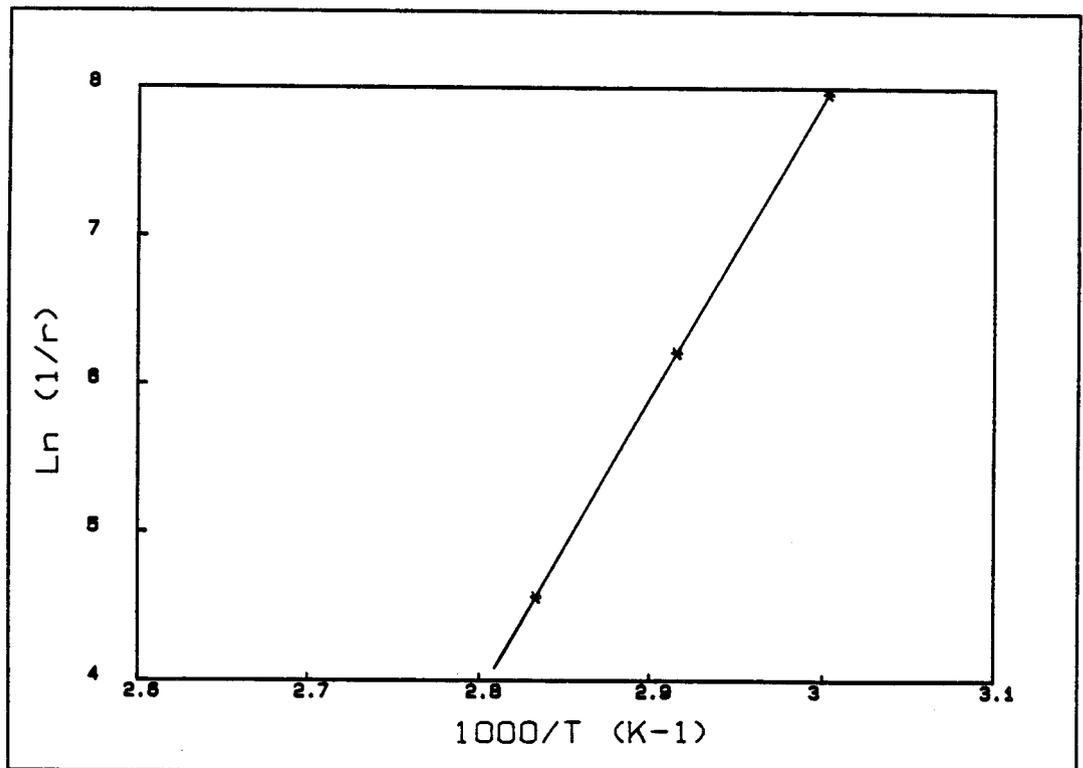


Figure 7 : Variation logarithmique de l'inverse du taux de régénération r_{21} en fonction de l'inverse de la température $1/T$

On obtient les valeurs suivantes

$$\begin{aligned} r_{21}(\infty) &\sim 3.6 \cdot 10^{22} \text{ (s}^{-1}\text{)} \\ E_{21} &= 1.7 \text{ eV} \end{aligned} \tag{16}$$

La transition "P1 \rightarrow P2"

Le principe de détermination de l'énergie E_{12} de cette transition diffère du précédent et a été exposé au paragraphe I.2.f. Nous l'avons appliqué pour différentes températures T_i comprises entre 360 et 380 K, en choisissant un incrément de température d'environ 2 K, ce qui nous a permis d'obtenir 10 triplets de valeurs (T_i , $(P1)_i$, t_i).

Rappelons la signification de ce triplet :

- T_i représente la température à laquelle la tension nulle a été appliquée.
- $(P1)_i$: l'amplitude du pic P1 observée suite à ce traitement
- t_i : le temps mis pour refroidir l'échantillon de la température T_i jusqu'à 77 K.

La variation de l'amplitude des pics relatifs à P1 et P2 est représentée figure 8. On observe que pour une température inférieure à 380 K, la décroissance du pic P1 ne s'accompagne pas d'une croissance de P2. Ce résultat, qui peut paraître surprenant, sera expliqué qualitativement dans la troisième partie de ce chapitre. Ne pouvant, sans risque pour la durée de vie de la diode, continuer ce type d'expérience à plus haute température, nous avons choisi de maintenir l'échantillon à 380 K durant un temps t variable avant de le refroidir. Dans ces conditions, le pic P1 continue de décroître et le pic P2 apparaît et croît en fonction du temps t jusqu'à atteindre sa valeur maximale pour un temps t de l'ordre de l'heure.

Quoiqu'il en soit, nous avons déterminé à l'aide de la relation (10), la probabilité de transition r_{12} pour plusieurs températures. De la même façon que précédemment, on peut alors déterminer le facteur préexponentiel $r_{12}(\infty)$ et l'énergie d'activation E_{12} à l'aide d'un ajustement par une loi d'Arrhénius représenté figure 9.

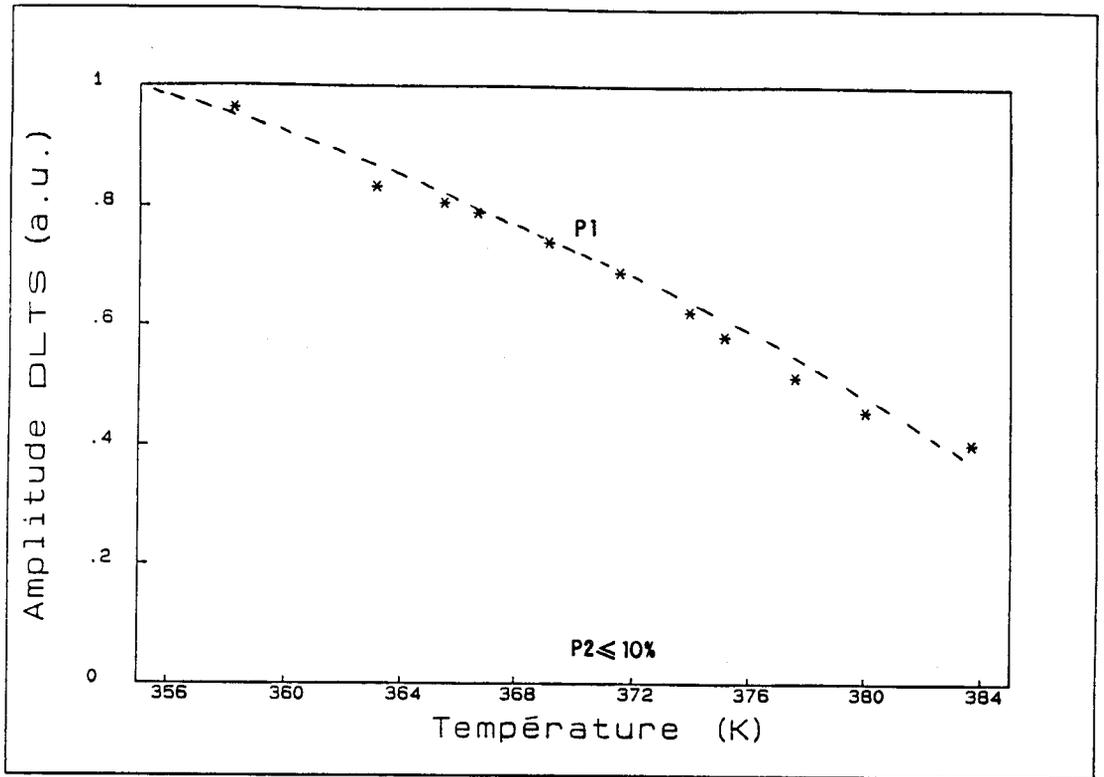


Figure 8 : Etude de la transition P1 --> P2 : variation de l'amplitude des pics P1 et P2 en fonction de la température

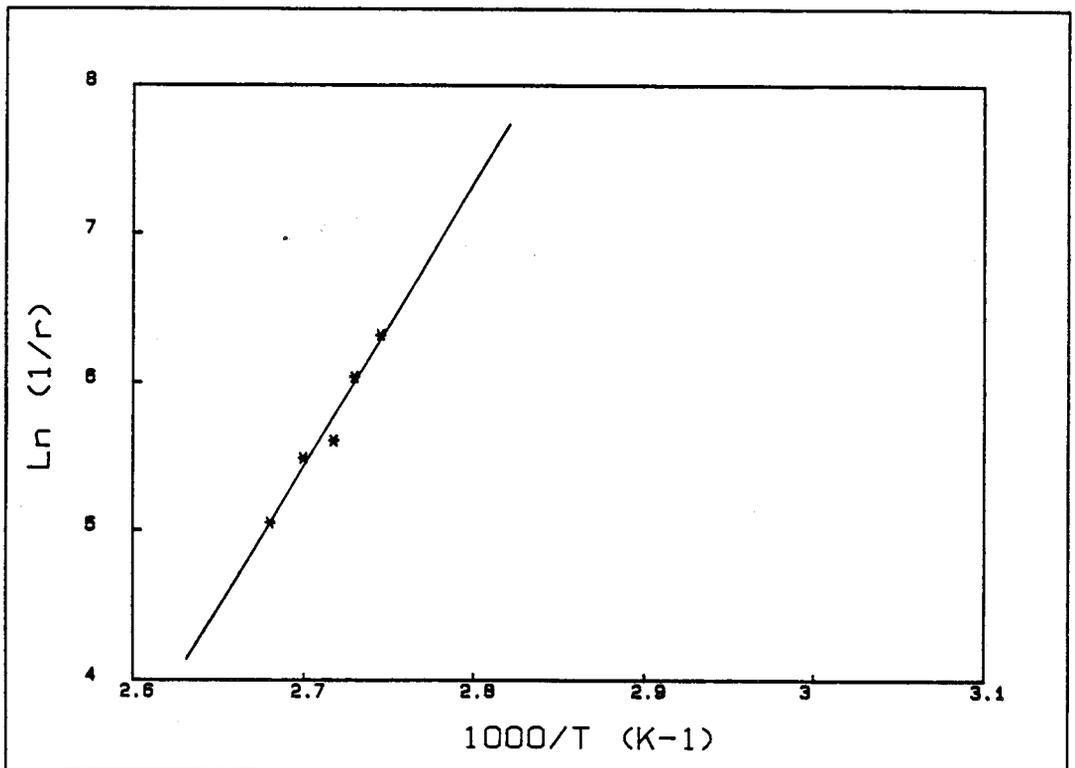


Figure 9 : Variation logarithmique de l'inverse du taux de régénération r_{12} en fonction de l'inverse de la température $1/T$

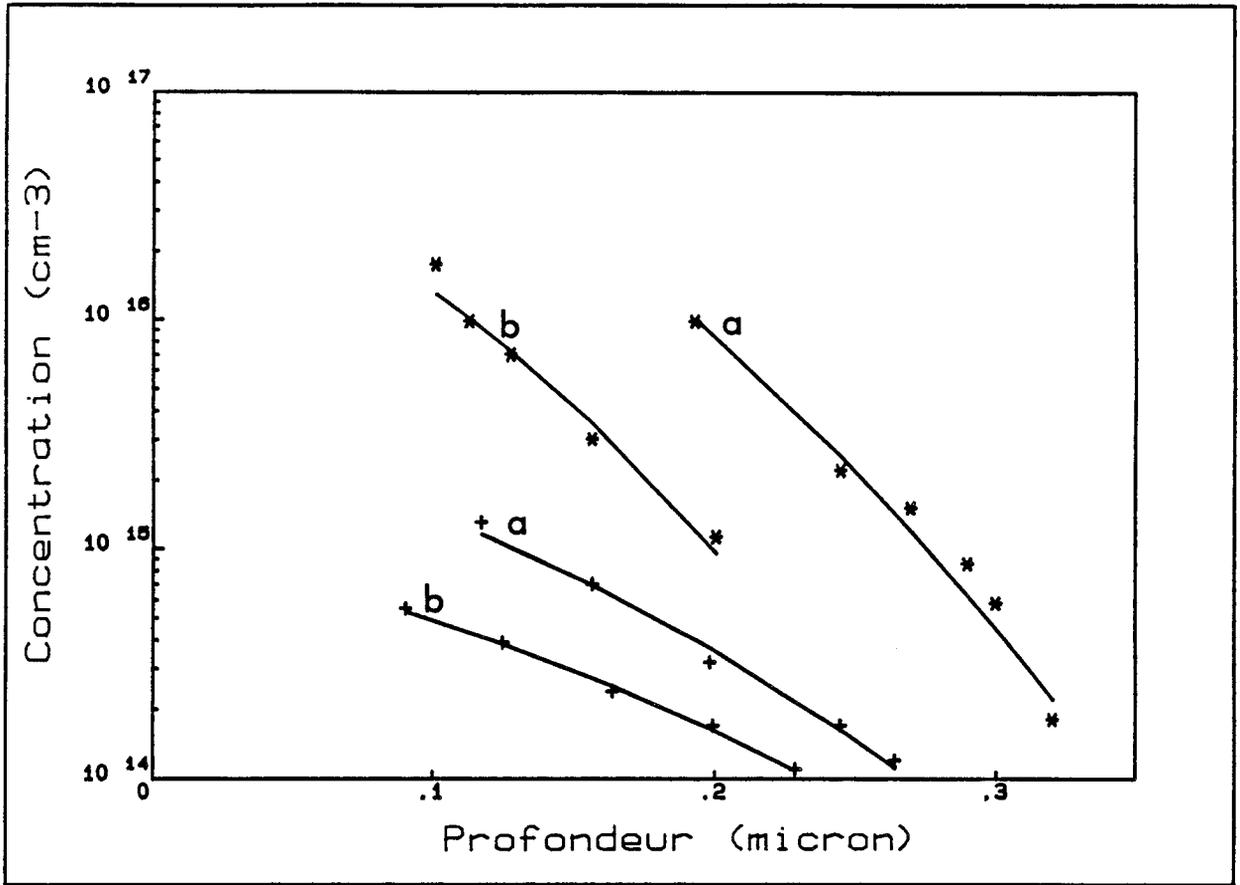


Figure 10 : Profils de concentration du défaut bistable obtenus sur les 2 types de matériau (+ : recuit, * : non recuit) pour les 2 temps d'exposition extrêmes (a : 100s , b : 10s)

On obtient :

$$\begin{aligned} r_{12}(\infty) &\sim 9.10^{19} \text{ s}^{-1} \\ E_{12} &= 1.65 \text{ eV} \end{aligned} \tag{17}$$

Pour les deux transitions, la barrière d'énergie est donc de l'ordre de 1.7 eV. Par contre, les facteurs préexponentiels diffèrent d'un facteur 400 et sont, tous deux, grands par rapport à la fréquence moyenne de vibration du cristal ($\nu \# 6.10^{12} \text{ s}^{-1}$). En réalité, nous pouvons expliquer ce résultat si l'on suppose la barrière d'énergie dépendante de la température (voir annexe 1).

Les différentes énergies utiles pour bâtir le diagramme de configuration ayant été déterminées, nous avons ensuite étudié le profil de concentration de ce défaut ainsi que l'évolution, sous plasma d'hydrogène, de la concentration des différents défauts natifs afin de tenter de préciser la nature du défaut bistable.

II.2. - Etude de la variation de concentration des différents défauts

II.2.a - Profil de concentration du défaut bistable

Pour les deux types de matériau (recuit et non recuit), nous avons étudié le profil de concentration en fonction du temps d'exposition. Pour des raisons pratiques, le profilage a été fait à partir de la configuration Pl. En effet, comme nous l'avons vu, il est plus simple et surtout plus rapide de placer le défaut sous cette configuration.

Les profils étant proches, seuls ceux obtenus pour les temps extrêmes, et ceci pour les deux matériaux, sont représentés figure 10. On remarque que :

- la concentration croît avec le temps d'exposition, et que, quel que soit ce temps, dans le matériau recuit, elle est plus faible d'environ un facteur 10.

- ce défaut est situé dans une région proche de la surface (inférieure à 0.5 μm) et que le profil associé peut être ajusté correctement par la fonction erreur suivante :

$$C(x) = C_s \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \tag{16}$$

où :

- C_s représente la concentration superficielle
- D : le coefficient de diffusion
- t : le temps de diffusion.

On en déduit alors un coefficient moyen de diffusion égal à $8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$.

II.2.b - Evolution de la concentration des défauts natifs

Cette étude a consisté à évaluer l'influence du traitement plasma sur la concentration des différents défauts natifs. Elle a été faite sur du matériau non recuit qui contient, avant traitement, trois défauts notés : EL6, EL3 et EL2 (§ II.1.a).

Le défaut EL3, qui était présent en faible concentration ($3 \cdot 10^{14}/\text{cm}^3$) avant traitement plasma, a complètement disparu. La concentration de EL6, quant à elle, n'est que faiblement diminuée (25 %). Enfin, le résultat le plus important est l'absence de variation de concentration du défaut natif EL2.

L'ensemble des résultats expérimentaux est discuté dans la troisième partie de chapitre. Elle s'organise selon deux axes :

- nous allons tout d'abord présenter une explication permettant d'interpréter les principaux résultats obtenus au cours de l'étude de la bistabilité de ce défaut.

- nous allons ensuite analyser le profil de concentration de ce défaut, ainsi que la variation de concentration des différents défauts natifs ; analyse qui nous a permis de proposer un modèle microscopique pour ce défaut bistable induit par plasma d'hydrogène.

III. - DISCUSSION

III.1. - Bistabilité du défaut induit par plasma d'hydrogène

Si l'étude de la bistabilité de ce défaut a permis de bâtir le diagramme de configuration (figure 11), il n'en reste pas moins que plusieurs résultats expérimentaux nous sont apparus étranges. Citons les deux principaux :

- le premier concerne l'amplitude du pic P2 qui est inférieure à celle de P1, résultat en contradiction avec le profil de concentration obtenu. En effet, compte tenu de la position énergétique de ces niveaux, nous savons (§ I.2.b) que la zone d'étude de P2 est plus proche de la surface que celle de P1. Or la concentration augmente en surface, nous aurions donc dû observer un pic P2 de plus grande amplitude que P1.

- le second point troublant se rapporte aux cinétiques de transition et plus particulièrement à la transformation $P1 \rightarrow P2$ qui se produit en deux étapes, à savoir :

- . premièrement, une décroissance de P1 à amplitude P2 nulle
- . puis, une diminution de P1 qui se poursuit mais qui est, cette fois, accompagnée de la croissance de P2.

En réalité, l'analyse fine des conditions de polarisation, et par conséquent des zones d'étude du défaut, va nous permettre d'expliquer ces différentes observations expérimentales.

III.1.a - Analyse des conditions de polarisation - Conséquences sur les populations de P1 et P2

Rappelons tout d'abord la valeur des différentes polarisations utilisées au cours de cette étude. De façon systématique, nous avons choisi pour l'étude D.L.T.S., une impulsion ayant une tension de base V_b égale à - 0.5 V et une tension de remplissage V_r nulle. Les tensions V_1 et V_2 , permettant de configurer respectivement le défaut sous P1 et P2, ont été fixées à - 5 V pour V_1 et 0 V pour V_2 .

Si la valeur de tension V_1 vérifie sans ambiguïté la condition nécessaire pour que tous les défauts soient sous P1 dans la zone d'ionisation de P1 (§ I.2.c), par contre le choix d'une tension V_2 nulle égale à V_r ne permet

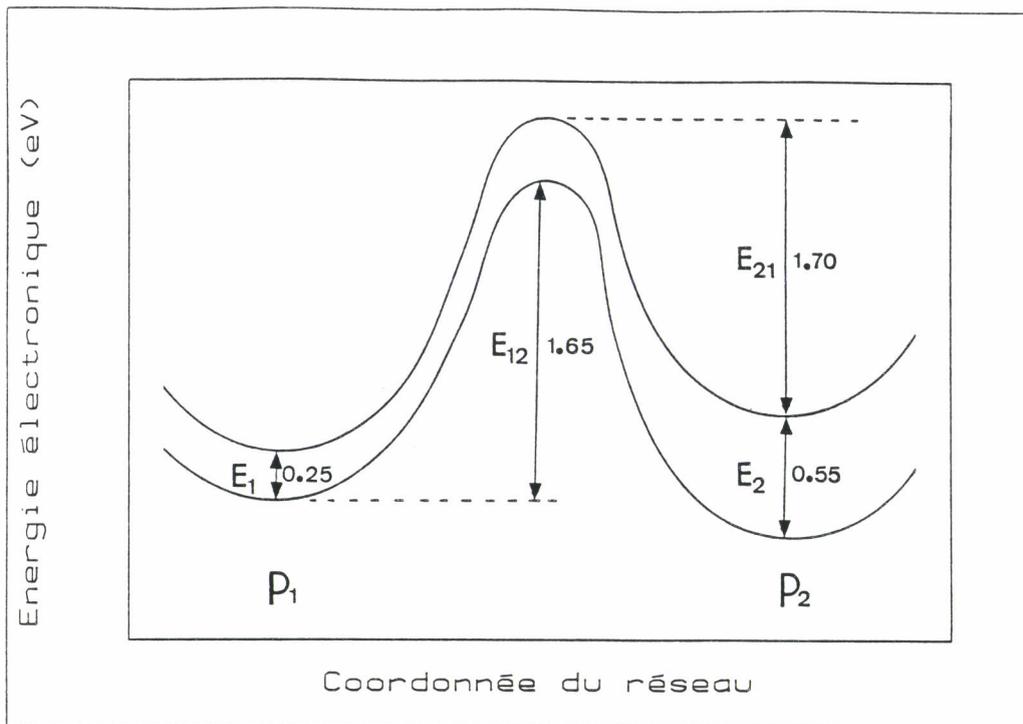


Figure 11 : Diagramme de configuration du défaut bistable induit par plasma d'hydrogène

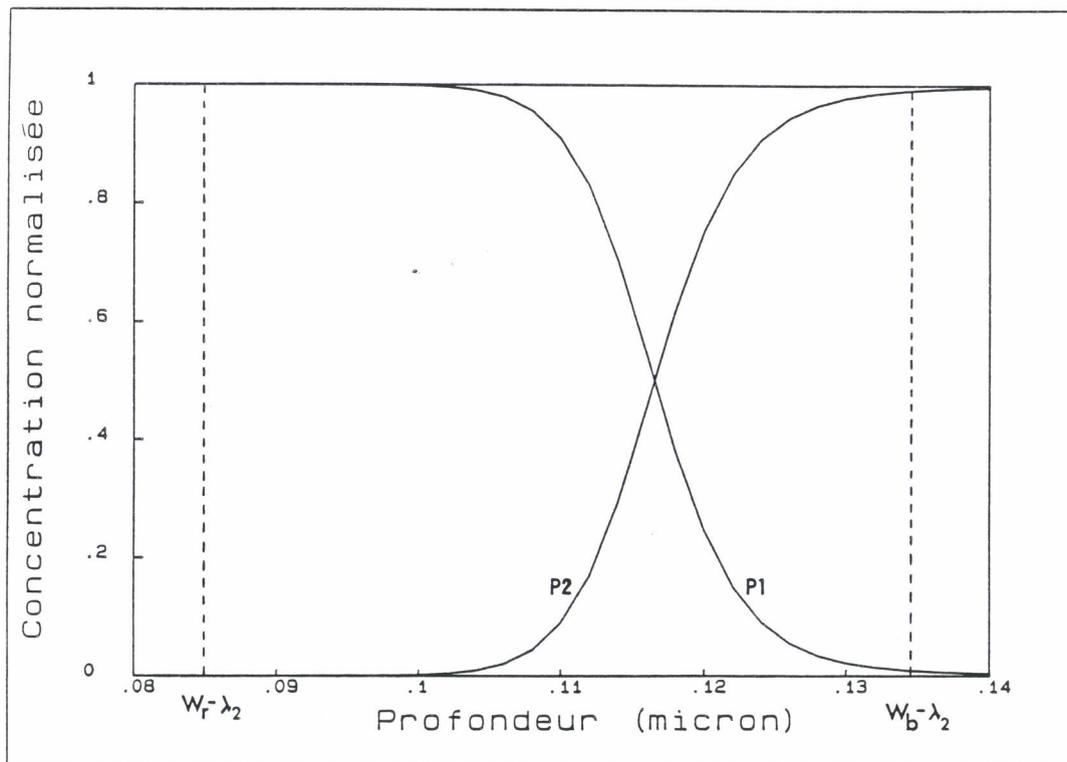
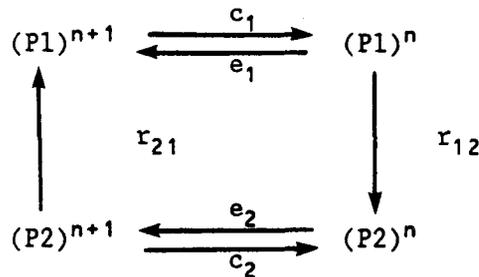


Figure 12 : Répartition du défaut entre les deux configurations P_1 et P_2 dans la zone d'étude de P_2

pas de satisfaire la condition énoncée au paragraphe I.2.d. En effet, on a alors l'égalité des largeurs de zone déplétée $W(V_2)$ et W_r , et de fait, la relation " $W(V_2) - \lambda_1 \leq W_r - \lambda_2$ " ne peut être vérifiée.

Les raisons du choix d'une telle polarisation seront exposées plus loin (§ III.1.d).

Par conséquent, dans la zone d'étude de P2, les deux configurations du défaut vont alors coexister. Les échanges peuvent se schématiser de la façon suivante :



où :

- c_1 et c_2 représentent respectivement la probabilité de capture par unité de temps, du défaut dans sa configuration P1 et P2
- e_1 et e_2 représentent respectivement la probabilité d'émission
- r_{12} et r_{21} désignent respectivement la probabilité de transition $P1 \rightarrow P2$ et vice-versa.

La résolution, à l'équilibre thermodynamique, des équations différentielles régissant la population de P1 et P2 dans leurs différents états de charge est présentée en Annexe 2. Nous avons pu ainsi simuler la répartition de défauts entre les deux configurations (figure 12), on observe que si au point $W_b - \lambda_2$ la quasi totalité des défauts se trouve sous P2, en $W_r - \lambda_2$, le nombre de défauts P2 est négligeable. Ainsi, la tension V_2 ne permet de configurer sous P2 qu'une faible fraction de défauts (environ 30 %) dans la zone d'étude de P2.

On comprend alors que, bien que dans la zone d'étude de P2 la concentration totale de défauts soit plus importante, la faible fraction de défauts configurés sous P2 permet néanmoins d'expliquer que le pic P2 observé soit de plus faible amplitude.

Nous allons analyser maintenant les cinétiques de transition.

III.1.b - Etude détaillée de la transition P2 → P1

Cette transition s'étudie en appliquant, à haute température la tension V_2 afin de placer le défaut dans sa configuration P2, puis en appliquant, à une température T donnée, la tension V_1 durant un temps t.

Nous savons maintenant que lorsque la diode est polarisée sous V_2 durant un temps suffisamment long à 380 K, la situation est la suivante :

- dans la zone d'étude de P2, coexistent une faible concentration de défauts dans l'état P2 et de nombreux défauts P1 (figure 12)
- en revanche, dans la zone d'étude de P1, tous les défauts sont dans l'état P2.

Sans autre traitement, on observe alors un unique pic P2.

La tension V_1 va induire, quelle que soit la zone d'étude, la même transition P2 → P1. Dans la zone d'ionisation de P2, la concentration de défauts dans l'état P2 va donc diminuer ; dans celle relative à P1, des défauts de type P1 vont naître et ils seront alors observables par D.L.T.S. Ainsi, on observe une diminution du pic P2 accompagnée de la naissance du pic P1.

De cette façon, on comprend mieux que le rapport des amplitudes soit différent de l'unité. En effet, non seulement la zone d'étude diffère d'une configuration à l'autre, mais de plus, la tension V_2 ne permet pas de fixer totalement le défaut sous sa configuration P2 dans la zone où il est observable.

III.1.c - Etude détaillée de la transition P1 → P2

La cinétique de la transition P1 → P2 est plus insolite, mais elle peut néanmoins se comprendre facilement si l'on admet que sous V_2 cette transition sera beaucoup plus facile dans la zone d'étude de P1 que dans celle de P2. Pour s'en convaincre, il suffit d'ailleurs de se reporter à la répartition de population entre les deux configurations représentée figure 12. Elle traduit simplement le fait que, sous polarisation V_2 , le nombre de porteurs libres est plus important dans la zone d'ionisation relative à P1, et par conséquent la transition vers l'état P2, qui nécessite au préalable que le défaut P1 se remplisse, sera plus rapide. En appliquant, avant ce traitement, la tension V_1 à 380 K, le défaut sera complètement configuré sous P1 dans les deux zones d'ionisation.

La tension V_2 , appliquée à partir d'une température T va donc induire en parallèle :

- une transition rapide dans la zone d'ionisation de P1 qui va se traduire par une décroissance du pic P1

- une transition beaucoup plus lente dans la zone d'ionisation de P2 ; le pic associé au défaut P2 va donc croître très lentement.

La cinétique, en deux étapes, observée expérimentalement est ainsi décrite.

Nous venons de montrer que le choix d'une tension V_2 nulle, ne satisfaisant pas la condition énoncée au paragraphe I.2.d, était à l'origine de l'ensemble des résultats quelque peu curieux que nous avons obtenus lors de l'étude de la bistabilité de ce défaut.

Nous allons maintenant exposer les raisons qui ont suscité ce choix.

III.1.d - Raisons du choix de la tension V_2

En réalité, nous avons essayé de déterminer la tension V_2 permettant de configurer totalement le défaut sous P2. En effet, l'étude de la bistabilité de ce défaut eût alors été grandement simplifiée.

Malheureusement, nous avons été forcés de constater que, quelle que soit la valeur de tension V_2 directe, l'amplitude de P2 demeurerait inchangée.

Ce résultat semblerait donc signifier que la "condition de bandes plates" ne puisse être réalisée pour une diode Schottky. En effet, en "bandes plates", tous les défauts se trouveraient alors dans leur configuration P2, quelle que soit leur position, et de fait la condition aurait dû être satisfaite.

Polariser une diode en directe à haute température étant préjudiciable pour sa durée de vie, nous avons choisi de rester sous polarisation V_2 nulle.

Nous allons maintenant examiner les résultats concernant l'étude du profil de concentration de ce défaut, et montrer qu'ils apportent de précieux renseignements concernant la nature de ce défaut bistable.

III.2. - Modèle microscopique du défaut bistable

L'étude des profils de concentration du défaut bistable a permis d'obtenir essentiellement deux résultats complémentaires, permettant chacun de déduire la nature de l'une des entités du défaut.

III.2.a - Relation avec l'hydrogène

Nous avons montré que les différents profils pouvaient être correctement ajustés par une loi de diffusion. Nous avons pu ainsi déduire un coefficient de diffusion de l'ordre de $8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$. Or ce résultat est proche de la valeur du coefficient de l'hydrogène, calculée soit à partir de la relation proposée par ZAVADA [11] ($6.2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$), soit à partir de la relation d'OMELJANOVSKY [12] ($2.6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$). Nous pouvons donc raisonnablement admettre que le défaut bistable observé résulte de la diffusion de l'hydrogène dans le matériau.

III.2.b - Relation avec l'arsenic

Ensuite, nous avons noté que la concentration de défauts bistables, dans du matériau préalablement recuit sous arsine à 850°C , était plus faible d'un facteur 10.

Dans un premier temps, nous avons supposé que le défaut induit par plasma d'hydrogène provenait de la transformation d'un défaut natif présent avant traitement. Malheureusement, cette hypothèse a dû être rejetée pour deux raisons :

- la concentration des défauts natifs EL6 et EL3 est trop faible, et de toute façon, ces défauts n'existent pas dans le matériau recuit.
- le défaut EL2 n'est pas affecté par le plasma d'hydrogène. Ce résultat est d'ailleurs en contradiction avec la passivation par hydrogène de EL2 observée par J. LAGOWSKI et al. [5]. Précisons, toutefois, que les caractéristiques du plasma sont très différentes dans les deux cas.

Les défauts natifs ne pouvant être à l'origine du défaut bistable, nous en avons conclu que l'explication provenait du matériau lui-même. De fait, il est communément admis que l'arsenic est volatil [13] ; c'est d'ailleurs pour cette raison que le recuit du GaAs s'effectue toujours sous

encapsulant ou, comme c'est le cas ici, sous pression d'arsine. Malgré tout, nous savons que dans ces conditions, la concentration d'arsenic chute en surface [14]. Nous en avons conclu que le défaut bistable est lié à l'arsenic.

III.2.c - Modèle proposé : $As_{Ga}-H$

L'étude du profil de concentration du défaut bistable a donc permis de préciser sa nature : il s'agit d'un complexe arsenic-hydrogène. Parmi les différentes configurations possibles de l'arsenic (As_{As} , As_{Ga} , As_i), nous avons retenu l'antisite, principalement en raison de son caractère insaturé.

En effet, l'antisite est un double donneur, il possède donc, selon son état de charge, 1 ou 2 électrons non appairés, la liaison avec l'hydrogène sera alors facile.

La liaison d'un atome d'hydrogène avec As_{As} et As_i reste néanmoins possible, mais elle est moins probable car :

- dans le premier cas, elle nécessite de casser une liaison,
- dans le second, nous savons que la concentration d'interstitiels est relativement faible [15].

Par conséquent, nous proposons que le défaut bistable, induit par plasma d'hydrogène, soit le complexe formé d'un antisite d'arsenic et d'un atome d'hydrogène : $As_{Ga}-H$; la bistabilité étant induite par le changement de position d'équilibre de l'hydrogène.

III.2.d - Conséquence pour le défaut EL2

Si l'on admet le modèle $As_{Ga}-H$ pour le défaut bistable, on en déduit que le défaut natif EL2 ne peut être l'antisite isolé, car nous aurions dû alors observer une variation de sa concentration.

Par contre, ce résultat n'apporte pas d'informations supplémentaires permettant d'infirmer ou de confirmer le modèle $As_{Ga}-As_i$ pour EL2.

CONCLUSION

Le traitement plasma hydrogène utilisé pour cette étude induit essentiellement un défaut bistable dans une région proche de la surface. A l'aide de la technique D.L.T.S., la détermination complète de son diagramme de configuration a pu être réalisée.

L'étude du profil de concentration de ce défaut a, quant à elle, permis de proposer le modèle microscopique constitué d'un atome d'hydrogène lié à un antisite d'arsenic ; la bistabilité étant alors induite par le changement de position d'équilibre de l'hydrogène.

Cette identification, proposée à partir d'une seule technique de mesure, requiert évidemment, pour être validée, des études complémentaires tant d'un point de vue expérimental que théorique.

Toutefois, si l'on admet cette hypothèse, on en déduit alors que le défaut natif EL2, dont la concentration n'a pas été modifiée par ce traitement, ne peut être identifié à l'antisite d'arsenic isolé.

ANNEXE 1

Elle a pour but d'expliquer les valeurs élevées des facteurs préexponentiels $r_{12}(\infty)$ et $r_{21}(\infty)$ obtenues lors de l'étude des transitions entre les deux configurations du défaut bistable.

Considérons, pour cela, que les barrières d'énergie de transition varient en fonction de la température, ce qui est à priori, tout à fait concevable. Au premier ordre nous pouvons écrire cette variation de la façon suivante :

$$E(T) = E_0 - \alpha T \quad (1)$$

La probabilité de transition s'écrit alors :

$$r(T) = r_{\infty} \exp - \frac{E(T)}{kT} \quad (2)$$

Soit encore :

$$r(T) = \left(r_{\infty} \exp \frac{\alpha}{k} \right) \exp - \frac{E_0}{kT} = r_m \exp - \frac{E_0}{kT} \quad (3)$$

Expérimentalement, le facteur préexponentiel mesuré r_m est donc, en réalité, pondéré par un terme $\exp \frac{\alpha}{k}$, qui traduit la variation de l'énergie en fonction de la température, principalement induite par la dilatation du cristal.

Si l'on suppose que la valeur réelle du facteur préexponentiel est de l'ordre de grandeur de la fréquence de vibration ν_0 du cristal ($\nu_0 \approx 6 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$), on peut alors déterminer la valeur du coefficient α pour les deux transitions à l'aide de la relation suivante :

$$\alpha = k \text{ Ln } \frac{r_m}{\nu_0} \quad (4)$$

On obtient pour la transition "P2 \rightarrow P1", une valeur α égale à 2 meV/K, et pour la transition "P1 \rightarrow P2" une valeur de 1.4 meV/K.

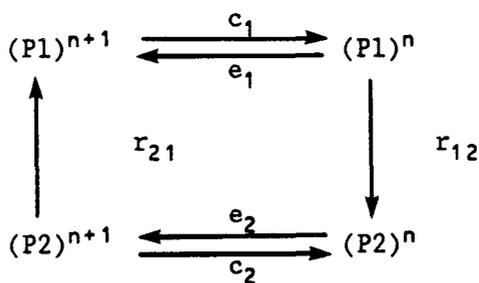
Ces deux valeurs sont à comparer à celle obtenue pour la variation d'énergie de la bande interdite du GaAs [16] : $\alpha \approx 0.54 \text{ meV/K}$.

Les ordres de grandeur sont donc tout à fait comparables, de plus nous pouvons raisonnablement concevoir que les valeurs de α relatives aux barrières d'énergie de transition soient sensiblement différentes de celle se rapportant à l'énergie de la bande interdite.

ANNEXE 2

Le but est de déterminer, à l'équilibre thermodynamique, en tout point x , la répartition de défauts entre les deux configurations P1 et P2. Pour ce faire, nous allons, dans un premier temps, écrire les équations différentielles régissant les différentes populations, puis nous allons les résoudre pour la situation d'équilibre.

Le schéma représentant les différents échanges est rappelé ci-dessous :



Ces échanges correspondent soit à une ionisation du défaut, soit à un changement de configuration.

Les probabilités de transition r_{12} et r_{21} et celles d'émission e_1 et e_2 sont indépendantes de la position du défaut considéré ; par contre, les probabilités de capture c_1 et c_2 en dépendent par l'intermédiaire du nombre de porteurs libres $n(x)$.

Nous pouvons alors écrire :

$$\frac{d}{dt} n_{T_1} = - e_1 n_{T_1} + c_1 [N_{T_1} - n_{T_1}] - r_{12} n_{T_1} \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt} n_{T_2} = - e_2 n_{T_2} + c_2 [N_{T_2} - n_{T_2}] + r_{12} n_{T_1} \quad (2)$$

$$\frac{d}{dt} [N_{T_2} - n_{T_2}] = - r_{21} [N_{T_2} - n_{T_2}] - c_2 [N_{T_2} - n_{T_2}] + e_2 n_{T_2} \quad (3)$$

$$\frac{d}{dt} [N_{T_1} - n_{T_1}] = r_{21} [N_{T_2} - n_{T_2}] + e_1 n_{T_1} - c_1 [N_{T_1} - n_{T_1}] \quad (4)$$

où :

- N_{T_1} représente la concentration de défauts sous P1
- n_{T_1} , la concentration de défauts P1 dans l'état de charge n
- N_{T_2} représente la concentration de défauts sous P2
- n_{T_2} , la concentration de défauts P2 dans l'état de charge n.

La relation $N_{T_1} + N_{T_2} = N_T$ est évidemment vérifiée.

A l'équilibre thermodynamique, on obtient alors les relations suivantes :

$$N_{T_1} = \frac{N_T}{1 + \frac{c_1 r_{12} (e_2 + c_2 + r_{21})}{r_{21} e_2 (e_1 + c_1 + r_{12})}} \quad (5)$$

$$n_{T_1} = \frac{c_1}{e_1 + c_1 + r_{12}} N_{T_1} \quad (6)$$

$$N_{T_2} = \frac{N_T}{1 + \frac{r_{21} e_2 (e_1 + c_1 + r_{12})}{c_1 r_{12} (e_2 + c_2 + r_{21})}} \quad (7)$$

$$n_{T_2} = \frac{c_2 + r_{21}}{e_2 + c_2 + r_{21}} N_{T_2} \quad (8)$$

La simulation du nombre de défauts configurés sous P1 et P2, dans la zone d'ionisation de P2 (voir figure 12) a été faite en utilisant les relations obtenues précédemment. Les différents paramètres étant les suivants :

- température $T = 385 \text{ K}$
- concentration de dopant $N_d = 5 \cdot 10^{16} / \text{cm}^3$
- largeur de zone déplétée $W(V_2) = W_r = 0.2 \text{ } \mu\text{m}$.



On observe effectivement que le défaut n'est que partiellement configuré sous P2 dans sa zone d'étude.

BIBLIOGRAPHIE

1. S.J. PEARTON, M. STAVOLA and J.W. CORBETT
Fifteen International Conference on Defects in Semiconductors
(Ed. by G. Ferenczi, Trans. Tech. Publications) p. 25 (1989)
2. S.J. PEARTON, W.C. DAUTREMONT-SMITH, J. CHEVALLIER, C.W. TU and
K.D. CUMMINGS
J. Appl. Phys. 59, 2821 (1986)
3. S.J. PEARTON, W.C. DAUTREMONT-SMITH, C.W. TU, J.C. NABITY, V.
SWAMINATHAN, M. STAVOLA and J. CHEVALLIER
Inst. Phys. Conf. Ser. n° 83, CH 5, p. 289 (1986)
4. S.J. PEARTON and A.J. TAVENDALE
Electronics Letters 18, 715 (1982)
5. J. LAGOWSKI, M. KAMINSKA, J.M. PARSEY, H.C. GATOS and
M. LICHTENSTEIGER
Appl. Phys. Lett. 41, 1078 (1982)
6. D.V. LANG
J. Appl. Phys. 45, 3023 (1974)
7. D. PONS
Thèse de Docteur Ingénieur - Université de PARIS VI (1979)
8. J.L. BENTON and M. LEVINSON
in Defects in Semiconductors II, edited by S. Mahajan and J.W. Corbett
(North-Holland, New-York, 1983) p. 95
9. D. STIEVENARD and D. VUILLAUME
J. Appl. Phys. 60, 973 (1986)

10. G.M. MARTIN, A. MITONNEAU and A. MIRCEA
Electronics Letters Vol. 13 (7) p. 191 (1977)
11. J.M. ZAVADA, H.A. JENKINSON, R.G. SARKIS and R.G. WILSON
Appl. Phys. 58, 3731 (1985)
12. E.M. OMELJANOVSKY, A.V. PAKHOMOV, A.J. POLYAKOV, A.V. GOVORKOV
Proceedings of the 5th International Conference on Semi-insulating
Materials, Malmö, Sweden (1988)
13. W.M. DUNCAN and G.H. WESTPHAL
VLSI Electronics Microstructure Science Vol. 11, CH. 2 (1985)
14. X. BODDAERT, X. LETARTRE, D. STIEVENARD and J.C. BOURGOIN
Proceedings of MRS Meeting, Boston, 1988, in press
15. G.A. BARAFF and M. SCHLUTER
Phys. Rev. Lett. 55, 1327 (1985)
16. C.D. THURMOND
J. Electrochem. Soc. 122, 1133 (1975)

SECONDE PARTIE

STABILITE THERMIQUE

CHAPITRE IV

STABILITE DES DEFAUTS

CREES PAR IRRADIATION ELECTRONIQUE

INTRODUCTION

L'irradiation électronique est le moyen le plus adapté pour créer des défauts intrinsèques simples. Effectivement, du fait du rapport des masses entre les électrons et les atomes du réseau, des électrons incidents d'énergie comprise entre 250 keV et 1.5 MeV ne peuvent déplacer qu'un seul atome au cours d'une collision élastique. Par conséquent, dans cette gamme d'énergie, les défauts créés sont essentiellement constitués d'atomes isolés, déplacés en position interstitielle ("interstitiels"), laissant derrière eux des sites cristallins vacants ("lacunes"). Si les interstitiels et les lacunes sont stables dans les conditions d'irradiation, les défauts créés seront donc des paires lacune-interstitiel (paires de Frenkel). Au contraire, si les interstitiels ou les lacunes sont mobiles, les défauts observés seront des complexes résultant de la diffusion de l'entité mobile vers les impuretés du cristal ou d'autres défauts.

La connaissance des propriétés de ces défauts intrinsèques est très utile pour ensuite tenter de comprendre le comportement de défauts natifs, créés lors de processus de croissance, et qui ne sont en réalité formés que d'un assemblage de défauts intrinsèques simples.

Diverses études, menées essentiellement sur du matériau de type n, ont permis de montrer, qu'en fonction des conditions d'irradiation (température, énergie, flux), des défauts primaires ou complexes peuvent être formés.

Ce chapitre s'organise en deux parties : la première résume les principales propriétés des défauts primaires (conditions de création, nature, stabilité) , la seconde expose celles des défauts complexes.

I. - LES DEFAUTS PRIMAIRES

I.1. - Création des défauts primaires

Les défauts introduits par irradiation électronique dans le GaAs de type n ont fait l'objet d'un nombre important d'études [1-4].

Diverses observations expérimentales, résumées ci-dessous, ont permis de conclure que *les défauts créés par irradiation électronique à 1 MeV, à température ambiante, sont des défauts primaires créés dans le sous réseau arsenic*. En effet :

i) leur taux d'introduction, défini comme étant le rapport entre la concentration du défaut et la dose d'irradiation, ne dépend pas de la température entre 4 K et 300 K [4]. De plus, il est le même quel que soit le type de croissance du matériau, et quelles que soient la nature et la concentration des impuretés présentes avant irradiation [5].

ii) la concentration totale des défauts introduits est proche de la valeur théorique calculée à partir de la section efficace de déplacement en choisissant une énergie de seuil de 10 eV. De plus, la concentration de ces défauts varie linéairement avec la dose d'irradiation [1].

iii) la forte anisotropie du taux d'introduction en fonction de l'énergie pour des faisceaux orientés suivant les directions opposées [111] Ga et [111] As a permis de conclure que les défauts observés proviennent du déplacement d'atomes d'arsenic [6]. Cette conclusion a été confirmée par l'absence de variation du taux d'introduction en fonction de la fraction (1-x) de gallium dans le ternaire $Ga_{1-x} Al_x As$ [7].

Les défauts primaires habituellement rencontrés dans le matériau de type n sont au nombre de sept, et comprennent cinq pièges à électrons notés E1-E5 et deux pièges à trous H0 et H1. *Ces défauts sont supposés correspondre à une distribution de paires proches de type lacune-interstitiel dans le sous réseau arsenic.*

I.2. - Stabilité des défauts primaires

I.2.a - *Situation actuelle*

L'étude de la stabilité thermique des défauts E a permis de montrer qu'ils se recuisent globalement avec une cinétique du premier ordre

permettant de déduire une énergie d'activation thermique de 1.5 eV, ainsi qu'un facteur préexponentiel de l'ordre de 10^{12}s^{-1} .

Cette cinétique a été interprétée en terme d'annihilation de paires proches s'effectuant par migration de l'interstitiel vers sa lacune suivie de sa recombinaison.

Toutefois, il existe des divergences concernant l'interprétation physique de l'énergie d'activation de ces paires. En effet, D. PONS considère que cette énergie, égale à 1.5 eV, correspond à l'énergie de migration de l'arsenic [9], alors que J.C. BOURGOIN estime qu'elle se rapporte à l'énergie de recombinaison de la paire lacune-interstitiel [10].

Cette ambiguïté concernant l'énergie d'activation du recuit de paires proches sera discutée ci-dessous et ne doit pas masquer l'important effet de l'état de charge sur le recuit de certaines paires, mis en évidence par D. PONS [11]. Il a, en effet, montré que les pièges E2 et E3 ne se recuisent pas lorsqu'ils sont vides.

I.2.b - Discussion

Si l'on considère que les défauts E correspondent à différentes configurations de la paire proche lacune-interstitiel, le recuit de ces défauts par recombinaison de l'interstitiel avec sa lacune implique nécessairement l'existence d'un potentiel attractif entre les deux entités afin que l'interstitiel migre préférentiellement vers sa lacune.

Dans le cas simple d'un potentiel coulombien, on peut tracer l'énergie de liaison de la paire en fonction de la distance r séparant les deux entités (figure 1).

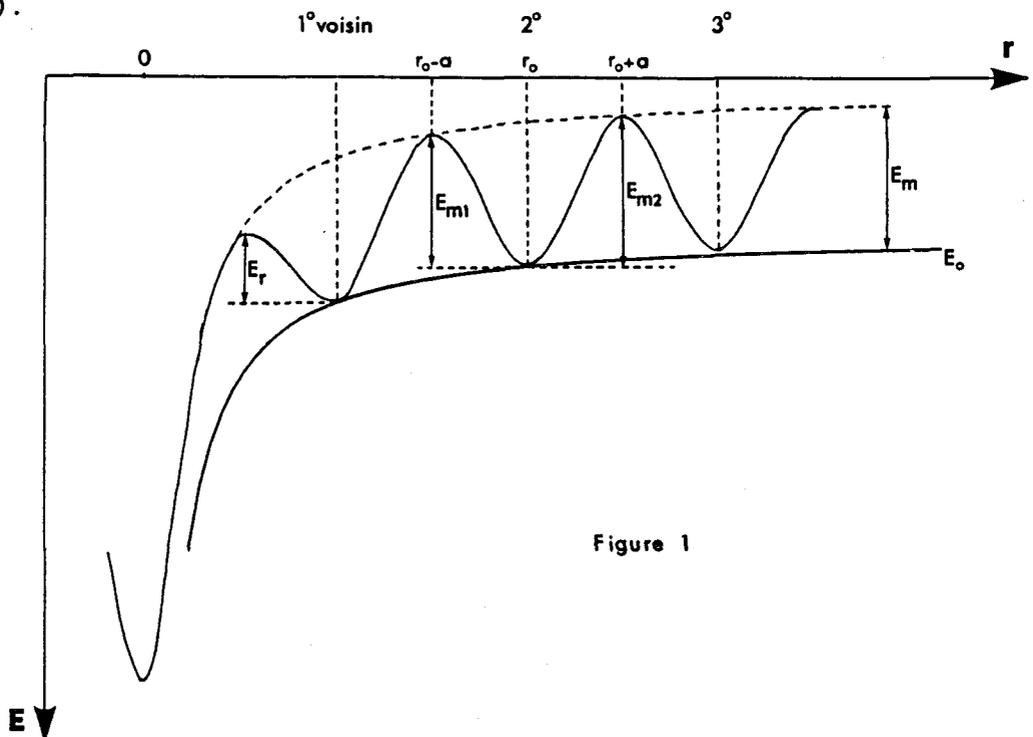


Figure 1

On comprend alors aisément que si la distance r reste faible (inférieure à 10 Å), il sera toujours plus facile de migrer vers la lacune que de s'en éloigner. En effet, pour un interstitiel situé à une distance r_0 de sa lacune (figure 1), l'énergie de migration vers la lacune E_{m1} s'exprime de la façon suivante :

$$E_{m1} = E_m - \frac{qq'}{4 \pi \epsilon (r_0 - a)} + \frac{qq'}{4 \pi \epsilon r_0} < E_m \quad (1)$$

alors que l'énergie E_{m2} pour s'en éloigner s'exprime :

$$E_{m2} = E_m - \frac{qq'}{4 \pi \epsilon (r_0 + a)} + \frac{qq'}{4 \pi \epsilon r_0} > E_m \quad (2)$$

où :

- E_m correspond à l'énergie de migration d'un interstitiel isolé
- a représente la distance entre le bas et le sommet d'une barrière d'énergie.
- q et q' représentent respectivement la charge de la lacune et de l'interstitiel .

La barrière d'énergie de recombinaison E_r que va devoir franchir l'interstitiel lorsqu'il se situe en position 1° voisin de sa lacune correspond alors à l'énergie de migration E_m fortement diminuée par le potentiel attractif.

Le recuit de paires proches par recombinaison fait donc intervenir une énergie d'activation thermique qui représente une moyenne des différentes énergies de migration $E_m(r)$ de l'interstitiel suivant sa position.

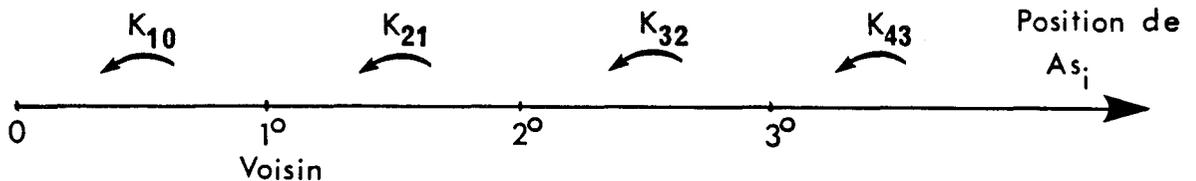
De plus, nous savons que, quelle que soit la position de l'interstitiel, la relation suivante est vérifiée :

$$E_m(r) \leq E_m \quad (3)$$

On en déduit ainsi que l'énergie de migration E_m de l'interstitiel d'arsenic est supérieure ou égale à 1.5 eV.

Toutefois, si l'on interprète de cette façon le recuit des défauts E , il est alors difficile de comprendre que les cinétiques soient du premier ordre. En effet, dans ce modèle, le recuit du défaut qui correspond à la configuration "interstitiel d'arsenic en troisième voisin de sa lacune"

fait indubitablement croître la concentration du défaut relatif aux interstitiels situés en second voisin et ainsi de suite, selon le schéma suivant :



La stabilité des paires lacune-interstitiel reste donc délicate à interpréter. Si l'on suppose que le recuit est induit par la mobilité de l'interstitiel, l'énergie d'activation du processus observé correspond alors en première approximation à l'énergie de migration de l'interstitiel.

II. - LES DEFAUTS COMPLEXES

II.1. - Création de défauts complexes

Nous venons de voir que le recuit des défauts primaires provient de la mobilité de l'interstitiel d'arsenic.

Il sera donc possible de créer des défauts complexes si l'on induit la mobilité de l'interstitiel qui pourra alors diffuser vers des impuretés ou d'autres défauts. En réalité, plusieurs moyens de création sont possibles :

- le premier consiste à irradier le matériau à une température supérieure à celle de stabilité des défauts primaires.

D. STIEVENARD et al. [12] ont étudié les défauts créés, dans l'arséniure de gallium de type n, irradié avec des électrons d'énergie égale à 1 MeV pour différentes températures comprises entre 240 et 330°C. Ils ont effectivement montré que les défauts observés proviennent de l'interaction de l'interstitiel d'arsenic avec les impuretés contenues dans le matériau.

- le second moyen repose sur l'utilisation d'un fort flux d'irradiation qui crée alors une importante ionisation du cristal et induit ainsi une migration athermique de l'interstitiel (Bourgoin mechanism) [13]. En effet, après irradiation à température ambiante avec une dose de l'ordre

de 10^{18} cm^{-2} , R.C. NEWMAN et al. ont mis en évidence l'existence d'un complexe, noté B(1), constitué d'un atome de bore et d'un interstitiel d'arsenic [14, 15].

Outre ces défauts complexes de type X-As_i, l'interaction de l'interstitiel d'arsenic mobile avec des impuretés (B, Si, C) sur sites Ga et As peut aussi induire la formation d'antisites d'arsenic As_{Ga} et d'impuretés interstitielles D_i et A_i selon le schéma de réaction suivant [16] :



II.2. - Stabilité des défauts complexes

Nous nous limiterons ici au cas des défauts complexes de type X-As_i. En réalité, les seuls résultats expérimentaux connus, avant l'étude que nous avons réalisée sur le type p (voir chapitre suivant), concernent la stabilité thermique du complexe B(1) [17]. B. OZBAY et al. ont montré par mesure d'absorption infrarouge, que le complexe formé d'un atome de bore et d'un interstitiel d'arsenic se recuit vers 200°C avec une cinétique du premier ordre. Ils en ont déduit une énergie d'activation d'environ 1.65 eV et un facteur préexponentiel de l'ordre de 10^{14} s^{-1} . Le modèle proposé consiste à considérer que le complexe se recuit par migration de lacunes d'arsenic qui se recombinaient alors avec les interstitiels des complexes.

Toutefois, cette interprétation est en totale contradiction avec la conclusion obtenue pour les défauts primaires. En effet, l'annihilation de paires proches a été interprétée en termes de migration de l'interstitiel d'arsenic, et non pas de la lacune.

De plus, J.C. BOURGOIN et al. ont montré que la lacune d'arsenic est stable jusqu'à 450°C [18].

Il semble donc plus raisonnable de considérer que le recuit d'un complexe X-As_i résulte de sa dissociation, suivie de la migration de l'entité mobile supposée être l'interstitiel d'arsenic.

Ce recuit fait alors intervenir trois barrières d'énergie (figure 2) :

- E_d représente l'énergie de dissociation du complexe
- E_r l'énergie de recombinaison
- E_m l'énergie de migration de l'interstitiel.

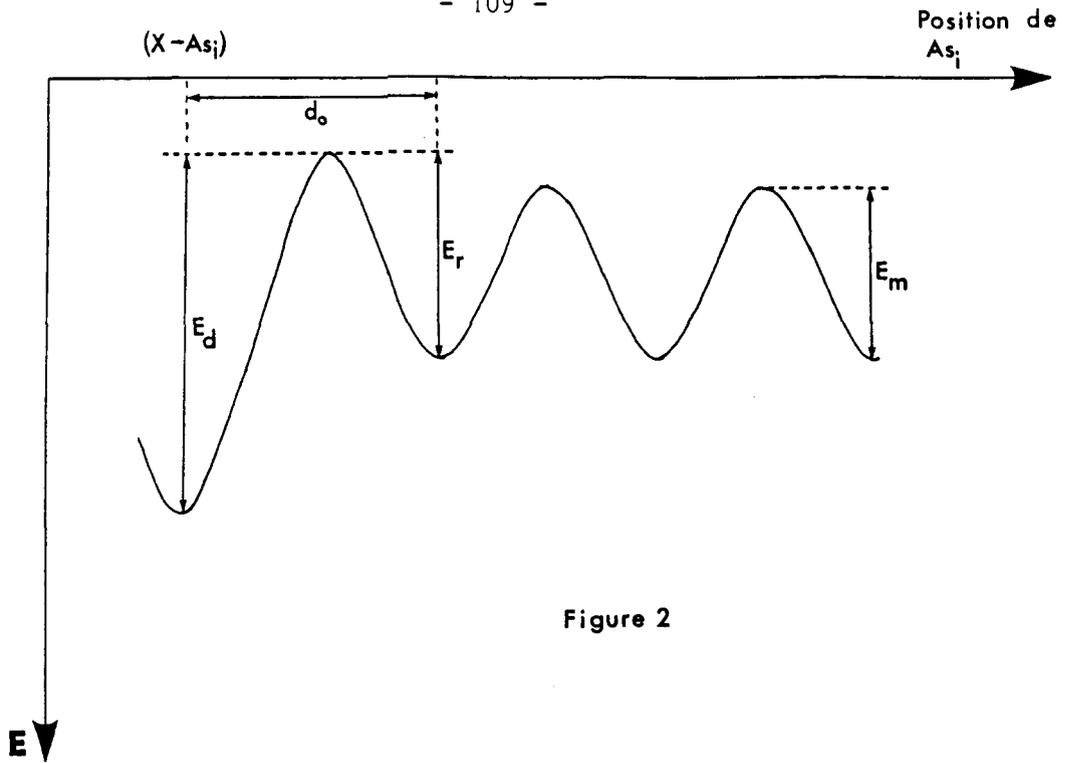


Figure 2

L'équation différentielle qui régit le nombre de défauts complexes peut s'écrire de la façon suivante :

$$\frac{d}{dt} N_c(t) = - k_d N_c(t) + k_r N_X(t) N_{As_i}(t) \quad (6)$$

avec :

- N_c : concentration de défauts complexes
- N_X : concentration d'impuretés X non complexées
- N_{As_i} : concentration d'interstitiels d'arsenic
- k_d : probabilité, par unité de temps, qu'un complexe se dissocie
 $(k_d \propto \exp - \frac{E_d}{kT})$
- k_r : probabilité, par unité de temps et par unité de volume, qu'un interstitiel se recombine avec une impureté. Elle fait intervenir l'énergie de migration E_m et l'énergie de recombinaison E_r .

La résolution de ce type de problème n'est pas simple et nécessite de connaître les concentrations d'impuretés et d'interstitiels avant formation des défauts complexes.

Toutefois, dans le cas simple où l'on considère qu'avant recuit les concentrations d'impuretés non complexées et d'interstitiels sont nulles, et qu'après recuit la quasi totalité des défauts complexes s'est dissociée, on peut alors montrer facilement que l'énergie d'activation observée correspond à la dissociation du complexe.

Dans un cas plus général, le parallèle entre les trois énergies E_d , E_r et E_m du diagramme et celle déterminée expérimentalement n'est pas immédiat ; d'autant plus que rien ne prouve, à priori, que le recuit d'un complexe suive alors une cinétique du premier ordre.

CONCLUSION

Deux types de défauts peuvent être créés par irradiation électronique dans du GaAs de type n :

- des défauts primaires, qui ont pu être identifiés à différentes configurations de la paire lacune-interstitiel dans le sous-réseau arsenic. Ces défauts se recuisent vers 200°C par migration de l'interstitiel vers sa lacune, suivie de sa recombinaison. Un important effet de l'état de charge de certaines paires sur leur cinétique de recuit a été mis en évidence.

On obtient une énergie d'activation thermique du processus de l'ordre de 1.5 eV, énergie qui représente la limite inférieure de l'énergie de migration de l'interstitiel.

- des défauts complexes qui proviennent de la migration de l'interstitiel d'arsenic vers d'autres défauts ou impuretés du matériau. Les complexes ainsi formés sont essentiellement du type X-As_i, mais d'autres défauts ont également été observés, notamment l'antisite d'arsenic As_{Ga} qui résulte d'un échange de site avec un atome donneur ($D_{Ga} + As_i \rightarrow As_{Ga} + D_i$).

Très peu de résultats expérimentaux existent concernant la stabilité des défauts complexes de type X-As_i. On peut toutefois raisonnablement supposer que le complexe se dissocie, et qu'ensuite l'interstitiel d'arsenic migre.

Dans ce contexte, nous avons entrepris une étude des défauts introduits par irradiation électronique à température ambiante dans le GaAs de type p afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux obtenus sur le matériau de type n.

BIBLIOGRAPHIE

1. D.V. LANG and L.C. KIMERLING
International Conference on Lattice Defects in Semiconductors,
Freiburg, Germany, 1974,
IOP Conf. Proc. N° 23 (IOP, London, 1975), p. 581
2. D.V. LANG
International Conference on Radiation Effects in Semiconductors,
Dubrovnik, 1976
IOP Conf. Proc. N° 31 (IOP, Bristol, 1977), p. 70
3. A. MIRCEA and D. BOIS
International Conference on Radiation Effects in Semiconductors,
Nice, 1978
IOP Conf. Proc. N° 46 (IOP, London, 1979), p. 82
4. D. PONS and J.C. BOURGOIN
J. Phys. C 18, 3839 (1985)
5. T.I. KOL'CHENKO and V.M. LOMAKO
Sov. Phys. Semicond. 9, 1153 (1975)
6. D. PONS
J. Appl. Phys. 55, 2839 (1984)
7. S. LOUALICHE, G. GUILLOT, A. NOUAILHAT and J.C. BOURGOIN
Phys. Rev. B 26, 7090 (1982)
8. S. LOUALICHE, G. GUILLOT and A. NOUAILHAT
Solid State Commun. 44, 41 (1982)

9. D. PONS
Thèse de Docteur Ingénieur - Université de Paris VI (1979)
10. J.C. BOURGOIN, H.J. von BARDELEBEN and D. STIEVENARD
J. Appl. Phys. 64, R65 (1988)
11. D. PONS
Defects and Radiation Effects in Semiconductors, 1980
IOP Conf. Proc. N° 59 (IOP, London, 1981) p. 269
12. D. STIEVENARD and J.C. BOURGOIN
J. Appl. Phys. 59, 743 (1986)
13. J.C. BOURGOIN and J.W. CORBETT
Phys. Letters 38A, 135 (1972)
14. R.B. BEALL, R.C. NEWMAN, J.E. WHITEHOUSE and J. WOODHEAD
J. Phys. C 17, 2653 (1984)
15. J. WOODHEAD and R.C. NEWMAN
J. Phys. C 14, L345 (1981)
16. H.J. von BARDELEBEN and J.C. BOURGOIN
J. Appl. Phys. 58, 1041 (1985)
17. B. OZBAY, R.C. NEWMAN and J. WOODHEAD
J. Phys. C 15, 581 (1982)
18. J.C. BOURGOIN, H.J. von BARDELEBEN and D. STIEVENARD
Non publié

CHAPITRE V

STABILITE DES DEFAUTS D'IRRADIATION

DANS LE GaAs DE TYPE p

INTRODUCTION

Cette étude consiste à caractériser les défauts introduits dans le GaAs de type p par irradiation électronique à température ambiante. Pour ce faire, nous avons analysé le taux d'introduction des différents défauts en fonction de l'énergie d'irradiation, puis nous avons examiné leur stabilité thermique.

Contrairement au type n, nous avons conclu que deux sortes de défauts sont créés dans le matériau de type p : des défauts primaires de type $V_{As} - As_i$ ainsi que des complexes formés d'une impureté substitutionnelle liée à un interstitiel d'arsenic.

Enfin, nous avons mis en évidence l'existence des défauts E par injection de porteurs minoritaires et confirmé l'influence de leur état de charge sur leur stabilité thermique.

Ce chapitre s'organise en trois parties : la première précise les conditions expérimentales, la seconde présente les résultats expérimentaux qui sont ensuite discutés dans la troisième partie.

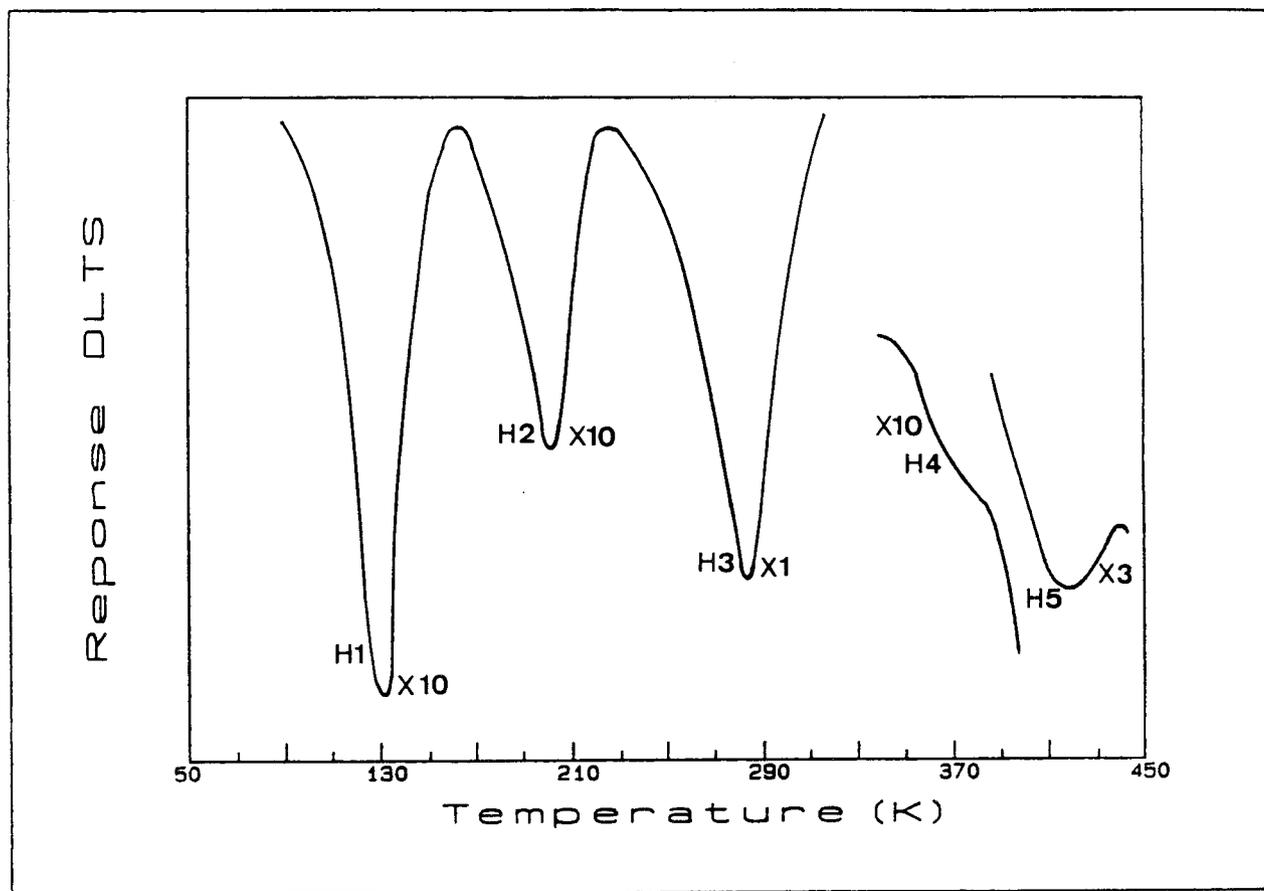


Figure 1 : Spectre D.L.T.S. typique obtenu sur un échantillon irradié

I. - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les échantillons utilisés pour cette étude sont des jonctions pn^+ , issues d'un lingot de GaAs VPE (Vapor Phase Epitaxy), dopé au Zinc ($N_A \approx 2.5 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$). Ils ont été irradiés à température ambiante, avec des électrons d'énergie comprise entre 0.5 et 1.25 MeV, pour différentes doses variant entre $2 \cdot 10^{15}$ et 10^{16} cm^{-2} . Le flux ϕ , quant à lui, été maintenu constant à une valeur de $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

L'analyse des différents défauts introduits par irradiation a été faite à l'aide de la technique D.L.T.S.

Afin d'étudier la stabilité thermique des défauts d'irradiation, des recuits ont été réalisés sous hélium gazeux pour des températures comprises entre 190° et 220°C . Les échantillons ont été scellés sous hélium car ce gaz est un bon conducteur thermique, et de plus est inerte, ne risquant donc pas de polluer la surface de l'échantillon. Enfin, le temps de descente en température a été minimisé en plongeant l'échantillon, dès sa sortie du four, dans un flux d'azote gazeux.

II. - RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1. - Défaut présent avant irradiation

Avant irradiation, un seul défaut est présent dans le matériau. L'étude de la variation du taux d'émission en fonction de la température a permis d'obtenir la valeur du niveau d'énergie associé à ce défaut ($E_T - E_V = 0.5 \text{ eV}$) ainsi que celle de sa section de capture extrapolée pour une température infinie ($\sigma_p(T \rightarrow \infty) = 1.4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$). Ce défaut est bien connu. Il correspond au défaut HL3, supposé être lié au fer [1, 2].

Un recuit à 220°C durant 30 minutes n'a pas affecté sa concentration, nous pouvons donc considérer qu'il est stable à cette température.

II.2. - Défauts produits par irradiation électronique

Six pièges à trous, notés H0-H5, sont produits par irradiation électronique à température ambiante. La figure 1 représente un spectre

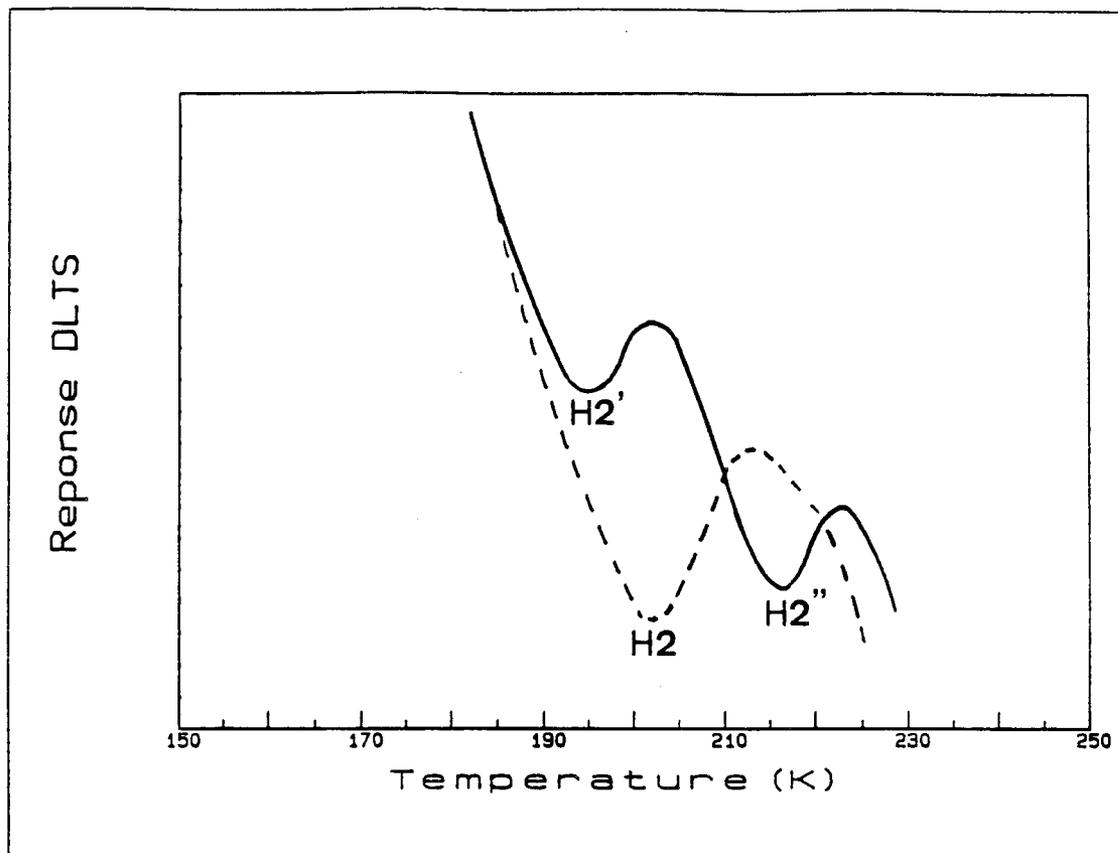


Figure 2 : Dédoublé du défaut H2 lors du recuit thermique

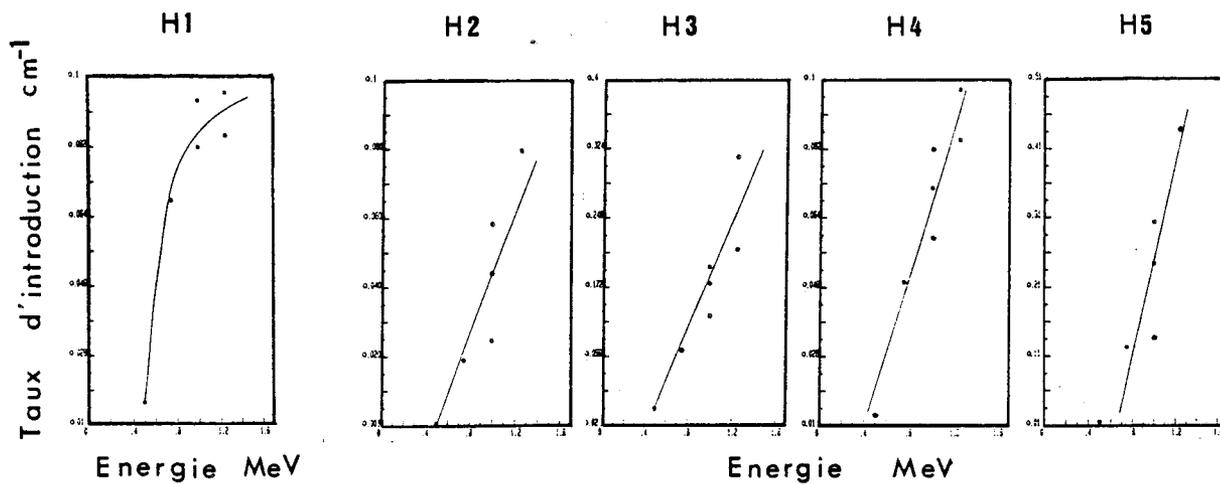


Figure 3 : Taux d'introduction des différents défauts en fonction de l'énergie d'irradiation

D.L.T.S. typique obtenu dans la gamme de température comprise entre 77 K et 400 K. Le piège H0 n'apparaît pas, car situé à plus basse température (environ 50 K). Ce défaut a déjà été étudié en détail par PONS [3].

Les caractéristiques des différents pièges, à savoir leur niveau d'énergie ΔE et leur section de capture σ_p , sont rassemblées dans le tableau I et comparées aux résultats antérieurs obtenus par MITONNEAU et al. [4], LOUALICHE et al. [5] et PONS et al. [3].

Le défaut H2, habituellement considéré comme étant un complexe lié au cuivre [6-8], est en réalité formé de deux composantes H2' et H2" (figure 2), mises en évidence lors du recuit de ce défaut.

Le défaut H3, quant à lui, vient s'ajouter au pic HL3 présent avant irradiation. Leurs signatures respectives montrent qu'ils ont des niveaux d'énergie voisins, mais des sections de capture différentes.

II.3. - Etude des taux d'introduction

Le taux d'introduction d'un défaut est défini comme étant le rapport entre sa concentration et la dose d'irradiation. Sa variation en fonction de l'énergie d'irradiation, pour les 5 pièges H1-H5, est représentée figure 3. D'emblée, cette étude permet de faire une distinction entre ces défauts :

- H1 est le seul défaut dont le taux d'introduction sature pour une énergie de l'ordre du MeV. Ce comportement est identique à celui des défauts E dans le type n.
- les autres défauts H2-H5 montrent, quant à eux, une dépendance quasi-linéaire du taux d'introduction en fonction de l'énergie, dépendance que l'on ne peut observer dans le cas de défauts primaires.

II.4. - Etude des cinétiques de recuit

L'étude de la stabilité thermique des défauts permet, elle aussi, d'obtenir de précieuses informations concernant leur nature.

Afin de déterminer l'ordre des cinétiques de recuit, ainsi que les divers paramètres caractéristiques (énergie d'activation et facteur préexponentiel), des recuits isothermes ont été effectués pour 4 températures : 190°, 200°, 210° et 220°C.

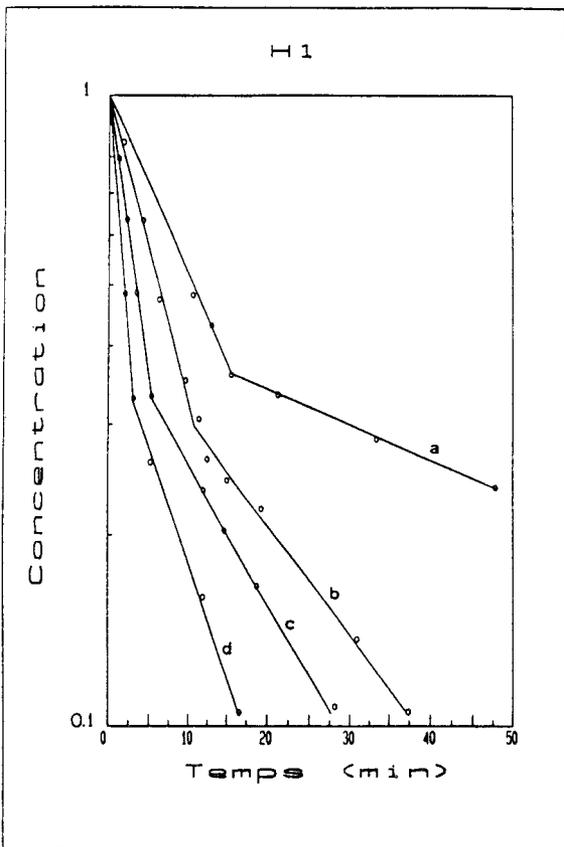


Figure 4 :

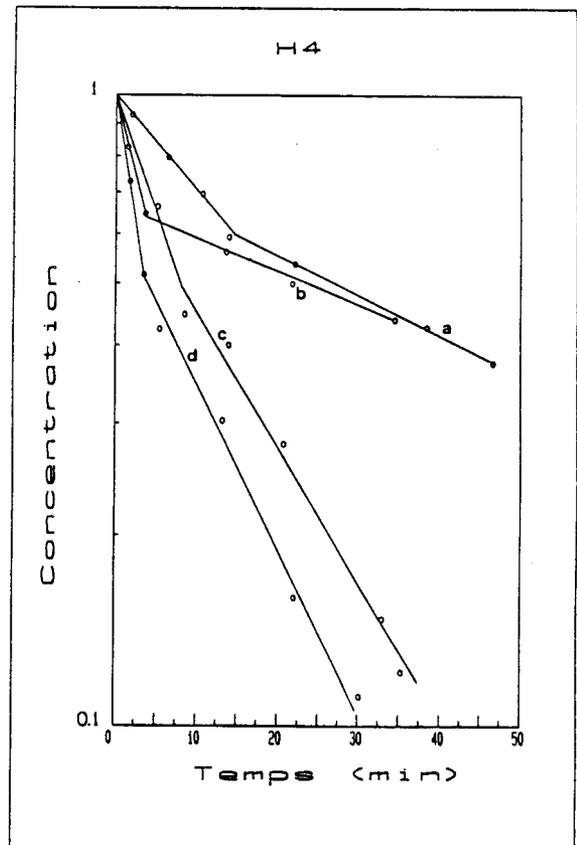
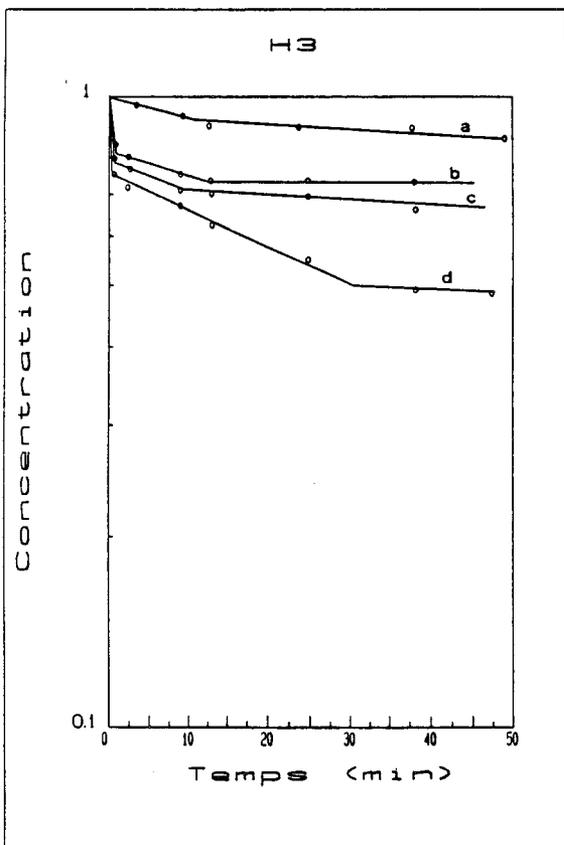
Cinétique de recuit des défauts H1, H3 et H4

a) 190°C

b) 200°C

c) 210°C

d) 220°C



La variation logarithmique de la concentration des défauts H1, H3 et H4 en fonction du temps de recuit est représentée figure 4 .

Le défaut H2 n'a pu être étudié car, rappelons le, il se décompose en deux défauts H2' et H2" (figure 2) .

Le défaut H5 se situe, quant à lui, à température trop élevée pour que l'on puisse l'étudier sans risquer d'endommager l'échantillon.

Les cinétiques obtenues pour les défauts H3 et H4 présentent des caractéristiques quelque peu étranges qui peuvent s'expliquer par des problèmes liés à la détermination de leur concentration. En effet, le défaut H3 se situe à la même énergie que le défaut HL3 lié au fer ; quant au pic H4, il est en réalité un épaulement du pic H5 (figure 1).

Quoiqu'il en soit, pour les trois défauts considérés, chaque cinétique a été décomposée en deux premiers ordres qui ont été ajustés par la loi de variation suivante :

$$N_T(t) = N_{T_0} \exp [- \nu(T) t] \quad (1)$$

$$\text{avec } \nu(T) = \nu \exp \left(- \frac{\Delta H}{kT} \right) \quad (2)$$

Le tableau II regroupe les valeurs des enthalpies ΔH et des facteurs préexponentiels ν , ainsi que celles obtenues précédemment pour les défauts E dans le type n [9]. On distingue à nouveau deux groupes de défauts :

- le premier, constitué du défaut H1, dont les deux cinétiques du premier ordre permettent de déduire une valeur d'enthalpie de 1.3 eV et un facteur préexponentiel de l'ordre de 10^{10} s^{-1} . Ces valeurs sont semblables à celles obtenues pour les défauts E.

- le second, comprenant les défauts H3 et H4, caractérisé par une enthalpie d'environ 0.5 eV, et un facteur préexponentiel beaucoup plus faible.

La cinétique de recuit du défaut H0 n'a pas été étudiée, nous avons seulement vérifié qu'il se recuit totalement autour de 200°C.

II.5. - Observation des pièges à porteurs minoritaires

II.5.a - Détection

Nous venons de voir que le défaut H1, dans le type p, présente les

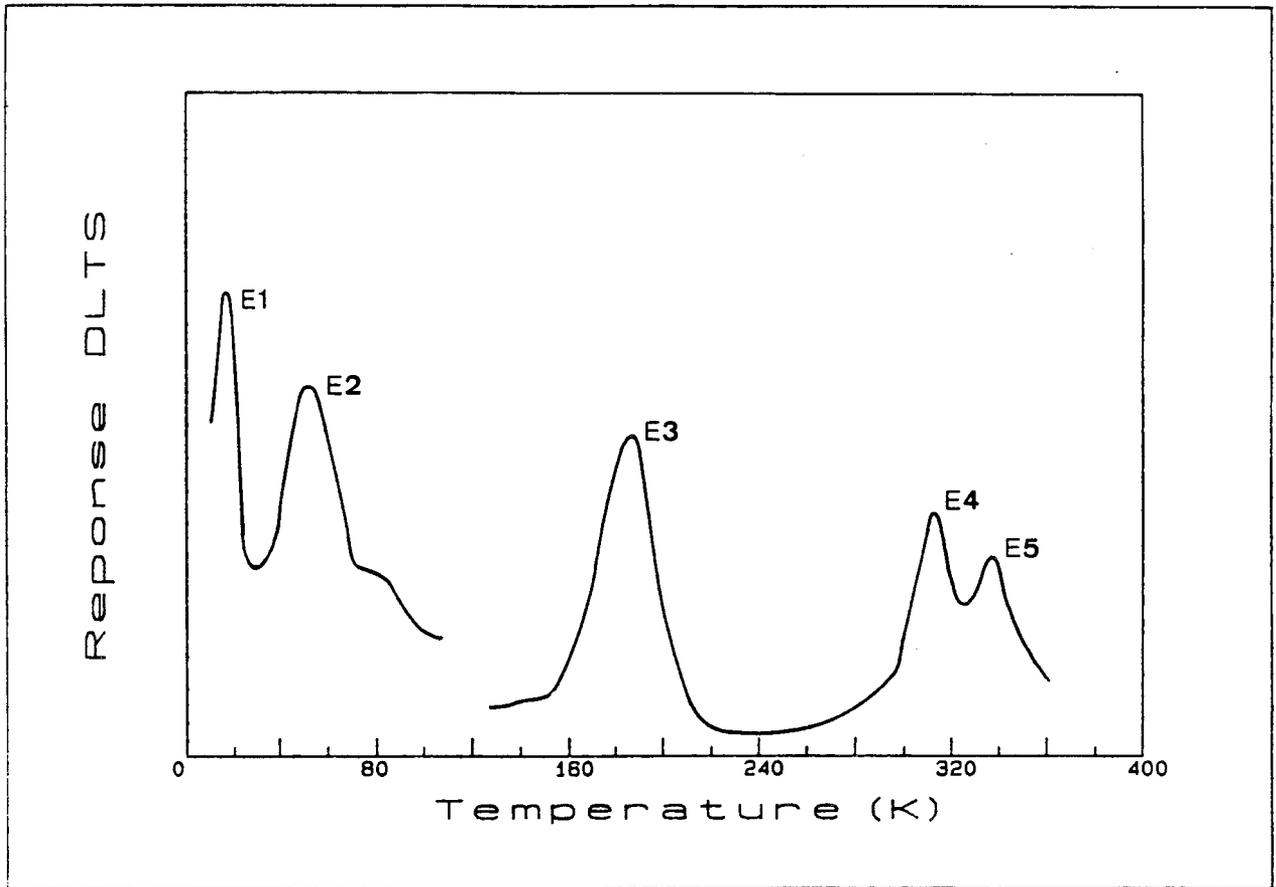


Figure 5 : Spectre D.L.T.S. obtenu sous injection de porteurs minoritaires

mêmes caractéristiques que les pièges E du type n, identifiés à différentes configurations de la paire lacune-interstitiel dans le sous-réseau arsenic. Il est alors raisonnable de supposer que cette paire existe aussi dans le matériau de type p. Par conséquent, on peut tenter de détecter les défauts E dans le type p par injection de porteurs minoritaires, d'autant plus que les pièges à trous H0 et H1 ont déjà été observés dans ces conditions dans le matériau de type n.

La figure 5 représente un spectre D.L.T.S. typique obtenu dans ces conditions. On observe :

- deux pics importants situés à 25 et 60 K et qui peuvent être respectivement assimilés aux défauts E1 et E2. Ces pics sont larges à cause de l'effet du champ électrique, important sous injection [10].

- un pic situé autour de 180 K. L'identification au défaut E3 est confirmée par la détermination de son niveau d'énergie ($E_c - E_T = 0.34$ eV) et de sa section de capture ($\sigma_n = 10^{-14}$ cm²).

- enfin deux pics, assimilables aux défauts E4 et E5. Malheureusement, nous n'avons pu préciser leurs caractéristiques car ces deux pics sont perturbés par le pic HL3 présent en forte concentration.

II.5.b - Stabilité thermique

Ayant mis en évidence l'existence des pièges E dans le matériau de type p, nous nous sommes ensuite intéressés à leur stabilité thermique. Nous n'avons pas déterminé les cinétiques de recuit de ces différents défauts car il est très difficile de mesurer avec précision la concentration d'un défaut en régime d'injection. Néanmoins, nous avons pu montrer qualitativement que, contrairement à leur comportement dans le type n, ces défauts ne recuisent pas autour de 200°C.

III. - DISCUSSION

III.1. - Etude du taux d'introduction

L'étude du taux d'introduction des différents défauts en fonction de l'énergie a permis de distinguer deux types de comportement :

- i) le défaut H1 est l'unique défaut dont la variation du taux

d'introduction est identique à celle des défauts E dans le type n. On peut donc supposer que H1 est, lui aussi, un défaut primaire. De plus, PONS [11] a montré que son taux d'introduction vérifie la même dépendance en fonction de l'orientation du faisceau incident. Nous pouvons raisonnablement penser que le défaut H1 correspond aussi à une configuration de la paire lacune-interstitiel dans le sous réseau arsenic.

ii) les défauts H2, H3, H4 et H5 présentent, quant à eux, une dépendance linéaire de leur taux d'introduction en fonction de l'énergie d'irradiation, dépendance que ne peuvent satisfaire des défauts primaires. Nous avons alors supposé que ces défauts sont des complexes induits, comme dans le type n, par la mobilité de l'interstitiel d'arsenic.

Sachant que les défauts primaires H0 et H1 sont stables à cette même température, cette hypothèse implique nécessairement que la mobilité de l'arsenic soit induite par l'irradiation électronique selon un mécanisme de diffusion athermique proportionnelle au nombre de changements d'état de charge du défaut par unité de temps. Ce type de mobilité a déjà été mis en évidence pour l'interstitiel d'arsenic par injection de porteurs minoritaires [12].

L'irradiation électronique peut, elle aussi, augmenter par ionisation du cristal le nombre de changements d'état de charge de l'interstitiel et ainsi faire croître sa mobilité.

En effet, l'irradiation crée un nombre de paires électron-trou qui satisfait la relation suivante [3] :

$$\Delta_p = \Delta_n = \frac{E\tau\Phi}{RW} \quad (3)$$

où :

- E et Φ représentent respectivement l'énergie et le flux de l'irradiation
- R la profondeur de création (environ 1 mm pour une énergie de 1 MeV)
- W l'énergie moyenne nécessaire pour créer une paire électron-trou (W = 4.5 eV [13])
- τ la durée de vie de la paire électron-trou (environ 10^{-7} s).

Une application numérique faite pour une énergie d'irradiation de 1 MeV et un flux de $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ donne un nombre moyen de paires électron-trou créées : $\Delta_n = \Delta_p = 4.4 \cdot 10^{11} / \text{cm}^3$.

Le nombre Γ de changements d'état de charge de l'interstitiel, défini ci-dessous [14], va donc être modifié sous irradiation.

$$\Gamma = \frac{2}{\frac{1}{g_e + k_h} + \frac{1}{g_h + k_e}} \quad (4)$$

- où :
- g_e représente la probabilité, par unité de temps, d'émettre un électron
 - g_h : celle d'émettre un trou
 - $k_e = \sigma_e v_e n$: celle de capter un électron
 - $k_h = \sigma_h v_h p$: celle de capter un trou

- avec :
- σ_e, σ_h : section de capture des électrons et des trous
 - v_e, v_h : vitesse thermique des électrons et des trous
 - n, p : concentration d'électrons et de trous libres.

En effet, en l'absence d'irradiation, dans du matériau de type p, on peut considérer que les échanges de trous avec la bande de valence prédominent. Le nombre Γ_0 de changements d'état de charge s'écrit alors :

$$\Gamma_0 \# \frac{2}{\frac{1}{k_h} + \frac{1}{g_h}} \quad (5)$$

Sous irradiation, le nombre Δp de trous créés ne va pas modifier le terme k_h , par contre, le nombre Δn d'électrons va fortement augmenter le terme k_e . Ainsi le nombre de transitions Γ va croître et l'on montre qu'au premier ordre, il est proportionnel à Δn :

$$\Gamma = \frac{2}{\frac{1}{k_h} + \frac{1}{g_h + \sigma_e v_e \Delta n}} \# \Gamma_0 \left(1 + \frac{\frac{\sigma_e v_e}{(g_h)^2} \Delta n}{\frac{1}{k_h} + \frac{1}{g_h}} \right) \quad (6)$$

La mobilité athermique de l'interstitiel, directement dépendante du nombre Γ de transitions, va donc croître linéairement en fonction du nombre Δn de porteurs minoritaires induits par irradiation électronique.

Finalement, l'hypothèse de défauts complexes $X - As_i$ induits par la mobilité athermique de l'interstitiel d'arsenic sous irradiation permet de rendre compte de la dépendance linéaire du taux d'introduction en fonction de l'énergie.

Effectivement, dans la situation où l'on considère un nombre N_i d'interstitiels qui diffusent vers des impuretés présentes dans le cristal en concentration beaucoup plus importante, on montre que le nombre de complexes formés à l'instant t s'écrit [15] :

$$N(t) = N_i [1 - e^{-Kt}] \quad (7)$$

- où :
- $K = \beta D$
 - D étant le coefficient de diffusion de l'interstitiel
 - β un facteur géométrique dépendant de la nature de l'impureté.

Si l'on suppose le terme " Kt " petit devant l'unité, c'est à dire si la mobilité de l'interstitiel est faible, le nombre $N(t)$ de complexes formés s'écrit alors :

$$N(t) = N_i K t = N_i \beta D t \quad (8)$$

Sachant que le coefficient de diffusion de l'interstitiel est proportionnel à Δn , lui-même proportionnel à l'énergie E d'irradiation, on montre ainsi que le nombre de complexes formés varie linéairement avec l'énergie E .

III.2. - Stabilité thermique

L'étude de la stabilité thermique de ces défauts a confirmé la distinction qui existe entre H1 et les autres défauts.

En effet, le défaut H1 se caractérise par une cinétique constituée de deux 1^o ordre à partir desquels nous avons déterminé une énergie d'activation thermique d'environ 1.3 eV ainsi qu'un facteur préexponentiel d'environ $10^{10} s^{-1}$. Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues pour les défauts E dans le type n, confirmant ainsi l'identification de H1 à une configuration de la paire lacune-interstitiel dans le sous-réseau arsenic. Le fait que la cinétique de recuit de ce défaut soit la somme de deux premier ordre peut s'expliquer par un changement d'état de charge du défaut durant le recuit, comme c'est le cas pour le défaut E2 [16].

Quant aux défauts H3 et H4, ils se recuisent autour de 200°C, mais leurs cinétiques sont plus complexes. De plus, il existe une certaine dispersion liée aux problèmes de détermination de concentration. Nous avons toutefois décomposé ces cinétiques en deux, voire trois 1° ordre et déterminé les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur préexponentiel dans chaque cas. Globalement nous obtenons une énergie d'activation d'environ 0.5 ± 0.2 eV et un facteur préexponentiel de l'ordre de $10^4 \pm 2$ s⁻¹.

Ces caractéristiques, quoiqu'imprécises, confirment donc que le mécanisme de recuit diffère de celui de H1.

Si l'on suppose que le recuit des défauts H3 et H4 résulte de la dissociation du complexe suivie de la migration de l'interstitiel, nous pouvons alors considérer, en première approximation, que l'énergie d'activation mesurée correspond à l'énergie de dissociation du complexe. Par contre, il est difficile d'interpréter la valeur relativement faible du facteur préexponentiel par rapport à la fréquence de vibration ν_0 du cristal ($\nu_0 = 6 \cdot 10^{12}$ s⁻¹).

La seconde explication consiste à supposer que le complexe migre jusqu'à ce que l'interstitiel se recombine, détruisant ainsi le complexe. Cette interprétation permet d'expliquer la faible valeur du facteur préexponentiel si l'on admet que le nombre de sauts effectués avant recuit est important [17].

Toutefois, il demeure difficile de concevoir qu'un complexe formé d'une impureté substitutionnelle liée à un interstitiel puisse migrer avec une énergie d'activation inférieure à celle de migration de l'interstitiel. D'autres études sont donc nécessaires afin de préciser le mécanisme de recuit de ces défauts complexes.

III.3. - Les défauts E dans le type p

Nous avons mis en évidence, par injection de porteurs minoritaires, l'existence des défauts E, confirmant ainsi que les défauts primaires de type lacune-interstitiel sont aussi créés dans le matériau de type p. Nous avons ensuite étudié leur stabilité thermique et montré que les défauts E1, E2 et E3 ne se recuisent pas autour de 200°C. Ce résultat est en parfait accord avec le modèle de recuit thermique des défauts E proposé par D. PONS [16]. En effet, il a montré que les défauts E2 et E3 ne se recuisent pas lorsqu'ils sont vides, ce qui est effectivement le cas dans le type p.

CONCLUSION

L'irradiation électronique à température ambiante dans le GaAs de type p crée deux types de défauts :

- des défauts primaires du type lacune-interstitiel dans le sous-réseau arsenic .
- des défauts complexes formés d'une impureté substitutionnelle liée à un interstitiel d'arsenic .

Cette situation diffère de celle observée dans le type n et peut s'expliquer par une faible mobilité athermique de As_i sous irradiation électronique. Ainsi, après irradiation, des paires proches $V_{As}-As_i$ subsistent mais des défauts complexes peuvent être aussi créés par diffusion de l'interstitiel et interaction avec les impuretés présentes dans le cristal.

L'étude de la stabilité thermique a, quant à elle, confirmé que les défauts primaires se recuisent avec une énergie d'activation thermique d'environ 1.5 eV, caractéristique de l'annihilation de paires proches par migration de l'interstitiel puis recombinaison avec sa lacune.

Les cinétiques de recuit des défauts complexes ont permis d'obtenir une énergie d'activation du processus de l'ordre de 0.5 eV. Cette étude ne permet pas de déterminer formellement la nature du recuit . Toutefois, l'hypothèse d'un recuit par dissociation du complexe suivie de la migration de l'interstitiel semble la plus probable. Dans ce cas, l'énergie mesurée correspondrait, en première approximation, à l'énergie de dissociation du complexe.

Enfin, nous avons mis en évidence l'existence des défauts E dans le type p et confirmé l'influence de leur état de charge sur leur cinétique de recuit.

Nous allons maintenant traiter la question de la stabilité thermique du défaut natif EL2 et montrer que les informations obtenues sur les défauts intrinsèques produits par irradiation électronique dans les deux types de matériau n et p sont une aide précieuse pour interpréter les résultats.

Loualiche et al. (Ref. 5)			Mitonneau et al. (Ref. 4)			PONS et al. (Ref. 3)			Ce travail		
σ_p (cm ²)	ΔE (eV)	Défauts	σ_p (cm ²)	ΔE (eV)	Défauts	σ_p (cm ²)	ΔE (eV)	Défauts	σ_p (cm ²)	ΔE (eV)	Défauts
8.3x10 ⁻¹⁵	0.25	H1				2x10 ⁻¹⁵	0.29	H1	1.4x10 ⁻¹⁵	0.25	H1
5.6x10 ⁻¹⁵	0.40		1.2x10 ⁻¹⁴	0.44	HL4	2x10 ⁻¹⁶	0.41	H2(A)	1 x10 ⁻¹⁴	0.42	H2
									2.5x10 ⁻¹⁵	0.36	H2'
									6.9x10 ⁻¹⁵	0.44	H2''
1.3x10 ⁻¹⁵	0.51	HL3	3x10 ⁻¹⁵	0.59	HL3(HL8)	1.3x10 ⁻¹⁵	0.53	L15	7.4x10 ⁻¹⁶	0.54	H3
1.2x10 ⁻¹⁴	0.71	HL2	1.2x10 ⁻¹⁴	0.71	HL2(HB2,HS2)	1.2x10 ⁻¹⁴	0.71	H3(B)	1 x10 ⁻¹⁶	0.50	HL3
			1.7x10 ⁻¹³	0.83	HL10				6.8x10 ⁻¹⁴	0.79	H4
									9 x10 ⁻¹⁵	0.85	H5

Tableau I : Valeur des énergies d'activation ΔE et des sections de capture σ_p des défauts créés par irradiation électronique

	H1 (1° partie)	H1 (2° partie)	H3 (1° partie)	H3 (2° partie)	H4 (1° partie)	H4 (2° partie)	E4	E3, E5, E'2	E"2	P3
ΔH (eV)	1.1 ± 0.2	1.3 ± 0.2	0.50 ± 0.15	0.51 ± 0.15	0.52 ± 0.15	~ 0.5	1.5 ± 0.2	1.55 ± 0.2	1.6 ± 0.15	1.5 ± 0.5
ν (s^{-1})	5×10^8	3×10^{10}	$10^{4 \pm 2}$	$10^{4 \pm 2}$	$10^{4 \pm 2}$	$\sim qq$	$10^{13 \pm 1}$	$10^{13.5 \pm 0.5}$	$10^{12.5 \pm 0.5}$	$10^9 \pm 1.5$

Tableau II : Valeur des énergies d'activation ΔH et des facteurs préexponentiels ν associés au recuit des défauts H1, H3 et H4
 Comparaison avec E2, E3, E4, E5 et P3.

BIBLIOGRAPHIE

1. K. SAKAI and T. IKOMA
J. Appl. Phys. 5, 165 (1974)
2. P. LEYRAL, F. LITTY, G. BREMOND, A. NOUAILHAT and G. GUILLOT
in Semi-Insulating III-V Materials, edited by S. Makram-Ebeid and
B. Tuck (Sheva, Evian, France, 1982), p. 192
3. D. PONS and J.C. BOURGOIN
J. Phys. C 18, 3839 (1985)
4. A. MITONNEAU, G.M. MARTIN and A. MIRCEA
Electron. Lett. 13, 666 (1977)
5. S. LOUALICHE, A. NOUAILHAT, G. GUILLOT, M. GAVAND, A. LAUGIER and
J.C. BOURGOIN
J. Appl. Phys. 53, 8691 (1983)
6. D.V. LANG and R.A. LOGAN
J. Electron. Mater. 4, 1053 (1975)
7. H.P. GISLASON, P.G. WANG and B. MONEMAR
J. Appl. Phys. 58, 240 (1985)
8. N. KULLENDORF, L. LANSON and L.A. LEDEBO
J. Appl. Phys. 54, 3703 (1983)
9. D. PONS, A. MIRCEA and J.C. BOURGOIN
J. Appl. Phys. 51, 4150 (1980)
10. S. MAKRAM-EBEID and M. LANNOO
Phys. Rev. Lett. 48, 1281 (1982)
11. D. PONS
Physica (Utrecht) 116B, 388 (1983)

12. D. STIEVENARD and J.C. BOURGOIN
Phys. Rev. B 33, 8410 (1986)
13. C.A. KLEIN
J. Appl. Phys. 39, 2029 (1968)
14. M. LANNOO and J.C. BOURGOIN
in Point Defects in Semiconductors - Theoretical Aspects
(Springer, Berlin, 1983), Chap. 7, p. 235
15. J.C. BOURGOIN and M. LANNOO
in Point Defects in Semiconductors - Experimental Aspects
(Springer, Berlin, 1983), Chap. 9, p. 248
16. D. PONS
Defects and Radiation Effects in Semiconductors, 1980,
IOP Conf. Proc. N°59, (IOP, London, 1981), p. 269
17. B. TUCK
Introduction to Diffusion in Semiconductors, Peregrinus, Stevenage,
1974, p. 125

CHAPITRE VI

STABILITE THERMIQUE DE EL2

INTRODUCTION

Le défaut natif EL2, présent en forte concentration dans de nombreux substrats GaAs, est le principal défaut responsable de la compensation du matériau (voir chapitre II). La connaissance de sa stabilité thermique est donc très importante d'un point de vue technologique.

Les nombreux résultats parus ces dernières années présentent une importante dispersion liée, semble-t-il, à la croissance du matériau, mais aussi aux conditions d'encapsulation ainsi qu'à la vitesse de refroidissement de l'échantillon, montrant la complexité de cette étude. De plus, d'autres défauts, dont la nature dépend, elle aussi, des conditions d'encapsulation, sont créés durant le recuit de EL2 [1-5].

Généralement, la concentration de EL2 diminue en surface après un recuit à une température d'environ 850°C [6], mais DAY et al. [7] ont, quant à eux, observé, sur du matériau MBE, une augmentation de la concentration après un recuit à 500°C sous Si_3N_4 .

Le but de cette étude est de préciser les mécanismes liés au recuit du défaut EL2.

Pour ce faire, nous avons déterminé le profil de concentration de EL2 après plusieurs types de recuit à 450 et 850°C en portant un soin tout particulier au choix des échantillons afin de limiter les problèmes de dispersion liés au matériau lui-même.

Dans un premier temps, nous allons décrire les caractéristiques des différents types de recuit effectués, puis présenter les profils obtenus. Enfin ces profils sont analysés en utilisant en partie les propriétés des défauts créés par irradiation électronique. Finalement, nous proposons une interprétation du recuit de EL2 en accord avec le modèle $\text{As}_{\text{Ga}}-\text{As}_i$.

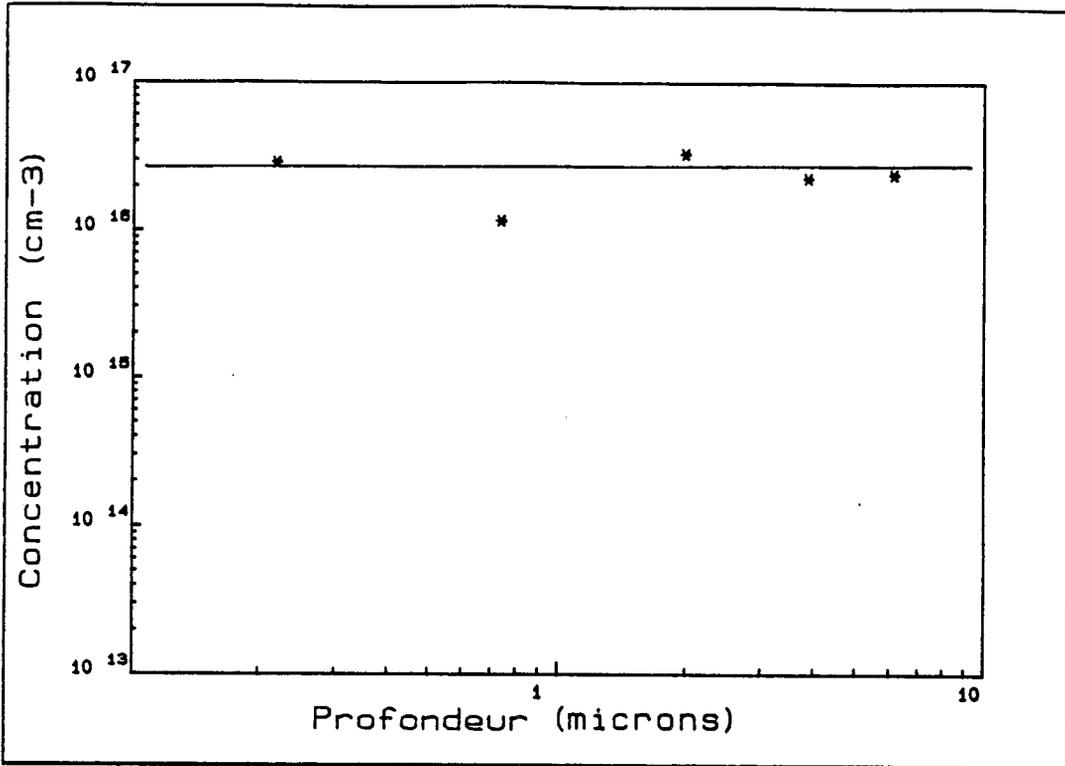


Figure 1 : Profil de concentration de EL2 avant recuit

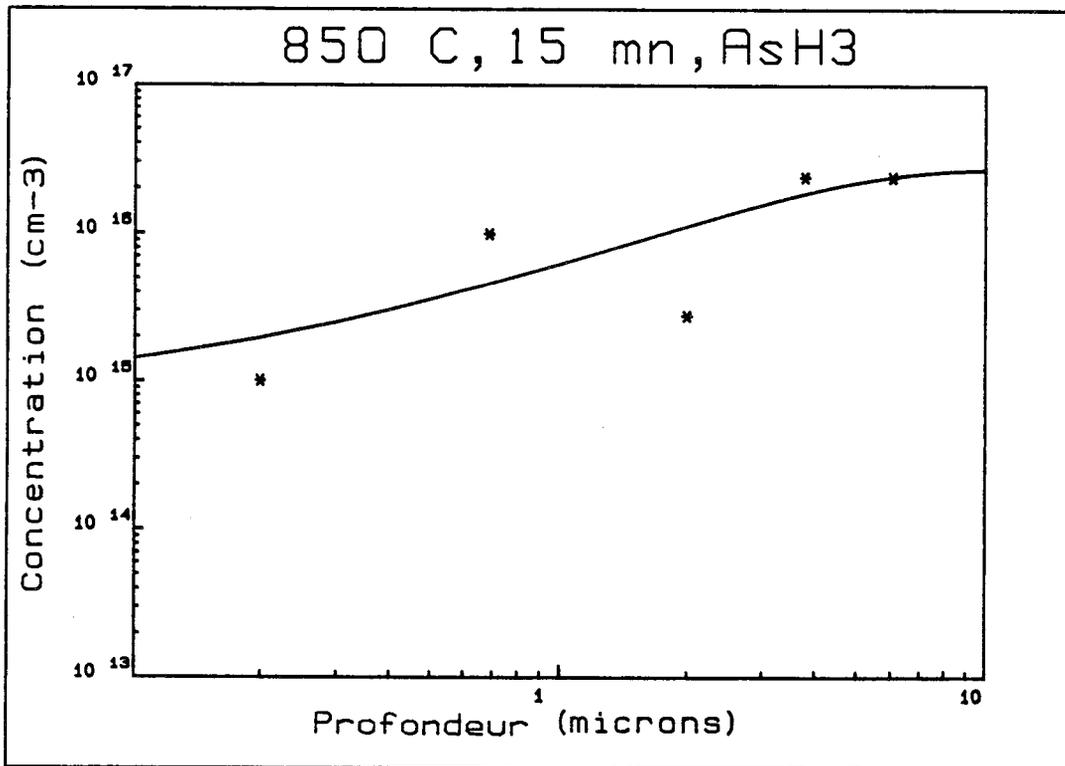


Figure 2 : Profil de concentration de EL2 après un recuit à 850°C durant 15 mn sous arsine

I. - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les échantillons utilisés pour cette étude proviennent d'un lingot d'arséniure de gallium L.E.C. (Liquid Encapsulated Czochralski), dopé au sélénium ($N_D \approx 5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$).

Après recuit, des décapages chimiques (H_2SO_4 (1), H_2O_2 (1), H_2O (10)) de différentes durées ont été effectués afin de déterminer la concentration de EL2 à diverses profondeurs comprises entre 0 et 10 microns. Des contacts Schottky ont ensuite été réalisés par dépôt d'une couche d'or d'environ 2000 Å.

Le profil de concentration de EL2 a été étudié pour trois types de recuit fréquemment utilisés lors de processus de fabrication, à savoir :

- a) 15 minutes à 850°C sous arsine
- b) 15 minutes à 850°C sous argon après encapsulation (Si_3N_4)
- c) 10 minutes à 400°C après encapsulation (Si_3N_4).

Nous avons apporté un soin tout particulier au choix des échantillons afin qu'une bonne homogénéité existe entre eux, homogénéité indispensable si l'on veut comparer, avec un degré de fiabilité suffisant, l'effet de ces divers types de recuit.

De plus, nous avons également étudié une série d'échantillons n'ayant subi aucun traitement afin de connaître le profil de concentration de EL2 avant recuit.

II. - RESULTATS

Les différents profils de concentration sont représentés figures 1-4. On remarque tout d'abord, qu'avant recuit, la concentration de EL2 est relativement uniforme et s'élève à environ $3.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (figure 1). Puis quelle que soit la nature du recuit, elle diminue en surface mais reste, en volume constante et égale à sa valeur d'avant recuit. Toutefois d'importantes différences existent entre ces divers profils.

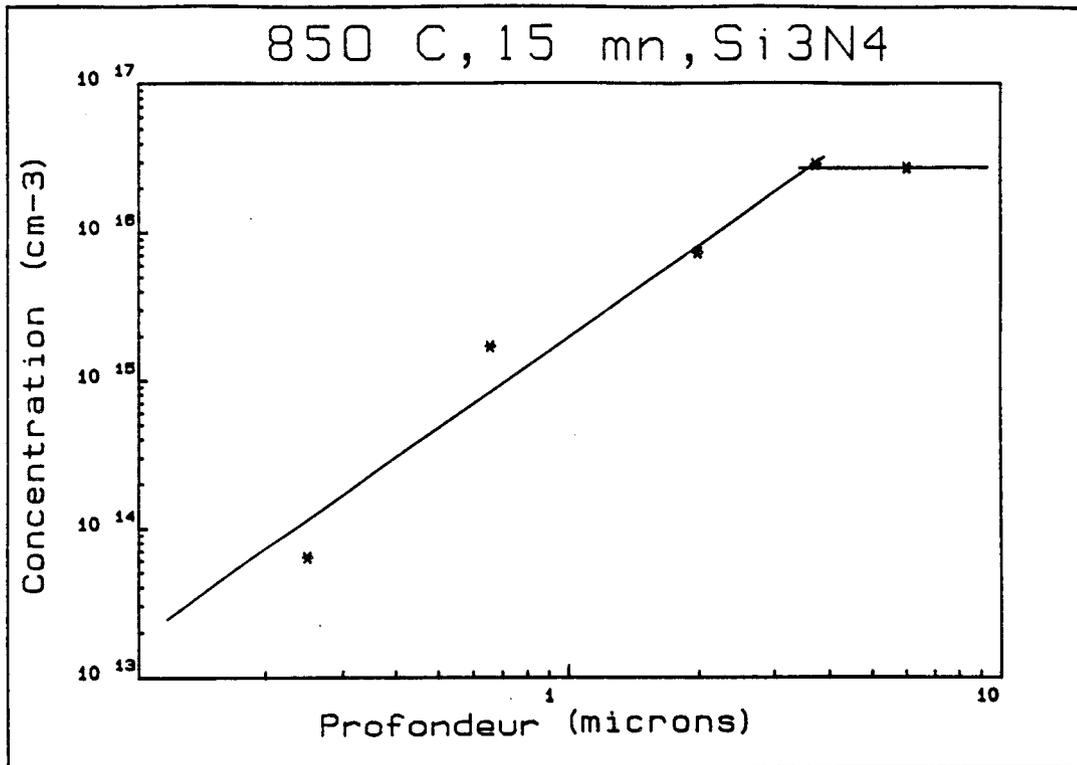


Figure 3 : Profil de concentration de EL2 après un recuit à 850°C durant 15 mn sous Si₃N₄

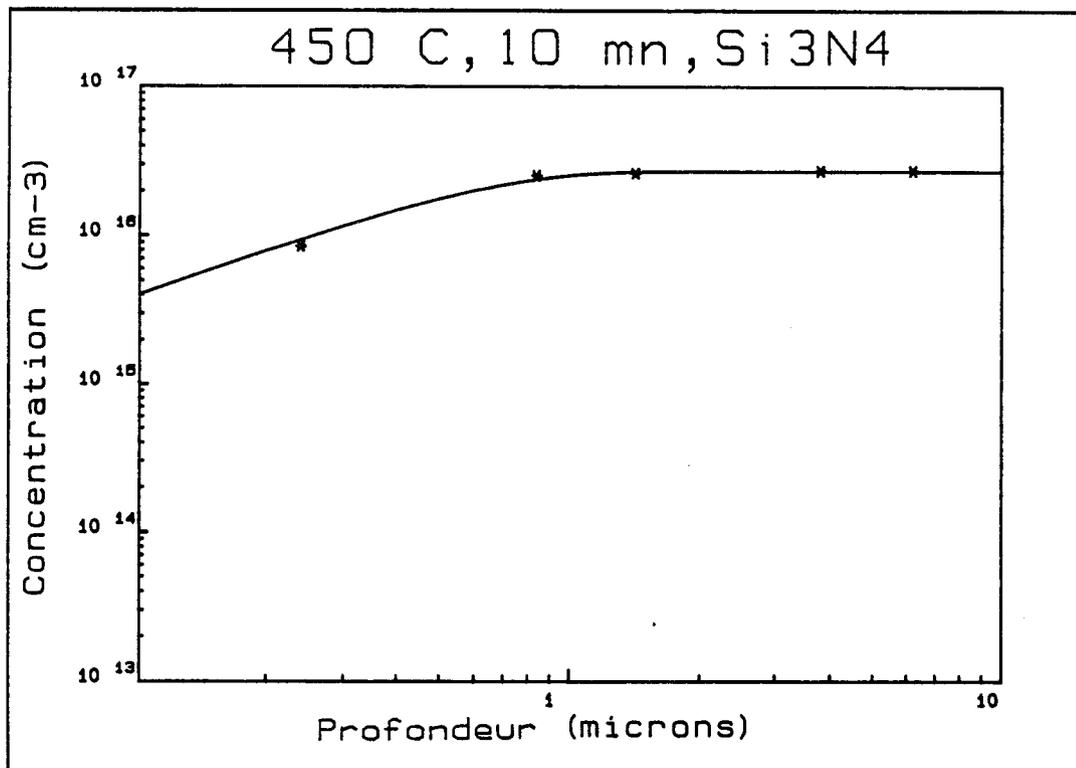


Figure 4 : Profil de concentration de EL2 après un recuit à 450°C durant 10 mn sous Si₃N₄

II.1. - Profil obtenu après recuit à 850°C, 15 mn sous AsH₃

Les résultats représentés figure 2 sont quelque peu dispersés mais peuvent être ajustés par la fonction de diffusion suivante :

$$C(x) = C_s + (C_o - C_s) \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (1)$$

où :

- C_s représente la concentration de EL2 en surface
- C_o : la concentration dans le volume
- t : la durée du recuit
- D : le coefficient de diffusion.

Nous obtenons alors une valeur de longueur de diffusion $2\sqrt{Dt}$ d'environ 5 microns, résultat en bon accord avec celui obtenu dans les mêmes conditions par S. MAKRAM-EBEID et al. [8]. Une étude antérieure, réalisée pour différentes températures comprises entre 600 et 750°C, avait permis, quant à elle, d'obtenir une valeur d'énergie d'activation du processus de diffusion d'environ 4 eV [9].

II.2. - Profil obtenu après recuit 15 mn à 850°C sous encapsulant

Comme précédemment, la concentration de EL2 reste stable pour une profondeur supérieure ou égale à 5 microns, mais chute plus fortement en surface et ne peut plus être ajustée par la loi précédente, mais par une fonction en x^2 (figure 3). A nouveau, ce résultat est en parfait accord avec l'étude faite par S. MAKRAM-EBEID et al. [8].

II.3. - Profil obtenu après recuit 10 mn à 450°C sous encapsulant

Ce dernier type de recuit est moins efficace que les deux précédents et n'est effectif que dans une zone inférieure au micron (figure 4), ce qui peut sembler à priori logique compte tenu de la plus faible température de ce traitement.

Néanmoins, il a pu être ajusté par la loi de diffusion précisée au paragraphe II.a. Nous obtenons alors une longueur de diffusion de 0.75 micron.

III. - DISCUSSION

III.1. - Interprétation du recuit de EL2 à 850°C

A cette température, la diminution de concentration de EL2 s'explique par une modification de la stoechiométrie du matériau induite par l'exodiffusion de l'arsenic. On comprend alors que les résultats obtenus soient très sensibles aux conditions d'encapsulation.

III.1.a - Recuit sous arsine

L'utilisation d'une pression partielle d'arsine a pour but de prévenir l'exodiffusion de l'arsenic, très volatil à cette température. Ainsi les variations de stoechiométrie près de la surface restent faibles. Or nous savons que la concentration de EL2 dépend linéairement de la stoechiométrie du matériau pour de faibles écarts par rapport à l'unité [9]. Dans ce cas, le profil de concentration de EL2 représente donc une image fidèle des variations de stoechiométrie.

De plus, A. MIRCEA et al. [10] ont déterminé une valeur de l'énergie d'activation du coefficient de diffusion D de l'ordre de 4 eV, en parfait accord avec l'énergie de diffusion de la lacune d'arsenic [5]. Après diffusion, la concentration d'arsenic à travers le matériau s'exprime donc de la façon suivante :

$$[As] (x) = [As]_s + ([As]_v - [As]_s) \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (2)$$

- où :
- $[As]_v$: représente la concentration d'arsenic en volume
 - $[As]_s$: la concentration en surface
 - D : le coefficient de diffusion de la lacune d'arsenic.

A 850°C, le recuit du défaut natif EL2 résulte donc de la variation de stoechiométrie du matériau induite par l'exodiffusion de l'arsenic via un mécanisme de diffusion lacunaire.

Cette interprétation présuppose que le défaut EL2 n'est pas stable à cette température et qu'il se recrée durant la descente en température. On comprend ainsi que la vitesse de refroidissement joue un rôle important.

III.1.b - Recuit sous Si_3N_4

L'utilisation d'un encapsulant a également pour but d'éviter l'exodiffusion de l'arsenic. Toutefois nous pouvons supposer que l'interface Si_3N_4 -GaAs se comporte comme un piège à arsenic.

Dans une région proche de la surface, de l'ordre de la longueur de diffusion de l'arsenic, c'est-à-dire environ 5 microns à cette température, d'importantes variations de stoechiométrie vont alors exister. Or la dépendance linéaire de EL2 avec la stoechiométrie ne se vérifie que pour de faibles variations.

Par conséquent, le profil de EL2 ne suit plus une loi de diffusion mais une loi en x^2 bien que la variation de la concentration d'arsenic s'exprime toujours de la façon suivante :

$$[As] (x) = [As]_v \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (3)$$

C'est-à-dire la relation (2) en supposant que la concentration d'arsenic près de la surface soit faible.

III.2. - Interprétation du recuit de EL2 à 450°C

A cette température, le recuit ne peut plus s'expliquer par une variation de stoechiométrie induite par l'exodiffusion de l'arsenic. En effet, si l'on calcule le coefficient de diffusion à 450°C, on obtient une valeur de l'ordre de $10^{-21} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, soit encore une longueur de diffusion d'environ 0,5 Å, valeur beaucoup trop faible pour rendre compte du recuit observé.

Par contre, nous savons que les défauts complexes de type $X-As_i$ créés par irradiation électronique se recuisent vers 200°C (voir chapitres IV et V), le mécanisme le plus probable étant la dissociation du complexe avec une énergie de l'ordre de 0.5 eV suivie de la migration de l'interstitiel avec une énergie d'environ 1.5 eV.

Si l'on admet le modèle $As_{Ga}-As_i$ pour le défaut natif EL2, on peut alors interpréter le recuit à 450°C en termes de dissociation du complexe $As_{Ga}-As_i$, suivie de la diffusion de l'interstitiel d'arsenic vers la surface.

On comprend ainsi que le profil de concentration de EL2 puisse être encore dans ce cas ajusté par une loi de diffusion, mais cette fois le coefficient de diffusion D correspond à la diffusion de l'interstitiel.

CONCLUSION

Les différents profils de concentration de EL2 obtenus après traitement thermique à 450 et 850°C confirment le modèle $As_{Ga}-As_i$ proposé pour ce défaut natif [11] .

En effet, le recuit à 450°C résulte alors de la dissociation du complexe suivie de la migration de l'interstitiel d'arsenic vers la surface, interprétation en accord avec la stabilité des défauts complexes $X-As_i$ créés par irradiation électronique (voir chapitres IV et V).

A 850°C, le profil de concentration de EL2 provient, quant à lui, de la modification de la stoechiométrie du matériau induite par la diffusion de lacunes d'arsenic.

On comprend ainsi que les résultats concernant la stabilité thermique de EL2 dépendent fortement de l'état de la surface durant le recuit (conditions d'encapsulation, pression partielle d'arsine, ...).

BIBLIOGRAPHIE

1. M. MATSUI and T. KAZUNO
Appl. Phys. Lett. 51, 658 (1987)
2. T. HIRAMOTO, Y. MOCHIZUKI and T. IKOMA
Jpn J. Appl. Phys. 25, 830 (1986)
3. P. DANSAS
J. Appl. Phys. 58, 2212 (1985)
4. D.C. LOOK and G.S. POMRENKE
J. Appl. Phys. 54, 3249 (1983)
5. S.Y. CHIANG and G.L. PEARSON
J. Appl. Phys. 46, 2986 (1975)
6. G.M. MARTIN and S. MAKRAM-EBEID
Deep Centers in Semiconductors, ed. by S. Pantelides (Gordon & Breach
Sc. Publ., New York) 1986, p. 399
7. D.S. DAY, J.D. OBERSTAR, T.J. DRUMMOND, H. MORKOC, A.Y. CHO and
B.G. STREETMAN
J. of Electronic Materials, Vol. 10, N°3, 445 (1981)
8. S. MAKRAM-EBEID, D. GAUTARD, P. DEVILLARD and G.M. MARTIN
Appl. Phys. Lett. 40, 161 (1982)
9. D.E. HOLMES, R.T. CHEN, K.R. ELLIOT and C.G. KIRKPATRICK
Appl. Phys. Lett. 40, 46 (1982)

10. A. MIRCEA, A. MITONNEAU, L. HOLLAN and A. BRIERE
Appl. Phys. 11, 153 (1976)

11. H.J. von BARDELEBEN, D. STIEVENARD, D. DERESMES, A. HUBER and
J.C. BOURGOIN
Phys. Rev. B 34, 4048 (1986)

CONCLUSION GENERALE

Deux thèmes physiques ont été abordés au cours de cette étude .

Le premier concerne la métastabilité et la bistabilité .

Nous nous sommes tout d'abord intéressés au caractère métastable du défaut natif EL2 . Les différentes natures possibles de la régénération de son état stable ont été examinées .

La régénération thermique a été vérifiée et nous avons obtenu une énergie d'activation du processus d'environ 0.3 eV .

L'influence des porteurs libres sur la régénération de EL2 (régénération "Auger") a été confirmée de façon originale en utilisant les porteurs naturellement présents en bord de zone de charge d'espace (queue de Debye). Enfin n'ayant pu observer une régénération optique, nous avons analysé les différents résultats parus dans la littérature . Dans la majorité des cas, cette régénération peut être réinterprétée en termes de régénération "Auger" induite par des porteurs créés optiquement . On comprend ainsi que la régénération optique soit très souvent partielle et dépende fortement du matériau étudié et de la technique employée .

Les différents types de régénération ont donc été précisés, et l'existence d'une régénération optique pure a été remise en cause. D'autres études sont néanmoins nécessaires pour confirmer cette hypothèse et permettre de mieux appréhender la nature de l'état métastable de EL2 .

La seconde étude se rapporte à la bistabilité d'un défaut induit par plasma d'hydrogène . L'utilisation de la technique DLTS pour caractériser ce type de défaut a été précisée . Elle est particulièrement bien adaptée mais nécessite une bonne compréhension du rôle des différentes polarisations qui entrent en jeu . Nous avons ensuite déterminé complètement le diagramme de configuration de ce défaut .

L'étude de son profil de concentration en fonction du type de matériau et du temps d'exposition a permis, quant à elle, de proposer l'identification microscopique $As_{Ga} - H$. Cette identification nécessite bien évidemment d'autres études pour être validée. Toutefois si l'on admet ce modèle, l'absence de passivation du défaut EL2 permet alors de conclure que EL2 ne peut être l'antisite d'arsenic isolé . Ainsi la poursuite d'une identification plus solide de ce défaut bistable présente un double intérêt .

Le second thème traite de la stabilité thermique des défauts dans le GaAs .

Nous avons tout d'abord réalisé une synthèse des informations concernant la stabilité des défauts d'irradiation dans le matériau de type n . La connaissance précise des propriétés de ces défauts intrinsèques simples est particulièrement utile pour comprendre ensuite des défauts plus complexes issus de processus technologiques . L'irradiation à température ambiante crée essentiellement une distribution de paires proches de type "lacune-interstitiel" dans le sous-réseau arsenic . Elles se recuisent autour de 200°C avec une cinétique du premier ordre permettant de déduire une énergie d'activation de l'ordre de 1.5 eV . Une ambiguïté subsiste toutefois concernant l'interprétation physique de cette barrière d'énergie. Nous nous sommes ensuite intéressés à la stabilité thermique des défauts créés par irradiation électronique à température ambiante dans le matériau de type p . Contrairement au type n, deux types de défauts (primaires et complexes) sont observés . Nous avons montré que cette différence peut s'expliquer par une mobilité athermique plus grande de l'interstitiel d'arsenic . L'arsenic peut alors se complexer avec d'autres défauts ou impuretés présents dans le matériau . Les cinétiques de recuit des complexes sont délicates à interpréter, toutefois l'hypothèse d'un recuit par dissociation du complexe suivie de la migration de l'interstitiel d'arsenic semble la plus réaliste .

Finalement nous avons partiellement utilisé les résultats obtenus au cours des deux études précédentes pour expliquer la stabilité thermique de EL2 . A 450°C, le recuit a été interprété en termes de dissociation du complexe $As_{Ga} - As_i$ suivie de la migration de l'interstitiel d'arsenic . A 850°C, le recuit de EL2 est provoquée par la modification de la stoechiométrie du matériau induite par une diffusion de lacunes d'arsenic .

L'étude du caractère métastable de EL2 complétée par celle de la stabilité thermique a donc permis de mieux le caractériser . Le modèle $As_{Ga} - As_i$ semble le mieux adapté pour expliquer nos résultats expérimentaux . Toutefois il me paraît important d'essayer de mieux comprendre le mécanisme lié à la régénération "Auger" de EL2 qui pourrait apporter des renseignements intéressants sur la nature de l'état métastable . Une meilleure connaissance de la stabilité thermique des défauts intrinsèques simples (lacune, interstitiel, paire de Frenkel) permettrait aussi de préciser la nature du défaut EL2 .

La découverte du caractère bistable d'un défaut induit par plasma d'hydrogène et sa caractérisation fut un travail passionnant .

Son identification, basée uniquement sur l'étude de son profil de concentration, mérite d'être vérifiée par des études expérimentales et théoriques complémentaires .

PUBLICATIONS

Auger regeneration of the EL2 defect induced by the Debye tail in the space-charge region of a junction :

Application to the so-called "optical regeneration"

X. Boddaert, D. Stiévenard and J.C. Bourgoin

(à paraître dans Phys. Rev. B)

Metastable to stable EL2 regeneration via an "Auger" mechanism induced by the Debye tail

X. Boddaert, D. Stiévenard and M. Lannoo

(15th International Conference on Defects in Semiconductors, 1988, Budapest)

Bistable defect induced in GaAs by H₂ plasma process

X. Boddaert, D. Vuillaume , D. Stiévenard , J.C. Bourgoin and P. Boher

(Materials Research Society, Spring Meeting 1989, San Diego)

Irradiation induced defects in p-type GaAs

D. Stiévenard, X. Boddaert and J.C. Bourgoin

Phys. Rev. B 34, 4048 (1986)

Thermal stability of EL2 in GaAs

X. Boddaert, X. Letartre, D. Stiévenard and J.C. Bourgoin

(Materials Research Society 1988, Boston)

A simple measure of defect concentration in heavily compensated semiconductors

X. Boddaert, D. Deresmes, D. Stiévenard and J.C. Bourgoin

(à paraître dans J. Appl. Phys.)

