

50376
1989
255

50376
1989
255

N° d'ordre : 777

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Dominique VIGNAUD

ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES DE GaAs PLASTIQUEMENT DEFORME



Soutenu le 31 Octobre 1989

Président	M. G. SALMER	Professeur USTL Flandres Artois
Rapporteurs	M. M. AVEROUS	Professeur USTL Montpellier
	M. M. LANNOO	Professeur ISEN Lille
	M. J.L. FARVACQUE	Professeur USTL Flandres Artois
Examineurs	M. H. ALEXANDER	Professeur Université de Cologne
	M. P. HAASEN	Professeur Université de Göttingen
	M. A. GEORGE	Directeur de Recherches Nancy
	M. G. GUILLOT	Professeur INSA Lyon



Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (Laboratoire Associé au C.N.R.S.) de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, sous la direction de Jean-Louis Farvacque. Je tiens à le remercier tout particulièrement pour son intérêt scientifique permanent, sa disponibilité, ses nombreux encouragements et la confiance qu'il n'a cessé de me témoigner.

Monsieur le Professeur G. Salmer a accepté de présider ce jury et je l'en remercie.

Messieurs les Professeurs M. Averous et M. Lannoo ont bien voulu juger ce travail et je leur en suis spécialement reconnaissant. Je remercie particulièrement Monsieur M. Lannoo pour m'avoir enseigné les premiers rudiments de physique du solide et m'avoir ainsi donné l'envie de continuer dans cette voie.

En acceptant de venir examiner ce travail, Messieurs les Professeurs H. Alexander, P. Haasen et G. Guillot et Monsieur A. George ont manifesté leur intérêt pour lui et pour toute l'activité du groupe 'semiconducteurs' du laboratoire, je les en remercie sincèrement.

Les mesures de temps de vie des positons ont été réalisées à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires de Saclay. Je remercie Mlle C. Corbel d'avoir rendu possible et effectué ces mesures.

Nombreux sont les membres du laboratoire qui m'ont un jour ou l'autre aidé, encouragé ou soutenu : je les en remercie chaleureusement. Je dois spécialement signaler l'aide, plus qu'efficace, d'Eric Depraetère pendant la phase de mise au point du banc de photoluminescence et sa persévérance minutieuse pendant une partie des mesures de photoluminescence exposées ici.

Je remercie enfin Mac Intosh Plus pour sa disponibilité et sa patience au cours de la période, parfois difficile, de rédaction de ce travail !

SOMMAIRE

Introduction	7
I- Rappels : dislocations dans GaAs et propriétés électroniques associées	13
I-1 dislocations dans la structure sphalérite	15
I-2 propriétés électroniques des dislocations dans GaAs : aspect théorique	19
I-3 propriétés électroniques de GaAs plastiquement déformé : bibliographie	21
I-3-1 introduction	21
I-3-2 effet Hall-conductivité	23
I-3-3 absorption optique	23
I-3-4 photoluminescence	24
I-3-5 D.L.T.S.	25
I-3-6 résonance paramagnétique électronique	25
I-3-7 temps de vie des positons	26
I-3-8 conclusion	26
II- Techniques expérimentales	27
II-1 échantillons	29
II-1-1 échantillons étudiés	29
II-1-2 préparation des échantillons	30
II-2 essais de déformation	30

II-2-1 orientation des éprouvettes	30
II-2-2 procédure de déformation	32
II-3 caractérisation optique	33
II-3-1 rappel : propriétés optiques de GaAs	33
II-3-2 mesures d'absorption optique	35
II-3-3 banc de photoluminescence	37
II-4 mesures de temps de vie des positons	38
II-4-1 interaction positon-matière dans un semiconducteur	38
II-4-2 modèle de piégeage à un défaut	40
II-4-3 technique expérimentale	41
III- Caractérisation optique de GaAs plastiquement déformé	43
III-1 décalage du front d'absorption interbandes	45
III-1-1 absorption optique dans GaAs déformé	45
III-1-2 absorption basse énergie	50
III-1-3 décalage du front d'absorption interbandes : comparaison entre différents matériaux	52
III-2 réduction de l'absorption intrabande	53
III-2-1 matériaux dopés p	53
III-2-2 matériaux dopés n	55
III-3 absence de transitions directes	55
III-4 régénération de l'état stable du défaut EL2	55
III-4-1 états stable et métastable du défaut EL2 : rappels	55

III-4-2 régénération de l'état stable de EL2 après déformation	57
III-5 photoluminescence de GaAs plastiquement déformé	60
III-6 conclusion	64
IV - Absorption optique interbande induite par les dislocations : calcul	65
IV-1 introduction	67
IV-2 absorption interbande en présence d'un champ électrique	67
IV-2-1 absorption en présence d'un champ constant	67
IV-2-2 absorption en présence d'un champ à symétrie cylindrique	69
IV-2-3 détermination de la constante d'absorption ϕ	70
IV-3 absorption induite par effet de ligne chargée	71
IV-3-1 statistique d'occupation des bandes d'énergie des dislocations	71
IV-3-2 champ électrostatique d'une ligne chargée	74
IV-3-3 absorption par effet de ligne chargée	75
IV-4 absorption induite par le champ piezoélectrique	77
IV-4-1 calcul du champ piezoélectrique	77
IV-4-2 absorption 'piezoélectrique'	79
IV- 5 absorption induite par le potentiel de déformation	80
IV-6 absorption interbande totale induite par les champs électriques des dislocations	82

V- Bandes d'énergie associées aux dislocations dans GaAs : discussion	85
V-1 bande d'énergie à caractère accepteur	87
V-1-1 absorption optique dans le modèle à une bande d'énergie de type accepteur	87
V-1-2 luminescence à 1,13 eV : discussion	93
V-1-3 bande d'énergie à caractère accepteur : origine ?	96
V-2 bande d'énergie à caractère donneur	97
V-3 composante d'absorption basse énergie : question	101
V-4 conclusion	102
VI - Absorption optique intrabande induite par les dislocations	103
VI-1 introduction	105
VI-2 absorption intrabande induite par un potentiel diffuseur quelconque	105
VI-3 absorption intrabande induite par les potentiels diffuseurs dus aux dislocations	108
VI-3-1 potentiel de ligne chargée	108
VI-3-2 potentiel piezoélectrique	108
VI-3-3 potentiel de déformation	109
VI-3-4 absorption intrabande totale induite par les dislocations	109
VI-4 observation expérimentale de l'absorption intrabande induite par les dislocations	111
VI-4-1 absorption intrabande dans n-GaAs non déformé	111

VI-4-2 absorption intrabande dans n-GaAs déformé	112
VII- Création de défauts ponctuels simples au cours de la déformation plastique :	117
VII-1 introduction	119
VII-2 propriétés électroniques des lacunes et des interstitiels dans GaAs	120
VII-2-1 gallium en position interstitielle Ga_i	120
VII-2-2 lacune de gallium V_{Ga}	120
VII-2-3 arsenic en position interstitielle As_i	122
VII-2-4 lacune d'arsenic V_{As}	123
VII-2-5 bilacune $V_{Ga}-V_{As}$	124
VII-2-6 résumé	125
VII-3 modèles de créations de défauts intrinsèques lors du mouvement de dislocations	125
VII-3-1 création par glissement des dislocations	125
VII-3-2 création-annihilation lors de la montée	127
VII-3-3 résumé	129
VII-4 photoluminescence dans GaAs après déformation plastique	129
VII-4-1 résultats expérimentaux	129
VII-4-2 discussion	133
VII-5 mesures de temps de vie des positons	133
VII-6 conclusion	136

VIII- Etude des mécanismes d'interaction entre dislocations et défauts EL2 :	137
VIII-1 rappels	139
VIII-1-1 EL2 : quelques propriétés	139
VIII-1-2 création d'EL2 par irradiation-implantation	141
VIII-1-3 création d'EL2 par déformation plastique : bibliographie	141
VIII-1-4 objectifs	144
VIII-2 création d'EL2 par déformation plastique : résultats	144
VIII-2-1 matériaux semi-isolants	144
VIII-2-2 matériaux n ⁺	148
VIII-2-3 régénération de l'état stable de EL2 après déformation	152
VIII-3 discussion	153
VIII-3-1 création d'As _{Ga} par déformation plastique ?	154
VIII-3-2 création d'EL2 par déformation plastique : un modèle possible	155
VIII-3-3 modèles microscopiques d'EL2 : conséquences	156
VIII-4 conclusion	157
Conclusion	159
Annexe : quelques constantes physiques de GaAs	163
Bibliographie	165

INTRODUCTION

La présence de dislocations influence notablement les propriétés électroniques des semiconducteurs en général, et de GaAs en particulier. Pour s'en convaincre, il suffit de regarder un simple modèle géométrique de structure d'une dislocation coin: la coordinance des atomes de cœur est modifiée. Les liaisons pendantes qui en résultent, quel que soit leur degré de reconstruction, correspondent à des états d'énergie très différents des états 'normaux' du semiconducteur. De nombreux travaux expérimentaux ont eu pour objet d'étudier comment les dislocations modifient les propriétés électroniques et ont notamment montré une réduction importante de la densité et de la mobilité des porteurs libres. L'influence néfaste des dislocations sur la qualité des composants électroniques a également été mise en évidence en montrant que la tension de seuil de transistors, réalisés sur des substrats contenant des dislocations de croissance, dépend de la distance à la dislocation la plus proche. Si les auteurs des premières études pouvaient espérer que leurs travaux auraient des retombées positives sur la qualité des substrats destinés à l'industrie des composants, il semble maintenant douteux que la connaissance des propriétés électroniques intrinsèques des dislocations puisse conduire à une réduction de leur densité ou à une amélioration de la qualité. Il est plus probable que cette amélioration résultera d'une réduction des concentrations d'impuretés contenues dans les monocristaux et des gradients thermiques pendant la croissance. Par contre, s'il existe une application justifiant l'étude des propriétés des dislocations dans GaAs, ce devrait être la compréhension des mécanismes de vieillissement des composants optoélectroniques au cours de leur fonctionnement. Ces mécanismes sont une conséquence des propriétés de photoplasticité de GaAs (Depraetère 1989a).

La plupart des travaux publiés concernent des dislocations introduites par déformation plastique, très différentes des dislocations de croissance par leur structure. Si cette procédure permet de disposer des densités de dislocations nécessaires pour induire des effets 'facilement' observables, elle présente l'inconvénient de modifier fortement les populations de défauts ponctuels initialement présentes, les deux effets étant difficilement séparables quand on mesure des propriétés électroniques. Ainsi, il nous est vite apparu que l'on ne pouvait ignorer le rôle des défauts ponctuels intrinsèques créés par la déformation.

Ce travail avait pour but principal d'étudier les propriétés optiques intrinsèques des dislocations dans GaAs. Il prolonge celui de D. Ferré (1987), qui a étudié dans le laboratoire, essentiellement au moyen de mesures galvanomagnétiques, l'influence des dislocations sur les propriétés électroniques de InSb et GaAs. Nous avons essentiellement utilisé des techniques de caractérisation par absorption optique et photoluminescence. Ces mêmes techniques, complétées par quelques mesures de temps de vie des positons, nous

ont permis d'étudier certains défauts ponctuels créés par la déformation, de type lacunaire notamment. Ces mesures nous ont enfin conduit à aborder l'étude de la création de défauts EL2 lors du mouvement de dislocations.

Ce travail est présenté comme suit. Le premier chapitre contient quelques rappels, concernant d'abord les propriétés plastiques de GaAs qui sont maintenant assez bien connues (au moins dans le domaine de température 400°C-600°C), puis les calculs théoriques de niveaux d'énergie associés aux dislocations dans GaAs. Enfin, une bibliographie à peu près complète des travaux expérimentaux dans GaAs déformé est présentée.

Les techniques expérimentales que nous avons utilisées sont décrites au deuxième chapitre. Ce sont la déformation plastique, les techniques d'absorption optique et de photoluminescence. Nous présentons également un rappel des propriétés optiques de GaAs en général. Enfin, nous décrivons avec plus de détails les techniques de mesure de temps de vie de positons, sans doute moins utilisées jusqu'à présent et donc moins familières.

Bien que faire la part exacte entre les effets intrinsèques des dislocations et ceux des défauts ponctuels ne soit pas toujours possible, nous avons regroupé, pour plus de clarté, tout ce qui concerne plus particulièrement le rôle des dislocations dans les chapitres III à VI. Ainsi, dans le troisième chapitre, nous détaillons d'abord l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de matériaux par caractérisation en absorption optique. En bref, nous avons observé un décalage du front d'absorption interbande, une réduction de l'absorption intrabande mais aucune transition optique directe à partir de niveaux d'énergie associés aux dislocations. Nous utilisons également certaines propriétés du défaut EL2 (métastabilité) afin de montrer qu'il existe des zones déplétées autour des dislocations. Nous décrivons enfin les résultats obtenus par mesure de photoluminescence sur des matériaux déformés.

Nous décrivons au quatrième chapitre un modèle d'absorption optique induite par les champs électriques associés aux dislocations. Ce modèle est basé sur les calculs de Callaway, que nous rappelons dans un premier temps, puis que nous étendons au cas d'un champ hétérogène à symétrie cylindrique. Nous rappelons ensuite l'origine des champs électriques induits par les dislocations (champ de ligne chargée, champ piezoélectrique et champ de déformation). Après avoir calculé l'absorption induite par chaque composante du champ électrique, nous discutons l'importance relative de chacune de ces composantes.

Au cinquième chapitre, nous comparons les résultats d'absorption optique expérimentale avec ceux calculés dans le cadre du modèle décrit au quatrième chapitre. Le bon accord entre l'expérience et le modèle nous conduit à proposer un

diagramme à deux bandes d'énergies associées aux dislocations. Utilisant les propriétés de luminescence des matériaux déformés, nous montrons que cette luminescence résulte de l'existence de défauts ponctuels situés au cœur des dislocations.

L'absorption intrabande dans un semiconducteur traduit la présence de mécanismes de diffusion des porteurs libres. Au sixième chapitre, nous calculons d'abord l'effet de diffusion associé aux champs électriques des dislocations (champ de ligne chargée, champ piezoélectrique et champ de déformation) et nous comparons les amplitudes des absorptions résultant de chaque champ électrique. Nous comparons ensuite ces calculs avec les mesures expérimentales.

Les deux derniers chapitres sont plus particulièrement consacrés à l'étude du rôle des défauts ponctuels créés pendant la déformation plastique. Nous présentons d'abord un bref rappel des propriétés mesurées ou calculées associées aux défauts les plus simples dans GaAs (interstitiels, lacunes et bilacune). Nous rappelons ensuite des modèles de création de défauts ponctuels résultant de la propagation de dislocations. Nous détaillons des résultats de photoluminescence qui mettent en évidence l'apparition de bilacunes, puis nous présentons quelques mesures de temps de vie des positons qui montrent l'apparition de petits amas lacunaires.

Le huitième et dernier chapitre est consacré à l'étude de la création de défauts EL2 par déformation plastique. Nous rappelons d'abord quelques propriétés de ce défaut 'mystérieux' et les résultats publiés ayant trait à la création de ce défaut par déformation. Nous présentons ensuite nos propres résultats, obtenus notamment dans des matériaux fortement dopés, qui nous semblent beaucoup plus adaptés à cette étude que les matériaux semi-isolants étudiés jusqu'à présent. Ces résultats montrent que la déformation crée dans certaines conditions des défauts EL2. Nous discutons ensuite ces résultats et proposons un modèle possible de création de défaut EL2 par déformation plastique.

Chapitre 1 :

**RAPPELS : DISLOCATIONS DANS GaAs ET
PROPRIETES ELECTRONIQUES ASSOCIEES**

I- Rappels : dislocations dans GaAs et propriétés électroniques associées

I-1 dislocations dans la structure sphalérite

I-2 propriétés électroniques des dislocations dans GaAs : aspect théorique

I-3 propriétés électroniques de GaAs plastiquement déformé : bibliographie

I-3-1 introduction

I-3-2 effet Hall-conductivité

I-3-3 absorption optique

I-3-4 photoluminescence

I-3-5 D.L.T.S.

I-3-6 résonance paramagnétique électronique

I-3-7 temps de vie des positons

I-3-8 conclusion

I-1 dislocations dans la structure sphalérite

Les semiconducteurs composés III-V, tel GaAs, cristallisent dans la structure sphalérite. Le réseau est cubique à faces centrées. Le motif est composé d'un atome de type III (par exemple Ga) en position (000) et d'un atome de type V (As) en position $a/4 \cdot (111)$. Dans cette structure, chaque atome d'un type donné est entouré par quatre atomes de l'autre type en sites premiers voisins, situés sur les sommets d'un tétraèdre dont il occupe le centre. Les liaisons électroniques ainsi formées (couplage entre orbitales hybrides de type sp^3) sont de nature covalente. Ces liaisons présentent également un caractère ionique du fait de la différence de valence entre les atomes du motif.

Comme dans le cas des semiconducteurs covalents, les vecteurs de Burgers des dislocations parfaites sont des vecteurs $a/2 \cdot \langle 110 \rangle$. Les plans de glissement (plans les plus denses contenant ces directions) sont les plans $\{111\}$. Il existe donc douze systèmes de glissements différents. Du fait d'un frottement de réseau important aux basses températures, les dislocations sont confinées dans les vallées de Pécierls alignées suivant les directions $\langle 110 \rangle$. En l'absence de toute autre force que le frottement de réseau, les boucles de dislocations prennent une forme hexagonale, qui est illustrée sur la figure (I-1), où sont également indiqués les caractères des différents segments. Les dislocations parfaites sont donc soit des dislocations vis (vecteur de Burgers et ligne de dislocation parallèles), soit des dislocations '60°' (le vecteur de Burgers est à 60° de la ligne de dislocation). Les atomes situés au cœur d'une dislocation de type coin sont tous du même type (Ga ou As) : on doit donc considérer deux familles de dislocations '60°' différentes, notées '60° A' (cœur Ga) ou '60° B' (cœur As).

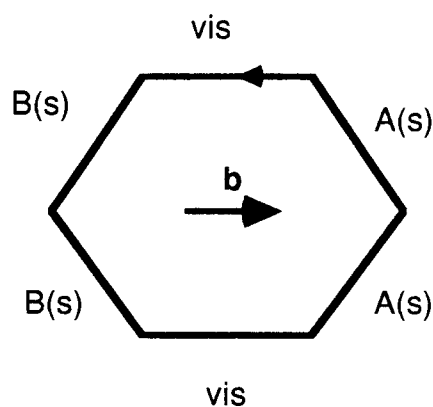


figure I-1 : répartition des caractères A, B et vis le long d'une boucle hexagonale.

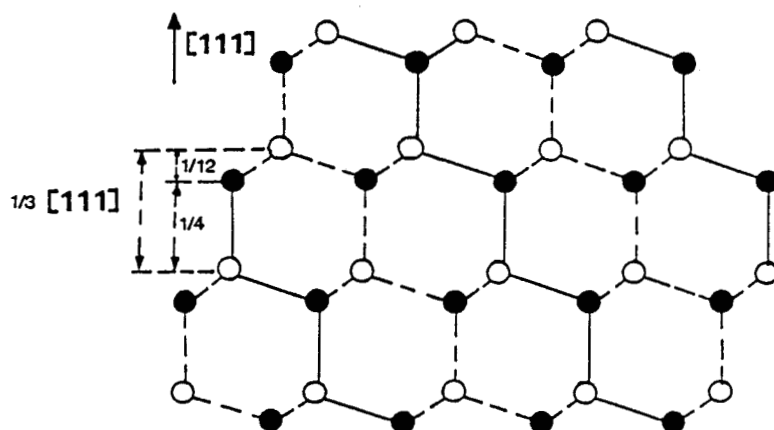


figure I-2 : empilement des plans {111}.

Du fait de l'empilement particulier des plans {111} (voir la figure I-2), il existe deux structures de cœur possibles suivant que le cisaillement s'arrête entre deux plans {111} rapprochés ou éloignés. Traditionnellement, ces deux configurations sont respectivement notées 'shuffle' et 'glide'. Elles sont illustrées sur la figure (I-3) dans le cas de dislocations parfaites '60°'.

L'observation en microscopie électronique en transmission de dislocations dissociées (Gomez et al., 1975) a confirmé l'intérêt des études de Hornstra (1958) (dislocations 'shuffle') et Hirth et Lothe (1968) (dislocations 'glide') quant à la possibilité de dissociation des dislocations. Il est important de noter qu'une dislocation à cœur 'glide' se décompose en deux dislocations partielles glissiles, alors qu'une dislocation à cœur 'shuffle' donne une partielle glissile et une

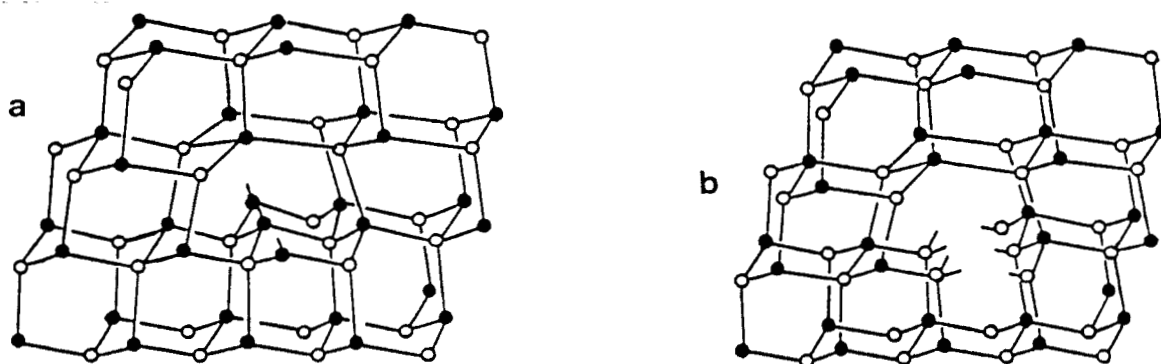


figure I-3 : dislocations parfaites '60°' 'shuffle' (a) et 'glide' (b).

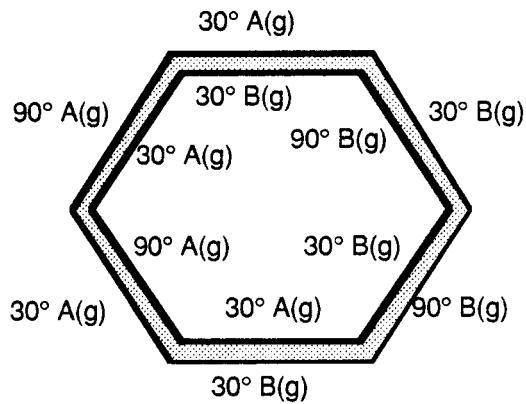


figure I-4 : boucle hexagonale de dislocations de type 'glide' dissociées : indication des caractères des différents segments.

partielle sessile. Les différentes composantes d'une boucle hexagonale de dislocations dissociées sont présentées sur la figure (I-4) : ce sont des dislocations '30°' ou '90°' (coin) avec un cœur Ga ou As. Le ruban de fautes d'empilement qui sépare les deux partielles est indiqué en pointillé. On rencontre donc en pratique quatre types de dislocations partielles.

Le nombre de premiers voisins d'un atome situé au cœur d'une dislocation à caractère coin est différent de celui d'un atome dans le cristal parfait : il n'y a pas conservation de la coordinance. Il en résulte des liaisons pendantes, ou orbitales non appariées. Ainsi, une dislocation parfaite de type '60°' à caractère 'shuffle' possède une orbitale pendante par atome de cœur alors qu'une dislocation '60°' à cœur 'glide' en possède trois fois plus. Pour cette raison, on a d'ailleurs longtemps pensé que la structure 'shuffle' était la plus probable, car moins coûteuse d'un point de vue énergétique. La dissociation des dislocations parfaites ne change pas globalement le nombre d'orbitales pendantes. Par contre, l'observation en M.E.T. du mouvement de dislocations dissociées (Gomez et al. 1977) semble plus en faveur du modèle 'glide', puisqu'une dislocation 'shuffle' est composée de deux partielles dont une n'est pas glissile. En fait, il est actuellement difficile de trancher la question de façon définitive, si l'on se rappelle qu'une dislocation 'shuffle' se transforme en dislocation 'glide' (et inversement) par émission ou absorption d'interstitiels ou de lacunes. Louchet et al. (1987) ont d'ailleurs récemment proposé un modèle mixte, dans lequel le cœur des partielles présente un caractère moyen 'glide' mais également un certain nombre de sites 'shuffle'.

Les modèles de cœur de dislocations 'shuffle' et 'glide' à une et trois liaisons pendantes par atome de cœur ne sont pas les seuls possibles. Ils correspondent à une configuration où la distortion du réseau est minimum. On peut

parfaitement imaginer un déplacement de tout ou partie des atomes de cœurs de façon à reformer autant que possible des liaisons plus proches des liaisons sp_3 (Jones et al. 1981). Ces modèles sont réalistes si l'excès d'énergie dû à l'augmentation de la distortion du réseau est compensé par le gain d'énergie dû à la reconstruction des orbitales. La densité de liaisons pendantes est ainsi fortement diminuée en cas de reconstruction. Dans cette hypothèse, il peut y avoir localement absence de reconstruction, entraînant l'existence de liaisons pendantes 'parfaites', ou solitons (Heggie et al. 1983). Différentes structures de dislocations partielles reconstruites ou non sont présentées sur la figure (I-5).

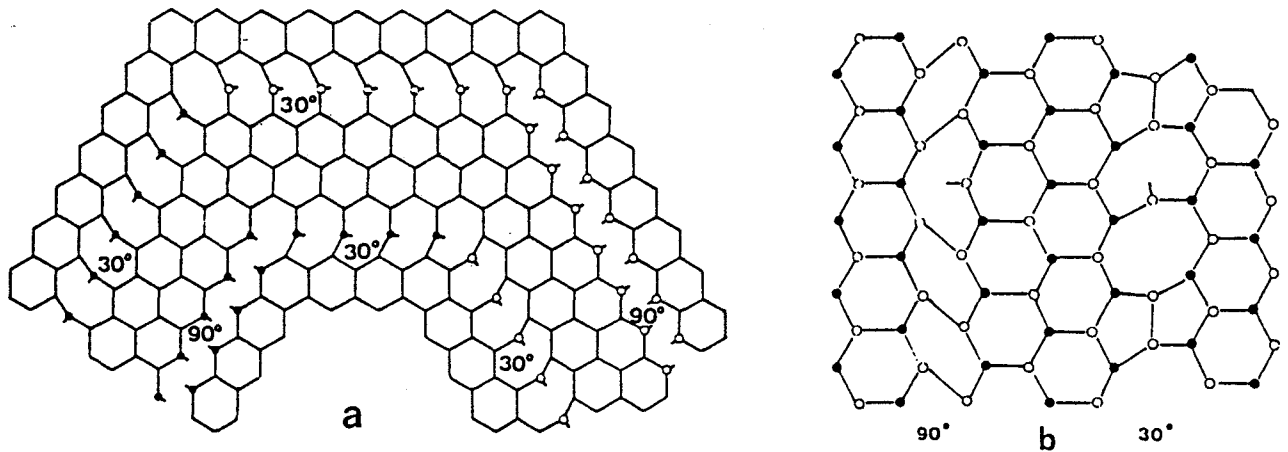


figure I-5 : reconstruction des orbitales pendantes au cœur d'une dislocation : boucle hexagonale de dislocations dissociées en structure 'glide' (projection sur le plan $\{111\}$) non reconstruite (a) et reconstruite, avec un soliton sur chaque segment (b). Les atomes blancs et noirs correspondent aux différents atomes du composé (Louchet et al. 1987).

Les mesures de vitesse des dislocations individuelles montrent bien l'importance de leur structure de cœur. Ainsi, les mobilités des dislocations '60°A' et '60°B' sont notablement différentes dans GaAs (Choi et al. 1977, Ninomiya 1979). Ceci est illustré sur la figure (I-6), où sont représentées les valeurs des vitesses des segments '60° α ' et '60° β ' en fonction du dopage du matériau (Ninomiya 1979). Rappelons que les dislocations '60° α ' correspondent aux dislocations '60°A(s)' ou '60°B(g)' et les dislocations '60° β ' aux '60°B(s)' ou '60°A(g)'. Dans le matériau de type n, les dislocations '60° α ' sont sensiblement plus mobiles que les '60° β ', mais cette différence est très réduite dans les matériaux de type p.

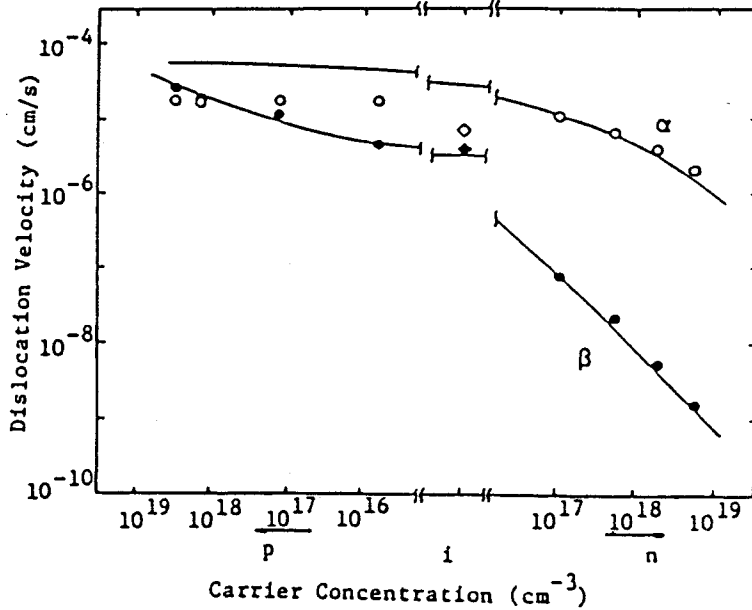


figure I-6 : mobilité des dislocations individuelles dans GaAs en fonction du niveau de dopage (d'après Ninomiya 1979).

I-2 propriétés électroniques des dislocations dans GaAs : aspect théorique

Quels que soient les modèles considérés, il existe au cœur des dislocations des atomes possédant des liaisons électroniques fortement distordues: dans certains cas, la coordinance des atomes est localement modifiée (par exemple, trois premiers voisins au lieu de quatre pour une dislocation '60° parfaite). Dans le cadre de l'approximation moléculaire, l'énergie propre de ces états est a priori située entre les états liants E_L et antiliants E_{AL} de la 'molécule' GaAs:

$$E_{L,AL} = \frac{\alpha_a + \alpha_b}{2} \pm \left\{ \left[\frac{\alpha_a - \alpha_b}{2} \right]^2 + \beta^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (I-1)$$

où α_a et α_b sont les valeurs propres associées aux orbitales hybrides sp_3 centrées sur un atome A ou B et β est l'intégrale de résonance entre des orbitales hybrides A et B pointant l'une vers l'autre. L'interaction entre ces états d'énergie se traduit par un élargissement en bandes d'énergie. Calculées dans l'approximation des

liaisons fortes, on trouve que ces bandes sont localisées dans la bande d'énergie interdite du semiconducteur (Farvacque et al. 1980a,b).

La position de ces bandes d'énergie dépend bien sûr du type de dislocations considéré mais également de la structure géométrique du cœur. Plusieurs calculs quantitatifs plus précis ont été effectués (Oberg 1978, Jones 1979, Jones et al. 1981) et peuvent être schématisés comme suit. Quel que soit leur type, les dislocations parfaites introduisent deux bandes d'énergie. Elles peuvent être séparées énergétiquement ou non. Quand les dislocations sont neutres, ces bandes sont remplies ou non, conditionnant leur caractère donneur ou accepteur. Une bande partiellement remplie est dite amphotère (modèle initial de Schockley 1953), puisqu'elle peut piéger indifféremment des électrons ou des trous suivant le type de conduction du matériau. Oberg (1978) et Jones (1979) ont calculé les bandes d'énergie associées aux dislocations parfaites '60°'. Ils n'ont envisagé que la structure 'shuffle', puisque celle-ci était considéré comme étant plus probable dans le cas de dislocations parfaites. Les dislocations à cœur gallium introduisent deux bandes d'énergie vides à l'état neutre, situées dans la moitié supérieure de la bande interdite. Les dislocations à cœur arsenic possèdent une bande remplie très proche de la bande de valence et une bande vide dans la moitié supérieure.

Les calculs de bandes d'énergie associées aux dislocations partielles dans la structure 'glide', prenant en compte une reconstruction éventuelle des orbitales, ont été publiés par Jones et al. (1981). Les principales tendances indiquées par ces résultats sont les suivantes:

- les dislocations à cœur arsenic introduisent une bande pleine et une bande vide très proche l'une de l'autre, juste au dessus de la bande de valence.
- les dislocations à cœur gallium introduisent une bande remplie au milieu de la bande interdite et une bande vide proche de la bande de conduction.
- la position exacte de toute bande d'énergie des dislocations est très sensible au degré de reconstruction du cœur, et surtout aux angles entre les différentes liaisons électroniques. Autrement dit, un faible déplacement des atomes de cœur modifie fortement la position de ces bandes d'énergies.
- le degré de reconstruction dépend de la température et du dopage.
- l'interaction entre les dislocations partielles affecte peu la position de leurs bandes et peut être négligée.

Ces calculs considèrent des dislocations isolées: l'éventuelle agglomération d'impuretés n'est pas prise en compte. Remarquons également que l'effet de la reconstruction n'est pas le même suivant le type d'atomes de cœur. Les calculs de Jones et al. (1981) sont illustrés sur la figure (I-7). Pour chaque type de dislocation partielle, les positions des bandes d'énergie ont été calculées en supposant que les atomes de cœur occupaient soit la position calculée à partir de la

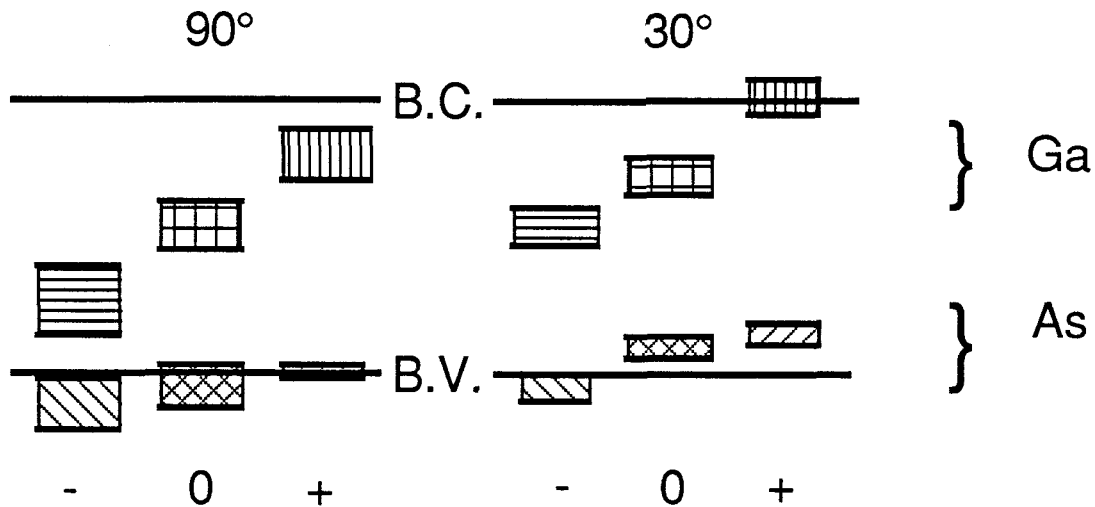


figure I-7 : bandes d'énergie calculées des dislocations partielles '30°' et '90°' à cœur Ga ou As : effet de la reconstruction. Les bandes notées '0' correspondent à des atomes dont la position au cœur de la dislocation est calculée à partir de la théorie de l'élasticité isotrope, celles notées '+' ou '-' à un déplacement de $\pm 10\%$ de la distance interatomique dans la direction de l'orbitale pendante (d'après Jones et al. 1981).

théorie de l'élasticité isotrope (position notée 0 sur la figure I-7), soit étaient déplacés de plus ou moins 10% de la distance interatomique dans la direction de la liaison rompue. Comparant les extrêmes des bandes d'énergies ainsi obtenus, on constate que l'écart est beaucoup plus important dans le cas des dislocations à cœur gallium (par exemple, $\approx 1,15$ eV pour les partielles '90°') que pour celles à cœur arsenic ($\approx 0,4$ eV pour les '90°'). Les dislocations à cœur gallium semblent donc beaucoup plus dépendante de la reconstruction que celles à cœur arsenic.

I-3 propriétés électroniques de GaAs plastiquement déformé : bibliographie

I-3-1 introduction

De nombreux travaux expérimentaux ont eu pour but de mettre en évidence des bandes d'énergie associées aux dislocations, dans la plupart des semiconducteurs et notamment GaAs. A la complexité théorique du problème se rajoute une difficulté expérimentale majeure: disposer d'une densité suffisante de dislocations d'un seul et même type (au moins pour les mesures à l'échelle macroscopique). En effet, la densité de dislocations de croissance est trop faible pour entraîner des effets notables. Ce sont en général des dislocations complexes non glissiles. De plus, le domaine de température où elles sont générées est tel

qu'un grand nombre d'impuretés sont agglomérées autour (effet de 'gettering'), modifiant ainsi complètement leur structure électronique.

Deux modes de déformation ont principalement été employés afin d'introduire une grande densité de dislocations: flexion et compression uniaxiale. La technique de flexion a essentiellement été utilisée lors des premières études, car elle présente l'avantage (théorique ?) de permettre l'introduction sélective de dislocations d'un type donné ("60°A" ou "60°B", suivant le sens de la flexion). En fait, il s'est avéré assez difficile d'introduire des densités de dislocations suffisantes, ce qui a conduit certains à essayer un mode de déformation mixte : flexion puis compression (Böhm et al. 1979). De plus, l'hétérogénéité de la contrainte effective , et donc de la densité de dislocations résiduelles, rend difficile toute étude à une échelle macroscopique. La déformation par compression, assez largement utilisée depuis, ne permet pas de sélectionner le caractère des dislocations introduites. Dans la gamme de température le plus fréquemment étudiée (400°C-600°C), des observations en M.E.T. ont montré que la sous-structure obtenue après compression comprend essentiellement des dislocations à caractère coin (Astié et al. 1986, Nakada et al. 1987), notamment sous la forme de dipôles ou de petites boucles.

Déformer un échantillon non seulement crée des dislocations, mais modifie également les densités de défauts ponctuels, par création ou annihilation de défauts intrinsèques simples (lacunes, interstitiels, antisites...) ou complexes. Ces défauts affectent a priori les propriétés électroniques du matériau autant que les dislocations et il n'est pas toujours possible de faire la part entre les deux effets. Par exemple, l'utilisation de matériaux d'origines très diverses (avec éventuellement un recuit préalable à la déformation) entraîne des différences importantes entre les défauts ponctuels présents dans les échantillons déformés. De plus, les paramètres purement expérimentaux de l'essai de déformation varient notablement d'un auteur à l'autre. Plusieurs orientations des éprouvettes de compression ont ainsi été étudiées, se différenciant par la sollicitation d'un seul système de glissement (orientation $\langle 123 \rangle$) ou de plusieurs systèmes (toutes les autres orientations, notamment $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$). Dans les deux cas, les sous-structures de dislocations obtenues sont sans doute assez voisines. Par contre, le nombre d'intersections entre dislocations, et donc la densité de défauts ponctuels intrinsèques résultant de ces interactions, sont très différentes. Les vitesses de déformation qui ont été utilisées en déformation par compression varient entre 10^{-3} et 10^{-5} s⁻¹ et les températures entre 400°C et 600°C (et même 800°C). Toutes ces difficultés font qu'il n'est pas simple de comparer tous les résultats entre eux, la différence majeure résidant dans l'influence des défauts ponctuels.

Diverses techniques de caractérisation macroscopiques ont été

employées (absorption optique, D.L.T.S., R.P.E., photoluminescence, effet Hall, conductivité). Nous rappelons maintenant les résultats obtenus technique par technique. Cette façon de faire présente au moins l'avantage de comparer des mesures identiques, le lien entre ces diverses approches n'étant pas toujours indiscutable. Les résultats concernant le défaut EL2 sont présentés et discutés au chapitre VIII, spécialement consacré à son étude.

I-3-2 effet Hall-conductivité

Les mesures d'effet Hall montrent une réduction importante de la densité d'électrons libres dans du GaAs de type n (avec $n \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), interprétée par l'existence de centres accepteurs dus aux dislocations (Nakata et al. 1977, Gwinner et al. 1979, Gerthsen 1986, Ferré 1987, Skowronski et al. 1988). La position de la bande d'énergie correspondante (relativement à la bande de valence) vaut 0,78 eV (Nakata et al. 1977) ou 0,36 eV (Gerthsen 1986), elle est proche du milieu de la bande interdite (Gwinner et al. 1979) ou du sommet de la bande de valence (Ferré 1987). Dans ce dernier cas, Ferré remarque que la difficulté de mesurer précisément la densité de dislocations actives empêche de localiser plus précisément les bandes correspondantes.

Des mesures identiques mais dans GaAs de type p montrent une réduction plus faible de la densité de trous libres. Il faut noter que Skowronski et al. (1988) n'observent pas de modification de la densité de trous après déformation d'un matériau préalablement recuit à 850°C. La dispersion des mesures expérimentales (Gerthsen 1986) est plus importante que dans le matériau de type n. Ceci montre bien l'importance de la présence de défauts ponctuels et des caractéristiques initiales du matériau étudié, surtout dans le cas du type p.

Les mesures de conductivité montrent que la déformation plastique réduit la mobilité des porteurs libres. Cet effet est également plus important dans le matériau de type n que dans celui de type p. Ferré (1987) a proposé un modèle où le potentiel de déformation et l'effet de ligne chargée sont simultanément responsables de la réduction de mobilité. C'est le seul modèle quantitatif qui tente d'expliquer les effets de réduction de la densité de porteurs libres et de la mobilité dans un modèle unique. Remarquons également que la création de défauts, auxquels sont associés des niveaux à caractère donneur profond, est systématiquement supposée lors de la déformation (Gerthsen 1986, Ferré 1987).

I-3-3 absorption optique

Les mesures d'absorption optique sont décevantes en ce sens qu'il n'a pas été possible de mettre en évidence directement une bande profonde liée

aux dislocations (Böhm et al. 1979, Bazhenov et al. 1981, 1984a,b, Farvacque et al. 1985a, Omling et al. 1986, Skowronski et al. 1988, Haga et al. 1988a,b, Wang et al. 1988). Par contre, on observe systématiquement un décalage du front d'absorption bande-à-bande, effet déjà remarqué dans de nombreux semiconducteurs : Si (Meyer et al. 1967, Barth et al. 1976), Ge (Barth et al. 1976), InSb (Vignaud et al. 1984a), CdSe (Bazhenov et al. 1980a,b, 1984a) et CdS (Klassen et al. 1973).

A partir de mesures simultanées de R.P.E., Omling et al. (1986) concluent que cette absorption supplémentaire résulte de la présence d'antisites As_{Ga} créés lors de la déformation. Bazhenov et al. (1980a,b, 1981, 1984a) l'interprètent comme résultant de la présence de champs électriques intenses dus aux dislocations. Ces champs résultent soit des charges piégées sur les dislocations (effet de ligne chargée) (1980a,b, 1981), ce qui implique l'existence de bandes d'énergie associées aux dislocations, soit du potentiel de déformation statique associés aux dislocations (1984a). Ce dernier modèle, purement phénoménologique, est le seul modèle quantitatif proposé dans la littérature. Böhm et al. (1979) n'observent aucune modification des spectres d'absorption optique après déformation. Leurs résultats, clairement en contradiction avec tous les autres publiés, signifient sans doute qu'ils ont étudié des échantillons trop faiblement déformés.

I-3-4 photoluminescence

Les mesures de photoluminescence sont en général aussi peu concluantes (Böhm et al. 1978, 1979, Vovnenko et al. 1979, Bazhenov et al. 1981, Weber et al. 1982, Gorodnichenko et al. 1983, Suezawa et al. 1986b, Bagdueva et al. 1988). L'introduction de dislocations se traduit par une diminution plus ou moins importante de l'intensité de photoluminescence (principalement bande à bande), mais aucune bande nouvelle n'apparaît systématiquement dans GaAs. Remarquons que des matériaux à conduction n ou semi-isolants ont été essentiellement étudiés. Suezawa et al. (1986b) ont observé après déformation une bande, centrée sur 1,13 eV, qui n'a jamais été rencontrée dans des matériaux non déformés. L'intensité de cette bande, très faible, les a empêché d'en approfondir l'étude. Remarquons que l'effet non radiatif des dislocations est confirmé après des mesures de spectroscopie photothermique par Auzel et al. (1985). Ils concluent à l'existence de centres non radiatifs, dont l'énergie est proche de la largeur de la bande interdite.

La création de défauts ponctuels se traduit par l'apparition d'un certain nombre de pics de luminescence. Ainsi, des bandes centrées sur 1,02 eV et 1,35 eV ont été observées après déformation à haute température (800°C). Gorodnichenko et al. (1983) les interprètent par la création de complexes lacunes-impuretés. La bande à 1,35 eV a également été mesurée par Bagdueva et al. (1988),

ainsi qu'une bande centrée sur 0,72 eV. Bien que ces auteurs proposent un modèle de niveaux d'énergie associés aux dislocations, il semble plus probable que ces bandes résultent de la création de défauts ponctuels. Ainsi, la bande à 0,72 eV est similaire à des bandes de luminescence rencontrées dans du GaAs semi-isolant non déformé, et son observation après déformation peut s'expliquer par une modification de la position du niveau de Fermi.

I-3-5 D.L.T.S.

Les résultats obtenus par mesures de spectroscopie capacitive ('Deep Level Transient Spectroscopy' et 'Optical D.L.T.S.') sont assez dispersés (Böhm et al. 1979, Ishida et al. 1980, Figielski et al. 1983, Wosinski et al. 1986, Suezawa et al. 1986a, Skowronski et al. 1988, Wosinski 1989). La concentration d'un piège à trous, situé $\approx 0,45$ eV au dessus de la bande de valence, augmente après déformation, cet effet ayant pu être observé par plusieurs équipes (Ishida et al. 1980, Wosinski et al. 1986, Skowronski et al. 1988). Les caractéristiques de ce piège sont assez proches de celles associées au cuivre: il est donc possible qu'une pollution par le cuivre (impureté diffusant très rapidement dans GaAs) due aux conditions expérimentales soit responsable de ce pic. Cet effet a d'ailleurs été mis en évidence par déformation de couches épitaxiées (Kadota et al. 1983, Yamamoto et al. 1985). Il paraît de toute façon difficile d'associer ce piège aux dislocations, puisqu'il disparaît totalement après un recuit qui n'affecte pas les dislocations (Maeda et al. 1983).

Plus récemment, Wosinski (1989) a observé l'apparition d'un piège à électrons, noté ED1, localisé à 0,68 eV sous la bande de conduction. Les caractéristiques de remplissage de ce piège indiquent qu'il ne s'agit pas de défauts ponctuels, mais de centres répartis de façon inhomogène dans le cristal. Wosinski (1989) l'interprète comme étant associé aux dislocations, mais il faut signaler que des agrégats d'impuretés ou des microprécipités auraient des caractéristiques similaires. Il remarque que la concentration de pièges ED1 est trop faible pour expliquer la réduction globale de la densité de porteurs libres.

I-3-6 résonance paramagnétique électronique

Les techniques de résonance paramagnétique (R.P.E., M.C.D. et ODENDOR) ne permettent pas d'étudier directement les niveaux associés aux dislocations, mais fournissent par contre des renseignements sur la structure des défauts intrinsèques simples ou complexes créés lors de la déformation. Cette technique a essentiellement été utilisée pour caractériser les défauts associés à l'antisite As_{Ga} . Les résultats correspondants sont présentés et discutés au chapitre VIII, consacré à l'interaction entre dislocations et défaut EL2.

Il faut également remarquer l'observation simultanée par deux équipes différentes de deux signaux R.P.E., notés ST1 et ST2, après déformation (Christoffel et al. 1988, Wattenbach et al. 1989). La signature de ces défauts indique qu'un atome d'arsenic, sans doute en position interstitielle, serait au centre du défaut (Christoffel et al. 1988).

I-3-7 temps de vie des positons

L'utilisation de mesures de temps de vie des positons a été très limitée (Kuramoto et al. 1973, Uedono et al. 1985). Uedono et al. (1985) concluent que la déformation plastique crée des centres capables de piéger des positons. Ils observent également une différence suivant le sens de la flexion utilisée pour déformer leurs échantillons.

I-3-8 conclusion

L'ensemble de ces résultats illustre bien la difficulté de détecter les bandes d'énergie associées aux dislocations. Remarquons finalement que toutes ces techniques sont des techniques de mesures à l'échelle macroscopique, nécessitant l'introduction de dislocations en grande densité. Leur inconvénient majeur est de moyenniser les effets dus à chaque type de dislocations. Il serait certainement très intéressant d'utiliser des techniques mieux résolues spatialement, permettant d'étudier des dislocations individuelles. Parmi celles-la, la cathodoluminescence résolue spectralement et la photoluminescence locale pourraient être riche de renseignements, dans la mesure où les niveaux d'énergies considérés donnent lieu à des transitions radiatives.

Une autre approche est celle de Maeda et al. (1983, Maeda 1985), à partir de mesures de mobilité des dislocations individuelles en présence ou non d'irradiation électronique. Ils ont ainsi pu proposer des diagrammes de configuration des niveaux d'énergie des dislocations à partir des énergies d'activation mesurées. Dans ce modèle, les bandes d'énergies des dislocations sont situées à 0,7 eV et 1,1 eV au dessus de la bande de valence.

Chapitre 2 :

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II- Techniques expérimentales

II-1 échantillons

II-1-1 échantillons étudiés

II-1-2 préparation des échantillons

II-2 essais de déformation

II-2-1 orientation des éprouvettes

II-2-2 procédure de déformation

II-3 caractérisation optique

II-3-1 rappel : propriétés optiques de GaAs

II-3-2 mesures d'absorption optique

II-3-3 banc de photoluminescence

II-4 mesures de temps de vie des positons

II-4-1 interaction positon-matière dans un semiconducteur

II-4-2 modèle de piégeage à un défaut

II-4-3 technique expérimentale

II-1 échantillons

II-1-1 échantillons étudiés

Les caractéristiques des différents matériaux étudiés sont rappelées dans le tableau (II-1). Les deux matériaux notés 'non-dopé' n'ont pas été dopé volontairement pendant la croissance, seules des impuretés résiduelles 'indésirables' étant présentes. Parmi ceux-ci, le matériau Bridgman est de type n à cause d'une incorporation de silicium venant du creuset de croissance en quartz. Celui qui est semi-isolant l'est par compensation des accepteurs résiduels (peut-être le carbone) par le défaut EL2. Le matériau indiqué comme étant riche en gallium a été obtenu à partir d'un bain riche en gallium, sans qu'il soit possible de savoir quelle est la stoechiométrie exacte du monocristal ainsi obtenu. Les densités de dislocation de croissance, mesurées par les techniques de figure d'attaque, sont de l'ordre de 10^4 cm^{-2} .

dopant	tirage	origine	[dopant] (cm^{-3})	résistivité _{300 K} ($\Omega \cdot \text{cm}$)
Si	L.E.C.	Thomson	$2 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Se	L.E.C.	LEP	$7 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{-3}$
non dopé (Si)	Bridgman	MCP	$2 \cdot 10^{16}$	$8 \cdot 10^{-2}$
non dopé (EL2)	L.E.C.	Thomson		$7 \cdot 10^7$
Cr	L.E.C.	LEP	$\approx 2 \cdot 10^{16}$	$> 10^7$
Cr (riche en Ga)	L.E.C.	LEP		
Zn	Bridgman	MCP	$3 \cdot 10^{16}$	$\approx 1,5$
Zn	L.E.C.	LEP	$\approx 10^{17}$	$6 \cdot 10^{-2}$

tableau II-1 : principales caractéristiques des matériaux étudiés.

II-1-2 préparation des échantillons

Les techniques de préparation des éprouvettes de déformation et de caractérisation optique sont classiques. La découpe se fait à l'aide d'une scie à fil diamanté. Un polissage mécanique est ensuite effectué sur draps imprégnés de solution diamantée (diamètre 9 μm , puis 3 μm et 0,25 μm). Les éprouvettes de déformation sont enfin polies chimiquement dans un mélange HCl (37%, 10cl) + HF (48%, 10cl) + H₂O (20cl) + Cr₂O₃ (5g). Leurs dimensions sont approximativement 12,5*3,5*3,5 mm³. Les échantillons destinés aux mesures d'absorption optique sont polis mécaniquement sur deux faces parallèles. Les échantillons de photoluminescence (en général, les mêmes que ceux d'absorption optique) sont polis mécaniquement sur au moins une face. Nous avons vérifié qu'un polissage chimique, soit avec le mélange précité, soit avec un mélange H₂O₂ + H₂SO₄ + H₂O n'améliorait que faiblement l'intensité du signal mesuré et ne se justifiait que rarement.

Certains échantillons destinés à des mesures d'absorption ont été recuits à des températures comprises entre 500°C et 625°C, après encapsulation dans une ampoule en verre sous vide. Après recuit et avant mesure, ces échantillons ont été repolis sur deux faces parallèles afin d'éliminer la surface perturbée par le recuit (évaporation préférentielle d'arsenic).

II-2 essais de déformation

II-2-1 orientation des éprouvettes

L'orientation des éprouvettes de déformation est indiquée sur la figure (II-1). L'axe de compression est un axe de type $\langle 123 \rangle$. Cette orientation a été choisie car elle permet de solliciter principalement un seul des douze systèmes de glissement. Les facteurs de Schmid des différents systèmes de glissement sont indiqués dans le tableau (II-2) pour cette orientation ainsi que pour quatre autres orientations ($\langle 310 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$), utilisées par ailleurs. Ce tableau montre bien que toutes les orientations différentes de $\langle 123 \rangle$ conduisent à un glissement multiple, favorisant les intersections entre dislocations.

Avant déformation, les éprouvettes sont systématiquement abrasées sur une des faces $\{541\}$ de façon à générer des sources de dislocations de surface. La face choisie est celle conduisant à un glissement 'mou' (Ferré et al. 1978). Cette procédure permet d'éviter que des défauts de surface (rayures...) ne servent de source de dislocations parasite, conduisant alors à une déformation très hétérogène et à l'activation de plusieurs systèmes de glissement.

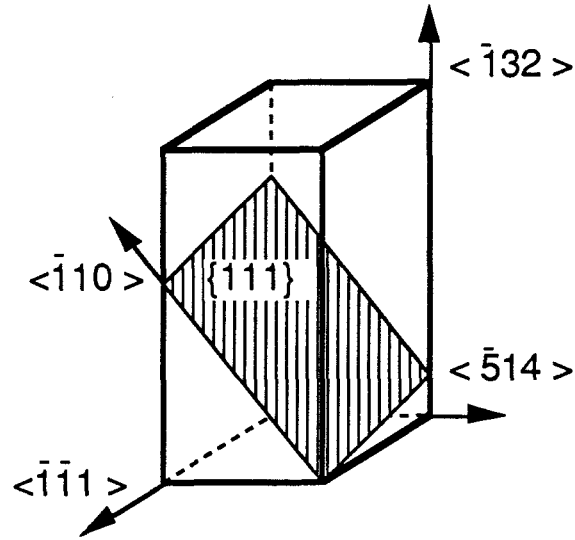


figure II-1 : orientation des éprouvettes de déformation par compression uniaxiale. Le plan hachuré est le plan de glissement du système principal.

plan de glissement	{111}			{ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ }			$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$			$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$		
	($\bar{1}\bar{1}0$)	($0\bar{1}1$)	($10\bar{1}$)	(101)	($0\bar{1}\bar{1}$)	(110)	(110)	(011)	($10\bar{1}$)	(101)	($\bar{1}\bar{1}0$)	(011)
b												
axe de compression 312	0,47	0,35	0,12	0,29	0,17	0,12	0,35	0,17	0,17	0	0	0
310	0,33	0,16	0,49	0,24	0,08	0,33	0,33	0,08	0,24	0,49	0,33	0,16
110	0	0,41	0,41	0	0	0	0	0	0	0,41	0	0,41
111	0	0	0	0,27	0	0,27	0,27	0,27	0	0,27	0	0,27
100	0,41	0	0,41	0,41	0	0,41	0,41	0	0,41	0,41	0,41	0

tableau II-2 : facteurs de Schmid des douzes systèmes de glissement dans les différentes orientations utilisées dans la littérature.

II-2-2 procédure de déformation

Les essais de déformation ont été réalisés sur machine Instron par compression uniaxiale à vitesse imposée. La température de déformation a été choisie de 400°C, sauf pour les éprouvettes fortement dopées n (dopées Si ou Se) qui ont été déformées à 500°C. Cette température plus élevée est imposée par la plus grande fragilité des matériaux n⁺ (Swaminathan et al. 1975). Nous avons choisi une vitesse de compression uniaxiale de 10 $\mu\text{m}/\text{mn}$, conduisant à une vitesse de déformation de $\approx 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pour des éprouvettes longues de 12mm. Certains essais ont été effectués à plus basse température (300°C pour les matériaux n⁺ et 200°C pour les autres). Dans ce cas, les éprouvettes sont préalablement déformées à haute température (400°C ou 500°C suivant le cas) par compression uniaxiale (jusqu'à un taux de déformation de 1% environ), puis déformées à basse température par fluage. La prédéformation, au cours de laquelle des dislocations sont créées dans l'échantillon, est nécessaire si l'on ne veut pas casser les éprouvettes. La sous-structure de dislocations des échantillons déformés aux basses températures est composée essentiellement de longs segments vis dissociés (Kuesters et al. 1986).

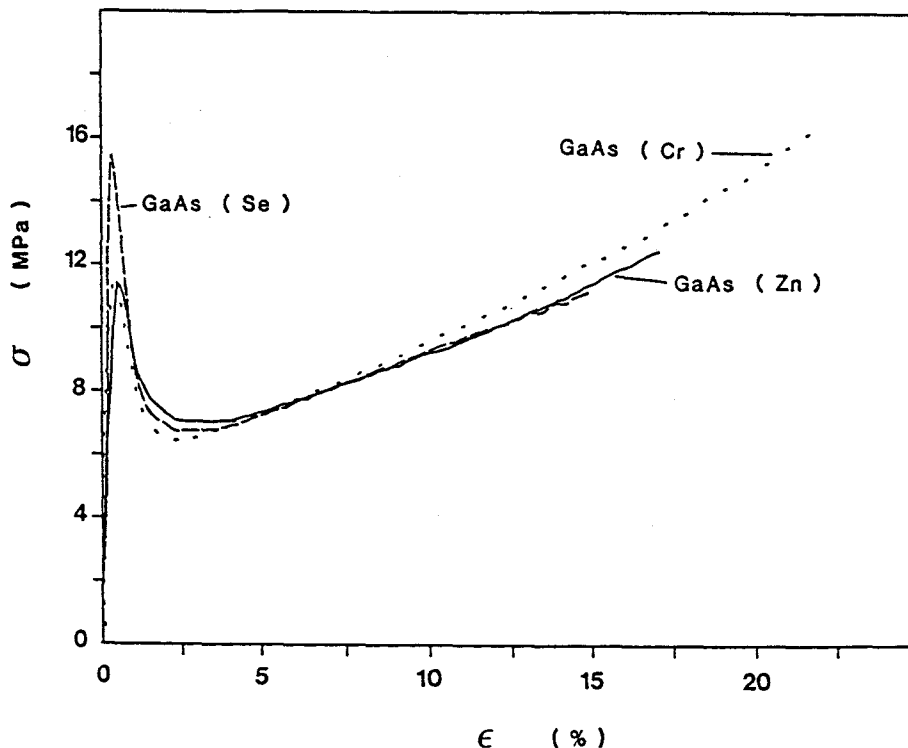


figure II-2 : courbes contrainte-déformation caractéristiques de GaAs:Zn et GaAs:Cr déformé à 400°C et de GaAs:Se à 500°C.

Les courbes contrainte-déformation obtenues sur différents matériaux (n^+ à 500°C, dopé Cr et p^+ à 400°C) sont présentées sur la figure (II-2). Elles sont caractéristiques de ce que l'on obtient dans GaAs contenant une faible densité de dislocations de croissance en déformation simple. Une phase de nucléation de dislocations (jusqu'au maximum de contrainte) précède une phase de multiplication, au cours de laquelle l'interaction entre dislocations entraîne un durcissement. Si l'on excepte l'amplitude du maximum de contrainte dans la phase initiale, dont les valeurs sont souvent très dispersées d'un échantillon à l'autre et dépendent beaucoup de la qualité des surfaces (Kesteloot 1981), les courbes obtenues sur les trois matériaux (à deux températures différentes) sont très proches. Les mécanismes de la déformation sont donc sensiblement identiques. Les sous-structures de dislocations résiduelles doivent donc être très proches dans ces trois matériaux.

II-3 caractérisation optique

II-3-1 rappel : propriétés optiques de GaAs

La structure de bande de GaAs est schématisée sur la figure (II-3). C'est un semiconducteur à bande interdite directe : le minimum de la bande de conduction Γ_6 et le maximum de la bande de valence Γ_8 coïncident en $k=0$. La largeur de la bande interdite, fonction de la température, est donnée par l'expression phénoménologique (Thurmond 1975) :

$$E_G = 1,519 - \frac{5,4 \cdot 10^{-4} T^2}{T + 204} \quad (\text{eV}) \quad (\text{II-1})$$

La bande de valence se décompose en une bande de trous lourds, une bande de trous légers (toutes deux dégénérées en $k=0$, point Γ_8) et une bande de trous séparée du maximum de la bande de valence par le couplage spin-orbite ($\Delta=0,34$ eV à température ambiante, point Γ_7). Il faut également noter la présence de minimums secondaires de la bande de conduction dans les directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ (points L_6 et X_6), dont les écarts énergétiques par rapport au point Γ_8 valent respectivement 1,71 eV et 1,90 eV (transitions indirectes).

Dans le domaine spectral que nous avons étudié (0,5-1,6 eV), le spectre d'absorption optique de GaAs (ou de tout semiconducteur à structure de bande similaire) est la somme des absorptions résultant de trois types de transitions optiques :

II-3-2 mesures d'absorption optique

Le banc d'absorption optique utilisé est illustré sur la figure (II-4). C'est un spectromètre à un seul faisceau, nécessitant un étalonnage préalable. La source lumineuse (lampe à filament de tungstène) et les détecteurs utilisés (détecteur de flux incident pyroélectrique et détecteur de flux transmis de type Golay) permettent de travailler dans la gamme de longueur d'ondes 0,5-2,5 μm (2,5-0,5 eV). Les dimensions du faisceau sont $\approx 0,5 \times 4 \text{ mm}^2$. L'échantillon est placé dans un cryostat à hélium en cycle fermé, travaillant à des températures comprises entre 15K environ et la température ambiante. Il est possible de travailler en mesure de transmission ou de réflexion par simple rotation d'un miroir (M12 sur la figure II-4). Une bonne reproductibilité des mesures est assurée grâce à l'automatisation complète du spectromètre, mise au point au laboratoire.

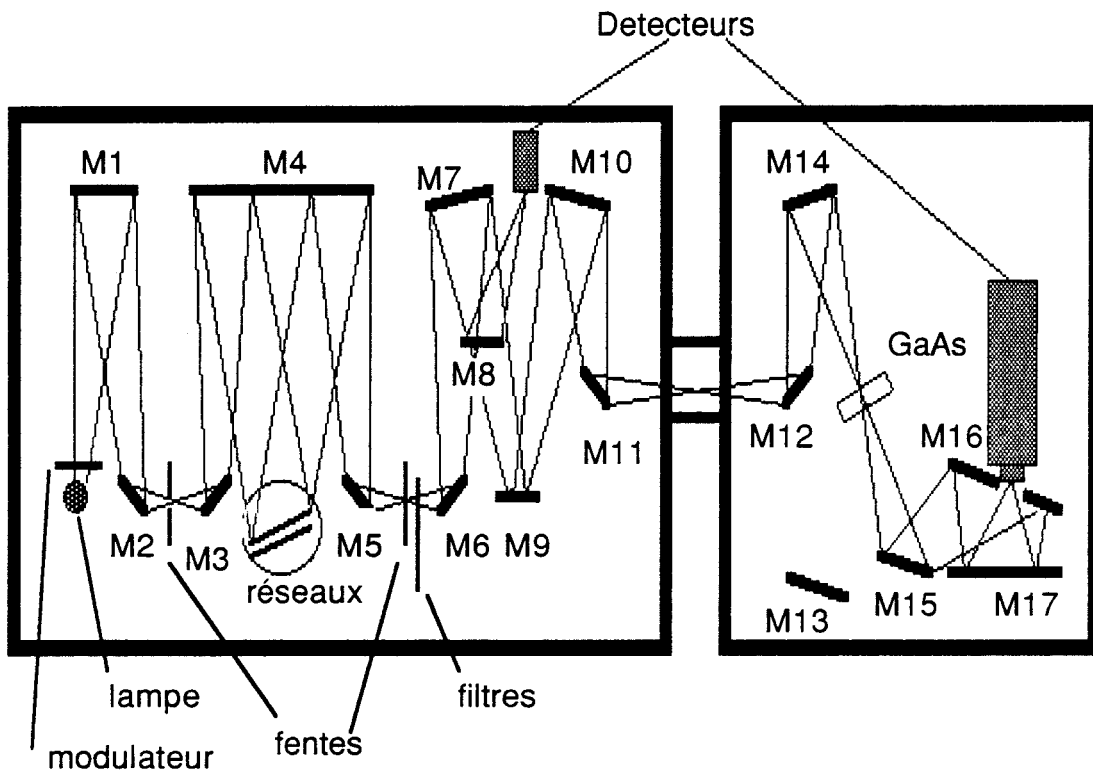


figure II-4 : schéma optique du spectromètre d'absorption infrarouge.

On obtient le coefficient d'absorption α à partir de mesures des coefficients de transmission T et de réflexion R de l'échantillon, utilisant les formules classiques:

$$T = \frac{(1-r)^2 \cdot e^{-\alpha x}}{1 - r^2 \cdot e^{-2\alpha x}} \quad R = r \cdot (1 + T \cdot e^{-\alpha x}) \quad (\text{II-2})$$

où r est le coefficient de réflexion à l'interface air-GaAs et x l'épaisseur de l'échantillon. Comme l'a souligné Bois (1972), la détermination précise du coefficient de réflexion est importante quand on veut mesurer des absorptions faibles. Ce coefficient peut être mesuré expérimentalement, mais cette mesure est délicate, surtout aux basses températures où les réflexions multiples entre l'échantillon et les fenêtres du cryostat sont très perturbantes. Nous avons donc utilisé une procédure assez proche de celle proposée par Bois (1972). La loi de variation $r(h\nu)$ est représentée par l'expression analytique suivante (Bois 1972):

$$r = r_0 + 0,044 \cdot (h\nu - 0,6)^2 \quad (\text{II-3})$$

Le coefficient r_0 varie d'un échantillon à l'autre, dans les limites 0,27-0,3. Nous l'avons mesuré soit directement à 1,5 eV (quand $T=0$, donc $R=r$), soit à partir des résultats de transmission. Dans ce cas, on suppose que l'absorption dans la gamme 0,5-0,6 eV est nulle, et on ajuste le coefficient r_0 pour arriver à ce résultat. Cette deuxième méthode n'est pas applicable aux matériaux de type n^+ ou p , à cause de l'absorption intrabande. En l'absence de cryostat, nous avons vérifié que les deux procédures donnaient des résultats très proches de ceux obtenus par mesure directe. Ceci justifie l'utilisation de l'une ou l'autre méthode quand les mesures sont effectuées à basse température et que la méthode directe ne conduit pas à des résultats fiables.

La mesure de coefficients d'absorption faibles ($0,05 \leq \alpha \leq 1 \text{ cm}^{-1}$) nécessite d'étudier des échantillons les plus épais possible afin de minimiser les pertes par réflexion par rapport aux pertes par absorption. Pour cette raison, nous avons toujours utilisé des échantillons dont l'épaisseur était comprise entre 1 et 4 mm. Rappelons enfin que dans ces conditions de mesure de l'absorption optique, le volume analysé est conditionné par la largeur de fentes choisie sur le spectromètre (en général $\approx 500 \mu\text{m}$) et par la hauteur du faisceau ($\approx 4\text{mm}$): les spectres présentés correspondent à une moyenne de l'absorption dans le volume égal au produit ($500 \mu\text{m}$ fois 4mm fois 1 à 4mm).

Nous avons également effectué quelques mesures sur un spectromètre à double faisceau Perkin-Elmer modèle 882. L'intérêt de ce matériel est de fournir une gamme de longueurs d'ondes étendue de $2,5 \mu\text{m}$ à $25 \mu\text{m}$ ($0,05$ à $0,5 \text{ eV}$).

II-3-3 banc de photoluminescence

Le banc de photoluminescence est illustré sur la figure (II-5). La source excitatrice est un laser krypton. Les raies utilisées sont $0,799 \mu\text{m}$ (la plus proche par valeur supérieure de la largeur de la bande interdite de GaAs) et $0,647$

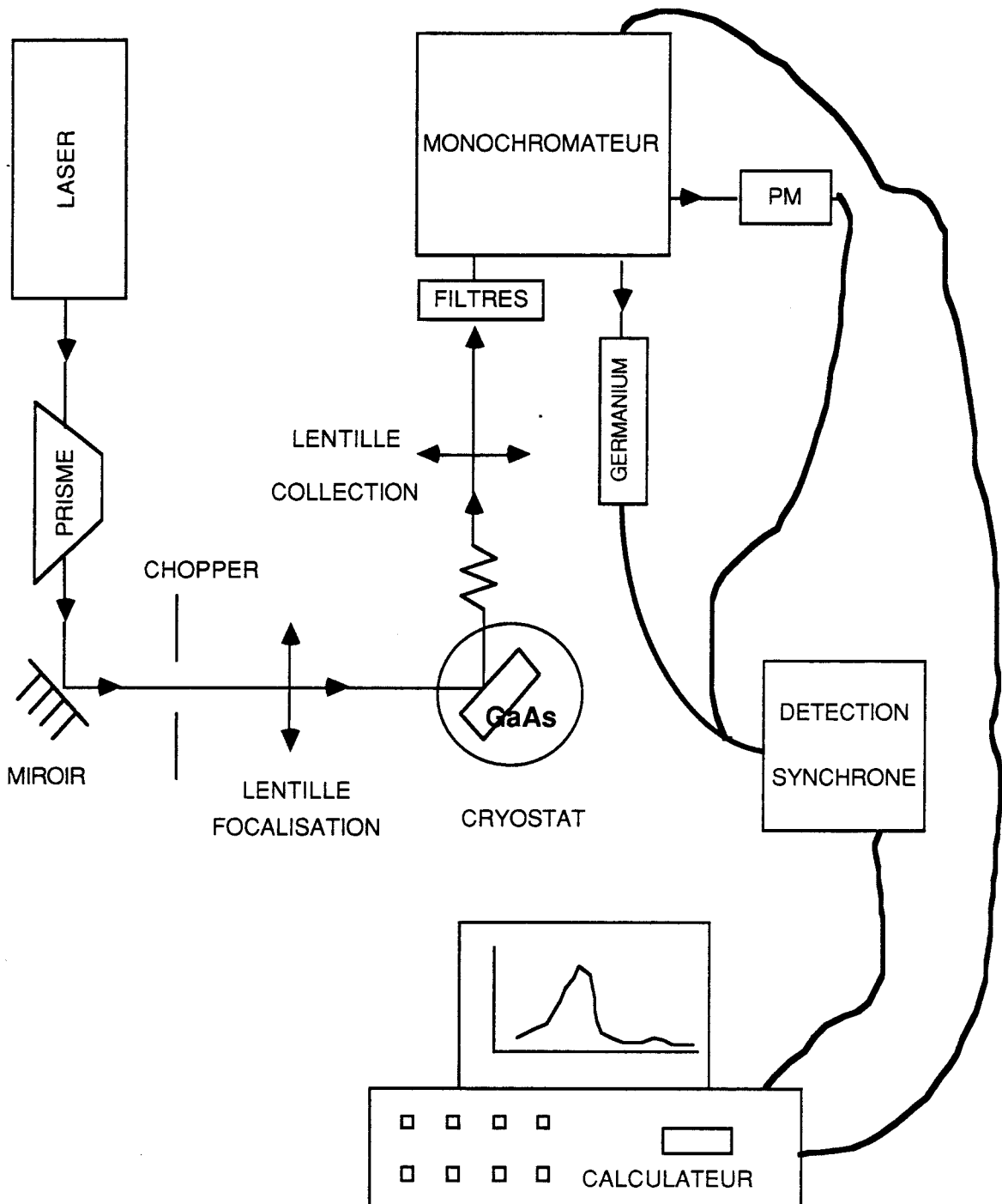


figure II-5 : banc de photoluminescence : schéma.

μm (la plus intense). Les détecteurs disponibles sont un détecteur germanium, dans la gamme de 0,8 à 1,7 μm (0,73-1,55 eV) et un photomultiplicateur de 0,3 à 0,9 μm (1,38-4,1 eV). L'échantillon étudié est placé dans un cryostat à bain cryogénique (azote ou hélium). La courbe de réponse de l'ensemble de la chaîne optique (fenêtres, filtres, monochromateur et détecteurs) a été déterminée par comparaison au spectre d'émission d'un corps noir. Les mesures de polarisation de la luminescence sont effectuées en intercalant un polariseur à l'entrée du monochromateur. Les courbes de polarisation sont corrigées de la polarisation inhérente au réseau par comparaison avec une bande de luminescence non polarisée et proche en énergie. L'ensemble du banc est automatisé, permettant ainsi l'acquisition et le traitement numérique des spectres.

L'absorption intrinsèque de GaAs est très forte aux longueurs d'ondes excitatrices utilisées : $\alpha \approx 5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ pour $\lambda \approx 0,7 \mu\text{m}$. Dans ces conditions, l'intensité du faisceau d'excitation est divisée par dix après avoir traversé 5000 Å de GaAs, par cent après 9000 Å. De ce fait, la luminescence mesurée est issue de la surface du semiconducteur, à une profondeur maximum de l'ordre de quelques milliers d'angströms.

II-4 mesures de temps de vie des positons

Ces mesures ont été effectuées à l'INSTN (Saclay). Nous ne présentons ici que quelques rappels essentiels sur l'utilisation des positons pour l'étude de défauts dans les semiconducteurs. Pour de plus amples renseignements quant aux principes de cette technique, des monographies ont été publiées notamment par Hautojärvi (1979) et Brandt et al. (1983). L'utilisation des positons dans les semiconducteurs composés III-V, et plus particulièrement dans GaAs, a fait l'objet d'une revue expérimentale récente (Dlubek et al. 1987). L'aspect théorique a été étudié notamment par Puska et al. (1986) et Puska (1987). Une étude corrélée des temps de vie des positons et des propriétés optiques et électriques dans GaAs brut de croissance ou irradié avec des neutrons rapides a également été publiée par Dlubek et al. (1988a, 1988b).

II-4-1 interaction positon-matière dans un semiconducteur

Dans un cristal parfait, les positons émis par la source avec une certaine énergie cinétique commencent par se thermaliser en un temps très bref (\approx quelques ps), après avoir pénétré le cristal sur une profondeur de l'ordre de la centaine de micromètres. Ils diffusent ensuite ($t \approx 100$ -1000 ps, $l \approx 1000 \text{ Å}$) puis s'annihilent en interagissant avec un des électrons de valence du cristal. Pendant leur durée de vie, les positons se propagent dans les régions interstitielles, du fait de la forte répulsion électrostatique avec les noyaux positifs. Dans GaAs, la durée de vie caractéristique des positons délocalisés (c'est à dire qui s'annihilent sans

avoir été piégé) est $\tau_b = 230 \pm 3$ ps (Dlubek et al. 1987, 1988a, Corbel et al. 1988).

Considérant maintenant un cristal réel, les positons peuvent, au cours de la phase de diffusion, être piégés par certains défauts. Si la densité électronique est localement plus faible, la durée de vie des positons piégés est supérieure à celle dans un cristal parfait. Ces défauts se comportent comme des puits de potentiel pour les positons (voir figure II-6). Les lacunes, les complexes lacunes-défauts, les agglomérats de lacunes et les dislocations sont notamment des défauts capables de piéger des positons. De manière générale, les espaces vides peuvent être des pièges à positons. Remarquons qu'il est difficile de faire la différence entre les temps de vie de positons piégés sur une lacune isolée ou un complexe lacuné-impureté. Si τ_d est le temps de vie des positons piégés sur un défaut, le rapport τ_d/τ_b est de l'ordre de 1,1-1,3 pour une lacune simple (Dlubek et al. 1987). Des défauts ponctuels chargés négativement et n'incluant pas de lacunes peuvent également piéger des positons. Dans ce cas, le temps de vie du positon piégé est très peu différent du temps de vie à l'état libre, ce qui rend son observation très délicate.

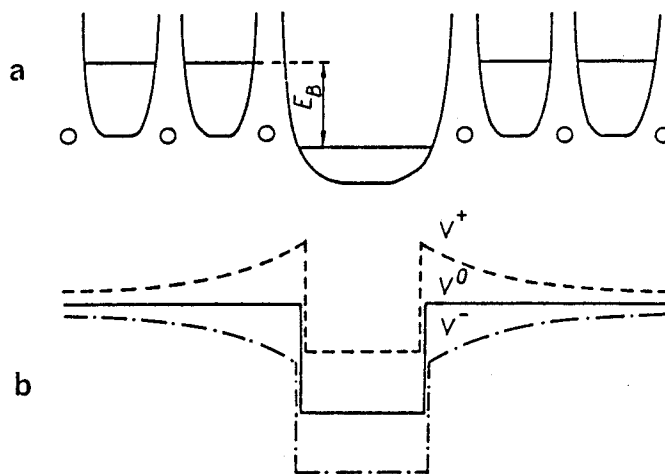


figure II-6 : représentation schématique du potentiel auquel est soumis un positon au voisinage d'une lacune dans un semiconducteur (a) et influence de l'état de charge de la lacune (b). E_B représente l'énergie de liaison du positon localisé (d'après Dlubek et al. 1987).

Dans un semiconducteur, les défauts lacunaires susceptibles de piéger des positons peuvent être neutres, chargés positivement ou négativement. Les calculs de Puska (1987) concluent que la charge n'influe que faiblement la valeur du temps de vie du positon piégé. Par contre, l'interaction électrostatique

entre un défaut chargé positivement et les positons fait que le taux de piégeage est très faible : par exemple, un défaut identifié comme étant la lacune d'arsenic ne piège pas les positons dans du GaAs de type p, du fait de sa charge positive (Stucky et al. 1986). Remarquons que les calculs de Puska (1987) ne prennent pas en compte une éventuelle relaxation du défaut piège dépendante de son état charge. Ainsi, Corbel et al. (1988) interprètent les temps de vie de 258 ps et 295 ps observés dans GaAs comme étant dus au même défaut, mais dans des états de charges différents (V_{As}^{2-} et V_{As}^-).

II-4-2 modèle de piégeage à un défaut

Supposant l'existence d'un seul type de défauts capables de piéger les positons, le spectre de temps de vie est la somme des composantes dues à l'annihilation délocalisée et à l'annihilation sur les défauts. Ce spectre complexe peut être analysé à l'aide du modèle de piégeage (Hautojärvi 1979 et Brandt et al. 1983).

Soient n_b et n_d le nombre de positons libres et piégés sur les défauts, λ_b et λ_d les taux d'annihilation correspondants. Négligeant la possibilité qu'un positon piégé puisse retourner à l'état libre, l'interaction positon-défaut est décrite par le seul paramètre K_d , le taux de piégeage. Ce dernier est égal au produit du taux de piégeage spécifique d'un défaut μ_d par la densité de défauts. Dans ces conditions, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \frac{d n_b}{d t} &= -\lambda_b n_b - K_d n_b \\ \frac{d n_d}{d t} &= -\lambda_d n_d + K_d n_b \end{aligned} \quad (II-4)$$

Le spectre total de temps de vie est donné par l'expression :

$$n(t) = I_1 \exp(-t/\tau_1) + I_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (II-5)$$

Résolvant le système d'équation (II-4) avec les conditions initiales $n_b=1$ et $n_d=0$, on peut relier les paramètres du spectre total aux caractéristiques de l'annihilation :

$$\tau_1 = \frac{1}{K_d + \lambda_b} = \frac{1}{K_d + \frac{1}{\tau_b}} \quad \text{et} \quad I_1 = \frac{\lambda_b - \lambda_d}{K_d + \lambda_b - \lambda_d} \quad (II-6a)$$

$$\tau_2 = \tau_d = \frac{1}{\lambda_d} \quad \text{et} \quad I_2 = \frac{K_d}{K_d + \lambda_b - \lambda_d} \quad (\text{II-6b})$$

Le paramètre τ_2 ainsi obtenu dépend uniquement de la nature du défaut considéré alors que I_2 caractérise la densité de ces défauts.

On pourrait réécrire ce système d'équation dans le cas de plusieurs défauts. Il est difficile cependant de distinguer expérimentalement plus de deux types de défauts.

II-4-3 technique expérimentale

L'élément radioactif utilisé comme source de positons est le sodium 22. Son schéma de désintégration est présenté sur la figure (II-7). L'intérêt de cet isotope est qu'il émet simultanément avec le positon un photon γ d'énergie 1,28 MeV qui permet de dater précisément la naissance du positon. L'annihilation de ce dernier avec un électron est repérée grâce à l'émission de photons γ de 0,53 MeV. La source, fabriquée par dépôt d'une solution aqueuse radioactive sur des feuilles de nickel, est prise en sandwich entre deux morceaux du matériau étudié. Les sources sont d'intensité suffisamment faible pour que l'on puisse considérer qu'un seul positon s'annihile à la fois. La détection des photons γ est effectuée par des photomultiplicateurs couplés à des scintillateurs. L'électronique de mesure permet

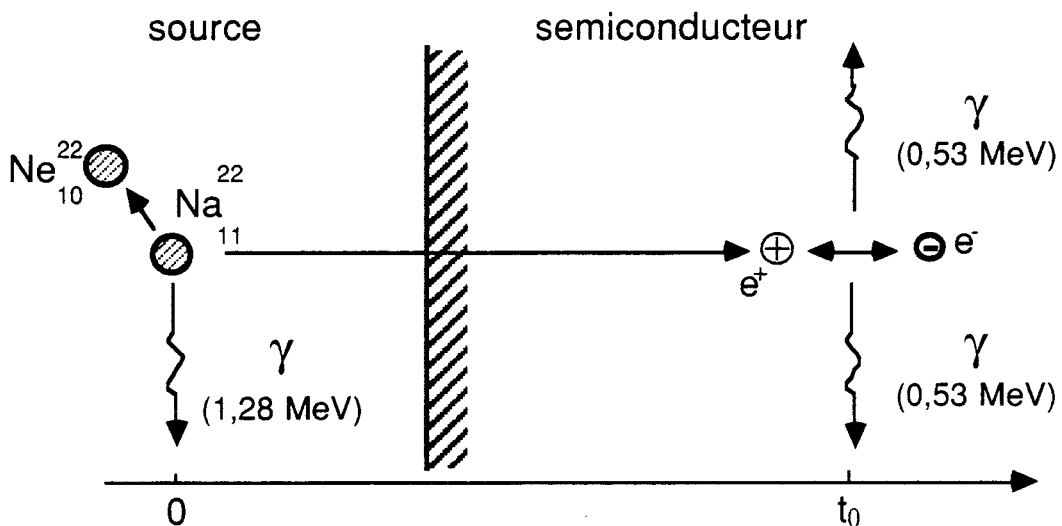


figure II-7 : représentation schématique d'une expérience de mesure de temps de vie de positon.

de sélectionner en énergie les photons γ qui doivent déclencher ou arrêter la mesure de temps de vie. On compte environ 10^5 désintégrations, ce qui, étant donnée l'activité de la source utilisée, dure approximativement six heures.

Le spectre expérimental est ensuite traité numériquement afin d'éliminer les composantes dues à la source de positons puis de déconvoluer le spectre en ses différentes composantes. De plus amples détails sur cette technique expérimentale et les problèmes qu'elle pose sont présentés par Stucky (1987).

Chapitre 3 :

**CARACTERISATION OPTIQUE DE GaAs
PLASTIQUEMENT DEFORME**

III- Caractérisation optique de GaAs plastiquement déformé

III-1 décalage du front d'absorption interbandes

III-1-1 absorption optique dans GaAs déformé

III-1-2 absorption basse énergie

III-1-3 décalage du front d'absorption interbandes :
comparaison entre différents matériaux

III-2 réduction de l'absorption intrabande

III-2-1 matériaux dopés p

III-2-2 matériaux dopés n

III-3 absence de transitions directes

III-4 régénération de l'état stable du défaut EL2

III-4-1 états stable et métastable du défaut EL2 : rappels

III-4-2 régénération de l'état stable de EL2 après
déformation

III-5 photoluminescence de GaAs plastiquement déformé

III-6 conclusion

Nous présentons dans ce chapitre l'ensemble des résultats obtenus par caractérisation optique (absorption optique et photoluminescence) de matériaux plastiquement déformés. Les mesures effectuées sur des échantillons déformés à basse température (200°C ou 300°C) après prédéformation étant en général identiques à celles obtenues après déformation à plus haute température (400°C ou 500°C), nous ne détaillons ici que les résultats haute température. Bien que cela ne soit pas rappelé à chaque fois, des échantillons de référence ont été systématiquement recuits dans des conditions identiques aux échantillons déformés, afin de vérifier que les effets induits résultaient bien de la déformation et non de la température de recuit. Nous n'avons jamais observé de différence entre les échantillons de référence exempts de tout traitement et ceux non déformés mais recuits jusque 500°C. Enfin, les résultats manifestement reliés à la création de défauts ponctuels sont exposés et discutés dans les chapitres VII et VIII correspondants.

III-1 décalage du front d'absorption interbandes

III-1-1 absorption optique dans GaAs déformé

Les spectres d'absorption optique de GaAs plastiquement déformé obtenus à 300K sont présentés sur la figure (III-1) pour GaAs dopé sélénium et sur la figure (III-2) pour GaAs dopé chrome. L'absorption dans le matériau de référence dopé sélénium est la somme de l'absorption interbandes (pour $h\nu > 1,42$ eV) et de l'absorption intrabande par les électrons libres. Dans le matériau dopé chrome, il n'y a pas d'absorption intrabande puisque le matériau est semi-isolant. Par contre, on observe une bande d'absorption avec un seuil situé à environ 0,7 eV, caractéristique des niveaux d'énergie associés à la présence de chrome dans GaAs. Cette bande est la somme des absorptions induites par le chrome dans les états de charge Cr^{2+} et Cr^{3+} et par le défaut EL2. Utilisant les courbes d'étalonnages publiées par Martin et al. (1981) et Ulrici (1984), on obtient :

$$5.10^{15} \leq [Cr^{2+}] \leq 13.10^{15} \text{ cm}^{-3} \quad (III-1)$$

$$6.10^{15} \leq [Cr^{3+}] \leq 9.10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

où l'état noté Cr^{3+} correspond à un atome de chrome neutre en site gallium et l'état Cr^{2+} à un chrome chargé avec un électron. Les figures (III-1) et (III-2) montrent que l'effet principal de la déformation est de décaler le front d'absorption interbandes vers les basses énergies, ce décalage étant croissant avec le taux de déformation.

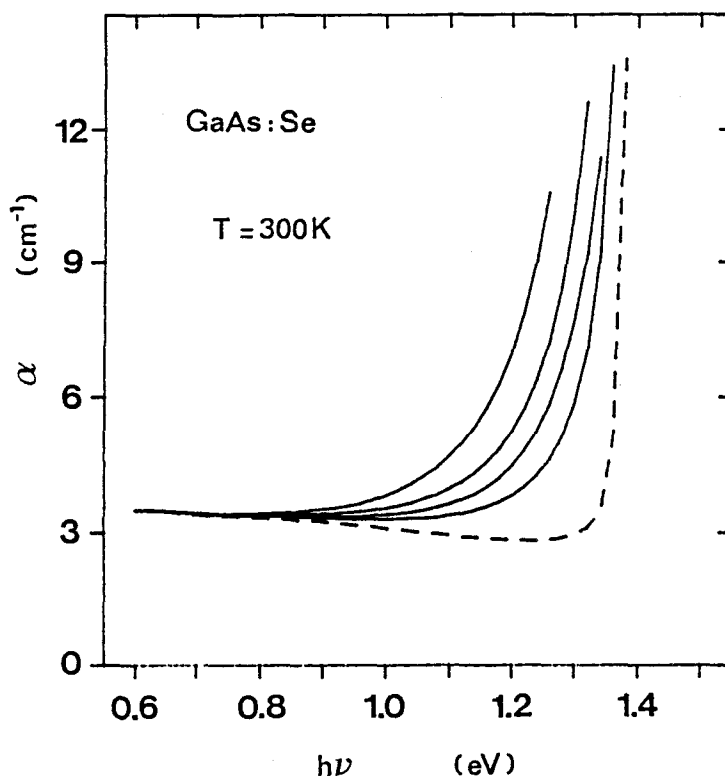


figure III-1 : spectres d'absorption optique de GaAs:Se mesurés à 300K. La courbe en pointillé correspond à un échantillon de référence, les courbes en trait plein à des échantillons déformés respectivement à 3,1%, 4,0%, 6,8% et 10,4% (par ordre croissant d'absorption).

Cet effet est encore plus net sur les figures (III-3) et (III-4), où sont tracées les différences d'absorption entre un échantillon déformé et un échantillon de référence pour les mêmes matériaux. Cet effet est observé systématiquement et de façon identique (au moins qualitativement) dans tous les matériaux étudiés (voir tableau II-1). Trois caractéristiques essentielles de cette absorption supplémentaire méritent d'être soulignées :

- cette absorption est très intense (au moins quelques dizaines de cm^{-1}), comparée à l'absorption due aux défauts ponctuels (de l'ordre de quelques cm^{-1} pour des densités de défauts usuelles de $\approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$).
- le seuil est dépendant du taux de déformation de l'échantillon. Autrement dit, il n'y a pas de seuil bien défini.
- cette absorption est observée dans tous les matériaux, quel que soit leur type (semi-isolant, conduction par électrons ou par trous) et donc quelle que soit la position du niveau de Fermi dans la bande interdite.

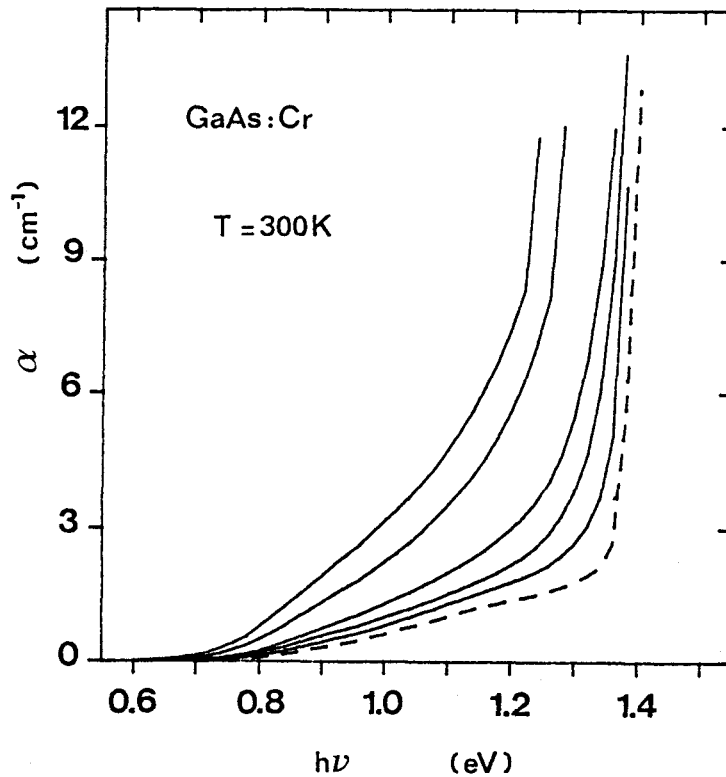


figure III-2 : spectres d'absorption optique de GaAs:Cr mesurés à 300K.
 La courbe en pointillé correspond à un échantillon de référence, les courbes en trait plein à des échantillons déformés respectivement à 3,0%, 5,1%, 7,1%, 11,6% et 13,9% (par ordre croissant d'absorption).

Cet effet a déjà été observé dans GaAs ainsi que dans de nombreux autres semiconducteurs covalents ou composés (III-V et II-VI), tels le germanium, le silicium, l'antimoniure d'indium, le sulfure de cadmium ou le sélénure de cadmium (voir références au paragraphe I-3). Plusieurs modèles ont été proposés, qui peuvent être classés dans deux catégories principales :

- 1) le premier modèle fait intervenir des transitions entre un niveau d'énergie localisé dans la bande interdite et une des deux bandes d'énergie du semiconducteur. Le niveau d'énergie serait associé à des défauts créés lors de la déformation. Les défauts proposés dans GaAs ont été des antisites As_{Ga} (Omling et al. 1986), des défauts EL2 (Wang et al. 1988) ou des défauts de type accepteur créés lors de la déformation (Bray 1986).
- 2) l'autre modèle remarque l'analogie entre l'incrément d'absorption dû à la déformation et celui dû à l'application d'un champ électrique externe intense (effet Franz-Keldysh). Dans ce dernier cas, un photon d'énergie inférieure à la bande interdite est absorbé par l'intermédiaire d'une transition par effet tunnel.

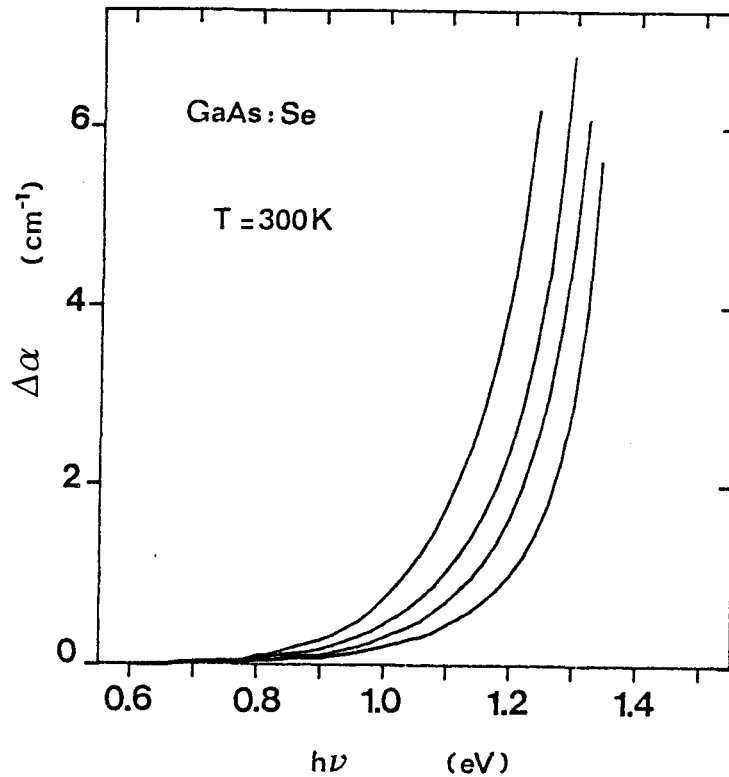


figure III-3 : différence d'absorption mesurée à 300K entre un échantillon déformé et un échantillon de référence dans GaAs:Se. Par ordre croissant d'absorption, on trouve les échantillons respectivement déformés à 3,1%, 4,0%, 6,8% et 10,4%.

Cet effet est d'autant plus probable que la barrière de potentiel est peu large, et donc que le champ électrique est intense (voir figure III-5). Dans le cas d'un échantillon déformé, les dislocations sont responsables de l'apparition de champs électriques internes qui induiraient l'incrément d'absorption mesuré expérimentalement. Différentes origines de ces champs ont été proposées. Ainsi, comparant l'intensité du champ piezoélectrique et du champ électrostatique (effet de ligne chargée), il a été conclu que l'effet piezoélectrique était prépondérant dans InSb (Vignaud et al. 1984a). Par contre, le champ électrostatique autour des dislocations a été suggéré dans GaAs ou CdSe (Bazhenov et al. 1980a,b, 1981). Un modèle purement phénoménologique basé sur l'existence d'un champ de déformation statique a également été proposé dans GaAs (Bazhenov et al. 1984a). Remarquons qu'à l'exception de ce dernier modèle, aucun calcul quantitatif n'a jamais été publié.

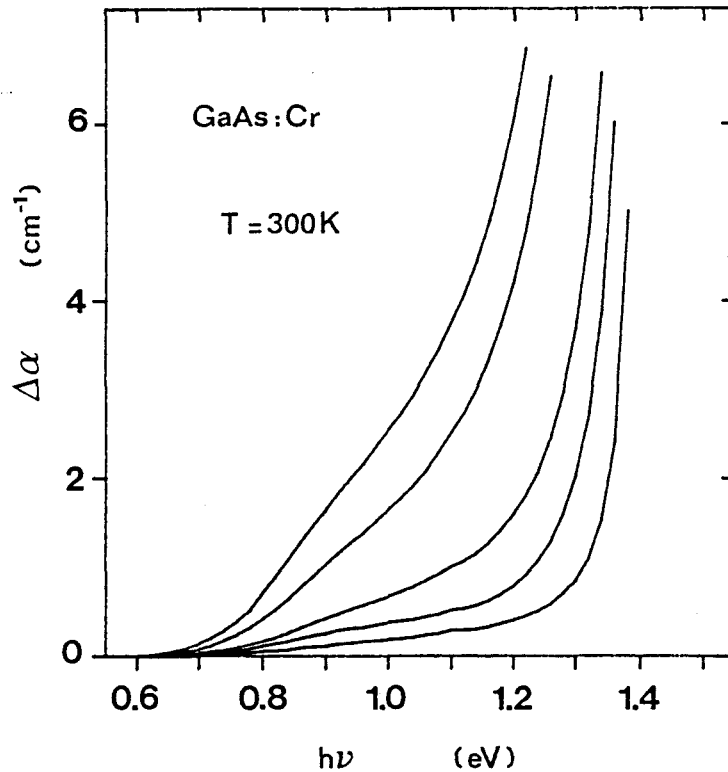


figure III-4 : différence d'absorption mesurée à 300K entre un échantillon déformé et un échantillon de référence dans GaAs:Cr. Par ordre croissant d'absorption, on trouve les échantillons respectivement déformés à 3,0%, 5,1%, 7,1%, 11,6% et 13,9%.

Dans le cas de transitions mettant en jeu un niveau d'énergie profond, on comprend bien que l'intensité de l'absorption augmente avec le taux de déformation et la densité de dislocations. Par contre, ce mécanisme 1) semble incompatible avec l'absence de seuil bien défini des transitions correspondantes (point b). De plus, l'intensité de l'absorption mesurée (point a) pose également un problème. Vérifier ce dernier point obligerait à supposer l'existence soit d'un très grand nombre de défauts ponctuels, de l'ordre de 10^{17} - 10^{18} cm^{-3} , soit de défauts présents uniquement après déformation et possédant une section d'ionisation optique inhabituellement grande. Dans les deux cas, ces défauts auraient dû être facilement détectés par l'une des techniques expérimentales déjà employées. Le mécanisme 1) peut donc être définitivement écarté au profit du mécanisme 2). Ce processus 2) présente de plus l'avantage de pouvoir être appliqué indifféremment à tous les semiconducteurs.

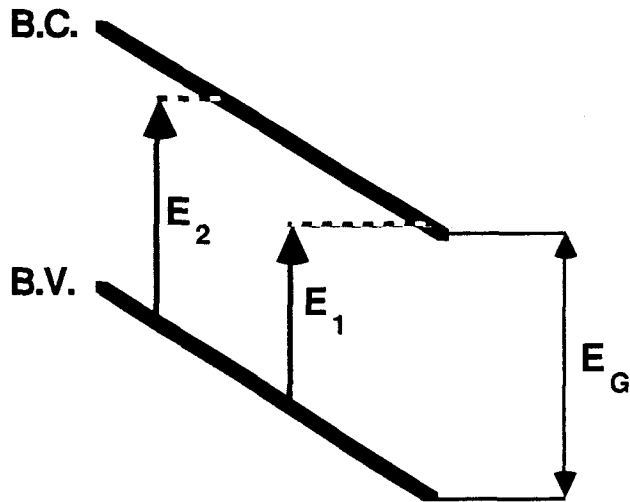


figure III-5 : effet Franz-Keldysh : absorption de photons dont l'énergie est inférieure à la largeur de la bande interdite. La largeur de la barrière de potentiel croît avec le déficit énergétique $E_G - h\nu$.

III-1-2 absorption basse énergie

La différence d'absorption mesurée à 20K entre des échantillons dopés sélénium déformés et un échantillon de référence est présentée sur la figure (III-6a). Par rapport aux mesures effectuées à 300K, on remarque qu'il apparaît une composante d'absorption supplémentaire induite par la déformation plastique. Cette composante, d'intensité faible, n'est prépondérante que dans le domaine des basses énergies, quand l'effet de décalage du front d'absorption interbandes est négligeable. Ces échantillons ont ensuite été recuits jusque 600°C sous un flux d'azote purifié. Les courbes d'absorption mesurées à 20K après recuit 600°C sont présentées sur la figure (III-6b). On remarque que la composante basse énergie a totalement disparu du spectre.

Cette composante n'a été observée que dans les échantillons dopés n^+ . Il n'est cependant pas impossible qu'elle soit aussi présente dans les spectres d'absorption de tous les autres matériaux, mais masquée par l'absorption due aux défauts profonds (niveaux du chrome et EL2, par exemple). L'exemple du matériau dopé chrome illustre bien la difficulté d'observation de la composante basse énergie. Dans ces matériaux, la déformation a notamment pour effet de baisser le niveau de Fermi, transformant un certain nombre de centres de l'état ionisé Cr^{2+} vers l'état neutre Cr^{3+} (Wosinski 1980). L'incertitude sur les valeurs des sections d'ionisation optique des deux états principaux du chrome dans GaAs (Martin et al. 1981, Ulrici 1984) empêche alors de conclure quand à l'existence ou non de la composante basse énergie dans les matériaux dopés chrome.

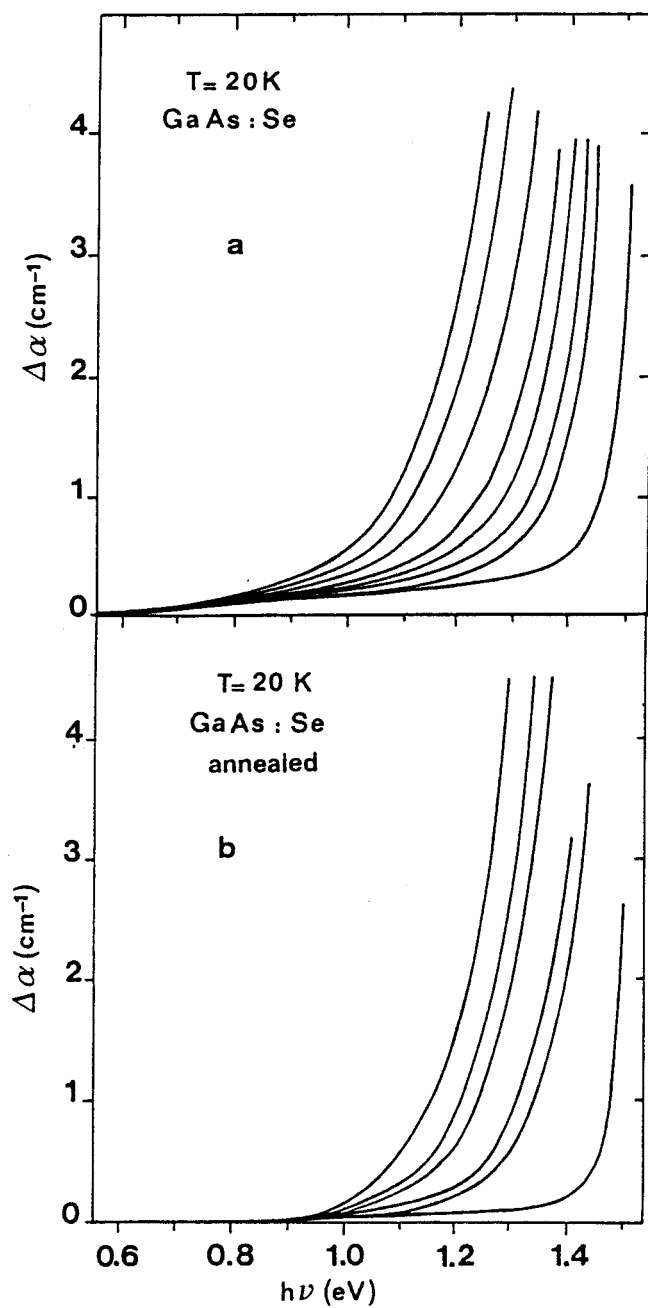


figure III-6 : différences d'absorption optique mesurées à 20K dans GaAs:Se. Par ordre croissant d'absorption, on trouve les échantillons respectivement déformés à 1,0%, 1,4%, 2,1%, 3,1%, 4,9%, 7,9%, 10,4% et 11,9% immédiatement après déformation (a) et déformés à 0,4%, 3,1%, 4,9%; 7,9%, 10,4% et 11,9% puis recuit à 600°C pendant une heure sous un flux d'azote purifié (b).

III-1-3 décalage du front d'absorption interbandes : comparaison entre différents matériaux

L'effet de décalage des transitions interbandes est observé dans tous les types de matériaux que nous avons étudiés (voir tableau II-1). Une comparaison de l'amplitude du décalage dans différents matériaux est présentée sur la figure (III-7). Les matériaux plus particulièrement étudiés sont le GaAs dopé Se (n^+), le GaAs dopé Cr (semi-isolant) et le GaAs dopé Zn (p^+). Cette courbe présente, pour chaque échantillon, l'énergie $h\nu_{\Delta\alpha=4}$ pour laquelle l'incrément d'absorption (mesuré à 20K) dû à la déformation plastique vaut 4 cm^{-1} en fonction du taux de déformation. La valeur particulière choisie (4 cm^{-1}) résulte d'un compromis. Une valeur trop faible risquerait d'inclure des effets parasites (composante basse énergie, modification des états de charge du chrome, par exemple). Une valeur plus importante nécessiterait de mesurer des échantillons plus fins, augmentant ainsi l'influence des erreurs de mesure expérimentales (problèmes de réflexion notamment). Remarquons cependant que la courbe $h\nu_{\Delta\alpha=1}$ (donc pour $\Delta\alpha=1 \text{ cm}^{-1}$), non présentée ici, conduit aux mêmes conclusions que la courbe $h\nu_{\Delta\alpha=4}$.

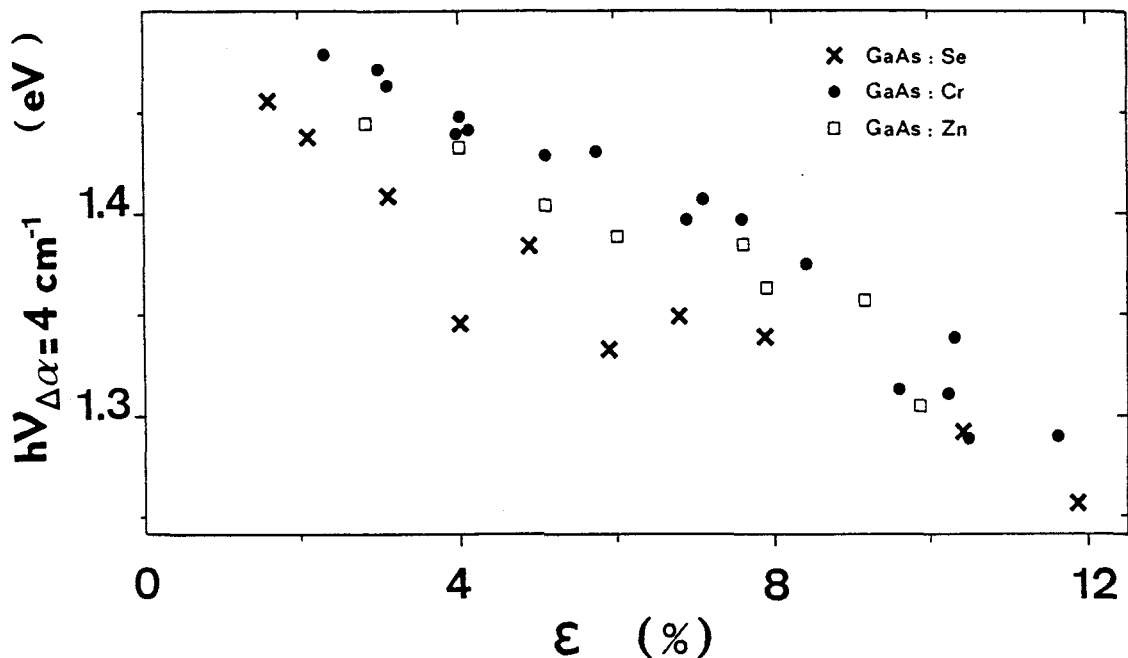


figure III-7 : effet de décalage du front d'absorption interbandes : courbe $h\nu_{\Delta\alpha=4/cm}$ en fonction de la déformation. En ordonnée sont tracées les valeurs de l'énergie pour lesquelles la différence d'absorption (mesurée à 20K) entre l'échantillon déformé et un échantillon de référence vaut 4 cm^{-1} . Chaque point correspond à un échantillon déformé différent.

Pour un taux de déformation identique, l'échantillon présentant l'énergie $h\nu_{\Delta\alpha=4}$ la plus faible est celui pour lequel l'effet de décalage est le plus important. Il ressort clairement sur la figure (III-7) que le décalage dépend effectivement du matériau étudié. Il est le plus intense dans le matériau n^+ et le plus faible dans le matériau semi-isolant, le cas p^+ étant un cas intermédiaire.

III-2 réduction de l'absorption intrabande

III-2-1 matériaux dopés p

Dans les matériaux dopés de type p, on observe systématiquement après déformation une réduction de la composante d'absorption intrabande, illustrée sur les figures (III-8) et (III-9) dans le cas du matériau p^+ . Cette composante est due à l'absorption par des trous libres, par l'intermédiaire de transitions directes

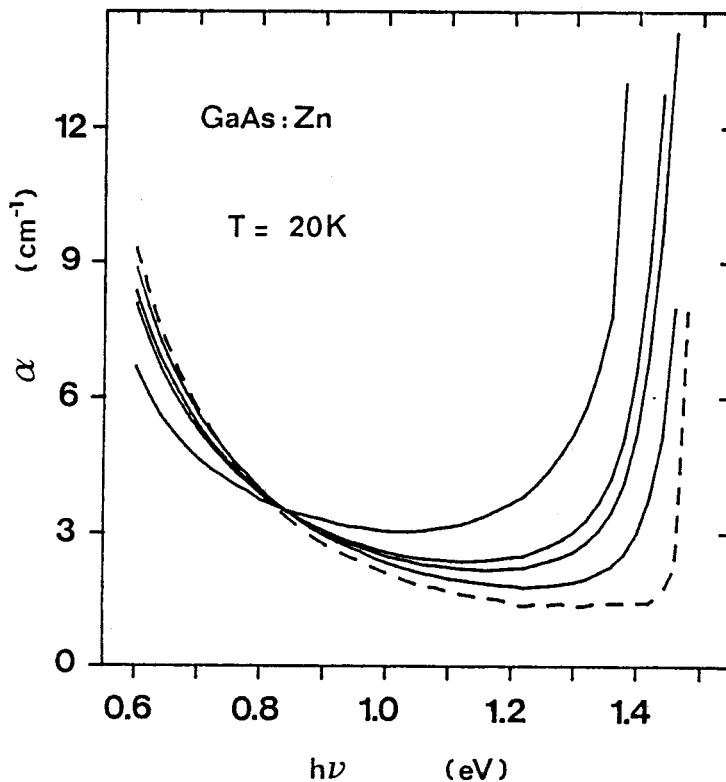


figure III-8 : spectres d'absorption optique de GaAs:Zn mesurés à 20K. La courbe en pointillé correspond à un échantillon de référence, les courbes en trait plein à des échantillons déformés respectivement à 2,8%, 5,1%, 7,6% et 9,9% (par ordre croissant d'absorption pour les grandes énergies).

entre la bande de trous lourds et la bande de trous décalée du fait du couplage spin-orbite (transitions $\Gamma_7-\Gamma_8$, Braunstein et al. 1962). La probabilité de ces transitions ne pouvant être affectée par la déformation plastique, c'est bien la réduction de la densité de porteurs libres due à la déformation qui est à l'origine de cet effet. On peut donc écrire :

$$\frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \frac{\Delta p}{p} \quad (\text{III-2})$$

La densité de trous est réduite jusque 25% environ de sa valeur initiale dans l'échantillon le plus déformé ($\Delta l/l_0=10\%$). Ces mesures confirment les résultats obtenus par étude de l'effet Hall (Gerthsen 1986, Ferré 1987), qui concluent également à la réduction de la densité de porteurs libres.

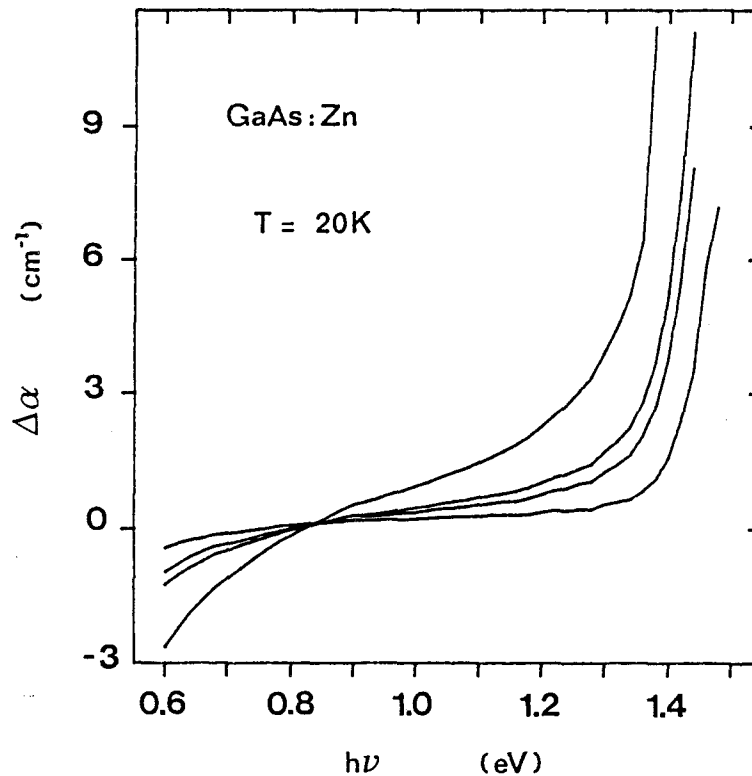


figure III-9 : différence d'absorption mesurée à 20K entre un échantillon déformé et un échantillon de référence dans GaAs:Zn. Par ordre croissant d'absorption, on trouve les échantillons respectivement déformés à 2,8%, 5,1%, 7,6% et 9,9%.

III-2-2 matériaux dopés n

Les mesures d'absorption intrabande effectuées sur des matériaux de type n très fortement dopés ne semblent pas affectées après déformation, que ce soit à 300K (voir figure III-1) ou à 20K (figure III-6). Dans ce cas, et contrairement au matériau p⁺, l'absorption intrabande est indirecte et nécessite la participation d'un mécanisme de diffusion. Suivant la température et la densité d'impuretés, les mécanismes efficaces dans les matériaux non déformés sont dus aux impuretés ionisées ou aux phonons optiques, ce dernier étant en général prépondérant dans GaAs (Jensen 1973, 1975) tant que l'on considère des matériaux non fortement dopés ($n \leq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). La déformation plastique peut donc, a priori, diminuer l'absorption intrabande en réduisant la densité d'électrons libres (effet constaté par mesures de l'effet Hall) ou l'augmenter en induisant de nouveaux mécanismes de diffusion. Les deux effets étant simultanés, il y a compétition entre eux. Nous présentons au chapitre VI un calcul détaillé de l'absorption intrabande dans un matériau déformé et discutons alors les résultats expérimentaux.

III-3 absence de transitions directes

Quel que soit le matériau étudié, aucune absorption directement reliée à la présence d'une bande d'énergie associée aux dislocations n'a pu être observée. Ceci ne démontre pas définitivement que ces bandes sont en résonance avec les bandes de conduction ou de valence : l'absorption correspondante est peut-être simplement masquée, soit par des transitions très probables (transitions interbandes), soit par des transitions extrinsèques, du fait d'une section d'ionisation optique des bandes de dislocations très faible.

III-4 régénération de l'état stable du défaut EL2

L'étude des mécanismes d'interaction entre les dislocations et le défaut EL2, et plus particulièrement la création d'EL2 par déformation, sont discutés au chapitre VIII. Par contre, sans supposer le moindre modèle structural pour ce défaut, il peut être utilisé comme sonde de l'homogénéité microscopique de la densité de porteurs libres.

III-4-1 états stable et métastable du défaut EL2 : rappels

Rappelons d'abord brièvement les propriétés de métastabilité du défaut EL2. Il possède deux configurations, l'une stable notée D, l'autre métastable notée D^{*}. Le passage $D \Rightarrow D^*$ se fait par excitation optique au moyen de photons dont l'énergie est comprise dans la gamme 1,05-1,4 eV (Taniguchi et al. 1984). La relaxation $D^* \Rightarrow D$ peut utiliser deux voies différentes:

1) mécanisme purement thermique. Le taux de désexcitation est donné par la formule (Mitonneau et al. 1979, Vincent et al. 1982):

$$R = 2 \cdot 10^{-11} e^{-\frac{0,3 \text{ eV}}{KT}} \quad (\text{s}^{-1}) \quad (\text{III-3})$$

2) mécanisme dit mécanisme 'Auger', également thermiquement activé. Le taux de désexcitation est proportionnel à la densité de porteurs libres n et à la vitesse thermique des électrons v_n (Mitonneau et al. 1979) :

$$R = 1,9 \cdot 10^{-14} n \cdot v_n e^{-\frac{0,107 \text{ eV}}{KT}} \quad (\text{s}^{-1}) \quad (\text{III-4})$$

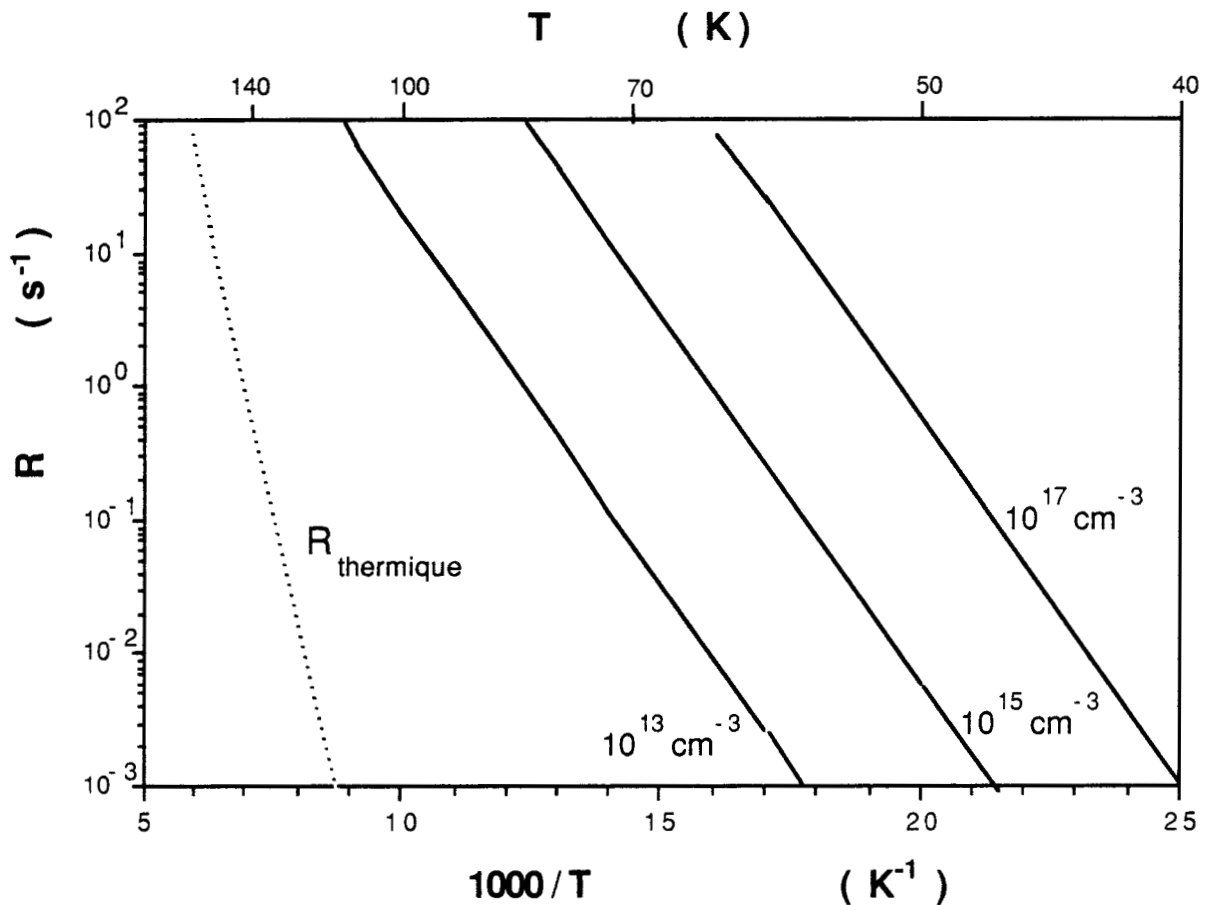


figure III-10 : taux de régénération état métastable \rightarrow état stable, dû aux mécanismes thermique (pointillés) et 'Auger' (traits pleins, respectivement calculé pour $n=10^{13} \text{ cm}^{-3}$, 10^{15} cm^{-3} et 10^{17} cm^{-3}) (d'après Mitonneau et al. 1979).

Les valeurs du taux de désexcitation associés à ces deux mécanismes sont tracées sur la figure (III-10) en fonction de la température. Le mécanisme thermique devient efficace pour des températures de l'ordre de 120-140K. A plus haute température ($T > 140\text{K}$), la désexcitation thermique est très rapide et tous les centres EL2 excités retournent immédiatement dans l'état fondamental. A plus basse température ($T < 120\text{K}$), les centres dans l'état D^* restent stables pendant des temps très longs (plusieurs jours) dans les matériaux semi-isolants. Par contre, la régénération $D^* \Rightarrow D$ a lieu à plus basse température (aux alentours de 50K) dans les matériaux dopés n, du fait du mécanisme 'Auger'. Il est donc nécessaire de se placer à $T < 50\text{K}$ pour exciter des centres dans l'état D^* dans un matériau dopé n. La température de régénération $D^* \Rightarrow D$ est donc caractéristique de l'environnement électronique des centres EL2.

Il a également été fait mention de mécanismes de régénération par excitation optique (Nojima 1985, Mochizuki et al. 1985, von Bardeleben et al. 1987, Parker et al. 1988). Cependant, ces mécanismes ne concernent toujours qu'une partie des centres EL2 et ne sont observés que dans certains matériaux. Nous avons vérifié que ce n'était pas le cas pour les matériaux dont nous disposons, que ce soit avant ou après déformation, et nous ne tiendrons plus compte de cette possibilité par la suite.

III-4-2 régénération de l'état stable de EL2 après déformation

Nous avons étudié l'influence de la déformation plastique sur la température de régénération $D^* \Rightarrow D$. La densité de centres EL2 dans l'état D est mesurée par absorption optique à 1,2 eV, utilisant la courbe de calibration de Martin (1981). Les centres dans l'état D^* ne sont pas détectables. La procédure expérimentale que nous avons utilisé consiste à exciter optiquement tous les centres D dans l'état métastable D^* à basse température (20K), puis à mesurer l'absorption à 1,2 eV (donc la densité de centres dans l'état D) en réchauffant progressivement l'échantillon (de 10K en 10K). La même mesure est ensuite reproduite, mais sans la phase initiale de transfert $D \Rightarrow D^*$. Cette double mesure est nécessaire afin d'éliminer de l'absorption les composantes qui ne sont pas dues au défaut EL2, donc qui ne sont pas sensibles à un éclaircissement à 1,2 eV. La différence d'absorption entre les deux courbes, pondérée par le facteur de calibration de Martin (1981), est caractéristique du rapport D^*/D . Cette méthode suppose implicitement qu'il n'existe pas d'autres défauts possédant un état métastable et une section d'ionisation optique dans la même gamme d'énergie que celle du défaut EL2.

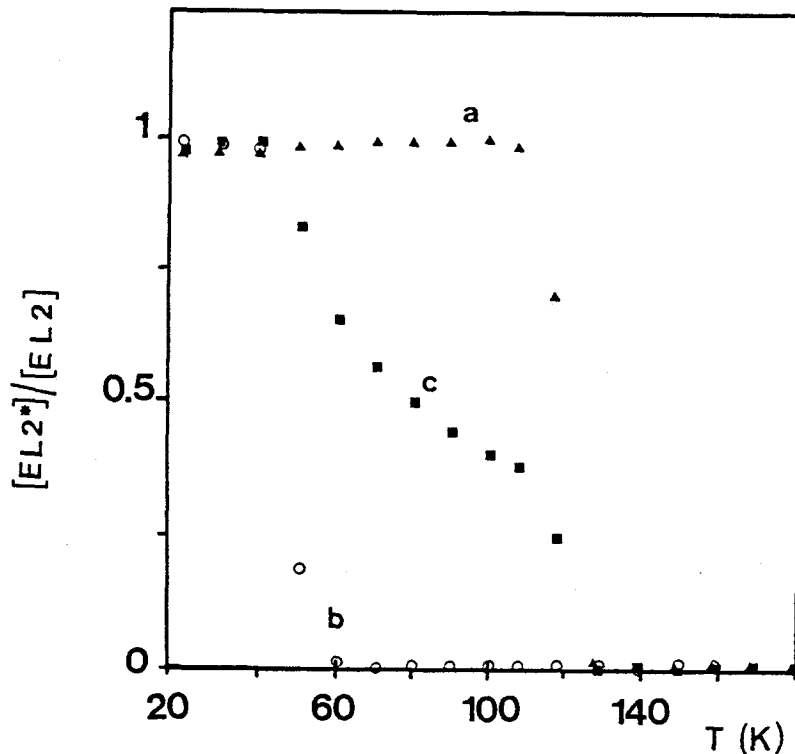


figure III-11 : étude de la régénération état métastable \rightarrow état stable en fonction de la température lors d'un cycle à température croissante, dans un matériau semi-isolant déformé ou non (a), de type n de référence (b) et après déformation (c) (avec $N_D - N_A \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$).

La figure (III-11) montre les températures auxquelles ont lieu la transition $D^* \Rightarrow D$. La courbe a, obtenue sur un matériau semi-isolant, présente un seuil de $\approx 130\text{K}$, caractéristique de la régénération thermique dans un matériau sans porteurs libres. Cette courbe est identique pour tous les échantillons semi-isolants (dopés avec du chrome ou non dopés) déformés ou non. La déformation ne modifiant pas le caractère semi-isolant du matériau, la température de régénération n'est pas modifiée. La courbe b, obtenue dans le matériau n ($n \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), présente un seuil ($\approx 50\text{K}$) caractéristique des matériaux conducteurs pour lesquels la régénération 'Auger' est efficace. Dans les deux cas, la transition $D^* \Rightarrow D$ a lieu dans une gamme de température très restreinte ($\approx 10\text{K}$). Pour le matériau dopé n, ceci signifie que tous les centres EL2 'voient' la même densité de porteurs libres, donc que ces derniers sont répartis de façon homogène dans l'échantillon.

La situation est totalement différente dans le matériau n plastiquement déformé (courbe c). La courbe de régénération présente, en plus du seuil à $\approx 50\text{K}$ déjà présent dans un échantillon de référence, le seuil de 130K

typique des matériaux semi-isolants. Notons également que la transition a lieu dans une gamme de température beaucoup plus large que dans les cas a et b, puisque la régénération semble être progressive entre 50K et 130K. Dans ces échantillons n déformés, on peut classer les centres EL2 dans trois groupes:

- défauts EL2 analogues aux défauts d'origine, pour lesquels le recuit a lieu à 50K, et représentant environ 20% de la densité totale
- défauts EL2 en environnement 'semi-isolant', pour lesquels le recuit a lieu à 130K (environ 35% du total)
- défauts intermédiaires, pour lesquels le recuit a lieu entre 50K et 130K (environ 45% du total)

Les pourcentages de chaque groupe sont simplement estimés à partir de l'amplitude de la régénération dans le domaine de température correspondant.

Les courbes présentées sur la figure (III-11) ont été obtenues sur un matériau n peu dopé ($n \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), le seul dont nous disposions pour lequel cette étude était envisageable dans son intégralité du fait des conditions requises (présence de défauts EL2 dans le matériau avant déformation et mécanisme de régénération 'Auger' efficace). Les échantillons fortement dopés n ne contiennent pas de défauts EL2 avant déformation (Lagowski et al. 1982), ce que nous avons vérifié expérimentalement (voir chapitre VIII). Par contre, la déformation crée ces défauts dans les matériaux n^+ et il devient alors possible d'étudier leur température de régénération dans un matériau déformé. La courbe obtenue est qualitativement identique à celle obtenue sur un échantillon n peu dopé (voir figure III-10c), les défauts EL2 totalement induits par la déformation pouvant être classés dans les trois familles précitées suivant leur température de régénération. La première famille est alors composée de défauts créés par la déformation plastique, mais situés dans un environnement conducteur ($n > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). La courbe c semble donc caractéristique de la température de régénération des défauts EL2 dans un matériau déformé mais encore conducteur.

Il apparaît après déformation d'un échantillon conducteur des zones semi-isolantes. De plus, la régénération thermique étant totalement inopérante en dessous de 120K, les défauts intermédiaires sont localisés dans des zones de l'échantillon où le mécanisme 'Auger' est moins efficace que dans le matériau d'origine. Supposant que les mécanismes de régénération sont les mêmes avant ou après déformation, la formule (III-2) (illustrée sur la figure III-10) montre qu'il existe des zones de l'échantillon appauvries en porteurs libres. Seule la présence de dislocations chargées, entourées d'une zone de déplétion, permet de comprendre cet effet de la déformation plastique. Ces mesures mettent donc en évidence la présence de champs électriques associés à des défauts créés au cours de la déformation plastique.

III-5 photoluminescence de GaAs plastiquement déformé

L'étude de la photoluminescence de GaAs montre qu'il apparaît, après déformation plastique à 400°C, une bande de luminescence centrée sur 1,13 eV et de largeur à mi-hauteur 140 meV (à 77K). L'intensité de cette bande croît avec le taux de déformation et dépend du dopage du matériau étudié. Elle est présente dès les premiers stades de la déformation dans GaAs dopé p (voir figure III-12) et pour des taux de déformation plus grands dans le matériau semi-isolant (figure III-13). Par contre, nous ne l'avons pas observée dans du matériau n ou n⁺, malgré un spectre favorable (au moins dans le type n) puisqu'il n'y a pas de luminescence dans cette zone (figure III-14). Une bande aux caractéristiques identiques avait déjà été mentionnée par Suezawa et al. (1986b). Dans leurs travaux, l'intensité de cette bande était faible dans du matériau semi-isolant et très faible dans du type n, les empêchant d'en approfondir l'étude. A notre connaissance, cette bande n'a jamais été mentionnée dans un matériau non déformé. Nous ne l'avons jamais observée dans les matériaux déformés à plus basse température (200°C), quel que soit leur dopage (n, p ou semi-isolant).

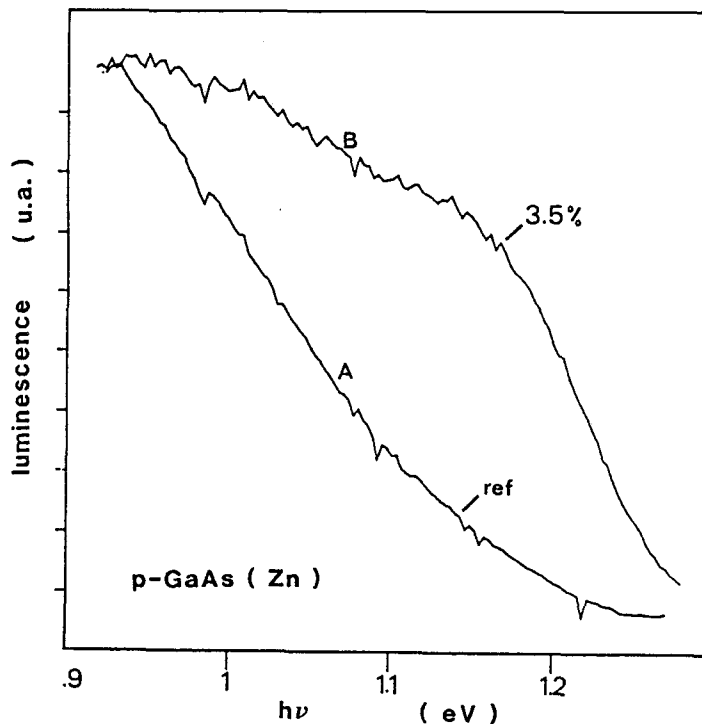


figure III-12 : spectres de photoluminescence observés dans GaAs:Zn avant et après déformation.

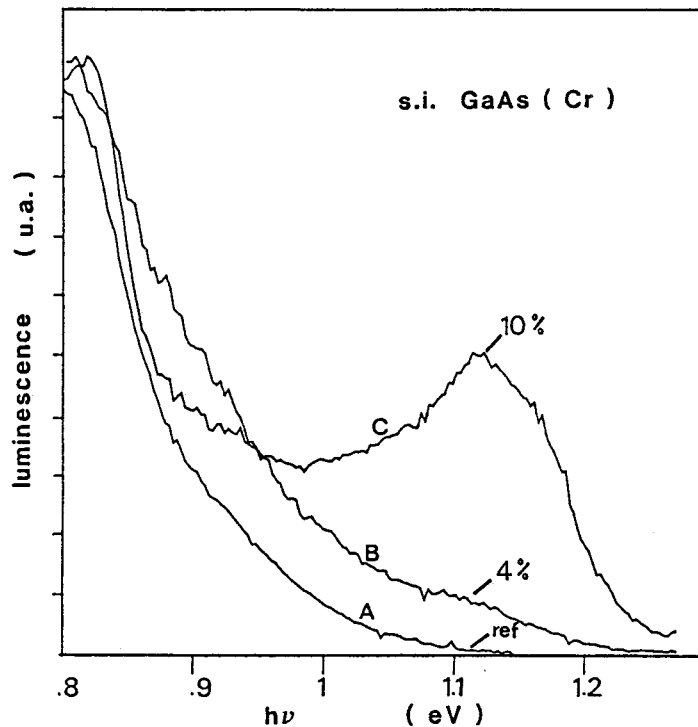


figure III-13 : spectres de photoluminescence observés dans GaAs:Cr avant et après déformation.

L'étude de la polarisation de cette bande de luminescence montre que la lumière émise est partiellement polarisée perpendiculairement au plan de glissement principal (voir figure III-15). Cette direction est celle des orbitales pendantes en l'absence de reconstruction. Ceci suggère que la bande 1,13 eV est associée à la présence des dislocations introduites par déformation plastique plutôt qu'à des défauts ponctuels. Remarquons que des défauts ponctuels soumis au champ de contrainte d'une dislocation pourraient présenter une polarisation identique. Cependant, le fait que cette bande n'ait jamais été mentionnée dans des matériaux non déformés plus ses propriétés de polarisation suggèrent de l'associer à la présence des dislocations plutôt qu'à des défauts ponctuels extrinsèques ou intrinsèques.

La largeur à mi-hauteur importante peut traduire un fort couplage entre le défaut correspondant et le réseau. Dans cette hypothèse, la mesure du décalage de Frank-Condon, qui caractérise le décalage entre la position du pic de luminescence et le seuil d'absorption, permet d'évaluer l'intensité de ce couplage (voir figure III-16). Mesurant la largeur à mi-hauteur en fonction de la température, on peut calculer le décalage de Frank-Condon d_{fc} à partir des relations suivantes :

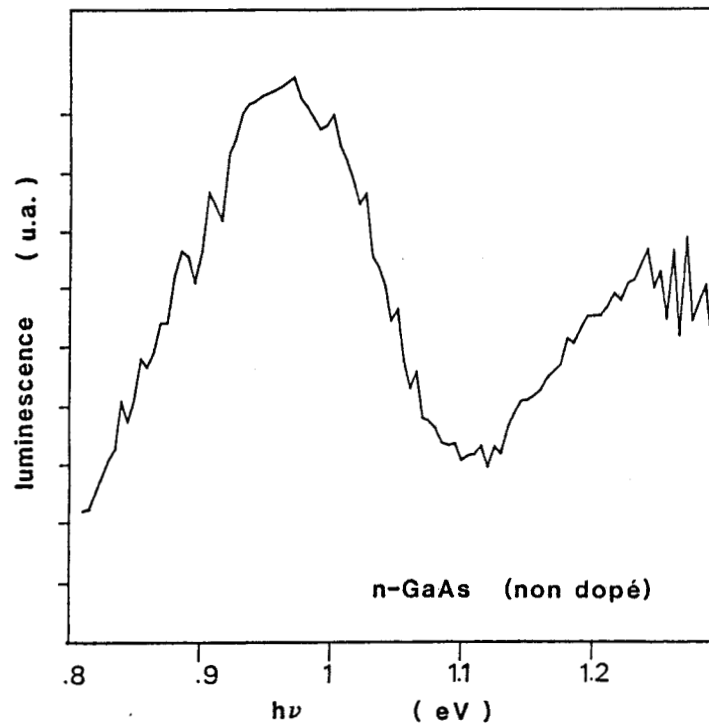


figure III-14 : spectres de photoluminescence observés dans GaAs de type n non dopé. Les spectre sont identiques avant et après déformation.

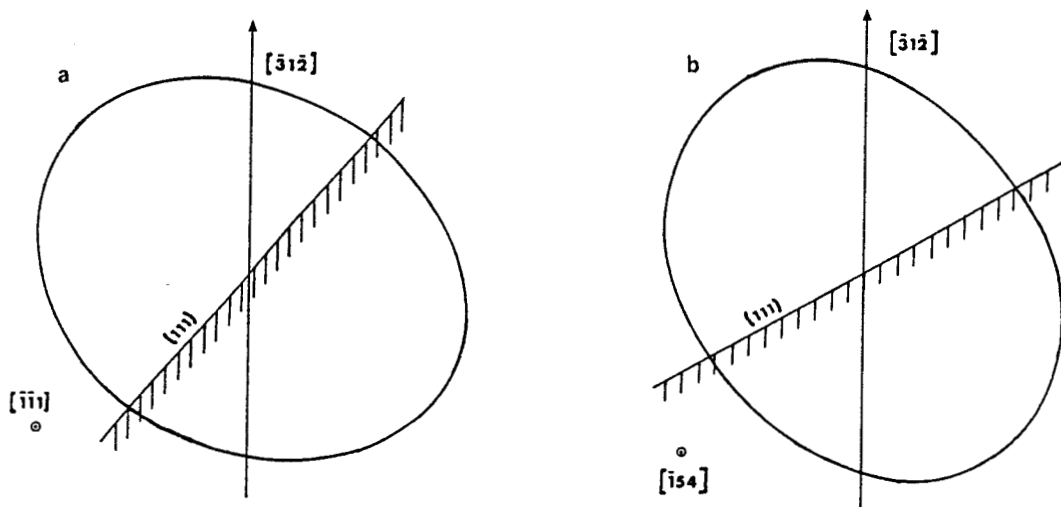


figure III-15 : étude de la polarisation de la bande à 1,13 eV observée dans GaAs:Zn ou GaAs:Cr, dans les plans [111] (a) et [154] (b). Le plan de glissement du système principal est indiqué par un trait plein hachuré.

L'axe de compression est l'axe vertical.

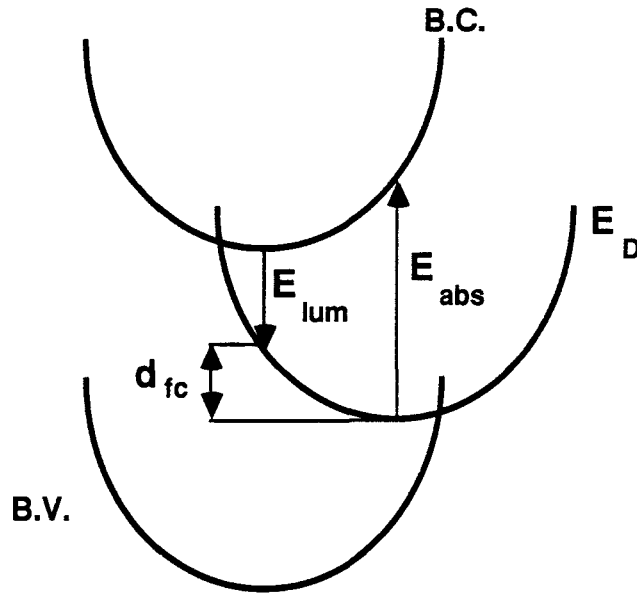


figure III-16 : décalage de Frank-Condon.

$$\Delta W = \Delta W_0 \cdot \left[\coth \left(\frac{h\nu}{2KT} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-5})$$

avec

$$\Delta W_0 = [8 S \cdot \ln(2)]^{\frac{1}{2}} \cdot h\nu \quad (\text{III-6})$$

et

$$E_T = E_0 + d_{FC} = E_0 + S \cdot h\nu$$

où S est la constante de Huang-Rhys (nombre moyen de phonons émis, dont l'énergie vaut $h\nu$), E_T l'énergie d'ionisation thermique et E_0 l'énergie du maximum d'émission. La détermination de d_{fc} se fait par ajustement des mesures expérimentales $\Delta W(T)$ avec la relation (III-5). En fait, la largeur à mi-hauteur ne varie pas aux basses températures ($T < 77K$) : la contribution de l'agitation thermique ($KT \approx 6 \text{ meV}$ à $77K$) est négligeable par rapport à ΔW_0 ($\Delta W_0 = 140 \text{ meV}$). Il faut donc mesurer la loi de variation $\Delta W(T)$ pour des températures supérieures à $100K$. Ceci n'a pas été possible car l'intensité de la bande de luminescence décroît très rapidement quand la température augmente (elle disparaît totalement vers $120K$). Le décalage de Frank-Condon ne peut donc être qu'évalué grossièrement, utilisant une valeur de l'énergie des phonons $h\nu$ raisonnable, mais arbitraire. Par analogie avec ce qui a déjà été mesuré par diverses techniques dans GaAs pour les niveaux

associés au chrome (Makram-Ebeid 1980, Hennel et al. 1980, Leyral 1984), on choisit :

$$15 < h\nu < 45 \text{ meV}$$

On obtient alors :

$$d_{fc} = 160 \pm 80 \text{ meV}$$

La bande d'énergie associée à la présence de dislocations est donc située approximativement à 1,29 eV en dessous de la bande de conduction ou au dessus de la bande de valence.

III-6 conclusion

Résumons brièvement les principales observations expérimentales dans GaAs plastiquement déformé :

- absence de bande d'absorption optique nouvelle après déformation
- décalage du front d'absorption interbandes, effet augmentant avec la déformation, le plus intense dans les matériaux n+, puis p+ et semi-isolant.
- réduction de la densité de porteurs libres
- apparition de zones déplétées
- apparition d'une bande de luminescence polarisée perpendiculairement au plan de glissement principal et centrée sur 1,13 eV

Chapitre 4 :

**ABSORPTION OPTIQUE INTERBANDE INDUITE
PAR LES DISLOCATIONS : CALCUL**

IV - Absorption optique interbande induite par les dislocations : calcul

IV-1 introduction

IV-2 absorption interbande en présence d'un champ électrique

IV-2-1 absorption en présence d'un champ constant

IV-2-2 absorption en présence d'un champ à symétrie cylindrique

IV-2-3 détermination de la constante d'absorption ϕ

IV-3 absorption induite par effet de ligne chargée

IV-3-1 statistique d'occupation des bandes d'énergie des dislocations

IV-3-2 champ électrostatique d'une ligne chargée

IV-3-3 absorption par effet de ligne chargée

IV-4 absorption induite par le champ piezoélectrique

IV-4-1 calcul du champ piezoélectrique

IV-4-2 absorption 'piezoélectrique'

IV- 5 absorption induite par le potentiel de déformation

IV-6 absorption interbande totale induite par les champs électriques des dislocations

IV-1 introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que l'effet de décalage du front d'absorption interbandes ne pouvait s'expliquer que par la présence de champs électriques internes intenses. Cette explication a déjà été proposée dans la littérature (Bazhenov et al. 1980a,b, 1981, 1984, Vignaud et al. 1984a), mais aucun calcul quantitatif complet n'a jamais été publié. Il est important de vérifier que l'ordre de grandeur des champs électriques induits par les dislocations permet de justifier l'incrément d'absorption observé expérimentalement.

Utilisant la formulation de Callaway (1963,1964), nous calculons dans un premier temps l'absorption optique interbande induite par des champs électriques à symétrie cylindrique. Nous rappelons ensuite les expressions des différents champs électriques associés aux dislocations dans les semiconducteurs III-V (effet de ligne chargée, champ piezoélectrique et champ de déformation) et calculons les absorptions correspondantes. Les amplitudes des absorptions induites par chaque composante du champ électrique sont enfin comparées.

IV-2 absorption interbande en présence d'un champ électrique

L'influence de l'application d'un champ électrique sur l'absorption optique dans un semiconducteur a été étudiée simultanément par Franz (1958) et Keldysh (1958). Ils ont montré qu'en présence d'un champ électrique intense, l'absorption de photons d'énergie inférieure à la largeur de la bande interdite était possible (effet Franz-Keldysh). Un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction en absorbant un photon d'énergie $h\nu$ (où $h\nu < E_G$) par l'intermédiaire d'une transition tunnel (voir figure III-5). La transition utilise momentanément un niveau d'énergie 'virtuel', c'est à dire théoriquement interdit. Cet effet a été confirmé expérimentalement, notamment dans GaAs (Moss 1962, Lambert 1965) et CdS (Williams 1960).

IV-2-1 absorption en présence d'un champ constant

En plus du décalage des transitions interbandes vers les basses énergies, on s'attend à un comportement oscillant (modulation) de l'absorption à cause de l'existence de niveaux d'énergie discrets induits par le champ électrique (Wannier 1960). Remarquant que cet effet n'était pas prévu par les travaux de Franz et Keldysh, Callaway (1963,1964) a amélioré leurs calculs initiaux. Ses calculs sont fondés sur la théorie de l'effet tunnel proposée par Kane (1959) et Argyres (1962). Dans la limite des champs faibles, l'absorption est donnée par l'expression :

$$\alpha = \frac{K \mu \beta^{1/3}}{\nu} \cdot \left[\left(\frac{d \text{Ai}(y)}{d y} \right)_{y_0}^2 - y_0 [\text{Ai}(y_0)]^2 \right] \quad (\text{IV-1})$$

$$\text{où} \quad K = \frac{8\pi^2 e^2 l \epsilon_0 p_{nn'} l^2}{h^2 n c \epsilon_0 m^2} \quad y_0 = \left(\frac{8\pi^2 \mu}{h^2 \beta^{2/3}} \right) \cdot (E_G - h\nu)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \quad \beta = \frac{8\pi^2 \mu F}{h^2}$$

où Ai est l'intégrale d'Airy :

$$\text{Ai}(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \cos \left(sx + \frac{s^3}{3} \right) ds$$

La limite des champs faibles consiste à négliger l'existence des niveaux discrets, mais n'affecte que faiblement l'amplitude totale de l'absorption (Callaway 1964). Seule la modulation due aux niveaux discrets est supprimée dans cette approximation, qui permet alors une simplification importante des calculs. Tous les calculs ultérieurs sont donc présentés dans le cadre de l'approximation des champs faibles.

Remarquant que l'absorption totale est la somme des absorptions résultant des transitions entre la bande de conduction et les bandes de trous lourds ou légers, Lambert (1965) a réécrit l'expression (IV-1) sous une forme plus maniable:

$$\alpha_{1,2} = \phi \cdot \frac{4\pi^2 h \mu_{1,2} \beta^{1/3}}{[(2\mu_1)^{3/2} + (2\mu_2)^{3/2}]} \cdot \left[\left(\frac{d \text{Ai}(y)}{d y} \right)_{y_0}^2 - y_0 [\text{Ai}(y_0)]^2 \right] \quad (\text{IV-2})$$

$$\text{avec} \quad \frac{1}{\mu_1} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_{hh}} \quad \frac{1}{\mu_2} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_{lh}}$$

où m_e^* , m_{hh}^* et m_{lh}^* sont les masses effectives des électrons, des trous lourds et des trous légers. L'absorption totale est la somme des deux composantes α_1 et α_2 . La constante ϕ dépend de la matrice de transition interbandes $|\langle \mathbf{p}_{nn'} |$ (voir équation IV-1, donnant l'expression de K) dont la valeur est inconnue. Cette matrice ne contenant aucun élément dépendant du champ électrique (Lambert 1965), elle peut simplement être déterminée expérimentalement. Cette dernière expression (IV-2) peut encore être simplifiée :

$$\alpha = K_1 \phi \beta(E) \cdot \left\{ \sum_{i=1}^2 \mu_i^{4/3} \cdot \left[\left(\frac{d Ai(y_i)}{d y_i} \right)_{y_{0i}}^2 - y_{0i} [Ai(y_{0i})]^2 \right] \right\} \quad (IV-3)$$

où

$$\beta(E) = \left(\frac{8 \pi^2 e E}{h^2} \right)^{1/3} \quad y_{0i} = \frac{8 \pi^2 \mu_i^{1/3}}{h^2 \beta(E)^2} \cdot (E_G - hv)$$

$$K_1 = \frac{h}{[(2 \mu_1)^{3/2} + (2 \mu_2)^{3/2}]}$$

IV-2-2 absorption en présence d'un champ à symétrie cylindrique

Les expressions (IV-3) donnent l'absorption totale induite par l'application d'un champ électrique externe E constant. On peut généraliser ces calculs aux cas d'un champ électrique à symétrie cylindrique $E(r, \Theta)$ induit par des dislocations dont la densité est D . Supposant le champ constant dans un volume infinitésimal dV_i , il suffit de sommer les absorptions (données par l'expression IV-3) sur le volume total de l'échantillon :

$$\alpha = D \cdot \int \alpha \cdot r dr d\Theta \quad (IV-4)$$

On obtient ainsi :

$$\alpha = K_1 \phi D \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \beta(E) \cdot \left\{ \sum_{i=1}^2 \mu_i^{4/3} \cdot \left[\left(\frac{d Ai(y_i)}{d y_i} \right)_{y_{0i}}^2 - y_{0i} [Ai(y_{0i})]^2 \right] \right\} r \cdot dr \cdot d\theta \quad (IV-6)$$

pour un champ $E(r, \theta)$ à symétrie cylindrique.

IV-2-3 détermination de la constante d'absorption ϕ

Remarquons que la constante ϕ , qui fait intervenir la matrice de transitions interbandes $\mathcal{E} \cdot \mathbf{p}_{nn'}$, devrait être déterminée expérimentalement (Lambert 1965). Sa valeur exacte n'est pas bien connue et nous la considérons par la suite comme si étant un paramètre, ajustable dans certaines limites déterminées expérimentalement. Lambert (1965) a proposé d'utiliser une valeur :

$$\phi \approx 7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{J}^{-1/2} \quad (IV-6)$$

L'expression (IV-3) est valable pour tout champ électrique constant, et notamment pour $E=0$. Il 'suffit' donc de mesurer l'absorption pour un champ connu et d'ajuster le paramètre ϕ avec les résultats expérimentaux. A partir d'autres mesures de l'absorption en présence ou non d'un champ électrique (Sturge 1962, Paige et al. 1966, Stillmann et al. 1976, Kingston et al. 1983), on trouve :

$$7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{J}^{-1/2} \leq \phi \leq 10^{15} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{J}^{-1/2} \quad (IV-7)$$

L'écart entre les valeurs obtenues à partir des différentes mesures expérimentales n'est pas choquant. Il faut mesurer des coefficients d'absorption très grands ($\approx 10^3$ - 10^4 cm^{-1}), et donc utiliser des échantillons très fins ($\approx 10 \mu\text{m}$). L'erreur sur la mesure de l'épaisseur ainsi que les problèmes de réflexion sont des causes importantes de fluctuation des résultats. De plus, la mesure du champ électrique appliqué est très délicate dans ces conditions. La fourchette définie par la relation (IV-7) peut néanmoins être utilisée afin de vérifier que le paramètre $\phi \cdot D$ obtenu par ajustement des résultats expérimentaux conduit à des valeurs raisonnables de la densité de dislocations D .

IV-3 absorption induite par effet de ligne chargée

IV-3-1 statistique d'occupation des bandes d'énergie des dislocations

Dans le cas de défauts ponctuels, l'interaction électrostatique entre les différents défauts est pratiquement nulle du fait de l'écrantage (au moins tant que la densité de ces défauts n'est pas trop grande). On peut donc avoir des niveaux totalement remplis ou totalement vides, suivant la position du niveau de Fermi. Dans le cas de bandes associées aux dislocations, les charges piégées interagissent entre elles, entraînant ainsi l'apparition d'un potentiel électrostatique répulsif (Read 1954) : il y a auto-limitation de la charge portée par les dislocations. Ce potentiel affecte l'ensemble des états électroniques du semiconducteur, qui se traduit par un décalage local du spectre d'énergie du cristal, identique pour tous les états d'énergie : c'est le modèle du décalage rigide, illustré sur la figure (IV-1) dans le cas d'une bande d'énergie amphotère, arbitrairement placée au tiers de la bande interdite.

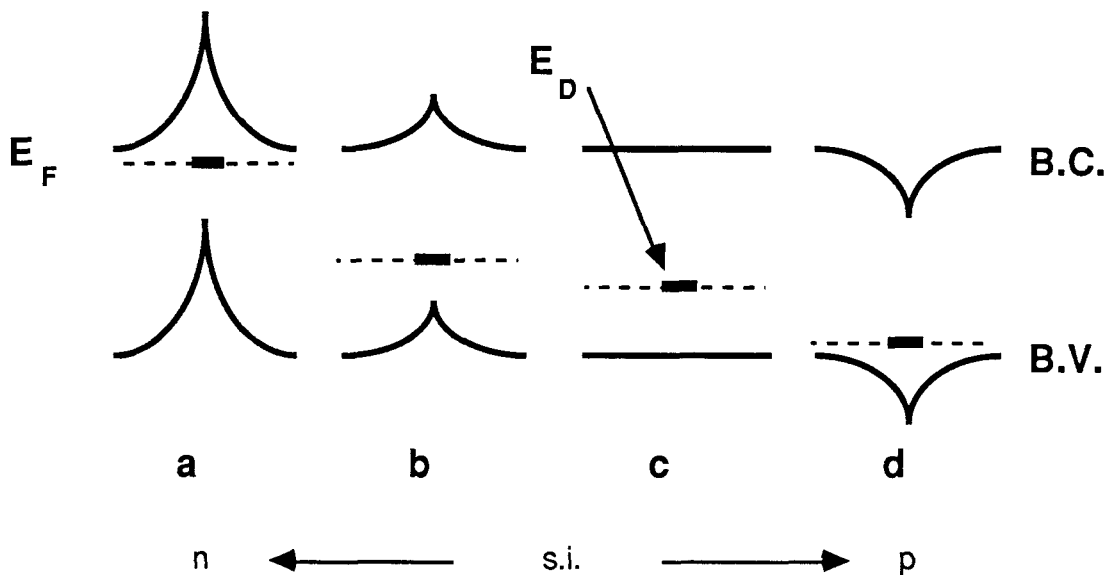


figure IV-1 : modèle du décalage rigide pour une bande d'énergie des dislocations E_D (localisée arbitrairement en $[E_C - E_V]/3$) dans un matériau de type n (a), semi-isolant (b), de type p (d) ou quand les dislocations sont neutres, pour $E_F = E_D$ (c).

Quand la bande d'énergie des dislocations est à la même position que le niveau de Fermi, les dislocations sont neutres et il n'y a pas de potentiel électrostatique (figure IV-1 c). Si ce n'est pas le cas, les dislocations piègent des

charges et il apparaît un potentiel répulsif pour les électrons (figure IV-1 a et b) ou pour les trous (figure IV-1 d).

L'apparition d'un potentiel électrostatique local entraîne une réponse diélectrique du cristal, par l'intermédiaire d'une redistribution des charges autour des dislocations. Read (1954) a proposé un mécanisme d'écrantage de zone déplétée à l'intérieur d'un cylindre centré sur la dislocation. Pour Labusch et al. (1980), la redistribution des porteurs libres dans un cylindre de rayon égal à la longueur d'écrantage de Debye-Hückel λ_D est responsable de l'écrantage. Utilisant le formalisme de la fonction diélectrique, Masut et al. (1982) ont évalué l'énergie d'interaction électrostatique W entre les porteurs piégés. Cette dernière est donnée par l'expression :

$$W = \frac{n_t^2 e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_L D} \cdot \left[\text{Log} \left(\frac{\lambda_G}{b} \right) - \frac{1}{2} \right] \quad (\text{IV-8})$$

où n_t représente la charge excédentaire piégée sur les dislocations, b le vecteur de Burgers et λ_G la longueur d'écrantage généralisée, égale à :

$$\frac{1}{\lambda_G^2} = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_L KT} \cdot \left[\sum_k n_k + \sum_m p_m + \sum_A \frac{N_A^- (N_A^- - N_A)}{N_A} + \sum_D \frac{N_D^+ (N_D^+ - N_D)}{N_D} \right] \quad (\text{IV-9})$$

où n_k et p_m sont les densités d'électrons et de trous libres des familles k et m , N_A^- la densité d'accepteurs ionisés dont la densité totale est N_A et N_D^+ la densité de donneurs ionisés dont la densité totale est N_D . Dans les matériaux où toutes les impuretés sont neutres ou ionisées ($N_A^- = 0$ ou $N_A^- = N_A$, et $N_D^+ = 0$ ou $N_D^+ = N_D$), la longueur d'écrantage généralisée est égale à la longueur de Debye-Hückel. Ce formalisme présente les avantages de tenir compte de l'écrantage par plusieurs familles de porteurs libres (par exemple, trous lourds et trous légers) et de s'appliquer également au cas de matériaux semi-isolants ($n=p=0$), dans lesquels l'écrantage se fait par les impuretés ionisées (mécanisme de Read).

Supposant que les dislocations introduisent une bande d'énergie amphotère (localisée en E_D , avec un taux d'occupation ζ dans l'état neutre), on peut alors calculer la densité de porteurs piégés excédentaires n_t (Masut et al. 1982) :

$$n_t = \frac{D}{b} \cdot f \quad (\text{IV-10})$$

où f est le taux d'occupation excédentaire de la dislocation chargée, donné par l'expression :

$$f = \frac{2}{1 + \exp\left(\frac{E_D^* - E_F}{KT}\right)} - \zeta \quad (\text{IV-11})$$

où E_F est le niveau de Fermi et E_D^* la position effective de la bande d'énergie des dislocations (le décalage rigide est égal à la différence $E_D^* - E_D$). La largeur d'une bande d'énergie des dislocations n'étant pas nulle, E_D (respectivement E_D^*) représente la position des états remplis les plus énergétiques quand les dislocations sont neutres (chargées). On obtient alors la densité de charges piégées n_t en résolvant numériquement l'équation de neutralité.

Le modèle à une bande d'énergie amphotère permet de bien rendre compte de l'influence des dislocations. Si ces dernières introduisent en plus une bande pleine (respectivement vide) en dessous (au dessus) de E_D , cette bande supplémentaire ne modifie pas les résultats puisqu'elle ne peut se vider (se remplir) à cause du potentiel électrostatique répulsif. Dans l'hypothèse où les dislocations introduisent une bande pleine située en E_{D1} et une bande vide en E_{D2} (avec $E_{D1} < E_{D2}$), ces calculs s'appliquent également en utilisant $E_D = E_{D2}$ dans le cas où les dislocations peuvent piéger des électrons ($E_{D2} < E_F$, matériau de type n) ou $E_D = E_{D1}$ dans le cas où les dislocations piègent des trous ($E_F < E_{D1}$, matériau de type p).

Les calculs numériques montrent que la charge excédentaire dépend essentiellement de l'écart entre le niveau de Fermi E_F et la position de la bande des dislocations E_D . Le taux d'occupation des bandes des dislocations est proportionnel à cet écart $|E_D - E_F|$. Ceci est illustré sur la figure (IV-2), dans le cas de matériaux conducteurs de type n. La densité de porteurs libres est également un paramètre important : la charge sur les dislocations augmente quand l'écrantage est plus efficace, donc quand la densité de porteurs libres augmente. On constate que le taux d'occupation maximum des bandes de dislocations est de l'ordre de 70%, c'est à dire que chaque site contient au plus 0,7 électron ou trou en excédent, quand l'écart entre E_F et E_D est de l'ordre de E_G . Ces calculs correspondent au cas d'une densité de dislocations faible, quand la position du niveau de Fermi du cristal n'est pas affectée par l'introduction de dislocations. Quand cette condition n'est pas remplie, les bandes des dislocations tendent à attirer le niveau de Fermi, réduisant ainsi l'écart énergétique et donc le taux d'occupation des dislocations. Les courbes présentées sur la figure (IV-2) sont donc des valeurs maximum du taux d'occupation.

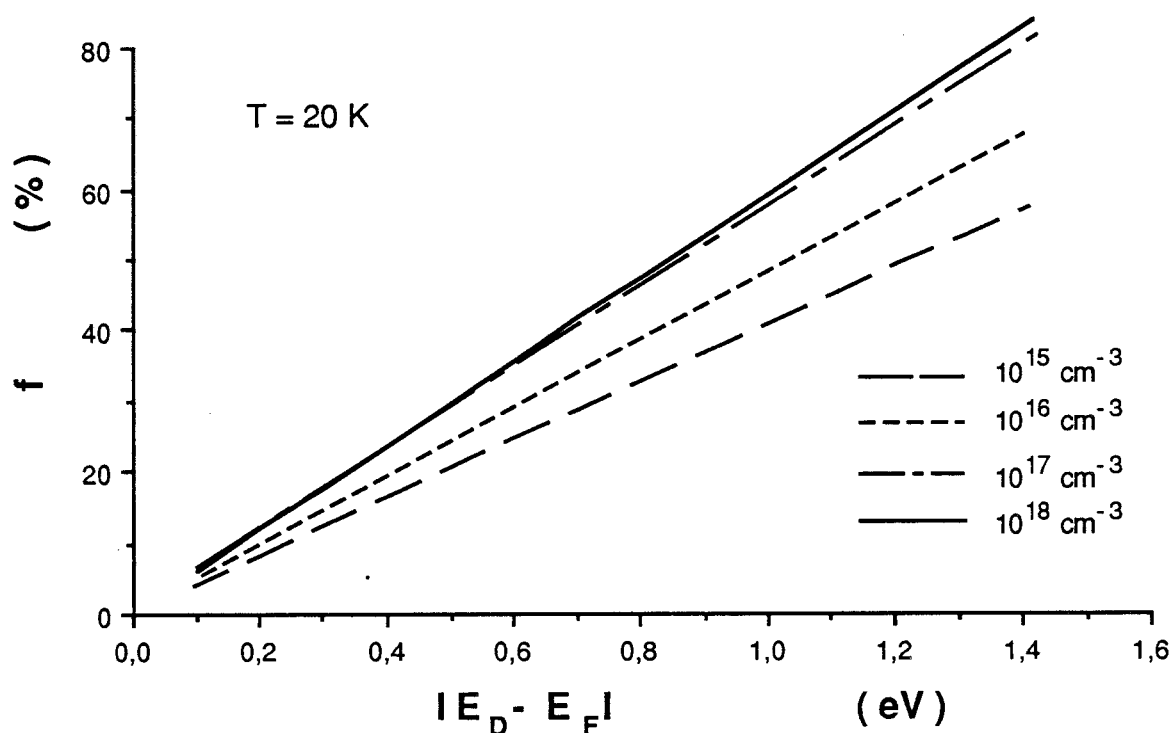


figure IV-2 : le taux d'occupation excédentaire du niveau d'énergie des dislocations en fonction de l'écart énergétique entre ce niveau et le niveau de Fermi pour différentes valeurs du dopage.

IV-3-2 champ électrostatique d'une ligne chargée

La distribution des charges excédentaires, sur des dislocations alignées suivant l'axe Oz, vaut :

$$\rho(r) = \frac{n_t e}{D} \cdot \delta(x) \cdot \delta(y) \quad (\text{IV-12})$$

L'expression du potentiel non écranté (dans l'espace de Fourier) en découle :

$$V_{CL}(q) = \frac{2\pi}{\epsilon_0 \epsilon_L q^2} \cdot \frac{n_t e}{D} \cdot \delta(q_z) \quad (\text{IV-13})$$

On calcule alors la transformée de Fourier du potentiel total en divisant par la fonction diélectrique $\epsilon(q)$:

$$\varepsilon(q) = 1 + \frac{1}{(\lambda_G q)^2} \quad (\text{IV-14})$$

Repassant dans l'espace réel, puis dérivant le potentiel électrostatique, on obtient finalement l'expression du champ électrique écranté induit par les n_t charges piégées sur les dislocations (Schröter 1973) :

$$E(r) = \frac{e}{2\pi \varepsilon_0 \varepsilon_L b} \cdot \frac{f}{\lambda_G} \cdot \int_0^\infty e^{-\frac{r}{\lambda_G} \cdot \text{ch}(t)} \text{ch}(t) dt \quad (\text{IV-15})$$

où l'intégrale est une fonction de Bessel modifiée d'ordre 1 (K_1). L'amplitude du champ électrostatique normalisé ($E(r) \cdot \lambda_G / f$) est représentée sur la figure (IV-3) en fonction de la distance à la dislocation.

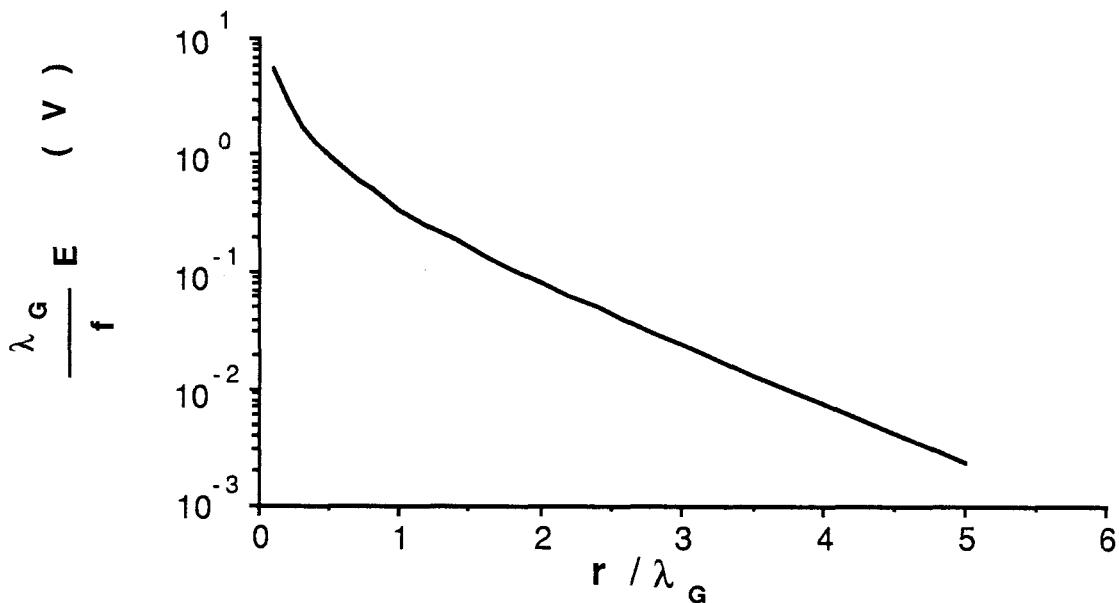


figure IV-3 : dépendance radiale du champ électrique de ligne chargée

IV-3-3 absorption par effet de ligne chargée

On obtient alors l'expression de l'absorption par effet de ligne chargée en remplaçant le champ électrique (IV-15) dans les expressions (IV-5) et (IV-3). L'absorption par effet de ligne chargée ainsi calculée dépend, pour un semiconducteur particulier, de trois paramètres : le taux d'occupation excédentaire f

(qui dépend directement de la position des bandes d'énergie des dislocations et du niveau de Fermi), la longueur d'écrantage λ_G et le produit de la densité de dislocations D par la constante ϕ (puisque celle-ci n'est pas connue précisément). Les deux premiers paramètres (f et λ_G) sont invariants pour un matériau donné, au moins tant que la densité de dislocations n'affecte pas notablement la position du niveau de Fermi. Le produit $\phi \cdot D$ varie avec chaque échantillon considéré. Le calcul de l'absorption est effectué numériquement, utilisant un développement polynomial pour l'intégrale K_1 et des valeurs tabulées pour la fonction d'Airy.

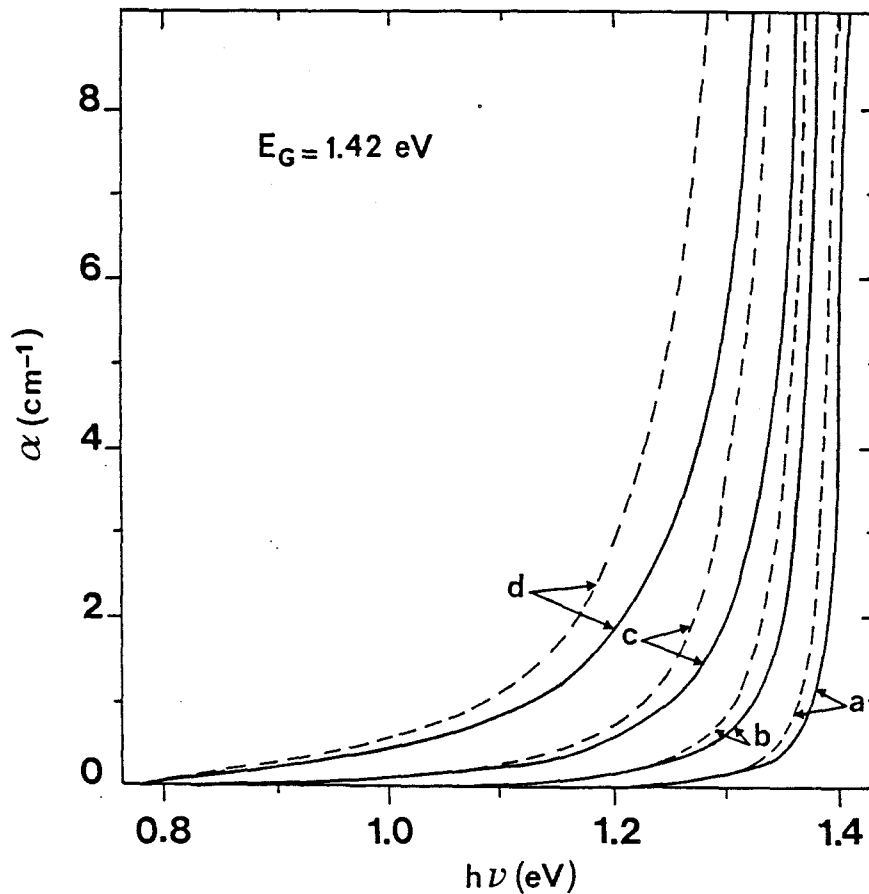


figure IV-4 : absorption optique induite par le champ électrique de ligne chargée, calculée avec $E_G=1,42$ eV, $\phi \cdot D=5 \cdot 10^{24}$ cm⁻³J^{-1/2}, $\lambda_G=20$ Å (trait plein) ou 500 Å (trait pointillé) et $f=0,02$ e/site (a), 0,05 e/site (b), 0,1 e/site (c) et 0,2 e/site (d).

L'absorption par effet de ligne chargée ainsi calculée est représentée sur la figure (IV-4), dans le cas de GaAs à température ambiante. Cette

courbe illustre bien l'importance du taux d'occupation excédentaire f sur l'amplitude de l'absorption dans notre modèle. La longueur d'écrantage a par contre une influence minime. Physiquement, ceci résulte du fait que seuls les champs les plus intenses contribuent significativement à l'absorption Franz-Keldysh. L'amplitude maximum du champ électrostatique dépend essentiellement du nombre de charges piégées, donc de f . Par contre, du fait de la décroissance rapide du champ (voir la figure IV-3), la longueur d'écrantage affecte surtout le volume du cristal soumis à des champs moins intenses. Seule l'absorption de photons très proches de E_G dépend de la longueur d'écrantage, comme illustré par la figure (IV-4).

IV-4 absorption induite par le champ piezoélectrique

IV-4-1 calcul du champ piezoélectrique

Dans un cristal quelconque, l'application d'une contrainte entraîne une déformation des ions. Du fait du caractère composé des semiconducteurs III-V, il en résulte une polarisation induite à laquelle est associée un potentiel piezoélectrique $V(r)$. Dans l'approximation linéaire de Voigt, le couplage piezoélectrique est représenté par le système d'équations :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \sigma = C : \varepsilon + e \cdot E & (a) \\ D = e : \varepsilon + \chi \cdot E & (b) \end{array} \right. \quad (IV-16)$$

où σ et ε sont les tenseurs des champs de contrainte et de déformation, C , e et χ les tenseurs élastique, piezoélectrique et diélectrique, E le champ électrique et D l'excitation électrique. Saada (1971) et Faivre et al. (1972) ont montré que le couplage piezoélectrique n'affecte pratiquement pas le champ de déformation qui peut alors être déterminé à champ électrique nul.

Le calcul du potentiel piezoélectrique (IV-16b) comporte d'une part un terme de polarisation induite par la contrainte $e:\varepsilon$ et un terme représentant la réponse diélectrique du cristal. Il suffit alors de déterminer la polarisation en l'absence de réponse diélectrique, celle-ci étant prise en compte de manière autocohérente par l'utilisation de la fonction diélectrique (Farvacque 1977). La distribution des charges est donnée par l'expression :

$$\rho_{\text{piez}}(r) = \text{Div}(P(r)) \quad (IV-17)$$

On en déduit la transformée de Fourier du potentiel piezoélectrique non écranté par l'intermédiaire de l'équation de Poisson. Ce calcul aboutit à l'expression suivante, pour une dislocation orientée suivant l'axe z :

$$V_{\text{piez}}(q) = A \cdot F(\phi) \cdot \frac{\delta(q_z)}{q^2} \quad (\text{IV-18})$$

avec

$$A = \frac{2\pi b_c e_{14}}{\varepsilon_0 \varepsilon_L \sqrt{6} (1-\nu)}$$

où b_c est la composante coin du vecteur de Burgers, ν la constante de Poisson et e_{14} la constante piezoélectrique du matériau. $F(\phi)$ représente la dépendance angulaire du potentiel piezoélectrique dans un plan perpendiculaire à la ligne de dislocation.

Le potentiel piezoélectrique est anisotrope, du fait de l'anisotropie du tenseur piezoélectrique. Il devrait donc a priori être calculé en tenant compte de l'anisotropie élastique du cristal. En fait, nous avons montré que les fonctions d'anisotropie $F_i(\phi)$ (calculée en faisant l'approximation d'un cristal élastiquement isotrope) et $F_a(\phi)$ (calculée en tenant compte de l'anisotropie élastique) sont approximativement identiques (Vignaud et al. 1982). Ceci justifie l'utilisation de la forme analytique $F_i(\phi)$ dans les calculs suivants, où $F_i(\phi)$ vaut :

$$F_i(\phi) = \frac{\sin(4\phi)}{4} + \frac{5}{4\sqrt{2}} \cdot \cos(4\phi) - \frac{(1-2\nu)}{2} \cdot \sin(2\phi) + \frac{(\nu+1)}{\sqrt{2}} \cdot \cos(2\phi) \quad (\text{IV-19})$$

Remarquons que l'expression (IV-18) fait intervenir la composante coin du vecteur de Burgers : une dislocation vis n'introduit pas de potentiel piezoélectrique dans les composés III-V, ou dans les composés cristallisant dans la structure sphalérite.

On calcule alors la transformée de Fourier du potentiel piezoélectrique total en divisant par la fonction diélectrique (IV-14). On n'obtient alors une expression analytique du potentiel piezoélectrique dans l'espace réel que dans deux cas limites : $r \ll \lambda_G$ ou $\lambda_G \ll r$ (Vignaud et al. 1984a). Les expressions correspondantes du champ piezoélectrique ne sont pas utilisables pour le calcul de l'absorption, à cause de problèmes de raccordement entre les deux solutions. Nous avons donc choisi une approche légèrement différente. Le champ piezoélectrique total dans l'espace de Fourier s'obtient en dérivant l'expression (IV-18) divisée par la fonction diélectrique (IV-14). Repassant dans l'espace réel, on obtient :

$$E(r, \Theta) = \frac{A}{4\pi^2} \cdot \left\{ f_4(\Theta) \cdot I_4\left(\frac{r}{\lambda_G}\right) + f_2(\Theta) \cdot I_2\left(\frac{r}{\lambda_G}\right) \right\} \cdot \frac{1}{r} \quad (\text{IV-20})$$

$$\text{où } I_i\left(\frac{r}{\lambda_G}\right) = \int_0^\infty \frac{k^2 \cdot J_i(k)}{k^2 + \left(\frac{r}{\lambda_G}\right)^2} dk \quad (\text{IV-21})$$

$$\text{et où } f_4(\Theta) = \frac{1}{4} \sin(4\Theta) + \frac{5}{4\sqrt{2}} \cos(4\Theta) \quad (\text{IV-22})$$

$$f_2(\Theta) = \frac{1-2\nu}{2} \sin(2\Theta) + \frac{1+\nu}{\sqrt{2}} \cos(2\Theta)$$

où J_i représente une fonction de Bessel d'ordre i . Les deux intégrales I_2 et I_4 sont calculées numériquement et peuvent être approximées par des fonctions de la forme :

$$I_i\left(\frac{r}{\lambda_G}\right) = \frac{1}{1 + a_i \left(\frac{r}{\lambda_G}\right) + b_i \left(\frac{r}{\lambda_G}\right)^2} \quad (\text{IV-23})$$

avec $a_2=0,04$, $b_2=0,2$, $a_4=0,001$ et $b_4=0,064$. Les expressions (IV-23), bien que résultant d'un ajustement numérique, permettent néanmoins de retrouver des résultats qualitativement identiques à ceux obtenus à partir des expressions limites du potentiel piezoélectrique (Vignaud et al. 1984a), mais en ayant supprimé les problèmes de raccordement entre les deux solutions limites. Ainsi, le champ piezoélectrique décroît suivant une loi en r^{-1} pour $r \ll \lambda_G$ et r^{-3} pour $\lambda_G \ll r$ du fait de l'écrantage. Ceci revient en fait à dire que l'écrantage n'est pratiquement pas efficace dans un cylindre de rayon égal à la longueur d'écrantage.

IV-4-2 absorption 'piezoélectrique'

Remplaçant l'expression du champ électrique (IV-20), (IV-22) et (IV-23) dans la formule (IV-6), on obtient numériquement l'amplitude de l'absorption interbandes induite par le champ piezoélectrique, présentée sur la figure (IV-5). Celle-ci est fonction de deux paramètres : la longueur d'écrantage λ_G et la densité

de dislocations D . L'absorption augmente avec la longueur d'écrantage, mais cet effet n'est sensible que pour des photons dont l'énergie est proche de la largeur de la bande interdite. Physiquement, cela signifie que le volume de l'échantillon soumis à des champs intenses (qui conduisent à une absorption pour $h\nu \ll E_G$) dépend faiblement de la longueur d'écrantage. Par contre, le volume soumis à des champs plus faibles, responsables de l'absorption pour $h\nu \approx E_G$, augmente avec λ_G .

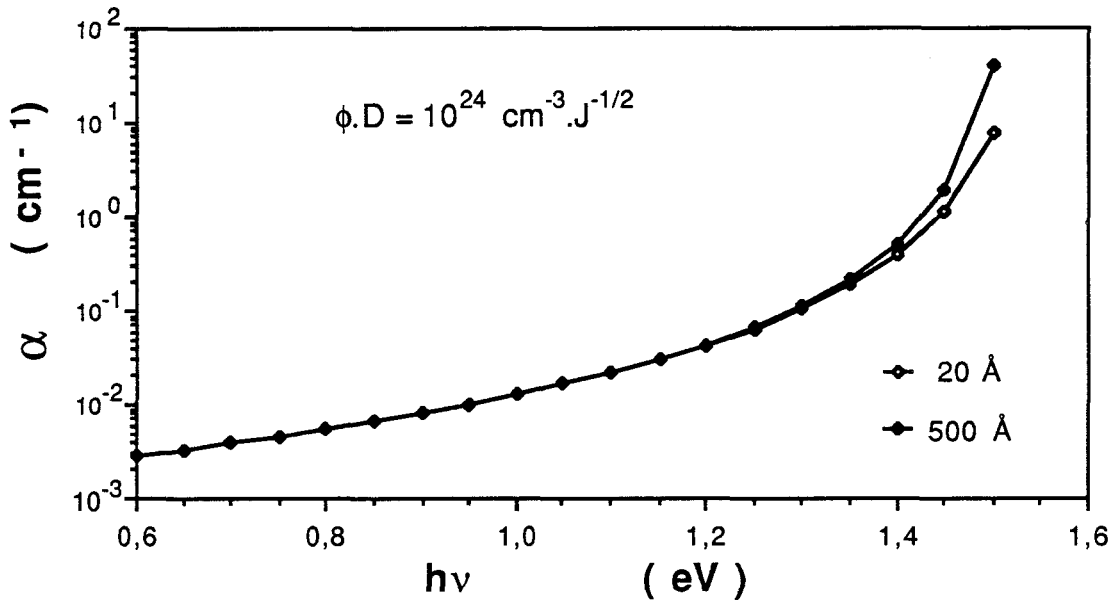


figure IV-5 : absorption optique induite par le champ piezoélectrique, calculée avec $E_G=1,42$ eV, $\phi.D=5.10^{24}$ cm⁻³J^{-1/2} et $\lambda_G=20$ Å ou 500 Å.

IV-5 absorption induite par le potentiel de déformation

Les variations locales des paramètres du réseau dans un matériau déformé entraîne l'existence d'un potentiel de déformation. Farvacque et al. (1977a,b) ont montré que ce potentiel résulte des champs de déformation hétérogènes dans le cristal. Il est égal au produit de convolution du gradient du pseudo-potentiel atomique et du champ de déplacement et dépend donc du déplacement en tous points du cristal. Le potentiel de déformation non écranté est donné par l'expression :

$$V_{\text{def}}(q) = i A \cdot \frac{\cos(q \cdot R)}{q^3} \cdot \sin(\phi) \cdot \delta(q_z) \quad (\text{IV-24})$$

$$\text{où } A = \frac{Z e N b_c (1-2\nu)}{4 \pi^2 \epsilon_0 \epsilon_L (1-\nu)}$$

où Z est le nombre d'électrons de valence (en pratique, on utilise une valeur moyenne $Z=4$), N le nombre total d'atomes et R le rayon autour du coeur de l'ion central dans lequel le potentiel est supposé nul (en pratique, on peut prendre $R=0$). Seules les dislocations à caractère coin induisent un champ électrique. Le calcul du champ associé est effectué en utilisant la même procédure que pour le champ piezoélectrique. On obtient ainsi :

$$|E_{\text{def}}(r)| = \frac{A}{4 \pi^2} \cdot |\sin(\Theta)| \cdot I\left(\frac{r}{\lambda_G}\right) \quad (\text{IV-25})$$

$$\text{où } I\left(\frac{r}{\lambda_G}\right) = \int_0^\infty \frac{K}{K^2 + \left(\frac{r}{\lambda_G}\right)^2} \cdot \cos\left(\frac{R K}{r}\right) \cdot J_1(K) \cdot dK \quad (\text{IV-26})$$

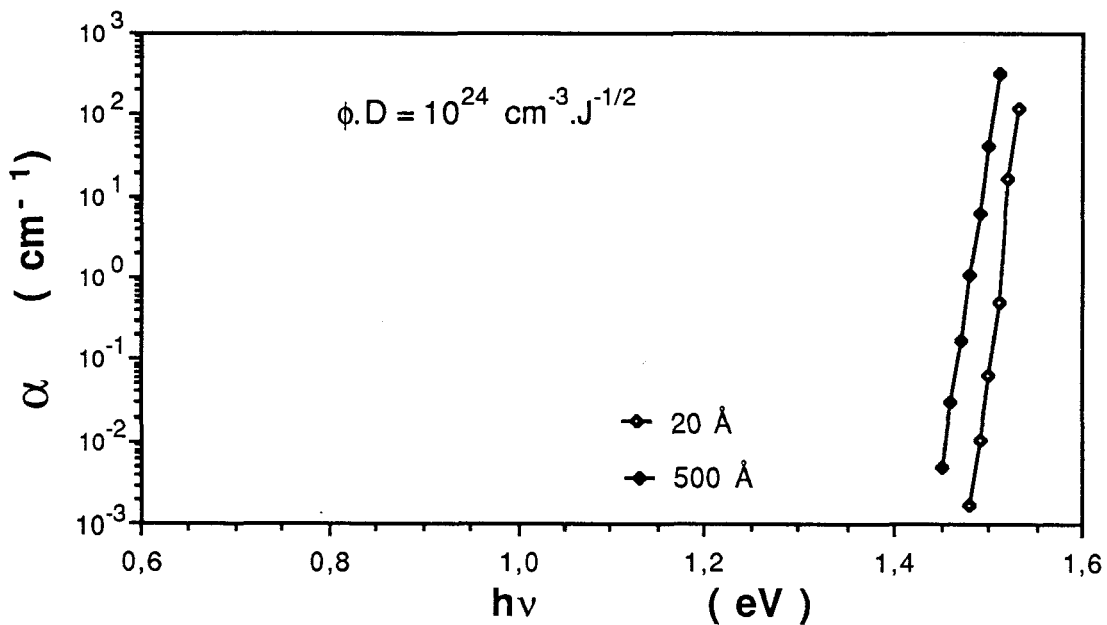


figure IV-6 : absorption optique induite par le champ de déformation, calculée avec $E_G=1,42 \text{ eV}$, $\phi.D=5.10^{24} \text{ cm}^{-3}\text{J}^{-1/2}$ et $\lambda_G=20 \text{ \AA}$ ou 500 \AA .

où J_1 est la fonction de Bessel d'ordre 1. Utilisant une procédure analogue à celle employée pour le calcul du champ piezoélectrique, l'intégrale I est calculée numériquement et peut être approximée par l'expression :

$$I\left(\frac{r}{\lambda_G}\right) = \frac{1}{a + b\left(\frac{r}{\lambda_G}\right) + c\left(\frac{r}{\lambda_G}\right)^2} \quad (\text{IV-27})$$

où $a=1,03$, $b=0,283$ et $c= 0,72$. Remplaçant l'expression (IV-27) dans (IV-25), on obtient le module du champ électrique de déformation. Le champ électrique de déformation est constant quand $r \ll \lambda_G$ et il décroît comme r^{-2} pour $\lambda_G \ll r$.

Remplaçant l'expression du champ (IV-25) dans (IV-6), on obtient l'expression de l'absorption optique interbande induite par le champ de déformation, qui est présentée sur la figure (IV-6). Elle ne dépend que de la longueur d'écrantage λ_G et de la densité de dislocations. Comme dans le cas des champs de ligne chargée et piezoélectrique, changer la longueur d'écrantage n'affecte que l'absorption de photons dont l'énergie est proche de E_G .

IV-6 absorption interbande totale induite par les champs électriques des dislocations

Avant de comparer l'amplitude de l'absorption calculée à celle mesurée expérimentalement, il est intéressant de comparer entre elles les absorptions induites par chaque composante du champ électrique. Ceci est présenté sur la figure (IV-7) pour $\lambda_G = 20 \text{ \AA}$ et sur la figure (IV-8) pour $\lambda_G = 500 \text{ \AA}$, supposant que les densités de dislocations D actives dans chaque cas sont égales. Les valeurs numériques des paramètres de GaAs utilisées dans ce calcul sont rappelées en Annexe.

On constate que l'absorption induite par le champ de déformation est systématiquement négligeable devant les autres composantes de l'absorption. Cette remarque semble en contradiction avec les calculs de Ferré (1987) qui conclue que c'est le champ de déformation qui affecte le plus la mobilité des porteurs libres dans un matériau déformé. En fait, les mécanismes efficaces sont très différents. Il faut des champs électriques très intenses pour induire une absorption interbande significative mais il faut surtout un potentiel très étendu pour diffuser efficacement les porteurs de charges. Le champ de déformation, peu intense mais faiblement écranté (décroissance du champ comme r^{-2} , donc du potentiel comme $1/r$) est capable de réduire la mobilité des porteurs libres mais pas d'induire une absorption optique : la contradiction avec les résultats de Ferré (1987)

n'est donc qu'apparente, et nous négligeons dans ce qui suit l'absorption induite par le champ de déformation.

On constate sur les figures (IV-7) et (IV-8) que l'absorption induite par le champ piezoélectrique est approximativement égale à celle induite par le champ de ligne chargée quand le taux d'occupation excédentaire des bandes d'énergie des dislocations vaut environ 10%, dans l'hypothèse où les densités de dislocations utiles sont les mêmes. Sachant que le taux d'occupation de ces bandes est en général supérieur à cette valeur (voir figure IV-2), l'absorption induite par le champ électrostatique de ligne chargée est donc prépondérante dans la majorité des cas, mais l'effet du champ piezoélectrique ne peut être négligé a priori.

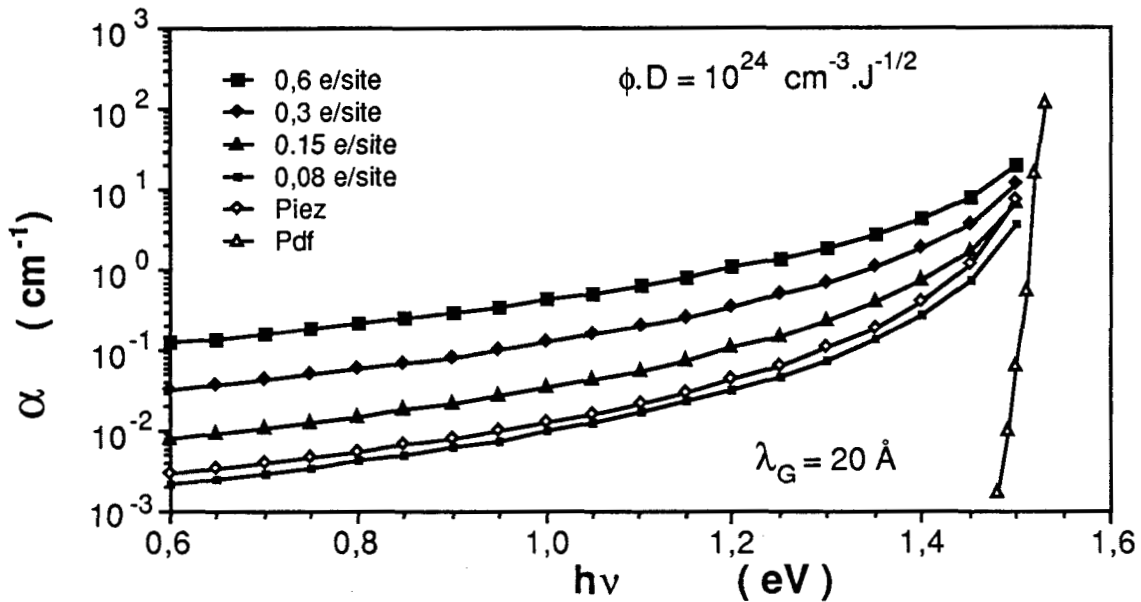


figure IV-7 : comparaison, pour $\lambda_G=20 \text{ \AA}$, $\phi.D=5.10^{24} \text{ cm}^{-3}\text{J}^{-1/2}$ et $E_G=1,42 \text{ eV}$, de l'absorption optique calculée induite respectivement par les champs de ligne chargée (pour $f=0,08\text{e/site}$ à $0,6 \text{ e/site}$), piezoélectrique (piez) et de déformation (pdf) dans GaAs.

Remarquons que les résultats présentés sur les figures (IV-7) et (IV-8) concernent GaAs. Les expressions des champs et des absorptions résultantes que nous avons présentées précédemment sont valables pour tous les semiconducteurs analogues à GaAs (essentiellement des composés III-V, puisque les semiconducteurs covalents n'induisent pas de champ piezoélectrique et puisque la plupart des composés II-VI cristallisent dans une structure hexagonale

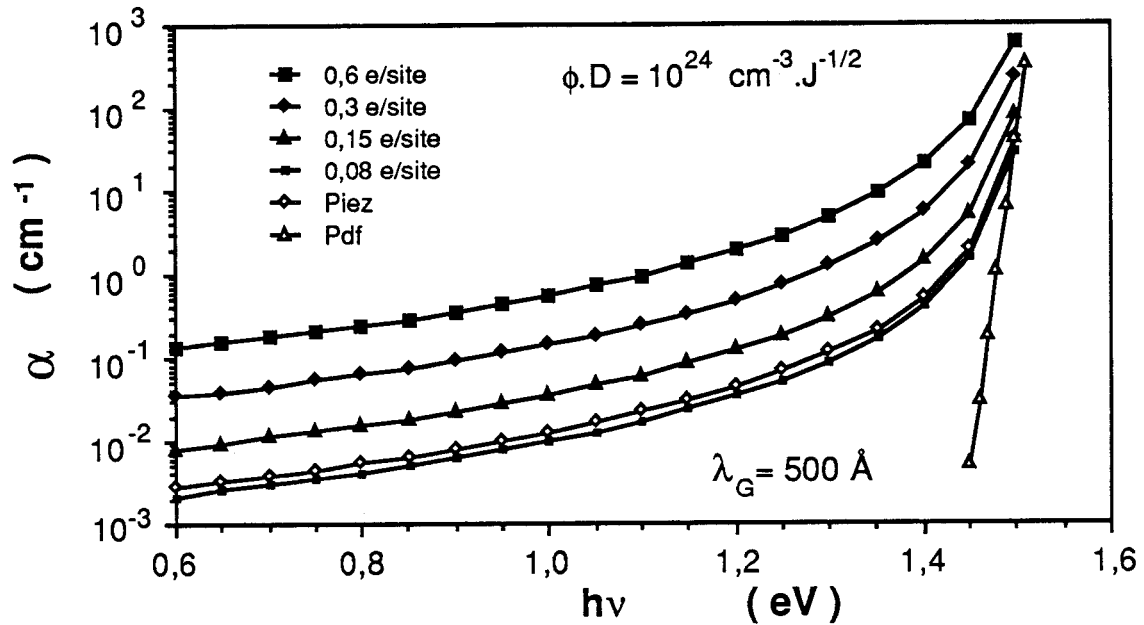


figure IV-8 : comparaison, pour $\lambda_G=500 \text{ \AA}$, $\phi.D=5.10^{24} \text{ cm}^{-3}\text{J}^{-1/2}$ et $E_G=1,42 \text{ eV}$, de l'absorption optique calculée induite respectivement par les champs de ligne chargée (pour $f=0,08\text{e/site}$ à $0,6 \text{ e/site}$), piezoélectrique (piez) et de déformation (pdf) dans GaAs.

pour laquelle le calcul du champ piezoélectrique est différent de celui présenté ici). Par contre, les conclusions qui en découlent (prépondérance de l'effet de ligne chargée) ne sont pas forcément applicables. Le cas d'InSb est intéressant à cet égard. L'effet du champ piezoélectrique devrait être réduit dans InSb par rapport à GaAs, du fait de la différence des constantes piezoélectriques ($e_{14}=0,071 \text{ C.m}^{-2}$ dans InSb et $e_{14}=0,157 \text{ C.m}^{-2}$ dans GaAs). Le champ de ligne chargée dépend essentiellement de l'écart en énergie E_D-E_F . A cause de la différence des largeurs de bande interdite ($E_G=0,23 \text{ eV}$ dans InSb et $E_G=1,52 \text{ eV}$ dans GaAs à $T=0\text{K}$), la différence E_D-E_F est fortement réduite dans InSb par rapport à GaAs. Les calculs montrent que l'absorption due au champ piezoélectrique est égale à celle due au champ de ligne chargée pour un taux d'occupation excédentaire de $0,06 \text{ e/site}$ (avec $f=0,1 \text{ e/site}$ quand E_D-E_F est maximum). On ne peut donc négliger dans InSb ni le champ piezoélectrique, ni le champ de ligne chargée. Ce semiconducteur constitue cependant un cas un peu particulier du fait de la faible largeur de sa bande interdite.

Chapitre 5 :

**BANDES D'ENERGIES ASSOCIEES AUX
DISLOCATIONS DANS GaAs : DISCUSSION**

V- Bandes d'énergie associées aux dislocations dans GaAs : discussion

V-1 bande d'énergie à caractère accepteur

V-1-1 absorption optique dans le modèle à une bande d'énergie de type accepteur

V-1-2 luminescence à 1,13 eV : discussion

V-1-3 bande d'énergie à caractère accepteur : origine ?

V-2 bande d'énergie à caractère donneur

V-3 composante d'absorption basse énergie : question

V-4 conclusion

Rappelons les différentes observations expérimentales qui vont servir de base pour la discussion :

- effet de décalage du front d'absorption interbandes augmentant avec la déformation. Ce décalage résulte de la présence de champs électriques induits par les dislocations. Il est le plus intense dans le matériau n⁺, puis dans le matériau p⁺ puis dans le semi-isolant.
- réduction de la densité de porteurs libres, au moins dans les matériaux non fortement dopés.
- pas d'observation de transitions optiques directes mettant en jeu un ou des niveaux associables aux dislocations.
- apparition après déformation de zones déplétées en porteurs libres, ce qui implique l'existence de champs électriques associés aux dislocations.
- apparition après déformation d'une bande de luminescence centrée sur 1,13 eV, dont la polarisation et l'absence d'observation dans les matériaux non déformés indiquent qu'elle est liée à la présence des dislocations.

V-1 bande d'énergie à caractère accepteur

V-1-1 absorption optique dans le modèle à une bande d'énergie de type accepteur

Les mesures d'effet Hall (Gerthsen 1986, Ferré 1987 notamment) concluent que les dislocations introduisent une bande d'énergie à caractère accepteur. A partir de mesures sur des matériaux de type p, Gerthsen (1986) a proposé que la position de cette bande d'énergie soit 0,36 eV au dessus de la bande de valence. Cette valeur précise résulte de l'ajustement des courbes expérimentales avec un modèle où sont considérés les défauts natifs plus des défauts proches du défaut EL2 créés par la déformation, faisant l'hypothèse que la densité de dislocations efficaces (c'est à dire possédant une bande d'énergie à caractère accepteur) est égale à la densité de dislocations totale. Si cette procédure permet de localiser approximativement la position de la bande correspondante, il ne nous semble pas que la position ainsi obtenue soit précise du fait même de ces hypothèses. De plus, cette valeur a été obtenue à partir de mesures sur un matériau de type p pour lesquels les résultats sont relativement dispersés d'un auteur à l'autre (voir chapitre I), indiquant par là une forte dépendance des résultats mesurés avec le matériau étudié.

Utilisant des mesures sensiblement identiques couplées à des mesures de conductivité, Ferré (1987) conclue également que les dislocations introduisent des bandes d'énergies à caractère accepteur. Il ne lui est pas possible de préciser la position de ces bandes, puisqu'un grand nombre de couples (E_D, D)

permet d'interpréter les résultats expérimentaux. La réduction très importante de la mobilité des porteurs libres observée après déformation (Ferré 1987) ne peut se justifier que par l'effet simultané des potentiels de diffusion de ligne chargée et de déformation. L'effet de ligne chargée doit être maximum dans le matériau de type n étudié, ce qui implique que la bande d'énergie est très proche de la bande de valence (voir figure IV-2), sans doute plus proche que la valeur proposée par Gerthsen (1986). C'est l'étude combinée effet Hall-conductivité qui permet d'affirmer que la réduction de mobilité résulte en partie de l'effet de ligne chargée, ce qui implique l'existence d'une bande d'énergie associée aux dislocations. Un modèle uniquement basé sur la création de défauts ponctuels ne permettrait pas de justifier les variations de la mobilité après déformation.

Utilisant les calculs présentés au chapitre précédent, on peut évaluer l'absorption induite par les champs électriques associés aux dislocations dans l'hypothèse d'une seule bande d'énergie, localisée au dessus de la bande de

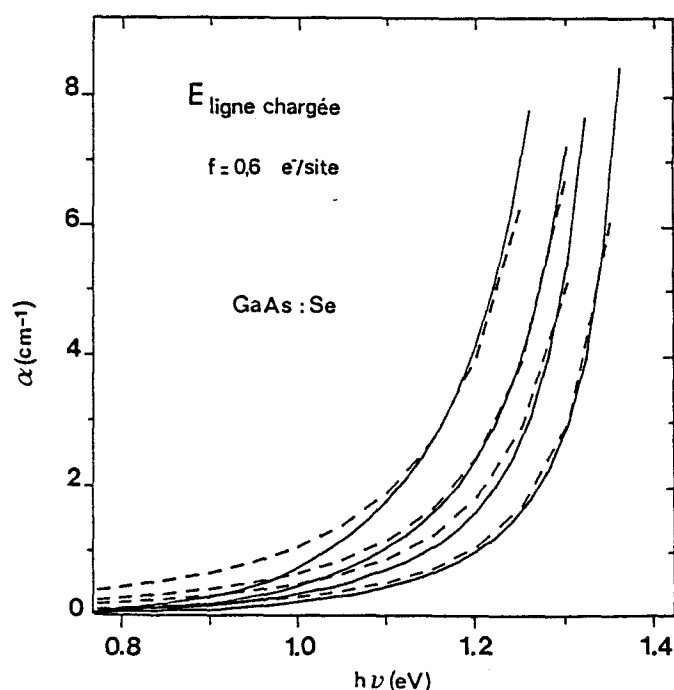


figure V-1 : comparaison de l'absorption calculée induite par le champ de ligne chargée ($E_G=1,42 \text{ eV}$, $\lambda_G=50 \text{ \AA}$, $f=0,6 \text{ e/site}$, les valeurs de $\phi.D$ étant indiquées dans le tableau V-1) (trait pointillé) avec la différence d'absorption dans GaAs:Se entre un échantillon déformé et un échantillon de référence, mesurée expérimentalement à 300K (déformation 3,1%, 4,9%, 6,8% et 10,4% par ordre croissant d'absorption) (trait plein).

valence, et ajuster les paramètres du calcul avec les résultats obtenus par les mesures expérimentales. Un tel ajustement est présenté sur la figure (V-1) pour GaAs dopé sélénium, choisissant un taux d'occupation des dislocations de 0,6 e⁻/site, l'absorption induite par les champs piezoélectrique et de déformation étant négligée (suivant les conclusions du paragraphe IV-5). Ce matériau particulier a été choisi car ses caractéristiques sont telles qu'un seul paramètre ($\Phi.D$) doit être ajusté pour chaque échantillon, les deux autres paramètres (λ_G et f) étant constants quel que soit le taux de déformation du fait du dopage élevé. On constate que le modèle à un niveau accepteur permet de rendre compte quantitativement des mesures expérimentales, au moins dans le cas des échantillons qui ne sont pas très déformés. Le calcul surestime systématiquement l'absorption de photons d'énergie faible ($h\nu \approx 0,6 - 1$ eV) dans les échantillons fortement déformés. En fait, le modèle présenté au chapitre IV ne tient pas compte de l'interaction entre dislocations chargées, qui tend à diminuer la charge des dislocations quand celles-ci sont en grande densité, donc dans les échantillons les plus déformés. L'excès d'absorption ainsi calculé pourrait donc simplement résulter d'une mauvaise évaluation du champ électrostatique quand il y a une grande densité de dislocations.

Remarquons également que le modèle d'absorption induite par les champs électrostatiques n'est pas très sensible aux variations des paramètres. Ainsi, la figure (V-2) présente l'ajustement des mêmes courbes expérimentales que la figure (V-1), mais en imposant cette fois un taux d'occupation de 0,25 e⁻/site. L'accord est tout aussi bon dans les deux cas, seul le jeu de paramètres $\Phi.D$ dépendant du choix initial du paramètre f (voir le tableau V-1).

$\Delta I / I_0$ %	$\Phi.D$ $f = 0,25$ e/site	$\Phi.D$ $f = 0,6$ e/site
3,1	$1,4 \cdot 10^{23}$	$3,5 \cdot 10^{24}$
4,9	$2,5 \cdot 10^{23}$	$6 \cdot 10^{24}$
6,8	$3,3 \cdot 10^{23}$	$8 \cdot 10^{24}$
10,4	$5 \cdot 10^{24}$	$1,3 \cdot 10^{24}$

tableau V-1 : valeurs des paramètres $\Phi.D$ obtenus par ajustement des courbes expérimentales avec l'absorption calculée induite par le champ électrique de ligne chargée dans GaAs:Se (voir figures V-1 et V-2).

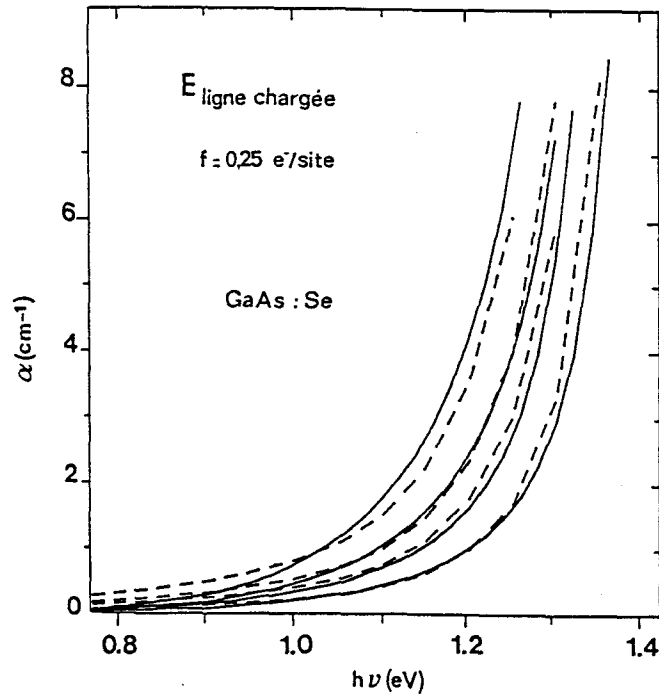


figure V-2 : comparaison de l'absorption calculée induite par le champ de ligne chargée ($E_G=1,42$ eV, $\lambda_G=50$ Å, $f=0,25$ e/site, les valeurs de $\phi.D$ étant indiquées dans le tableau V-1) (trait pointillé) avec la différence d'absorption entre un échantillon déformé et un échantillon de référence, mesurée expérimentalement à 300K dans GaAs:Se (déformation 3,1%, 4,9%, 6,8% et 10,4% par ordre croissant d'absorption) (trait plein).

Utilisant les valeurs de ϕ possibles (voir discussion au paragraphe IV-1-3), on calcule alors les densités de dislocations correspondantes. Celles-ci sont présentées dans le tableau (V-2).

Même si les valeurs calculées dans l'hypothèse de 0,25 e-/site semblent un peu supérieures à la réalité, cet exemple montre bien qu'il n'y a pas de solution unique. Autrement dit, chaque courbe expérimentale peut être ajustée par plusieurs couples de paramètres ($f, \phi.D$). Le modèle ne peut permettre un ajustement précis de f , et donc de la position du niveau associé aux dislocations (utilisant la courbe IV-2) que si l'on connaît précisément la densité de dislocations efficaces D : ce problème avait d'ailleurs déjà été soulevé par Ferré (1987), sans qu'il soit possible de fournir une réponse satisfaisante. Remarquons néanmoins l'accord qualitatif et quantitatif entre les mesures d'absorption en présence de dislocations et les calculs basés sur le modèle développé au chapitre précédent.

$\Delta I / I_0$ %	f = 0,25 e/site		f = 0,6 e/site	
	D _{min}	D _{max}	D _{min}	D _{max}
3,1	$1,4 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^{10}$	$3,5 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^9$
4,9	$2,5 \cdot 10^9$	$3,6 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^8$	$8,6 \cdot 10^9$
6,8	$3,3 \cdot 10^9$	$4,7 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^{10}$
10,4	$5 \cdot 10^9$	$7,1 \cdot 10^{10}$	$1,3 \cdot 10^9$	$1,9 \cdot 10^{10}$

tableau V-2 : densités de dislocations minimum et maximum résultant de l'ajustement des courbes expérimentales avec l'absorption induite par le champ électrique de ligne chargée dans GaAs:Se (voir figures V-1 et V-2).

Bien que l'absorption induite par le champ piezoélectrique soit en général plus faible que celle due au champ de ligne chargée, il est intéressant d'envisager l'hypothèse où l'absorption par le champ piezoélectrique est prépondérante. Ceci revient en fait à contester l'existence d'une bande d'énergie à caractère accepteur associée aux dislocations et donc l'absorption résultant de l'effet de ligne chargée. La figure (V-3) présente l'absorption calculée suivant cette hypothèse ainsi que les mesures obtenues à 300 K dans GaAs dopé sélénium. Le tableau (V-3) regroupe les divers paramètres numériques nécessaires pour ajuster les courbes expérimentales dans ce cas. Bien que l'on arrive également à ajuster approximativement les courbes expérimentales, on remarque que l'accord est qualitativement moins bon qu'en supposant l'existence d'une bande d'énergie. De plus, les densités de dislocations nécessaires pour ajuster les calculs d'absorption en présence du champ piezoélectrique seul semblent irréalistes, d'autant plus que D représente la densité de dislocations efficaces qui est au plus égale à la densité de dislocations totale. Il semble donc peu raisonnable de nier l'existence d'une bande d'énergie à caractère accepteur induite par les dislocations.

On pourrait utiliser une procédure identique pour ajuster l'absorption induite par le champ de déformation avec les mesures expérimentales. En fait, nous avons montré au chapitre précédent que cette absorption était faible devant celle induite par le champ piezoélectrique. Ceci implique que les densités de dislocations nécessaires seraient encore plus grande que dans le cas piezoélectrique, qui n'est déjà pas réaliste.

$\Delta I / I_0$ %	$\Phi \cdot D$	E_{piezo}	
		D_{min}	D_{max}
3,1	$5 \cdot 10^{24}$	$5 \cdot 10^9$	$7,1 \cdot 10^{10}$
4,9	$1,2 \cdot 10^{25}$	$1,2 \cdot 10^{10}$	$1,7 \cdot 10^{11}$
6,8	$1,7 \cdot 10^{25}$	$1,7 \cdot 10^{10}$	$2,4 \cdot 10^{11}$
10,4	$3,5 \cdot 10^{25}$	$3,5 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{11}$

tableau V-3 : valeurs des paramètres $\phi \cdot D$ et des densités de dislocations minimum et maximum correspondantes, obtenus par ajustement des courbes expérimentales avec l'absorption induite par le champ piezoélectrique dans GaAs:Se (voir figure V-3).

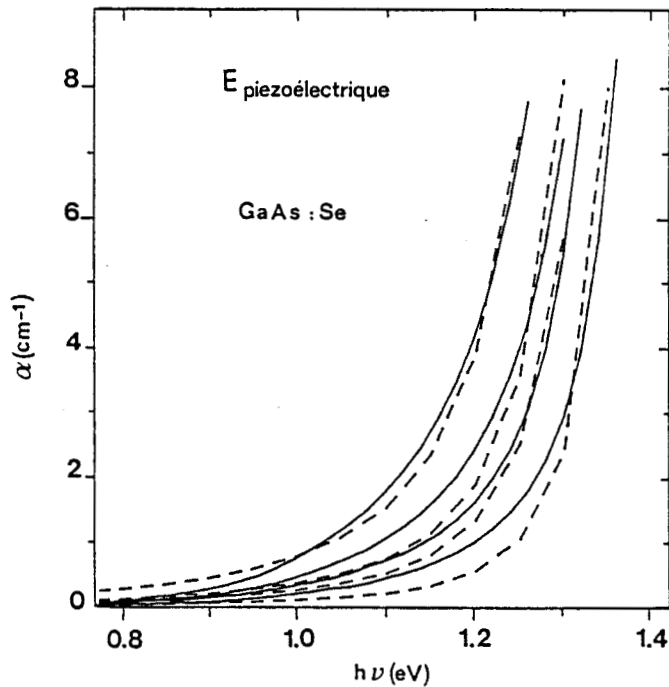


figure V-3 : comparaison de l'absorption calculée induite par le champ piezoélectrique ($E_G=1,42$ eV, $\lambda_G=50$ Å, les valeurs de $\phi \cdot D$ étant indiquées dans le tableau V-3) (trait pointillé) avec la différence d'absorption entre un échantillon déformé et un échantillon de référence, mesurée expérimentalement à 300K dans GaAs:Se(déformation 3,1%, 4,9%, 6,8% et 10,4% par ordre croissant d'absorption) (trait plein).

En conclusion de ce paragraphe, l'incapacité des champs piezoélectriques et de déformation à justifier l'amplitude de l'absorption expérimentale dans le matériau dopé n^+ implique l'existence d'une bande d'énergie fortement chargée dans ce matériau. Cette bande à caractère accepteur est proche de la bande de valence, mais il n'est pas possible de localiser précisément sa position. Ce doit être la même bande d'énergie que celle détectée par des mesures d'effet Hall et de conductivité par Gerthsen (1986) ou Ferré (1987).

V-1-2 luminescence à 1,13 eV : discussion

Il apparaît après déformation plastique une bande de photoluminescence centrée sur 1,13 eV et associée à la présence de dislocations. La largeur de cette bande (140 meV à 77 K) peut s'expliquer par deux mécanismes très différents, mettant en jeu des transitions optiques entre l'une des bandes (conduction ou valence) du cristal et soit une bande d'énergie due aux dislocations (hypothèse 1), soit des niveaux d'énergies associés à des défauts ponctuels localisés au cœur des dislocations (hypothèse 2). Examinons plus en détail ces deux hypothèses et leurs conséquences.

Supposant que la bande centrée sur 1,13 eV met en jeu une bande d'énergie associée aux dislocations (hypothèse 1), la largeur de cette bande de luminescence ne devrait pas être, a priori, très différente de la largeur de la bande de luminescence due à des recombinaisons entre bande de conduction et bande de valence. Expérimentalement, on trouve pourtant que la bande de luminescence associée aux dislocations possède une largeur (≈ 140 meV à 77K) très supérieure à celle interbande (≈ 20 meV à 77K). Cette contradiction peut être écartée si l'on considère les arguments suivants. Les observations en M.E.T. montrent que les dislocations introduites par déformation à 400 °C sont rarement des segments parfaitement rectilignes, mais plutôt courbés (Nakada et al. 1987) : la relaxation des atomes de coeur et la reconstruction des orbitales pendantes le long des lignes de dislocations doivent donc être très variables. La position des bandes d'énergie des dislocations, qui dépend fortement de la reconstruction (Jones et al. 1981), doit donc également être très variable. La largeur de la bande de luminescence observée expérimentalement résulterait donc de la dispersion des valeurs de la bande d'énergie des dislocations. La valeur de 1,13 eV correspondrait alors à la valeur moyenne des positions de cette bande d'énergie, donc à une configuration moyenne des dislocations. Cette valeur (1,13 eV en dessous de la bande de conduction) est d'ailleurs très proche de celle proposée par Gerthsen (1986). Cette hypothèse nous semble cependant peu probable, car il paraît difficile, dans ces conditions, de comprendre l'absence d'absorption optique directe. En effet, l'élément de matrice qui caractérise la probabilité de la transition $E_D \rightarrow E_C$ (absorption) est égal à celui caractérisant la probabilité de la transition inverse $E_C \rightarrow E_D$ (recombinaison radiative) puisque ces transitions mettent en jeu les mêmes

états électroniques. L'absence d'observation de l'absorption optique due à cette bande d'énergie nous conduit donc à rejeter l'hypothèse que la bande de luminescence centrée sur 1,13 eV soit une preuve de l'existence des bandes d'énergies dues aux dislocations.

Supposant maintenant que la bande centrée sur 1,13 eV met en jeu un niveau associé à des défauts ponctuels (hypothèse 2), l'élargissement de la bande de luminescence implique que l'on a affaire à un défaut fortement couplé avec le réseau. Utilisant les résultats de photoluminescence présentés au paragraphe (III-5), il en résulte un diagramme de configuration de coordonnées pour ce niveau d'énergie noté B1 (Depraetère et al. 1989b), indiqué sur la figure (V-4) en supposant que ce niveau est plus proche de la bande de valence que de la bande de conduction. La position du niveau d'énergie vaut alors :

$$E_{B1} - E_V = 0,22 \pm 0,08 \text{ eV} \quad (\text{V-1})$$

Supposant que ce niveau est plus proche de la bande de conduction, on obtient :

$$E_{B1} - E_V = 1,29 \pm 0,08 \text{ eV} \quad (\text{V-2})$$

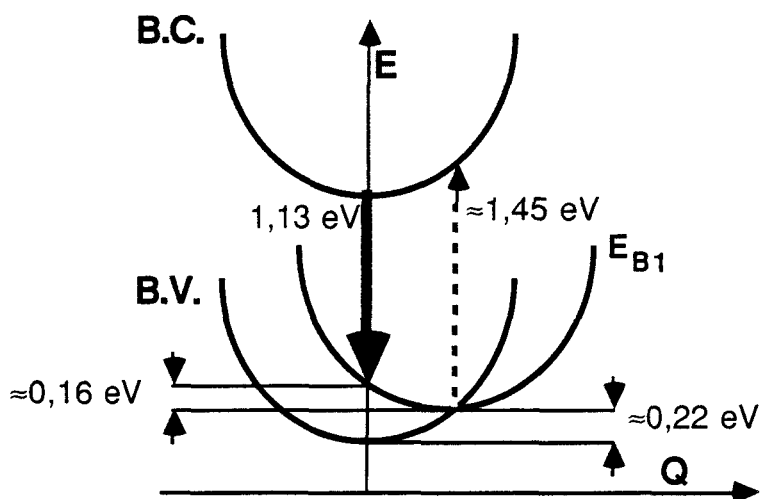


figure V-4 : diagramme de configuration de coordonnées du niveau d'énergie B1.

Quelle que soit la position exacte (V-1 ou V-2), on constate sur ce diagramme (V-4) que les transitions optiques directes à partir du niveau d'énergie E_{B1} présentent un seuil à environ 1,45 eV, du fait du décalage de Frank-Condon. L'absorption optique correspondante, qui devrait être de l'ordre de grandeur de celle induite par des

défauts ponctuels (\approx quelques cm^{-1}), n'est jamais observée car elle est masquée par les transitions, beaucoup plus probables (\geq quelques dizaines de cm^{-1}), induites par la présence de champs électriques intenses. Dans ce cas, l'observation de recombinaisons radiatives en l'absence de toute absorption (processus inverse) n'est pas contradictoire, puisque ces deux transitions ne mettent pas en jeu les mêmes états vibroniques.

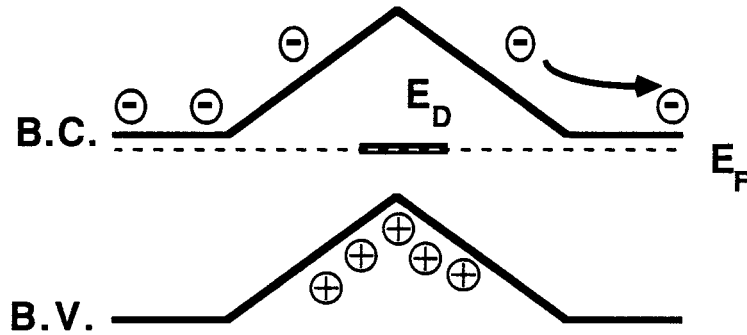


figure V-5 : séparation des paires électron-trou par le champ électrique dû aux dislocations dans GaAs de type n.

Dans l'hypothèse où la luminescence centrée sur 1,13 eV résulte de défauts ponctuels localisés sur les dislocations, le diagramme de configuration de coordonnées (figure V-4) ne permet pas d'expliquer pourquoi cette bande n'est pas observée dans tous les matériaux. La réponse à ce problème nous est fournie par le modèle du décalage rigide, illustré par la figure (V-5) et appliqué dans le cas du niveau accepteur localisé au dessus de la bande de valence. Dans les matériaux de type n, pour lesquels l'effet de ligne chargée est maximum, les paires électron-trou créées par excitation optique sont séparées au voisinage des dislocations par le champ électrostatique. Les électrons, qui pourraient se désexciter en émettant des photons d'énergie 1,13 eV, sont repoussés hors de la zone d'influence des dislocations, favorisant des processus de recombinaisons non radiatifs. Dans les matériaux de type p, ces dislocations sont neutres ou faiblement chargées positivement. Les électrons se recombinent donc facilement au voisinage des dislocations et on observe une bande de luminescence pour des taux de déformation faibles. Les matériaux semi-isolants constituent un cas intermédiaire, néanmoins plus proche du matériau n puisque les dislocations sont chargées négativement. La bande de luminescence à 1,13 eV n'y est observée que pour des taux de déformation beaucoup plus élevés que dans le matériau p. Ceci signifie que pour ces grands taux de déformation, les dislocations sont moins chargées, du fait de leur grande densité, qu'aux premiers stades de la déformation plastique. Le champ électrostatique qui empêchait toute recombinaison radiative sur le niveau des dislocations pour des taux de déformation plus faibles est alors réduit. Ce

schéma (V-5) permet également de comprendre pourquoi la bande à 1,13 eV n'avait pas été observée par d'autres auteurs, puisque des matériaux de type n avaient essentiellement été étudiés en photoluminescence jusqu'à présent (voir références au paragraphe I-3-3).

L'observation de cette bande, d'intensité presque nulle, a été mentionnée dans du GaAs de type n par Suezawa et al. (1986b). Ceci peut se comprendre dans le cadre du modèle précédemment proposé si ces auteurs ont travaillé dans des conditions d'excitation forte. Dans cette hypothèse (invérifiable puisque la puissance excitatrice n'a pas été mentionnée dans leur article), non seulement le nombre de paires électron-trou hors d'équilibre est augmenté, mais l'accumulation de trous au voisinage de la dislocation réduit le champ électrostatique (Wilshaw et al. 1985), permettant ainsi quelques recombinaisons radiatives sur les niveaux des dislocations.

Les défauts qui induisent la luminescence centrée sur 1,13 eV sont donc des défauts ponctuels, mais qui n'existent qu'en présence de dislocations et au voisinage immédiat de celles-ci. En l'absence d'autres renseignements, on peut néanmoins remarquer que des solitons (orbitale pendante isolée) ou des décrochements sont compatibles avec ces propriétés.

V-1-3 bande d'énergie à caractère accepteur : origine ?

En plus de ces défauts ponctuels localisés le long des lignes de dislocations, nous avons montré, après les mesures d'effet Hall et de conductivité de Gerthsen (1986) et Ferré (1987), l'existence d'une bande d'énergie à caractère accepteur. Est-il possible que ces défauts soient en fait un seul et unique défaut ? Les mesures d'absorption optique, et notamment le décalage du front d'absorption interbandes, sont compatibles avec l'existence de dislocations chargées. Nous avons montré (paragraphe V-1-1) que le taux d'occupation des dislocations devait être approximativement compris entre 0,25 et 0,6 e⁻/site, en supposant que l'espacement entre les sites était b (vecteur de Burgers). Dans l'hypothèse où cette charge excédentaire serait en fait piégée sur des défauts ponctuels (tels les solitons ou les décrochements), l'espacement moyen entre ces défauts qui en résulte serait compris entre $2.b$ et $4.b$. Supposant que ces défauts sont des solitons, cela pourrait signifier qu'il n'y aurait pas de reconstruction des orbitales pendantes, car celle-ci ne serait pas énergétiquement favorable. Dans ce cas, l'interaction entre les orbitales devrait se traduire par un élargissement du niveau d'énergie en une bande d'énergie, ce qui est incompatible avec les caractéristiques de la luminescence observée. Dans l'hypothèse de décrochements ou d'autres défauts ponctuels, les dislocations seraient en fait une succession de défauts, ce qui semble peu réaliste, et nous conduit donc à rejeter l'hypothèse de départ.

En conclusion de ce paragraphe, l'effet Franz-Keldysh observé dans les matériaux déformés implique que, dans GaAs, les dislocations possèdent au moins une bande d'énergie (proche de la bande de valence) capable de piéger des charges. En plus de cette bande d'énergie, il existe des défauts (solitons, décrochements ?) qui introduisent un niveau d'énergie responsable de la luminescence centrée sur 1,13 eV. L'absence expérimentale de toute transition optique directe (absorption, recombinaison) mettant en jeu cette bande d'énergie des dislocations pourrait alors s'expliquer par une dispersion de sa position, du fait de la reconstruction variable des dislocations (Jones et al. 1981).

V-2 bande d'énergie à caractère donneur

Dans l'hypothèse où les dislocations introduisent une bande d'énergie (notée D1) située au dessus de la bande de valence, on peut calculer l'incrément d'absorption optique induit par la présence des champs électriques associés aux dislocations dans différents matériaux. Nous avons considéré une valeur de 0,2 eV, mais celle-ci n'est pas très importante, puisque nous avons montré au paragraphe (V-1-1) que l'absorption calculée variait peu avec le taux d'occupation f et donc avec la position des bandes d'énergie correspondantes : les résultats que nous discutons maintenant seraient identiques pour toute bande d'énergie proche de la bande de valence. Utilisant les conclusions du chapitre précédent, nous ne considérons ici que l'absorption induite par le champ électrostatique de ligne chargée et par le champ piezoélectrique. Ces calculs sont présentés sur la figure (V-6) pour trois matériaux différents, les caractéristiques desquels étant celles des matériaux dopés sélénium ($\lambda_G=15 \text{ \AA}$, $E_F \approx E_C$ et $f \approx 0,7 \text{ e/site}$), chrome ($\lambda_G=160 \text{ \AA}$, $E_F \approx (E_C + E_V)/2$ et $f \approx 0,25 \text{ e/site}$) et zinc (p^+ , avec $\lambda_G=35 \text{ \AA}$, $E_F \approx E_V$ et $f \approx 0,07 \text{ e/site}$) étudiés expérimentalement à 20K (voir tableau II-1). Afin de permettre une comparaison directe avec les mesures expérimentales (voir figure III-5), l'énergie $h\nu_{\alpha=4/cm}$ calculée est tracée en fonction de la densité de dislocations sur la figure (V-3). Cette énergie est celle pour laquelle l'absorption optique calculée induite par les champs piezoélectrique et de ligne chargée vaut 4 cm^{-1} .

Le comportement relatif des matériaux n^+ et semi-isolant (Cr) semble bien décrit par le modèle à une bande d'énergie des dislocations D1. L'absorption due au champ de ligne chargée est prépondérante dans ces deux matériaux, puisque le taux d'occupation est nettement supérieur à la limite des 10% (voir paragraphe IV-5). Par contre, dans le matériau p^+ , l'écart entre le niveau de Fermi et D1 est très faible ($\leq 0,2 \text{ eV}$) : l'absorption induite par le champ piezoélectrique domine, mais elle est plus faible que celle induite par le champ électrostatique dans le matériau dopé chrome. Cette dernière remarque est clairement en contradiction avec les résultats expérimentaux présentés à la figure (III-5), où l'on constate que l'effet de décalage expérimental est plus important dans le matériau p^+ . L'hypothèse

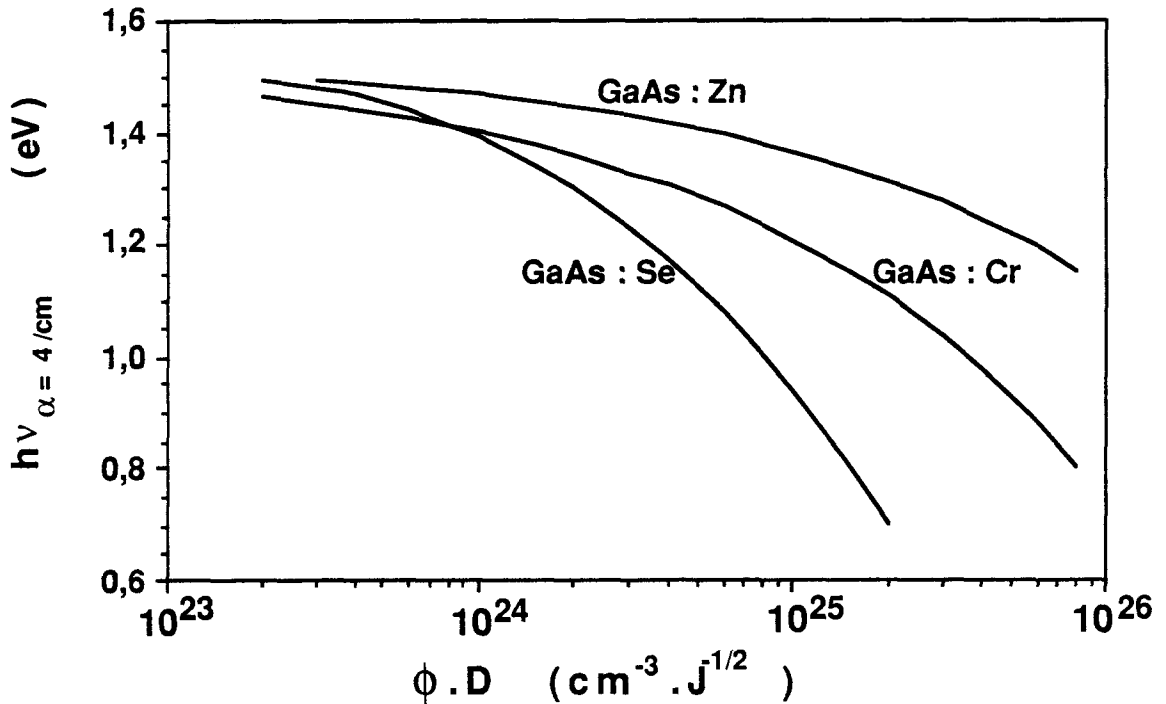


figure V-6 : courbes $h\nu_{\alpha=4/cm}$ calculées pour GaAs:Se ($\lambda_G=15 \text{ \AA}$ et $f=0,7$ e/site), GaAs:Cr ($\lambda_G=160 \text{ \AA}$ et $f=0,25$ e/site) et GaAs:Zn ($\lambda_G=35 \text{ \AA}$ et $f=0,07$ e/site) en fonction du paramètre $\phi \cdot D$, dans l'hypothèse d'une seule bande d'énergie à caractère accepteur localisée en $E_V+0,22$ eV. L'ordonnée $h\nu_{\alpha=4/cm}$ représente l'énergie pour laquelle l'absorption totale induite par les champs de ligne chargée et piezoélectrique vaut 4 cm^{-1} .

de la seule bande de dislocations D1 n'est pas valable et nous conduit à supposer l'existence d'une autre bande d'énergie (notée D2) associée aux dislocations, suffisamment éloignée du niveau de Fermi dans les matériaux dopés p pour être positivement chargée et induire une absorption optique par effet de ligne chargée.

Comparant l'amplitude de l'absorption dans les matériaux respectivement dopés chrome, zinc et sélénium (voir figure III-5), et utilisant la propriété que l'amplitude du champ électrique (et donc l'absorption) croît avec l'écart en énergie entre la bande de dislocation et le niveau de Fermi, on en déduit les inégalités suivantes :

$$E_{F_{Cr}} - E_{D1} \leq E_{D2} - E_{F_{Zn}}$$

$$E_{F_{Cr}} - E_{D2} \leq E_{D2} - E_{F_{Zn}}$$

$$E_{F_{Se}} - E_{D1} > E_{D2} - E_{F_{Zn}}$$

(V-3)

(dans l'hypothèse où la bande D1 est la plus proche de la bande de valence). On peut négliger l'absorption due à D2 (respectivement D1) dans le matériau dopé n (p) par rapport à celle due à la bande D1 (D2) puisque celle-ci est forcément plus chargée que celle-là. Par contre, on ne peut dire a priori quelle est la bande la plus chargée dans le matériau semi-isolant, et on ne peut donc négliger l'absorption induite par l'une ou l'autre.

Le niveau de Fermi du matériau dopé chrome étant approximativement situé au milieu de la bande interdite, celui du matériau dopé zinc étant proche du sommet de la bande de valence, les inégalités (V-2) impliquent que D2 se trouve dans la partie supérieure de la bande interdite. La faible différence d'absorption entre les deux matériaux suggère que l'inégalité (V-2) est en fait une quasi-égalité, c'est à dire que D2 est proche du milieu de la bande interdite. La figure (V-7) illustre ce modèle à deux bandes d'énergie D1 et D2.

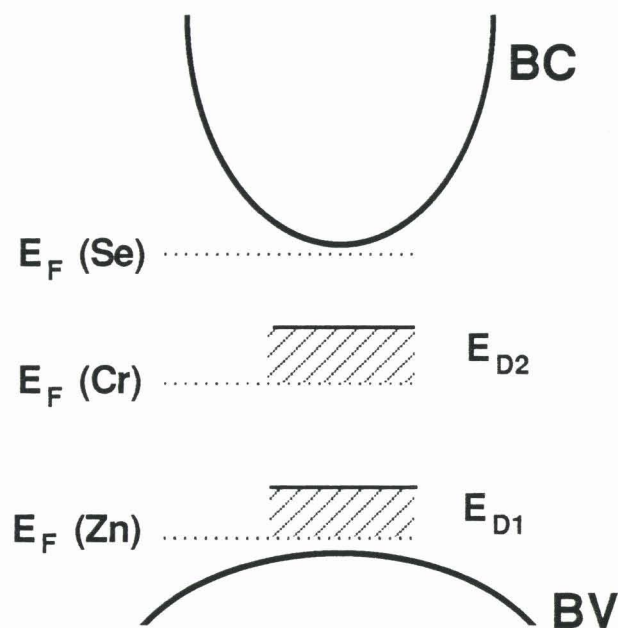


figure V-7 : modèle à deux bandes d'énergie D1 et D2. Les zones hachurées ne sont pas une indication de la largeur de D1 et D2, mais de leur position approximative dans la bande interdite.

Comme pour la bande D1, l'absence expérimentale de transitions optiques directes à partir de D2 serait expliquée par la dispersion de sa position dans la bande interdite, du fait des variations de la reconstruction et du caractère

des dislocations. Prenant en compte les calculs de Jones et al. (1981), la position respective des bandes D1 et D2 indiquerait que D1 serait plutôt associée aux dislocations à cœur arsenic et D2 aux dislocations à cœur gallium.

Les arguments précédemment développés et conduisant à supposer l'existence de la bande D2 reposent sur l'hypothèse implicite que les densités de dislocations efficaces sont identiques dans les matériaux dopés chrome et zinc. Deux résultats expérimentaux supportent cette hypothèse. D'une part, les vitesses des différents segments de dislocations sont proches dans ces deux matériaux (voir figure I-6, d'après Ninomiya 1979). D'autre part, les courbes de déformation expérimentales $\sigma(\epsilon)$ obtenues à 400 °C sont identiques, dans la limite des erreurs expérimentales (voir la figure II-2). Les pentes de durcissement, qui caractérisent les familles de dislocations qui interagissent, sont notamment voisines, et ceci entraîne que les sous-structures résiduelles de dislocations le sont aussi.

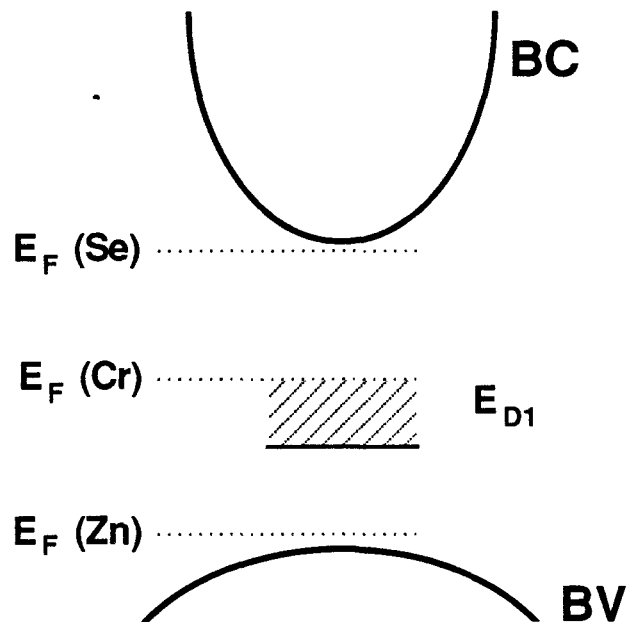


figure V-8 : modèle à une bande d'énergie D1. La zone hachurée n'est pas une indication de la largeur de D1, mais de sa position approximative dans la bande interdite.

Remarquons enfin que, si l'on ne considère que les mesures d'absorption optique et le modèle présenté au chapitre IV, il serait possible de justifier ces résultats en supposant l'existence d'une seule bande d'énergie D1 associée aux dislocations. Dans cette hypothèse, l'amplitude relative du décalage dans les différents matériaux conduit aux inégalités :

$$E_{F_{Cr}} - E_{D1} \leq E_{D1} - E_{F_{Zn}} \leq E_{F_{Se}} - E_{D1} \quad (V-4)$$

ce qui impose que D1 soit localisé dans la moitié inférieure de la bande interdite, mais plus proche du milieu que de la bande de valence (voir figure V-9). Dans cette hypothèse, la bande D1 piègerait des électrons dans les matériaux de type n et semi-isolants et des trous dans les matériaux dopés p (caractère amphotère de D1). L'objection majeure à ce modèle à une bande d'énergie est la densité de dislocations élevée requise pour justifier l'amplitude de l'absorption dans les différents matériaux, du fait de l'écart réduit entre le niveau de Fermi et le niveau D1 dans chaque matériau (voir figure V-9 et tableau V-2). Les mesures de conductivité (Ferré 1987) semblent également difficilement compatibles avec ce modèle.

V-3 composante basse énergie : question

En plus du décalage du front d'absorption interbandes, il apparaît après déformation une absorption supplémentaire, précédemment appelée composante basse énergie (voir paragraphe V-1-3). Cette composante est observée à basse température (20K), mais disparaît à température ambiante. Etant donné le seuil de cette absorption ($\approx 0,6$ eV), elle ne peut résulter de transitions à partir de niveaux d'énergie qui seraient vides (ou remplis) à 20K et remplis (ou vides) à 300K, puisque la position du niveau de Fermi varie peu avec la température dans le matériau n+. Il ne semble donc pas que cette absorption résulte de la présence de niveaux d'énergie associés à des défauts ponctuels. Elle peut par contre être modélisée en supposant l'existence de champs électriques très intenses ($E \approx 5 \cdot 10^8$ V/m) dans une partie très faible du volume total ($\approx 0,2\%$), qui induiraient une absorption de type Franz-Keldysh. Ce modèle phénoménologique indique peut être que des champs électriques résultant de la déformation plastique sont présents mais ne sont efficaces qu'à basse température (effet de l'écrantage ?).

La composante basse énergie disparaît totalement du spectre d'absorption après que les échantillons aient été recuits jusque 600°C. L'effet principal de ce recuit est double : les dislocations résiduelles se regroupent en parois afin de minimiser les contraintes et une partie au moins des défauts ponctuels créés pendant la déformation s'annihilent ou migrent vers la surface. Le regroupement en parois est illustré sur la topographie de Berg-Barrett présentée sur la figure (V-9). Avant recuit, une topographie effectuée dans les mêmes conditions (non présentée ici) ne révèle aucune structure particulière, alors qu'après recuit, des murs de dislocations apparaissent. Le traitement thermique a donc pour effet de diminuer les contraintes à grande distance dans les échantillons déformés. Si la composante d'absorption basse énergie résulte de l'existence de champs électriques très intenses, la réduction des contraintes faibles ne devrait pas affecter notablement les champs électriques intenses. Si la réduction des contraintes à

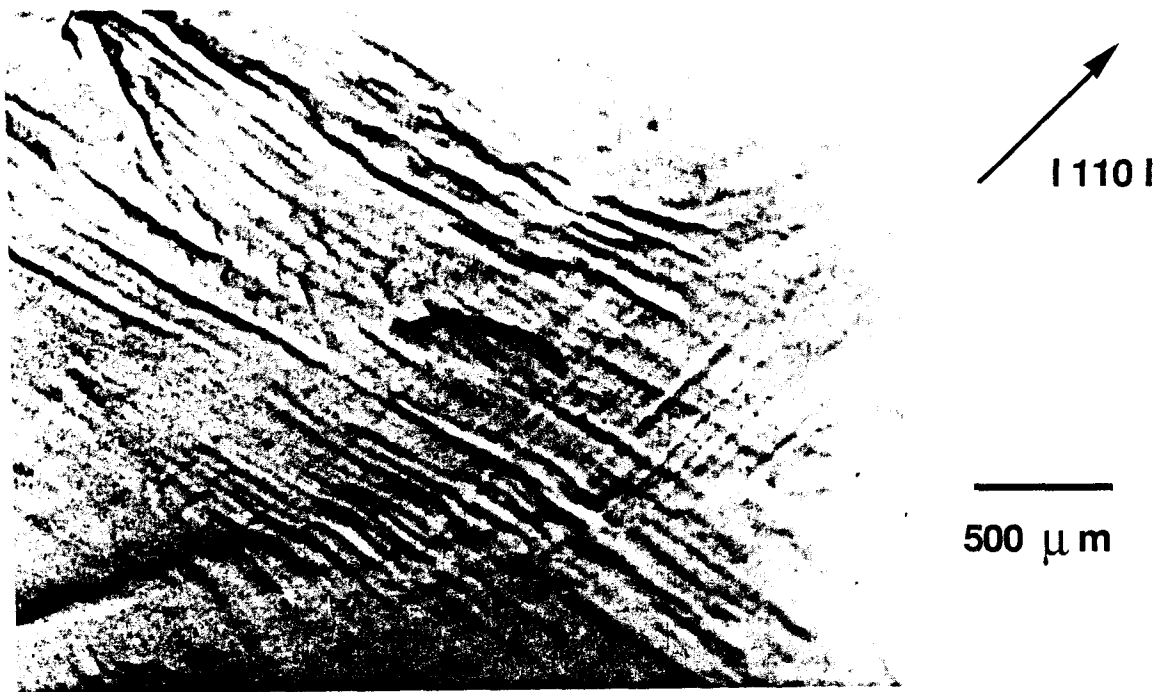


figure V-9 : topographie de Berg-Bařrett (111) [réflexion $g=(444)$] d'un échantillon de GaAs:Se, déformé à 500°C (4%) puis recuit à 600°C.

longue distance est responsable de la disparition de la composante d'absorption basse énergie, ce ne peut être qu'un effet indirect. La question de l'origine de cette absorption reste posée.

V-4 conclusion

Comparant l'incrément d'absorption optique induit par la déformation plastique avec l'absorption calculée suivant le modèle proposé au chapitre IV, le diagramme de bandes d'énergie le plus probable consiste à associer aux dislocations deux bandes d'énergie D1 et D2, approximativement localisées au dessus de la bande de valence et au milieu de la bande interdite. La bande de photoluminescence centrée sur 1,13 eV indique la présence de défauts ponctuels localisés le long des dislocations (auxquelles sont associées la bande d'énergie D1), qui pourraient être des solitons ou des décrochements. L'absence d'observation de transitions optiques (absorption ou recombinaison) mettant en jeu les bandes d'énergie D1 et D2 indique sans doute une dispersion importante de leur position, résultant des variations du caractère des dislocations et de la reconstruction des orbitales au cœur des dislocations.

Chapitre 6 :

**ABSORPTION OPTIQUE INTRABANDE INDUITE
PAR LES DISLOCATIONS**

VI - Absorption optique intrabande induite par les dislocations

VI-1 introduction

VI-2 absorption intrabande induite par un potentiel diffuseur quelconque

VI-3 absorption intrabande induite par les potentiels diffuseurs dus aux dislocations

VI-3-1 potentiel de ligne chargée

VI-3-2 potentiel piezoélectrique

VI-3-3 potentiel de déformation

VI-3-4 absorption intrabande totale induite par les dislocations

VI-4 observation expérimentale de l'absorption intrabande induite par les dislocations

VI-4-1 absorption intrabande dans n-GaAs non déformé

VI-4-2 absorption intrabande dans n-GaAs déformé

VI-1 introduction

L'absorption optique intrabande correspond à des transitions au cours desquelles des porteurs libres absorbent un photon, l'état initial et l'état final appartenant à la même bande d'énergie. L'impulsion d'un photon étant négligeable, les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement impliquent la participation d'un mécanisme de diffusion pour que ces transitions soient possibles. L'absorption intrabande est proportionnelle à la densité de porteurs libres n et peut être écrite :

$$\alpha = n \cdot \sum_i s_i \quad (\text{VI-1})$$

où les s_i sont les sections d'absorption optique associées à chaque mécanisme de diffusion efficace. Dans un matériau non déformé, ces mécanismes sont liés aux impuretés ionisées ou à l'émission ou l'absorption de phonons optiques. L'introduction de dislocations par déformation plastique affecte donc l'absorption intrabande de deux façons :

- modification (réduction) de la densité de porteurs libres
- apparition de nouveaux mécanismes de diffusion

La réduction de la densité de porteurs libres dépend essentiellement de la position des bandes d'énergies induites par les dislocations (voir les chapitres précédents). Les potentiels piezoélectriques, de déformation et de ligne chargée sont des sources possibles de diffusion.

Nous présentons dans une première partie le calcul de l'expression générale de l'absorption intrabande due à un potentiel de diffusion quelconque. Nous appliquons ensuite ce calcul aux trois potentiels induits par les dislocations. Nous discutons enfin les résultats expérimentaux obtenus dans le matériau de type n au vu de ces calculs.

VI-2 absorption intrabande induite par un potentiel diffuseur quelconque

Le coefficient d'absorption α à la pulsation Ω est lié à la partie réelle de la conductivité par la formule :

$$\alpha(\Omega) = \frac{\text{Re}(\sigma(\Omega))}{\epsilon_0 n_0 c} \quad (\text{VI-2})$$

où n_0 est l'indice optique du matériau et c est la vitesse de la lumière. Il 'suffit' donc de calculer la conductivité pour connaître l'absorption. Ce calcul, fondé sur l'utilisation de la fonction diélectrique, a été développé par Farvacque et al. (1985b). Il généralise une méthode proposée initialement par Gerlach et al. (1977) afin de déterminer la conductivité alternative d'un système à plusieurs familles de porteurs libres (par exemple trous lourds et légers) en présence de n'importe quel mécanisme de diffusion. Négligeant la diffusion entre porteurs libres de familles différentes, on obtient l'expression de la conductivité σ_p :

$$\sigma_p(\Omega) = \frac{n_p e^2}{i m_p^* \Omega - \varphi_p(\Omega)} \quad (\text{VI-3})$$

où n_p est la densité de porteurs libres (famille p) de masse effective m_p^* et :

$$\varphi_p(\Omega) = \frac{i \varepsilon_0 \varepsilon_L N}{(2\pi)^3 n_p \Omega} \int q^2 (q \cdot u)^2 V(q)^2 \left\{ \frac{X_p(q, \Omega)}{\varepsilon_T(q, \Omega)} - \frac{X_p(q, 0)}{\varepsilon_T(q, 0)} \right\} d^3q \quad (\text{VI-4})$$

où N est la densité de centres diffuseurs et $V(q)$ la transformée de Fourier du potentiel non écranté associé à un centre diffuseur. X_p est la susceptibilité de la famille de porteurs p et ε_T est la fonction diélectrique totale, donnée par :

$$\varepsilon_T(q, \Omega) = 1 + \sum_p X_p(q, \Omega) \quad (\text{VI-5})$$

La composante statique de la fonction diélectrique a été prise en compte dans le facteur initial dans l'intégrale (VI-4).

Dans le domaine usuel (proche infra-rouge), les fréquences optiques sont très supérieures à la fréquence plasma du matériau :

$$\Omega \gg \Omega_p = \left(\frac{n_p e^2}{m_p^* \varepsilon_0 \varepsilon_L} \right)^{1/2} \quad (\text{VI-6})$$

Les équations (VI-3) et (VI-4) peuvent alors être simplifiées :

$$\operatorname{Re}(\sigma(\Omega)) = \frac{\epsilon_0 \epsilon_L e^2 N}{(2\pi)^3 m_p^{*2} \Omega^3} J_p(\Omega) \quad (\text{VI-7})$$

$$\text{où } J_p(\Omega) = \int q^2 (q.u)^2 V(q)^2 \operatorname{Im} \left\{ \frac{X_p(q, \Omega)}{\epsilon_T(q, \Omega)} \right\} d^3 q \quad (\text{VI-8})$$

Dans le domaine des fréquences optiques, la fonction diélectrique peut également être approximée :

$$\epsilon_T(\Omega) = 1 - \frac{\Omega_p^2}{\Omega^2} \approx 1 \quad (\text{VI-9})$$

La simplicité de cette dernière relation traduit qu'aux fréquences élevées, il n'y a pas d'écrantage statique des centres diffuseurs par les porteurs libres.

Dans l'approximation de la masse effective, la partie imaginaire de la susceptibilité (Lindhard 1954) est donnée par l'expression :

$$\operatorname{Im}(X_p(\Omega)) = \left(\frac{2\pi m_p^*}{KT} \right)^{1/2} \frac{2\pi n_p e^2}{h \epsilon_0 \epsilon_L q^3} \operatorname{sh} \left(\frac{h\nu}{2KT} \right) \exp \left\{ - \frac{h^2 q^2}{32\pi^2 m_p^* KT} - \frac{m_p^* \Omega^2}{2KT q^2} \right\} \quad (\text{VI-10})$$

Remplaçant les expressions (VI-9) et (VI-10) dans (VI-7), on remarque que la conductivité, et donc l'absorption, ne dépendent pas de la présence d'autres familles de porteurs libres. L'absorption totale est alors la somme des contributions indépendantes α_p dues à chaque famille de porteurs libres p , obtenues en remplaçant finalement l'expression (VI-6) dans (VI-2) :

$$\alpha_p(\Omega) = \frac{h^2 e^4 n_p N}{(2\pi)^{9/2} \epsilon_0 n c m_p^{*3/2}} \cdot \frac{\operatorname{sh} \left(\frac{h\nu}{2KT} \right)}{(KT)^{1/2} (h\nu)^3} J_p'(\Omega) \quad (\text{VI-11})$$

avec

$$J_p'(\Omega) = \int \frac{(q.u)^2}{q} |V(q)|^2 \exp \left\{ -\frac{\hbar^2 q^2}{32\pi^2 m_p^* K T} - \frac{m_p^* \Omega^2}{2K T q^2} \right\} d^3 q \quad (\text{VI-12})$$

VI-3 absorption intrabande induite par les potentiels diffuseurs dus aux dislocations

VI-3-1 potentiel de ligne chargée

Le calcul du potentiel de ligne chargée est détaillé au chapitre IV (voir équation IV-13). On obtient directement l'absorption résultante en remplaçant cette expression dans l'équation (VI-11) puis en calculant l'intégrale (VI-12). Dans l'hypothèse d'une seule famille de porteurs libres dont la densité est n et la masse effective m^* , l'absorption intrabande induite par le potentiel de ligne chargée est donnée par l'expression :

$$\alpha_{CL}(\lambda) = 2 a_{CL} \cdot I \left(\frac{1}{\lambda \cdot K T} \right) \cdot f^2 D \cdot n \cdot \lambda^4 \quad (\text{VI-13})$$

$$\text{où } a_{CL} = \frac{e^6}{n_0 \cdot h \cdot (b m^* \epsilon_L)^2 \cdot (4\pi \epsilon_0)^3 \cdot c^5} \quad (\text{VI-14})$$

$$I \left(\frac{1}{\lambda \cdot K T} \right) = I \left(\frac{h\nu}{K T} \right) = \text{sh} \left(\frac{h\nu}{2 K T} \right) \cdot \exp \left(-\frac{h\nu}{2 K T} \right) \quad (\text{VI-15})$$

Supposant $h\nu \gg 2KT$, ce dernier terme est égal à 1/2 et l'équation (VI-13) devient :

$$\alpha_{CL}(\lambda) = a_{CL} \cdot f^2 D \cdot n \cdot \lambda^4 \quad (\text{VI-16})$$

VI-3-2 potentiel piezoélectrique

L'expression du potentiel piezoélectrique, calculée dans l'approximation isotrope, est donnée par l'équation (IV-18). Supposant qu'il n'existe qu'une seule famille de porteurs libres, l'absorption correspondante vaut alors :

$$\alpha_{\text{piez}}(\lambda) = a_{\text{piez}} \cdot A_{\text{piez}}(\gamma) D \cdot n \cdot \lambda^4 \quad (\text{VI-17})$$

$$\text{avec } a_{\text{piez}} = \frac{e^4 \cdot (b_c e_{14})^2}{12 (2\pi)^4 n_0 h \varepsilon_0^3 (\varepsilon_L m^*)^2 c^5} \quad (\text{VI-18})$$

$$A_{\text{piez}}(\gamma) = \frac{27}{4} + 6(1+2\nu)^2 - (3\nu+6) \cdot \cos(2\gamma) + \frac{3-12\nu}{\sqrt{2}} \sin(2\gamma) \quad (\text{VI-19})$$

où l'on a encore simplifié le terme $2.l(h\nu/KT)$ (voir l'équation VI-15) en faisant l'hypothèse $h\nu \gg 2KT$ (voir paragraphe VI-3-1).

VI-3-3 potentiel de déformation

Partant de l'expression (IV-24), on obtient l'absorption intrabande induite par le potentiel de déformation :

$$\alpha_{\text{def}}(\lambda) = a_{\text{def}} \cdot A_{\text{def}}(\gamma) D \cdot n \cdot \lambda^5 \quad (\text{VI-20})$$

$$\text{avec } a_{\text{def}} = \frac{e^6 (Z N b_c)^2}{64 (2\pi)^{11} \varepsilon_0^3 \varepsilon_L^2 n_0 c^5 m^{*3}} \cdot \left(\frac{1-2\nu}{1-\nu} \right) \quad (\text{VI-21})$$

$$A_{\text{def}}(\gamma) = 2 - \cos(2\gamma) \quad (\text{VI-22})$$

toujours en faisant l'hypothèse $h\nu \gg 2KT$ (voir paragraphe VI-3-1).

VI-3-4 absorption intrabande totale induite par les dislocations

Il est intéressant de comparer les amplitudes calculées des absorptions induites par les différents potentiels diffuseurs. Ceci est présenté sur la figure (VI-1). Supposant une lumière non polarisée, des valeurs moyennes de l'absorption par les potentiels piezoélectriques et de déformation ont été choisies ($A_{\text{piez}}(\gamma)=11$ et $A_{\text{def}}(\gamma)=2$). Les absorptions dues au potentiel de ligne chargée et piezoélectrique obéissant à la même loi en λ^4 , elle sont directement comparables quelle que soit la longueur d'onde. Elles sont égales dans GaAs quand le taux

d'occupation des dislocations f est égal à 0,17 e/site. Etant données les valeurs usuelles de taux d'occupation (voir la figure IV-2 et le paragraphe V-2), l'absorption par effet de ligne chargée est prédominante dans la plupart des cas dans GaAs. Cette dernière conclusion devrait être inversée dans le cas d'InSb (Vignaud et al. 1984b), pour lequel les deux composantes seraient égales pour $f=0,1$ e/site, une valeur limite dans InSb du fait de la faible largeur de la bande interdite.

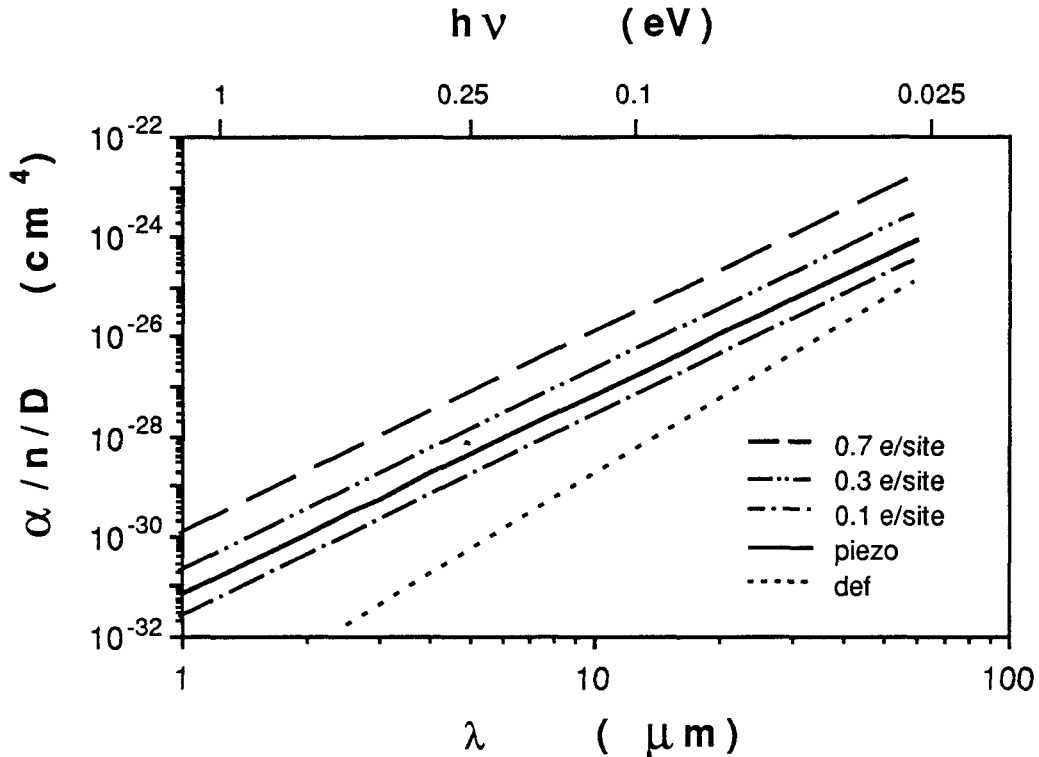


figure VI-1 : absorption optique intrabande calculée dans GaAs induite par les champs de ligne chargée ($f=0,1$ e/site à 0,7 e/site), piezoélectrique et de déformation.

L'absorption induite par le potentiel de déformation est négligeable dans le proche infra-rouge. Par contre, du fait de la loi en λ^5 , elle devrait devenir prépondérante pour les très grandes longueurs d'ondes (c'est à dire quand $\Omega \rightarrow 0$). Ceci rejoint les conclusions de Ferré (1987), qui trouve que, pour les basses fréquences et à la limite en continu, la diffusion par le potentiel de déformation des dislocations est très importante.

Remarquons que ces considérations, ainsi que celles présentées au paragraphe (IV-5), sont valables dans l'hypothèse où les densités de dislocations actives sont identiques dans les trois cas. Cette hypothèse est forcément vérifiée quand on compare les effets des potentiels piezoélectrique et de

déformation, puisque les dislocations actives sont les dislocations à caractère coin dans les deux cas. Par contre, l'effet de ligne chargée dépend de la position des bandes associées aux dislocations, et donc du type de celles-ci (cœur Ga ou As, dislocations vis ou 60° dissociées ou non). Par exemple, dans le modèle à deux bandes d'énergie (voir chapitre V), il faudrait pouvoir mesurer précisément les densités de dislocations auxquelles sont associées chacune des bandes d'énergie D1 et D2, ce qui nécessite de connaître les dislocations correspondantes. Devant l'impossibilité de résoudre ce problème, l'hypothèse que nous avons utilisée permet au moins de discuter l'importance relative de chaque mécanisme de diffusion associé aux dislocations.

VI-4 observation expérimentale de l'absorption intrabande induite par les dislocations

Dans le domaine expérimental que nous avons étudié ($0,8\mu\text{m} < \lambda < 25\mu\text{m}$), l'absorption intrabande dans les matériaux de type p est dominée par des transitions directes entre les différentes bandes de valence (Braunstein et al. 1962), pour lesquelles la présence de potentiels diffuseurs est inutile. Les variations de l'absorption intrabande après déformation traduisent en fait directement les variations de la densité de porteurs libres (voir paragraphe III-2-1). Nous restreignons donc notre étude au cas des matériaux de type n.

VI-4-1 absorption intrabande dans n-GaAs non déformé

L'absorption intrabande dans un matériau de référence a été étudiée expérimentalement dans le GaAs de type n par Spitzer et al. (1959). Pour les grandes longueurs d'ondes ($\lambda > 4\mu\text{m}$), l'absorption suit une loi en λ^3 (voir figure VI-2). Ces résultats correspondent parfaitement aux calculs de Jensen (1973, 1975) qui prévoit une telle variation avec la longueur d'onde. Le mécanisme de diffusion principal est lié à l'absorption ou à l'émission de phonons optiques. Pour les matériaux fortement dopés, l'effet de diffusion par les impuretés ionisées, qui varie comme λ^4 , contribue de façon significative à l'absorption intrabande. Remarquons que la diffusion par émission de phonons optiques reste prépondérante même à basse température (80K) quand on considère une densité d'impuretés ionisées de 10^{17} cm^{-3} (Jensen 1973).

Dans le domaine du proche infra-rouge ($1\mu\text{m} < \lambda < 4\mu\text{m}$), il apparaît une absorption supplémentaire présentant un seuil à environ 0,25 eV. L'amplitude de cette absorption est proportionnelle à la densité de porteurs libres n, ce qui suggère que l'on a bien affaire à une absorption intrabande. La valeur du seuil d'absorption (0,25 eV) a conduit Spitzer et al. (1959) à proposer que cette absorption résulte de transitions indirectes entre les minimas de la bande de

conduction en $k=0$ (point Γ_6) et dans la direction $\langle 111 \rangle$ (point L_6). C'est cette composante de l'absorption que nous avons observé dans les échantillons fortement dopés (voir figure III-1).

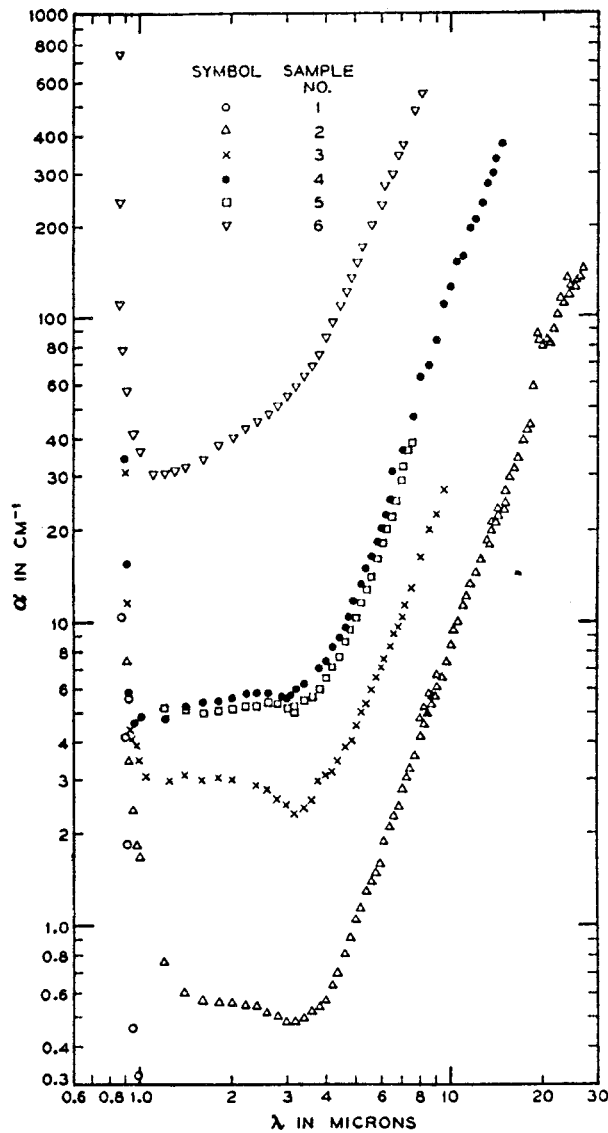


figure VI-2 : absorption optique intrabande mesurée dans GaAs à température ambiante, avec $n=1,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (2), $4,9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (3), $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (4,5) et $5,4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (6) (d'après Spitzer et al. 1959).

VI-4-2 absorption intrabande dans n-GaAs déformé

Dans un échantillon déformé, l'absorption intrabande totale est la somme des absorptions résultant des mécanismes de diffusion efficaces dans le matériau de référence et de ceux dus aux dislocations, c'est à dire :

$$\alpha = n \cdot \{ a_{po} \lambda^3 + a_{ij} \lambda^4 + (a_{CL} f^2 \lambda^4 + a_{piez} A_{piez}(\gamma) \lambda^4 + a_{def} A_{def}(\gamma) \lambda^5) \cdot D \} \quad (VI-23)$$

où a_{po} et a_{ij} sont les coefficients de proportionnalité respectifs de l'absorption intrabande induite par les phonons optiques et les impuretés ionisées. Remarquons que le terme a_{ij} est le seul dans les crochets de l'expression (VI-23) à dépendre effectivement de n . La densité de porteurs libres n doit être évaluée en prenant en compte le piégeage par les dislocations (sur les bandes d'énergie D1 et D2).

Dans le domaine de longueurs d'ondes où cette formule est valable, l'absorption due au potentiel de déformation est faible et peut être négligée. Dans les matériaux fortement dopés pour lequel le terme dû aux impuretés ionisées est significatif, l'absorption est très intense et donc plus difficilement observable expérimentalement (obligation de travailler sur des lames très fines, voir paragraphe II-3-2). Le cas le plus favorable à l'observation de l'absorption intrabande induite par les dislocations est donc le cas des matériaux faiblement dopés de type n . Dans ces matériaux, l'absorption intrabande est donnée par l'expression (VI-23) simplifiée:

$$\alpha = n \cdot \{ a_{po} \lambda^3 + (a_{CL} f^2 + a_{piez} A_{piez}(\gamma)) \cdot D \cdot \lambda^4 \} \quad (VI-24)$$

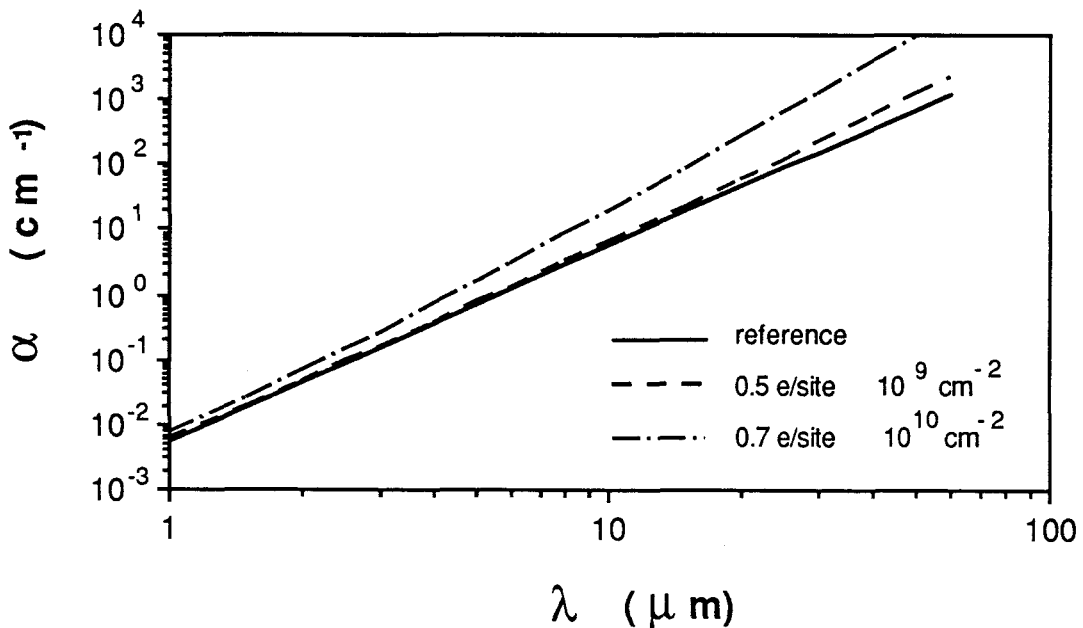


figure VI-3 : absorption intrabande calculée dans GaAs ($n=2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), pour $D=0$, 10^9 cm^{-2} avec $f=0,5 \text{ e/site}$ et 10^{10} cm^{-2} avec $f=0,7 \text{ e/site}$.

Quand la densité de dislocations passe de $\approx 10^4 \text{ cm}^{-2}$ (avant déformation) à des valeurs supérieures à 10^9 cm^{-2} , la dépendance de l'absorption intrabande en λ^3 doit progressivement devenir en λ^4 si la diffusion par les potentiels associés aux dislocations devient le mécanisme prépondérant. Ceci est illustré sur la figure (VI-3), où l'on a supposé, afin de ne mettre en évidence que la dépendance de l'absorption avec la longueur d'onde, que les densités de porteurs libres avant et après déformation sont identiques.

Le tableau (VI-1) présente l'exposant de longueur d'onde obtenu en faisant un ajustement logarithmique des résultats calculés à partir de l'équation (VI-24). On remarque que les densités de dislocations nécessaires pour observer une différence nette avant et après déformation sont élevées, à la limite de ce que l'on peut introduire par déformation plastique.

D cm^{-2}	f e^-/site	exposant de longueur d'onde
0	0	3
10^9	0,5	3,13
10^9	0,7	3,20
10^{10}	0,5	3,51
10^{10}	0,7	3,63

tableau VI-1 : ajustement de l'absorption intrabande calculée par une loi en λ^n : valeurs de l'exposant de longueur d'onde obtenu pour différentes valeurs de la densité de dislocations et du taux d'occupation des bandes d'énergie associées.

La figure (VI-4) présente les mesures expérimentales obtenues à température ambiante sur le matériau faiblement dopé n (voir tableau II-1). On observe une réduction de l'absorption intrabande totale, caractéristique de la réduction de la densité de porteurs libres après déformation et déjà observée par mesure de l'effet Hall. Les caractéristiques de l'absorption (amplitude, dépendance

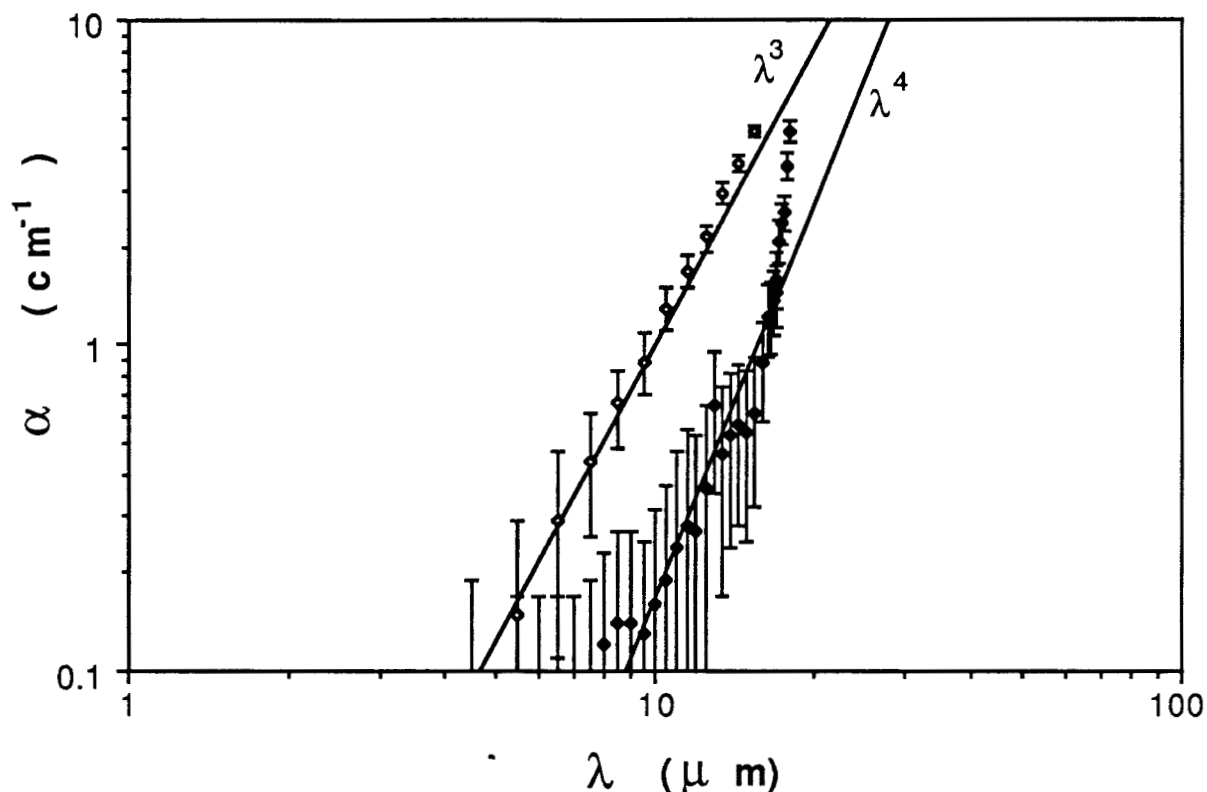


figure VI-4 : absorption intrabande mesurée à température ambiante dans GaAs non dopé ($n=2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$) non déformé (losanges blancs) et déformé (8,4%, losanges noirs). Les deux droites représentent des fonctions $\alpha=a.f(\lambda^3)$ et $\alpha=a'.f(\lambda^4)$.

avec la longueur d'onde en λ^3) dans le matériau de référence sont tout à fait comparables avec les mesures de Spitzer et al. (1959). Malheureusement, l'absorption dans l'échantillon déformé est fortement réduite du fait de la réduction de la densité de porteurs libres. Il en résulte que l'incertitude sur les mesures expérimentales est grande, ce qui nous empêche de conclure quant aux mécanismes de diffusion dominants. Un banc de mesure mieux adapté à ces mesures, sur un domaine plus étendu vers les grandes longueur d'ondes, serait nécessaire. Il pourrait également être intéressant d'effectuer ces mesures à plus basse température, afin de réduire la diffusion par les phonons. De toute façon, ces résultats montrent que la diffusion par les dislocations n'est pas très efficace, ce qui est tout à fait compatible avec le modèle précédemment développé.

Chapitre 7 :

**CREATION DE DEFAUTS PONCTUELS SIMPLES
AU COURS DE LA DEFORMATION PLASTIQUE**

VII- Création de défauts ponctuels simples au cours de la déformation plastique :

VII-1 introduction

VII-2 propriétés électroniques des lacunes et des interstitiels dans GaAs

VII-2-1 gallium en position interstitielle Ga_i

VII-2-2 lacune de gallium V_{Ga}

VII-2-3 arsenic en position interstitielle As_i

VII-2-4 lacune d'arsenic V_{As}

VII-2-5 bilacune $V_{Ga}-V_{As}$

VII-2-6 résumé

VII-3 modèles de créations de défauts intrinsèques lors du mouvement de dislocations

VII-3-1 création par glissement des dislocations

VII-3-2 création-annihilation lors de la montée

VII-3-3 résumé

VII-4 photoluminescence dans GaAs après déformation plastique

VII-4-1 résultats expérimentaux

VII-4-2 discussion

VII-5 mesures de temps de vie des positons

VII-6 conclusion

VII-1 introduction

Un essai de déformation plastique, non seulement crée des dislocations en densité importantes, mais modifie également les densités de défauts ponctuels en présence. Ainsi, Gerthsen (1986) et Ferré (1986) doivent supposer la création de quelques 10^{16} défauts/cm³ en plus des dislocations afin d'expliquer leurs mesures d'effet Hall et de conductivité. L'exemple le plus classique est la création ou l'absorption de lacunes ou d'interstitiels, nécessaires à la propagation d'un cran lors des processus de montée d'une dislocation. On ne peut même pas négliger l'éventuelle pollution des échantillons par des impuretés, puisqu'il a été montré que l'on pouvait observer du cuivre notamment dans des échantillons massifs déformés à 800°C (Gorodnichenko et al. 1983) ou dans des couches épitaxiées après flexion à 460°C (Kadota et al. 1983, Yamamoto et al. 1985). Remarquons cependant que les densités de cuivre observées par ces auteurs dans des couches très pures et déformées sous atmosphère contrôlée sont faibles, de l'ordre de 10^{14} cm⁻³, et que les résultats publiés ne permettent pas de préciser si les atomes de cuivre proviennent du substrat ou du montage de déformation.

La déformation plastique peut a priori créer ou absorber des défauts simples (lacunes, interstitiels) ou complexes (antisites, complexes lacune-impureté, agglomérats, etc...). Quand on essaie de déterminer expérimentalement quels sont les défauts ponctuels simples créés lors de la déformation, une des limitations les plus contraignantes est l'absence de signature indiscutable de ces défauts. En fait, les techniques d'irradiation, souvent employées, créent des défauts complexes (par exemple, des paires de Frenkel) mais rarement des défauts ponctuels isolés. Signalons également que les informations sont particulièrement rares en ce qui concerne les matériaux dopés p. Pour ces raisons, nous allons surtout nous intéresser dans ce chapitre aux défauts de type lacunaire, car un certain nombre de moyens d'investigation existent (temps de vie des positons, R.P.E.). Par contre, il est beaucoup plus difficile de déceler les défauts de type interstitiels et nous n'en parlerons pratiquement pas. Enfin, la création de défauts EL2 lors du mouvement des dislocations est traitée au chapitre suivant.

Ce chapitre est organisé comme suit. Nous présentons d'abord les résultats, tant expérimentaux que théoriques, permettant de caractériser les défauts ponctuels simples, lacunes isolées, bilacunes et interstitiels. Nous rappelons ensuite différents modèles de création de défauts lors de la propagation (glissement ou montée) de dislocations. Nous présentons dans le paragraphe suivant les résultats que nous avons obtenus par caractérisation optique (photoluminescence) sur des échantillons déformés. Nous exposons ensuite les mesures de temps de vie des positons effectuées sur quelques échantillons dopés n⁺. Nous concluons enfin.

VII-2 propriétés électroniques des lacunes et des interstitiels dans GaAs

VII-2-1 gallium en position interstitielle Ga_i

Il existe deux sites possibles de symétrie T_d pour un atome en position interstitielle. Utilisant la notation de Baraff et al. (1985a), nous notons T_{d1} (respectivement T_{d2}) la position où l'atome interstitiel (ici, le gallium) est entouré par quatre premiers voisins arsenic (gallium). Quel que soit le site étudié, Ga_i ne donne pas de niveaux d'énergie dans la bande interdite pour Jansen et al. (1988). Par contre, Baraff et al. (1985a) concluent à l'existence de deux niveaux à 0,15 eV ($3+ \rightarrow 2+$) et 0,5 eV ($2+ \rightarrow +$) au dessus de la bande de valence quand l'interstitiel est en site T_{d1} . Quelle que soit la position du niveau de Fermi, Ga_i est chargé positivement.

VII-2-2 lacune de gallium V_{Ga}

Les calculs théoriques de van der Rest et al. (1984), Baraff et al. (1985a) et Puska et al. (1986) s'accordent pour dire que V_{Ga} peut se présenter sous les états de charges V_{Ga}^{3-} à V_{Ga}^0 , suivant la position du niveau de Fermi (voir figure VII-1). Seuls van der Rest et al. (1984) prévoient l'existence d'un état de charge V_{Ga}^+ dans les matériaux de type p. Remarquons que dans tous les cas, V_{Ga} est chargée négativement dans les matériaux semi-isolants ou dopés n, mais elle est neutre ou positive dans les matériaux p.

Analysant des résultats de DLTS sur des échantillons (de type n essentiellement) irradiés à température ambiante avec des électrons, Pons et al. (1985) concluent qu'il n'y a pas de défauts dans le sous-réseau gallium après un tel traitement. L'hypothèse qu'ils considèrent la plus probable est que les paires de Frenkel du sous-réseau gallium Ga_i-V_{Ga} créées au cours de l'irradiation se recombinent immédiatement par attraction électrostatique. Cette hypothèse est en accord avec les différents calculs d'états de charge de ces défauts (rappelés précédemment). Glinchuk et al. (1987) concluent que l'irradiation aux électrons peut créer des V_{Ga} dans un matériau dopé p. Cette conclusion est compatible avec les résultats et calculs précédents puisque V_{Ga} est neutre ou chargée positivement dans les matériaux de type p, ce qui ne favorise pas la recombinaison comme pour les autres types de dopage.

Les calculs de temps de vie des positons prévoient une composante de 263 ps (Puska et al. 1986) ou 267-270 ps (Puska et al., 1988) pour V_{Ga} . Cette composante est observée après irradiation aux électrons et disparaît

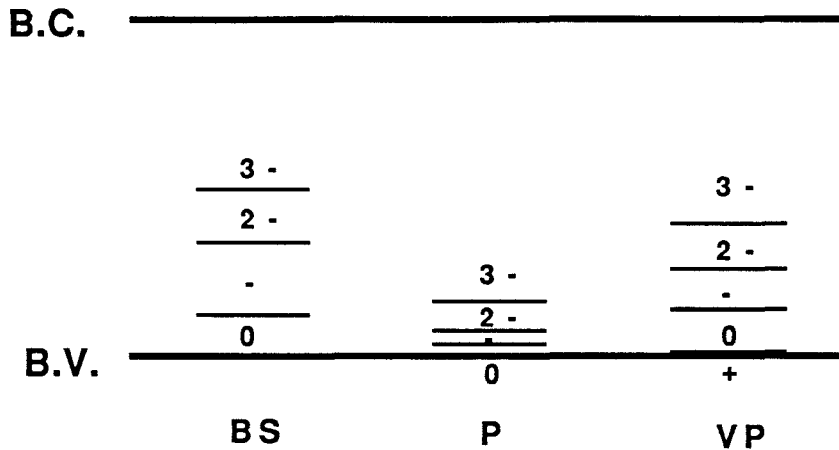


figure VII-1 : niveaux d'énergie calculés de la lacune de gallium V_{Ga} dans GaAs, d'après Baraff et al. (1985a) (BS), Puska et al. (1986) (P) et van der Rest et al. (1984) (VP).

progressivement lors d'un recuit entre 200 K et 350 K (Hautojärvi et al. 1986, Würschum et al. 1987). Cette différence avec les résultats de Pons et al. (1985) ne peut s'expliquer que dans l'hypothèse où les positons ne sont pas piégés par V_{Ga} isolée, mais par un complexe V_{Ga} -impureté. L'absence de piégeage des positons dans les matériaux semi-isolants (voir, par exemple, Dlubek et al. 1987), alors que V_{Ga} est chargée négativement, laisse supposer que V_{Ga} n'existe pas en général dans les matériaux bruts de croissance. Remarquons néanmoins que le défaut natif auquel est associé un temps de vie de ≈ 260 ps est parfois interprété comme étant V_{Ga} (Dlubek et al. 1987).

Après des mesures de R.P.E. sur des échantillons semi-isolants irradiés avec des neutrons rapides, Goltzene et al. (1985) associent un signal singulet à V_{Ga}^{2-} . Ce signal disparaît après un recuit à 400°C. Dlubek et al. (1988b) ont également mesuré une composante du temps de vie (260-270 ps) dans des échantillons irradiés dans des conditions identiques, qui disparaît après recuit entre 400°C et 500°C. Ces interprétations sont compatibles avec les précédentes si l'on suppose que les V_{Ga} et Ga_i créés dans des conditions d'irradiation forte sont spatialement plus éloignés qu'en irradiation faible. L'interaction électrostatique n'est plus alors suffisamment intense pour permettre une recombinaison immédiate de la paire de Frenkel. La disparition des lacunes V_{Ga} , par recombinaison de la paire de Frenkel ou par migration vers la surface des V_{Ga} , nécessite alors une température plus élevée.

Par un simple déplacement atomique, V_{Ga} peut se transformer en un complexe d'après la 'réaction' suivante :



Baraff et al. (1985a, 1986) ont calculé l'énergie totale d'une telle réaction. Leurs calculs montrent que V_{Ga} serait la configuration stable quand le niveau de Fermi est dans la moitié supérieure de la bande interdite mais que le complexe pourrait être la forme la moins énergétique dans les matériaux dopés p. D'après Corbel et al. (1988), la transformation 258 ps \Leftrightarrow 295 ps du temps de vie de positons piégés peut éventuellement s'expliquer par la réaction (VII-1).

VII-2-3 arsenic en position interstitielle As_i

Les calculs de niveaux d'énergie (Baraff et al. 1985a, Jansen et al. 1988) sont schématisés sur la figure (VII-2). Ils s'accordent pour dire que As_i peut être présent sous trois ou quatre états de charge suivant le site occupé. Ces états sont tous chargés positivement, sauf l'interstitiel en site Td_2 qui est neutre dans les matériaux dopés n. Prenant en compte une distortion due à l'effet Jahn-Teller, Lannoo (1987) a montré qu'il était possible que As_i ne possède pas d'état d'énergie dans la bande interdite et se présente toujours dans l'état de charge As_i^+ . Cette hypothèse permettrait de comprendre pourquoi les As_i n'ont jamais été détectés par des techniques spectroscopiques jusqu'à présent.

Il n'existe pas, à notre connaissance, de confirmation expérimentale de ces calculs, du fait de la difficulté d'étudier As_i isolé. Par contre, le recuit des paires de Frenkel $V_{As}-As_i$ produites par irradiation a lieu vers 200°C, sans doute quand les As_i deviennent mobiles (Pons et al. 1985).

B.C.				
	$\frac{+}{2+}$	$\frac{+}{3+}$	$\frac{0}{2+}$	$\frac{0}{2+}$
	$3+$		$3+$	$3+$
	Td_1		Td_2	
B.V.				
	BS	JWS	BS	JWS

figure VII-2 : niveaux d'énergie calculés de l'atome d'arsenic en position interstitielle As_i dans GaAs, d'après Baraff et al. (1985a) (BS) et Jansen et al. (1988) (JWS).

VII-2-4 lacune d'arsenic V_{As}

Les calculs publiés (van der Rest et al. 1984, Baraff et al. 1985a et Puska et al. 1986) sont schématisés sur la figure (VII-3). S'ils concluent tous que V_{As} est chargée positivement dans les matériaux semi-isolants ou dopés p, la situation est beaucoup moins claire dans le cas d'un dopage n, où les différents calculs conduisent à des états de charge positif, neutre ou négatif suivant les auteurs.

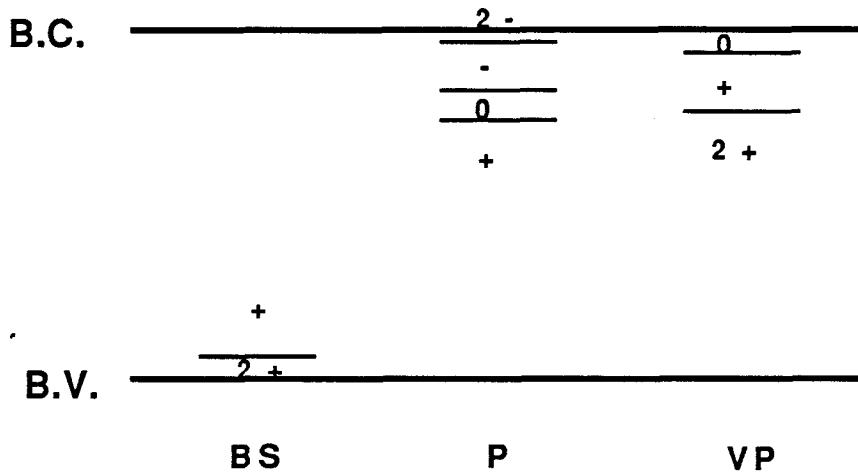


figure VII-3 : niveaux d'énergie calculés de la lacune d'arsenic V_{As} dans GaAs, d'après Baraff et al. (1985a) (BS), Puska et al. (1986) (P) et van der Rest et al. (1984) (VP).

A partir d'une analyse détaillée des résultats obtenus par D.L.T.S. et O.D.L.T.S. sur des échantillons irradiés, Loualiche et al. (1984) associent les niveaux d'énergie E1 ($E_C - 0,04$ eV) et E2 ($E_C - 0,18$ eV) aux deux états de charges V_{As}^{2-} et V_{As}^- . Ces conclusions seraient cependant peu modifiées si un ou des As_i se trouvaient à proximité immédiate de V_{As} . Von Bardeleben et al. (1986) interprètent un signal R.P.E., qui est observé sous illumination, comme étant dû à V_{As}^- , couplés avec des interstitiels proches.

Les calculs de temps de vie des positons prévoient des durée de vie de 279-280 ps (Puska et al. 1986) ou 266 ps (Puska et al. 1988) pour des positons piégés sur V_{As} . Corbel et al. (1988) interprètent les temps de vie dus à des défauts natifs de 258 ps et 295 ps comme étant associés à V_{As}^{2-} et V_{As}^- . La grande différence des temps de vie serait due à une relaxation des atomes premiers voisins fortement dépendante de l'état de charge de la lacune.

V_{As} peut également se présenter sous une forme complexe, en se transformant d'après la 'réaction' :



Les calculs de l'énergie totale de cette réaction, étudiée par Baraff et al. (1986), concluent que la forme la moins énergétique est V_{As} dans un matériau dopé p et le complexe dans le cas d'un dopage n.

VII-2-5 bilacune $V_{Ga}-V_{As}$

De tous les défauts intrinsèques à deux composantes, nous ne considérons que la bilacune $V_{Ga}-V_{As}$ car c'est le défaut pour lequel nous disposons du plus d'informations. Lin-Chung et al. (1983) et Baraff et al. (1986) ont calculé les niveaux d'énergies associés. Ils trouvent quatre niveaux dans la bande interdite, respectivement localisés à 0,13 eV, 0,48 eV, 0,82 eV et 1,17 eV (Lin Chung et al. 1983) au dessus du maximum de la bande de valence et faisant passer le défaut de l'état de charge $(V_{Ga}-V_{As})^{2+}$ à l'état $(V_{Ga}-V_{As})^{2-}$. Cette paire est énergétiquement plus stable que les deux défauts isolés, c'est à dire qu'il faut fournir environ 2 eV pour dissocier chaque paire (Baraff et al. 1986). Le temps de vie calculé des positons piégés est 316 ps (Puska et al. 1988).

Dannefaer et al. (1986) attribuent la composante de temps de vie des positons de 295 ps observée dans les matériaux n faiblement dopés à $V_{Ga}-V_{As}$, mais cette proposition est contestée par Corbel et al. (1988) qui ont observé que cette composante se transformait en 258 ps quand le niveau de Fermi du matériau était proche de la bande de conduction. De plus, la valeur de 295 ps est notablement plus faible que la valeur calculée (316 ps, Puska et al. 1988). Les mesures de temps de vie sur des échantillons irradiés avec des neutrons rapides confirment cette opinion, puisqu'il n'apparaît une composante supérieure à 300 ps, stable au moins jusqu'à la température ambiante, qu'après irradiation à haute dose (Dlubek et al. 1988b). Xiong (1987) a observé un temps de vie de 312 ps dans des échantillons obtenus par épitaxie en phase liquide (de 800°C à 950°C) ou en tirage à la température de fusion.

Des études sur des échantillons irradiés à basse température avec des électrons montrent qu'il existe des défauts qui disparaissent après un recuit vers 230 K (Thommen 1970, Rezazadeh et al. 1985, Pons et al. 1985). L'énergie minimum pour produire ces défauts, de l'ordre de 20 eV soit le double de l'énergie nécessaire pour produire une paire de Frenkel, indique qu'il s'agit de doubles déplacements, ce qui a conduit certains à proposer que le défaut correspondant était $V_{Ga}-V_{As}$, éventuellement couplé avec d'autres défauts (Ga_i ou As_i ?). En fait,

les mesures de temps de vie des positons (Hautojärvi et al. 1986, Würschum et al. 1987) infirment cette proposition, puisque l'on ne mesure après irradiation qu'une seule composante de 250-260 ps, certainement caractéristique d'une monolacune (éventuellement couplée à d'autres défauts intrinsèques ou extrinsèques). Ce n'est qu'après irradiation avec des électrons très énergétiques (28 MeV au lieu de quelques MeV) que l'on observe une composante de 315 ps (Mascher et al. 1987). Ces derniers, se basant sur leurs travaux précédents (Dannefaer et al. 1986), l'interprètent comme résultant de la présence de trilacunes. Reprenant les critiques de Corbel et al. (1988), cette composante serait plutôt due à des bilacunes.

Des mesures de luminescence sur des échantillons soumis à différents traitements (recuit, diffusion de cuivre) ont conduit plusieurs auteurs (Vorobkalo et al. 1970, 1971, 1972, 1973, Brodovoi et al. 1972, Glinchuk et al. 1973, Peka et al. 1974) à associer, dans GaAs dopé n, une bande centrée sur 0,93-0,96 eV (de largeur ≈ 150 meV) à $V_{Ga}-V_{As}$. Cette proposition a d'ailleurs été reprise par Guislain et al. (1977, 1978) après l'étude de la luminescence due aux centres profonds dans une centaine de monocristaux. La proximité d'une autre bande de luminescence à 1,00-1,03 eV, mettant en jeu un complexe cuivre-lacune (Vorobkalo et al. 1973), et le fait que la position de cette bande dépend de l'intensité d'excitation Bazhenov et al. (1981) rendent difficile l'interprétation de ces mesures.

VII-2-6 résumé

En résumé, l'impossibilité de disposer de matériaux contenant des densités importantes de lacunes ou d'interstitiels isolés ne permet pas de connaître de caractéristiques indiscutables (propriétés électroniques...) qui permettent de les identifier. La technique la plus étudiée, l'irradiation avec des particules légères (électrons) ou lourdes (neutrons), crée essentiellement des défauts complexes, tels des paires de Frenkel. Les défauts lacunaires, qui semblent stables à l'état isolé au moins jusque $\approx 400^\circ\text{C}$, peuvent néanmoins être étudiés par les techniques de temps de vie de positons :

- un temps de vie dans la gamme 255-295 ps est caractéristique d'une lacune isolée ou couplée à un autre défaut ponctuel (impureté par exemple)
- un temps de vie supérieur à 300 ps signifie la présence d'amas lacunaires (environ 315 ps pour la bilacune $V_{Ga}-V_{As}$)

VII-3 modèles de créations de défauts intrinsèques lors du mouvement de dislocations

VII-3-1 création par glissement des dislocations

Une dislocation ne crée pas de défauts ponctuels en se propageant par glissement dans un cristal parfait. Ceci n'est plus vrai si, en se propageant, une

dislocation rencontre un défaut de structure, par exemple une dislocation de vecteur de Burgers différent. Ainsi, Farvacque et al. (1987) ont proposé un modèle, illustré par la figure (VII-4), où l'interaction entre les dislocations glissiles et les dislocations de la forêt conduit à la création de dipôles lacunaires ou interstitiels. Ce modèle est d'ailleurs confirmé par l'observation en microscopie électronique en transmission de nombreux dipôles (Astié et al. 1986, Nakada et al. 1987).

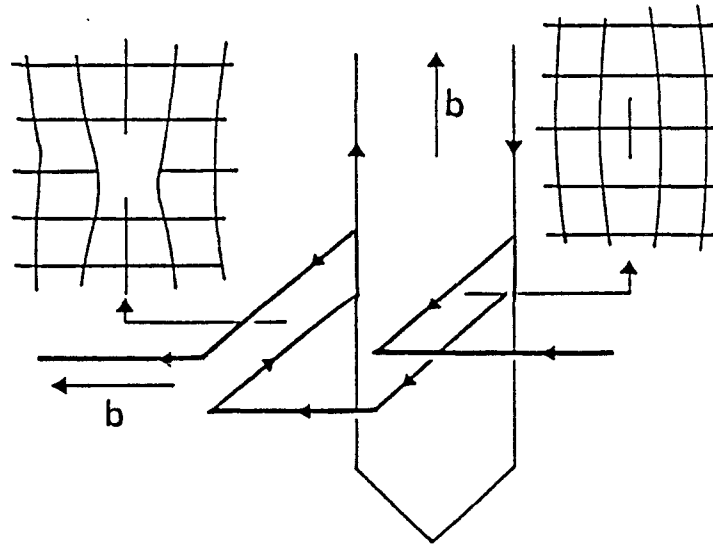


figure VII-4 : modèle de formation de dipôles interstitiels et lacunaires par interaction des dislocations de glissement et des dislocations de la forêt (d'après Farvacque et al. 1987).

Considérant les dipôles les plus petits possibles, le glissement des dislocations crée des bilacunes $V_{Ga}-V_{As}$ et des biinterstitiels Ga_i-As_i (Farvacque et al. 1987). Du fait de la répulsion électrostatique entre deux défauts chargés positivement (voir les paragraphes VII-2-1 et VII-2-3), il est probable que les paires Ga_i-As_i se séparent pour donner deux interstitiels isolés. Par contre, $V_{Ga}-V_{As}$ est stable (Baraff et al. 1986). Ce modèle prévoit donc la création d'amas lacunaires (au moins sous la forme $V_{Ga}-V_{As}$) et d'interstitiels isolés du fait du glissement de dislocations. Remarquons que ces défauts peuvent se combiner partiellement entre eux ou avec des défauts natifs pour donner naissance à d'autres défauts plus complexes, par exemple :

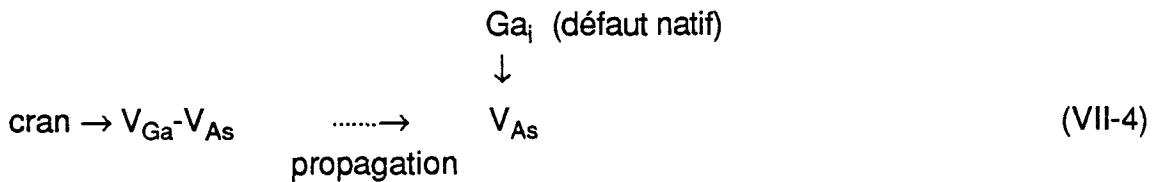


VII-3-2 création-annihilation lors de la montée

Les processus de montée d'une dislocation nécessitent la participation de défauts ponctuels. Quand un seul défaut est concerné, que ce soit par émission ou absorption d'un interstitiel ou d'une lacune, le cœur de la dislocation change localement de structure ('shuffle'→'glide' ou inversement) (Louchet et al. 1987). Considérant maintenant la propagation de dislocations, la montée résulte de la somme de mécanismes élémentaires concernant chacun un site arsenic et un site gallium. De nombreux mécanismes sont possibles et ont été classés en six groupes par Weber et al. (1982) :

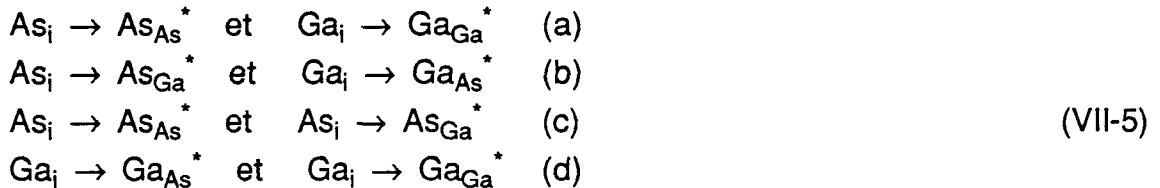
- émission de deux lacunes (1)
- émission de deux interstitiels (2)
- absorption d'un interstitiel et émission d'une lacune (3)
- absorption d'une lacune et émission d'un interstitiel (4)
- absorption de deux lacunes (5)
- absorption de deux interstitiels (6)

Le mécanisme (3) (respectivement 4) a pour effet de transformer un interstitiel natif (une lacune) d'un type donné en une lacune (un interstitiel) de l'autre type. Ces deux mécanismes doivent être considérés quand il y a sursaturation de l'un des composants. Par exemple, Weber et al. (1982) expliquent la création d'antisites As_{Ga} par le mécanisme (3), en présence d'une sursaturation d'arsenic interstitiels As_i . D'autre part, Petroff et al. (1974, 1976) expliquent ainsi l'apparition de lignes noires ('Dark Line Defects') dans des hétérocouches à base de GaAs-GaAlAs. Par contre, à partir d'observations ultérieures sur des échantillons similaires, Hutchinson et al. (1975, 1978) ont critiqué les conclusions de Petroff et al. (1974, 1976) et ont montré que le mécanisme (1) est prépondérant : la propagation par montée se fait par extension de boucles interstitielles, qui se traduit par l'émission de bilacunes. Remarquons qu'une lacune isolée qui se propage dans un cristal par saut sur des sites premiers voisins laisse sur son passage une traînée d'antisites. Si la température n'est pas suffisante pour permettre le réarrangement de ces antisites (par permutation multiple de paires d'antisites voisins Ga_{As} et As_{Ga}), une lacune ne devrait pas se déplacer. Dans ce cas, le mécanisme (4), qui nécessite la propagation vers une dislocation de lacunes isolées, devrait être très peu probable. De même, le mécanisme (3) conduirait à une accumulation de lacunes d'un même type au voisinage des dislocations et devrait vite saturer, contrairement à ce qui a été proposé par Petroff et al. (1976). Cette contradiction peut être levée si l'on considère le mécanisme (1), par exemple dans un matériau riche en Ga_i . Contrairement à une lacune isolée, une bilacune se propage sans perturber le cristal. Une bilacune émise lors d'un processus élémentaire de montée peut donc s'éloigner de la dislocation et être piégée par un interstitiel Ga_i . Le processus total peut donc être schématisé comme suit :

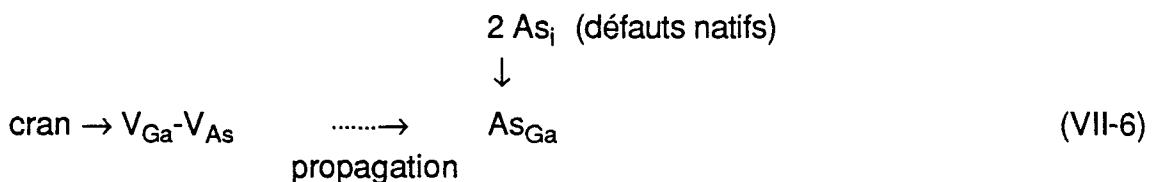


Le bilan global est donc bien celui prévu par le mécanisme (3), mais le mécanisme élémentaire de montée est bien le mécanisme (1).

Les mécanismes (5) et (6) nécessitent la présence de défauts natifs en densité suffisante. Le mécanisme élémentaire (5) absorbe deux lacunes sans créer d'autres défauts si les deux lacunes sont de types différents. Considérons enfin le mécanisme (6), étudié par Figielski (1985). Suivant la nature des deux interstitiels, quatre processus sont possibles :



où l'astérisque signifie que l'atome considéré est localisé sur le cran. Ce mécanisme nécessite la présence d'interstitiels en grande densité dans le matériau de départ. En fait, c'est la stœchiométrie du matériau considéré qui impose les processus efficaces. Par exemple, il n'y a pas lieu de considérer le processus VII-5d dans un matériau riche en arsenic. Remarquons que le mécanisme VII-5c, plus particulièrement suggéré par Figielski (1985), se traduit par la production d'antisites par un mouvement combiné de glissement et de montée des dislocations. Considérant un mécanisme analogue à celui décrit par l'équation (VII-4), on arrive au même bilan que celui proposé par Figielski (1985) :



L'intérêt de ce modèle est d'être plus simple et en accord avec les observations expérimentales de Hutchinson et al. (1975, 1978).

La structure en hélice des dislocations observées dans les hétérostructures dégradées (Petroff et al. 1974, 1976, Hutchinson et al. 1975, 1978) justifie l'emploi de modèles où les dislocations se propagent par montée. Il n'y a par contre aucune évidence expérimentale de phénomènes de montée lors d'essais de déformation classiques à 400°C, alors que le glissement des dislocations est facile.

En effet, les boucles de dislocations coins, qui pourraient être expliquée par des phénomènes de montée, peuvent également résulter de l'interaction entre des dislocations glissiles et des dislocations de la forêt.

VII-3-3 résumé

Les défauts ponctuels le plus généralement produits lors de la propagation de dislocations par glissement sont donc des bilacunes ou des biinterstitiels. Si les observations de Hutchinson et al. (1975, 1978) peuvent être généralisées, la propagation par montée ne générerait que des bilacunes. Tous les autres mécanismes décrits ci-dessus nécessitent des conditions initiales particulières (excès d'un type de défaut au moins) et peuvent être décomposés en la production de bilacunes ou de biinterstitiels se combinant ensuite avec les défauts natifs (voir par exemple la réaction VII-3). Les bilacunes $V_{Ga}-V_{As}$ devraient être stables, d'après les calculs de Baraff et al. (1986). A notre connaissance, la stabilité de la paire d'interstitiels Ga_i-As_i n'a pas été étudiée. Il est cependant probable que cette paire n'est pas stable du fait de la répulsion électrostatique, puisque les calculs de Baraff et al. (1985a) et Jansen et al. (1988) prévoient que les interstitiels sont toujours chargés positivement, quels que soient le type d'atome, le site occupé ou la position du niveau de Fermi.

VII-4 photoluminescence dans GaAs après déformation plastique

VII-4-1 résultats expérimentaux

Tous les matériaux que nous avons déformés (voir tableau II-1) ont été étudiés par photoluminescence. Hormis la bande à 1,13 eV associée à la présence de dislocations et discutée au paragraphe (V-1-1), seuls les échantillons fortement dopés n présentent après déformation des bandes de luminescence qui ne sont pas dues à des défauts natifs. Des spectres caractéristiques sont présentés sur les figures (VII-5) pour GaAs:Se et (VII-6) pour GaAs:Si. Remarquons que la luminescence des matériaux bruts de croissance n'est intense que dans les matériaux dopés n+.

Avant déformation, le spectre de luminescence du matériau dopé sélénium comporte une bande principale liée à un défaut profond, centrée sur 1,22 eV et de largeur à mi-hauteur 160 meV (figure VII-5a). Cette bande a été attribuée au complexe $V_{Ga}-Se_{As}$ par Böhm et al. (1979). Après déformation, le spectre comprend toujours la bande associée au complexe lacune-impureté, mais légèrement décalée en énergie (1,2 eV au lieu de 1,22 eV), plus une bande de

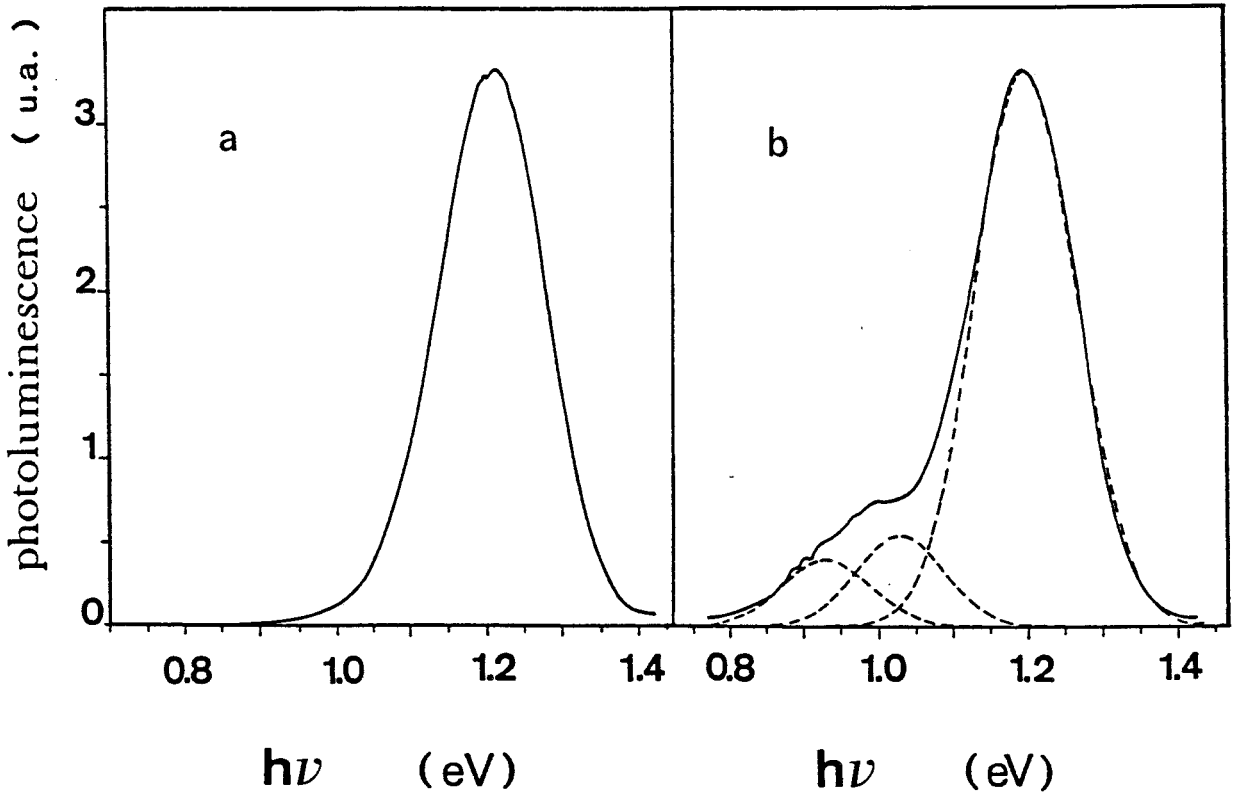


figure VII-5 : spectres de photoluminescence observés dans GaAs:Se de référence (a) ou déformé (b). Les courbes en trait plein sont des courbes expérimentales, celle obtenue après déformation pouvant être décomposée en la somme de trois gaussiennes centrées respectivement à 0,93 eV, 1,02 eV et 1,2 eV, tracées en trait pointillé.

luminescence supplémentaire, comprise entre 0,8 eV et 1,1 eV (figure VII-5b). Cette luminescence supplémentaire peut être modélisée par la somme de deux gaussiennes, respectivement centrées sur 0,93 eV et 1,03 eV et de largeur ≈ 140 meV. Suivant les conclusions de Vorobkalo et al. (1973) et Guislain et al. (1978), ces bandes traduiraient la présence de bilacunes $V_{Ga}-V_{As}$ et de complexes cuivre-lacune (sans doute sous la forme $Cu_{Ga}-V_{As}$) après déformation.

Le cas du matériau dopé Si est moins concluant, à cause de la richesse du spectre de l'échantillon de référence (figure VII-6a), qui présente au moins cinq bandes de luminescence (voir tableau VII-1). Elles sont centrées sur 1 eV (largeur 180 meV), 1,17 eV (180 meV), 1,28 eV (140 meV), 1,35 eV (90 meV) et 1,485 eV (80 meV). Toutes ont déjà été observées dans des matériaux dopés silicium, et sont interprétées par la présence de complexes comprenant un atome

de silicium ou de cuivre. Ainsi, le complexe $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{-V}_{\text{As}}$ a été proposé pour la bande à 1 eV (Vorobkalo et al. 1973), $\text{V}_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ pour la bande à 1,17 eV (Guislain et al. 1978), $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{-V}_{\text{As}}\text{-Si}_{\text{Ga}}$ pour 1,35 eV (Guislain et al. 1978) et Si en site non précisé pour les bandes à 1,485 eV (Kressel et al. 1968, Rao et al. 1978) et 1,28 eV (Bishop et al. 1984). Après déformation, le spectre présente, outre les cinq bandes précédemment mentionnées, une bande de luminescence supplémentaire à peu près identique à celle observée dans le cas du GaAs dopé sélénium (voir figure VII-6b et tableau VII-1). Cette bande supplémentaire peut être partiellement modélisée par une bande à 0,93 eV, mais sa faible intensité ne permet pas de préciser avec certitude sa position exacte. Les valeurs reportées au tableau (VII-1) montrent une augmentation nette de l'intensité des bandes à 1,28 eV et 1,35 eV relativement à la bande à 1,485 eV (la plus intense) après déformation. Cependant, nous n'avons pas pu procéder à un nombre d'essais suffisant pour pouvoir affirmer si cette observation est significative ou non.

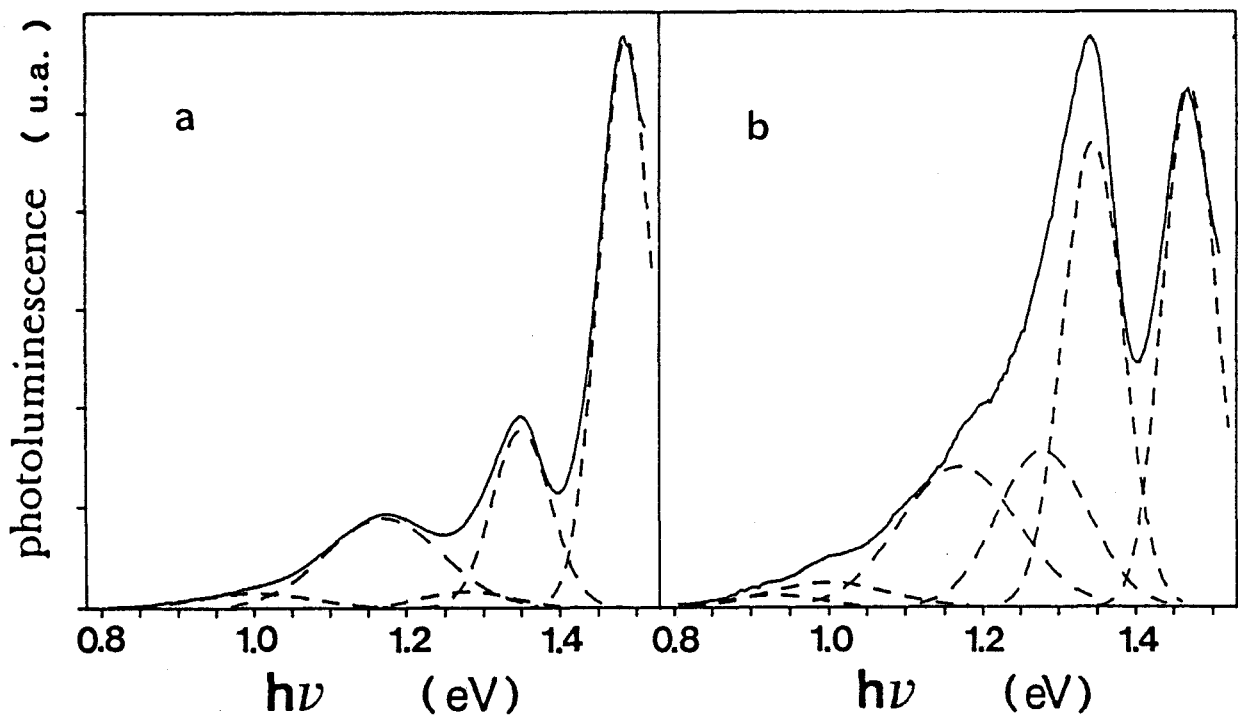


figure VII-6 : spectres de photoluminescence observés dans GaAs:Si, échantillon de référence (a) ou déformé (b). Les courbes en trait plein sont des courbes expérimentales. Elles peuvent être décomposées en cinq ou six courbes gaussiennes tracées en pointillés, dont les caractéristiques sont indiquées dans le tableau (VII-1).

avant déformation		après déformation		largeur (meV)
$h\nu_{\max}$ (eV)	I_{rel}	$h\nu_{\max}$ (eV)	I_{rel}	
		0,93	0,025	140
1,0	0,03	1,0	0,05	180
1,17	0,16	1,17	0,27	180
1,28	0,03	1,28	0,3	140
1,35	0,31	1,345	0,9	90
1,485	1	1,47	1	80

tableau VII-1 : position du maximum, amplitude et largeur des bandes obtenues par décomposition des spectres de photoluminescence de GaAs:Si avant ou après déformation (voir figure VII-6).

Un spectre de luminescence obtenu sur les échantillons n non volontairement dopés (voir tableau II-1) est présenté sur la figure (III-14). Les spectres mesurés avant ou après déformation sont identiques, c'est à dire qu'ils contiennent les mêmes bandes, approximativement centrées sur 0,96 eV (largeur ≈ 300 meV) et 1,27 eV (≈ 300 meV). Cependant, l'hétérogénéité très grande de la luminescence dans ce matériau et le rapport signal/bruit assez médiocre ne permettent ni une éventuelle décomposition de ces bandes en fonction de bandes connues, ni de dire si leurs intensités relatives ont évolué à cause de la déformation.

En résumé, les spectres de luminescence obtenus sur des échantillons dopé Se montrent l'apparition de bandes centrées sur 0,93 eV ($V_{\text{Ga}}-V_{\text{As}}$?) et 1,03 eV ($\text{Cu}_{\text{Ga}}-V_{\text{As}}$?). Les mesures effectuées sur les autres matériaux dopés n , plus complexes à interpréter, ne permettent pas d'affirmer que ces bandes ne sont pas présentes après déformation. Dans les matériaux dopés p ou semi-isolants, il n'apparaît après déformation aucune bande caractéristique de la création de défauts ponctuels, autre que la bande centrée sur 1,13 eV et associée à des défauts ponctuels localisés sur les dislocations (voir chapitre V).

VII-4-2 discussion

Nos mesures sont à rapprocher de celles publiées par Osvenskii et al. (1971) et obtenues sur du GaAs dopé tellure. Ils observent également l'apparition après déformation d'une bande large centrée sur $\approx 0,95$ eV. De même, Gorodnichenko et al. (1983) notent encore l'apparition d'une bande centrée sur $\approx 0,98-1,02$ eV après déformation à 800°C . L'ensemble de ces résultats suggère de faire l'hypothèse que, quel que soit le matériau de type n étudié, on observe systématiquement les bandes de luminescence à 0,93 eV ou 1,03 eV après déformation plastique, que celles-ci soient présentes ou non avant déformation. Utilisant alors les conclusions de Vorobkalo et al. (1973), qui ont montré que la bande à $\approx 0,93$ eV se déplaçait jusque $\approx 1,03$ eV après avoir fait diffuser du cuivre, et le modèle proposé par Farvacque et al. (1987), il semble que le glissement des dislocations lors de la déformation plastique crée des bilacunes. Ces bilacunes pourraient se présenter soit sous forme isolée, et donner lieu à la luminescence à 0,93 eV, soit sous forme de complexes lacune-impureté. Si l'impureté est le cuivre, présent en tant que défaut natif ou résultant d'une pollution, on pourrait observer la bande à 1,03 eV (voir figure VII-5b). Pour d'autres dopants, des bandes à $\approx 1,3$ eV (Heinke et al. 1974) et 1,35 eV (Gorodnichenko et al. 1983, Bagduev et al. 1988) apparaissent, toutes associées à des complexes lacune-impureté (Guislain et al. 1978). L'augmentation des intensités relatives des bandes centrées sur 1,28 eV et 1,35 eV observée dans les matériaux dopés silicium (voir tableau VII-1) pourrait également traduire la création de complexes pendant la déformation.

VII-5 mesures de temps de vie des positons

Nous ne présentons ici que les résultats préliminaires d'une étude du temps de vie des positons dans GaAs plastiquement déformé. Nous avons restreint notre étude à des matériaux fortement dopés n (GaAs:Si ou GaAs:Se, voir tableau II-1), pour lesquels la déformation n'affecte pratiquement pas la position du niveau de Fermi, qui reste donc à proximité immédiate du bas de la bande de conduction. Si des défauts lacunaires sont créés pendant la déformation, ils sont dans un état de charge le plus négatif possible dans GaAs, donc dans l'état le plus apte à piéger efficacement les positons. Les mesures obtenues à température ambiante sur des échantillons déformés à 500°C (plus deux échantillons de référence) sont regroupées dans le tableau (VII-2).

Dans tous les cas, les spectres de temps de vie des positons possèdent deux composantes τ_1 et τ_2 . La valeur de la composante la plus faible (τ_1) est toujours inférieure au temps de vie des positons libres dans GaAs quand il n'y a pas de piégeage des positons (≈ 230 ps). Ceci suggère de faire l'hypothèse que la composante τ_1 est caractéristique de l'annihilation des positons libres, la valeur du

Matériau	déformation	τ_1 (ps)	I_1 (%)	τ_2 (ps)	I_2 (%)	$\langle \tau \rangle$ (ps)
GaAs:Se	réf.	178 ±10	34±8	274±5	66±8	241±1
GaAs:Se	12,9 %	171±4	25±1	375±3	75±1	324±1
GaAs:Se	12,3 % *	189±4	34,5±1	394±3	65,5±1	324±1
GaAs:Se	5,9 % **	221±1	43,5±1	391±1	56,5±1	317±1
GaAs:Si	réf.	146±5	9±2	245±5	91±2	236±1
GaAs:Si	6 %	203±5	58±2	378±5	42±2	276±1
GaAs:Si	8 %	200±5	49,5±1	389±5	50,5±1	295±1

tableau VII-2 : décomposition des spectres de temps de vie des positons dans GaAs n⁺, après déformation à 500°C (sauf l'échantillon noté *, qui a été prédéformé à 500°C puis déformé à 300°C). L'échantillon noté ** a été recuit pendant une heure à 625°C après déformation.

temps de vie apparaissant réduite du fait du piégeage partiel des positons par les défauts lacunaires responsables du temps de vie τ_2 (voir équations II-6). Suivant cette hypothèse, nous avons calculé les composantes du temps de vie et les taux de piégeage dans le modèle à un défaut piège (voir paragraphe II-4-2). Ces valeurs sont regroupées dans le tableau (VII-3).

Les mesures effectuées sur les deux échantillons de référence sont bien décrites par le modèle à un piège. Les positons s'annihilent soit dans l'état délocalisé avec une durée de vie de ≈ 231 ps, valeur très proche de celle couramment admise (Dlubek et al. 1987, Corbel et al. 1988), soit en étant piégé sur des défauts monolacunaires, avec des durées de vie de 274ps (GaAs:Se) ou 245ps (GaAs:Si). Ces défauts monolacunaires natifs sont sans doute des complexes lacunes-impuretés.

Pour tous les échantillons déformés, la valeur du temps de vie des positons libres τ_b obtenue dans l'hypothèse d'un seul type de pièges est beaucoup plus élevée que la valeur de ≈ 230 ps couramment admise : ces valeurs n'ont donc

Matériau	déformation	τ_b (ps)	τ_d (ps)	K (ns ⁻¹)	τ_d/τ_B
GaAs:Se	réf.	231	274	1,3	1,2
GaAs:Se	12,9 %	289	375	2,4	1,63
GaAs:Se	12,3 % [*]	287	394	1,8	1,71
GaAs:Se	5,9 % ^{**}	293	391	1,1	1,70
GaAs:Si	réf.	231	245	2,5	1,1
GaAs:Si	6 %	255	378	1,0	1,64
GaAs:Si	8 %	263	389	1,2	1,69

tableau VII-3 : caractéristiques des spectres de temps de vie des positons dans l'hypothèse d'un seul défaut piège. τ_b est le temps d'annihilation des positons libres calculé à partir des valeurs indiquées dans le tableau VII-2, et τ_B est le temps d'annihilation des positons libres de 230ps couramment admis pour GaAs.

aucun sens. Ceci implique qu'il n'y a pas qu'un seul type de pièges à positons, mais au minimum deux. Les spectres de temps de vie préliminaires que nous présentons ici ne permettent pas d'isoler une troisième composante de temps de vie, et nous ne pouvons pas analyser plus précisément ces résultats. Néanmoins, quels que soient les résultats obtenus dans une étude plus fine, on remarque que la durée de vie τ_d des positons piégés dans tous les échantillons déformés vaut $\approx 1,7$ fois la durée de vie des positons libres τ_b . Les défauts correspondants sont donc des amas lacunaires de petite taille. La dispersion des valeurs de τ_d mesurées après déformation (entre 375ps et 394ps) suggère que l'on n'a pas affaire à un seul et même défaut, mais plutôt à une distribution de défauts lacunaires de tailles différentes, la valeur de τ_d indiquée dans le tableau (VII-3) correspondant à une valeur moyenne pour l'échantillon étudié. On peut évaluer grossièrement la taille moyenne de ces amas lacunaires en étendant des calculs théoriques de Puska et al. (1988). Dans le silicium, ces auteurs ont calculé que le rapport des durées de vie des positons piégés et libres étaient de l'ordre de 1,7 pour des amas de cinq

lacunes. On peut donc faire l'hypothèse que la déformation plastique crée des petits amas lacunaires, la taille moyenne de ces amas étant cinq lacunes.

L'hypothèse d'une distribution de défauts est confirmée par l'étude des spectres de temps de vie avant et après recuit à 625°C. Dans la mesure où les valeurs indiquées dans le tableau (VII-2) sont bien significatives, un recuit à 625°C a pour effet d'augmenter la durée de vie des positons piégés, mais de réduire l'efficacité du piégeage. Ceci peut se comprendre très simplement, en supposant que les petits amas lacunaires ont tendance à se regrouper pendant le recuit pour former des amas de taille plus importante, mais moins nombreux.

VII-6 conclusion

Nos mesures expérimentales, photoluminescence et temps de vie des positons, suggèrent que la déformation plastique laisse un grand nombre de défauts lacunaires dans un cristal, sous forme de petits amas de taille variable. Nous ne disposons par contre d'aucune évidence expérimentale quant à la création d'interstitiels pendant la déformation plastique. Cette dernière possibilité ne peut cependant être rejetée, puisque les interstitiels pourraient ne posséder aucun niveau d'énergie dans la bande interdite.

Chapitre 8 :

**ETUDE DES MECANISMES D'INTERACTION ENTRE
DISLOCATIONS ET DEFAUTS EL2**

VIII- Etude des mécanismes d'interaction entre dislocations et défauts EL2 :

VIII-1 rappels

VIII-1-1 EL2 : quelques propriétés

VIII-1-2 création d'EL2 par irradiation-implantation

VIII-1-3 création d'EL2 par déformation plastique :
bibliographie

VIII-1-4 objectifs

VIII-2 création d'EL2 par déformation plastique : résultats

VIII-2-1 matériaux semi-isolants

VIII-2-2 matériaux n+

VIII-2-3 régénération de l'état stable de EL2 après
déformation

VIII-3 discussion

VIII-3-1 création d'As_{Ga} par déformation plastique ?

VIII-3-2 création d'EL2 par déformation plastique :
un modèle possible

VIII-3-3 modèles microscopiques d'EL2 : conséquences

VIII-4 conclusion

VIII-1 rappels

VIII-1-1 EL2 : quelques propriétés

La possibilité de faire croître des lingots de GaAs semi-isolant est cruciale pour l'utilisation de ce semiconducteur par l'industrie électronique, car ces matériaux sont utilisés comme substrat pour la fabrication des composants. La première technique employée, compensation par l'adjonction de chrome des donneurs inévitablement présents (silicium?), s'avère non satisfaisante car les atomes de chrome diffusent dans les couches actives au cours des traitements ultérieurs. L'augmentation de la pureté des bains de croissance a permis l'obtention de matériaux semi-isolants sans dopage volontaire, grâce à une compensation des défauts accepteurs résiduels (carbone ?) par un défaut traditionnellement noté EL2. Malgré de très nombreux travaux publiés, il n'existe pas à l'heure actuelle de modèle microscopique de ce défaut admis par l'ensemble de la communauté scientifique (voir par exemple des revues proposées par Makram-Ebeid et al. 1984, Morrow et al. 1987, Bourgoïn et al. 1988). L'observation de défauts EL2 dans de nombreux matériaux d'origines diverses et obtenus par différentes techniques de croissance ainsi que la possibilité de les créer à basse température (par rapport à la température de croissance) par différents traitements (irradiation, implantation, déformation plastique) suggèrent que c'est un défaut intrinsèque, sans doute complexe. L'analogie entre certaines propriétés de l'antisite As_{Ga} et du défaut EL2 est frappante et a conduit à inclure l'antisite dans de nombreux modèles proposés. Ceux-ci comprennent notamment l'antisite isolé As_{Ga} (Weber et al. 1982, Dabrowski et al. 1988), ou couplé avec un interstitiel $As_{Ga}-As_i$ (von Bardeleben et al. 1985), une lacune $As_{Ga}-V_{As}$ (Walukiewicz et al. 1983) ou une bilacune en site premier voisin $As_{Ga}-V_{As}-V_{Ga}$ (Zou et al. 1987) ou deuxième voisin $As_{Ga}-V_{Ga}-V_{As}$ (Wager et al. 1987) mais également un agrégat d'atomes d'arsenic (Ikoma et al. 1985). Tanigushi et al. (1983, 1984) ont introduit l'idée d'une famille de défauts EL2, après avoir observé que l'efficacité spectrale du "photoquenching" (transfert de l'état stable vers l'état métastable, voir paragraphe III-4) n'était pas identique dans tous les échantillons testés. Cette famille comprendrait un certain nombre de défauts possédant des caractéristiques physiques voisines (énergie d'activation de l'ordre de 0,8 eV, existence de l'état métastable) et microscopiquement proches, mais différenciés par exemple par la distance entre les différents constituants ou par leur nombre.

Une des difficultés du problème est la reconnaissance du défaut EL2. A l'origine, EL2 était un défaut observé par D.L.T.S., caractérisé par une énergie d'activation proche de 0,8 eV et une section d'émission de l'ordre de 10^{-13} cm^{-2} (Martin et al. 1977). Il n'est cependant pas certain que ces critères soient

suffisants, puisqu'il peut exister des défauts possédant une signature D.L.T.S. approximativement identique mais notablement différents d'EL2 par certaines autres propriétés (par exemple, le défaut noté E4, créé par irradiation, disparaît après recuit à 500K (Pons et al. 1985), alors que les défauts EL2 sont stables au moins jusque 800°C (Makram-Ebeid et al. 1982)). Un des critères couramment utilisé pour identifier un défaut EL2 est la photosensibilité ("photoquenching").

Les travaux de Martin et al. (1981) ont montré qu'il existait une correspondance entre la densité de défauts [EL2] mesurés par D.L.T.S. et l'amplitude d'une bande d'absorption optique présentant plusieurs seuils d'absorption à 0,8 eV, 1,05 eV et 1,3 eV. Ainsi, les sections d'ionisation optique mesurées par O.D.L.T.S. et absorption optique sont identiques et présentent toutes deux les effets de 'photoquenching'. Bien que cette correspondance n'ait été établie que dans les matériaux faiblement dopés n (c'est à dire pour des centres EL2 dans l'état neutre), des mesures d'absorption optique sont souvent utilisées pour caractériser le défaut EL2 dans les matériaux semi-isolants. Dans ce cas, seuls les centres EL2 dans l'état neutre sont détectés par absorption optique. Ces mesures semblent justifiées dans la mesure où l'on vérifie que la section d'ionisation optique est analogue à celle publiée (Martin 1981, Silverberg et al. 1988), c'est à dire quand il n'existe pas d'autres défauts conduisant à une absorption dans la même gamme de longueurs d'onde, mais certainement pas si l'on se contente d'une mesure d'absorption à 1,13 eV ou 1,24 eV, comme suggéré par la courbe de calibration de Martin (1981).

Après des mesures de R.P.E. et de photo-R.P.E. qui montraient les effets de "photoquenching" caractéristiques du défaut EL2, Weber et al. (1982) ont suggéré que l'antisite As_{Ga} (dans l'état de charge As_{Ga}^{4+}) et EL2 étaient liés. Il est cependant impossible de faire des mesures directes de D.L.T.S. et de R.P.E. sur les mêmes échantillons, et donc de fournir une courbe de calibration. Afin de surmonter cette difficulté, von Bardeleben et al. (1985) ont proposé de faire la distinction entre les antisites sensibles au "photoquenching" (donc lié à EL2) et ceux qui ne le sont pas. La multiplicité des centres conduisant au spectre R.P.E. attribué à l'antisite a été clairement mise en évidence par Hofman et al. (1984) par des mesures combinées R.P.E. et O.D.E.N.D.O.R. . Seuls les antisites dans l'état de charge As_{Ga}^{4+} sont détectés par R.P.E..

Un certain nombre de bandes de luminescence, centrées entre 0,63 eV et 0,68 eV, ont également été attribuée à EL2 (voir par exemple Yu et al. 1982). Cependant, ces mesures ne fournissent pas de données quantitatives précises (sauf dans le cas de cartographies) et nous ne les détaillerons pas plus.

VIII-1-2 création d'EL2 par irradiation-implantation

De nombreux travaux ont été réalisés par étude de l'influence de l'irradiation ou de l'implantation dans GaAs et notamment pour savoir si ces traitements créaient ou non des défauts EL2. Des informations très importantes ont ainsi été obtenues, et nous les rappelons maintenant bien que ceci ne fasse pas directement partie de notre travail. Guillot (1988a) a publié récemment une revue des principaux résultats, qui sont les suivants :

- après implantation d'ions (O, B et Ne) suivi d'un recuit à 600°C, environ 10^{16} EL2/cm³ sont créés dans la zone implantée qui avait été préalablement appauvrie en EL2 par un recuit à 800°C (Martin et al. 1983). Les défauts créés sont sensibles au "photoquenching".
- la création de centres EL2, sensibles au "photoquenching", est détectée par D.L.T.S. après irradiation aux neutrons et recuit (Guillot 1988a). Cependant, les antisites créés au cours de l'irradiation ne sont pas photosensibles (Worner et al. 1982).
- après irradiation électronique à haute température, un défaut possédant une signature D.L.T.S. identique à EL2 est observé (Stievenard et al. 1986) mais il n'est pas photosensible (Guillot 1988a).

On peut conclure de ces remarques que des défauts EL2 sont créés par irradiation quand les particules incidentes sont suffisamment lourdes pour déplacer un grand nombre d'atomes, ce qui implique que EL2 est un défaut intrinsèque complexe (Guillot 1988a).

VIII-1-3 création d'EL2 par déformation plastique : bibliographie

Parallèlement aux essais de création du défaut EL2 par irradiation ou implantation, un certain nombre d'équipes ont étudié la possibilité de création d'EL2 par déformation plastique. De nombreux travaux ont été publiés, les résultats desquels étant assez contradictoires. Pour cette raison, et afin de tenir compte des remarques présentées au paragraphe (VIII-1-1), nous avons choisi de présenter ces résultats en les groupant suivant les techniques expérimentales utilisées (mesures capacitives, absorption infrarouge et mesures de résonance paramagnétique). Rappelons que parmi ces trois techniques, seule l'absorption infrarouge peut être utilisée quel que soit le type de matériau. Par contre, les mesures D.L.T.S. nécessitent des échantillons conducteurs (dans ce cas, de type n) et les mesures R.P.E. des échantillons semi-isolants.

Par des mesures de D.L.T.S., Böhm et al. (1979) n'ont détecté aucune augmentation de la densité de défauts EL2, dans des échantillons sans doute assez peu déformés (voir remarque au paragraphe I-3-2). Plus récemment,

Suezawa et al. (1986a) ont observé qu'un défaut dont l'énergie d'activation est proche de celle d'EL2 était créé par déformation, mais qu'il n'était pas photosensible. Skowronski et al. (1988) n'ont observé aucune modification du spectre D.L.T.S. après déformation, que ce soit quant aux pièges présents ou à leur densité. Ishida et al. (1980) ont mesuré une augmentation de la densité de centres associés à un pic noté E_γ (très proche d'EL2) de l'ordre 7.10^{14} /cm³ pour une déformation de $\approx 7\%$. Kadota et al. (1983) et Yamamoto et al. (1985) ont mesuré une augmentation de la densité [EL2] de l'ordre de 5.10^{13} /cm³, mais ces valeurs sont inférieures à l'erreur expérimentale, évaluée dans le cas de Skowronski et al. (1988) à 2.10^{15} /cm³. A l'opposé de ces résultats, Wosinski et al. (1983) ont publié une augmentation de la densité d'EL2 de $\approx 3.10^{16}$ /cm³ pour une déformation de 5,5%, en contradiction avec tous les autres résultats publiés mais aussi avec leurs propres résultats ultérieurs obtenus sur d'autres matériaux (Wosinski et al. 1987, Wosinski 1989). Il semble donc que l'on puisse conclure que la déformation plastique ne crée pas, ou au plus ne crée que $\approx 10^{15}$ EL2/cm³ pour une déformation de l'ordre de 5 %.

Les résultats obtenus après des mesures de l'absorption infrarouge par Omling et al. (1986) et Skowronski et al. (1988) montrent que la composante de l'absorption photosensible n'augmente pas du fait de la déformation. Au contraire, Haga et al. (1988a,b) observent une augmentation de cette composante, qui peut être évaluée à $\approx 5.10^{15}$ EL2/cm³ pour une déformation de 10,4% utilisant la courbe de calibration de Martin (1981). Cependant, Haga et al. (1988a,b) concluent que ces défauts ne sont pas identiques aux défauts EL2 natifs, puisque leur comportement au cours d'essais de recuit est différent. Enfin, Wang et al. (1988) observent une augmentation de l'absorption à 1,2 eV, et concluent à une augmentation de [EL2]. Cependant, ils ont effectué leurs mesures à température ambiante, et ne peuvent donc pas séparer l'absorption due à EL2 de celle due à l'effet Franz-Keldysh induit par les champs électriques des dislocations (voir les chapitres III à V) : ces résultats, incomplets, ne permettent pas de conclure.

Les mesures R.P.E. sur des échantillons déformés ne permettent pas de mesurer la densité de centres EL2, mais uniquement la densité d'antisites dans l'état paramagnétique As_{Ga}^{4+} . Tous les travaux publiés concluent à une augmentation de $[As_{Ga}^{4+}]$ après déformation (Weber et al. 1982, Figielski et al. 1983, Suezawa et al. 1986b, Omling et al. 1986, Benakki et al. 1986, Wattenbach et al. 1988). Cependant, ces résultats qui ont été obtenus dans des conditions de déformation identiques (compression à $T=400^\circ C$) et pour des matériaux très proches (semi-isolants non dopés) sont quantitativement très dispersés (voir figure VIII-1), suggérant ainsi que la densité $[As_{Ga}^{4+}]$ mesurée dépend plus des caractéristiques initiales du matériau étudié que des conditions de déformation. Si tous ces auteurs concluent que la déformation a créé des antisites, Bray (1986) et Skowronski et al. (1988) ont proposé une explication alternative : la déformation

plastique ne crée pas d'antisites, mais a pour effet un abaissement du niveau de Fermi (du fait du caractère accepteur des centres profonds induits par la déformation) ce qui se traduit par une augmentation de la densité d'antisites dans l'état paramagnétique As_{Ga}^{4+} au détriment de l'état non paramagnétique As_{Ga}^{3+} , qui n'est pas détectable par R.P.E. Remarquons que cet effet a été mis très clairement en évidence par Wosinski (1980), qui a observé dans GaAs:Cr l'apparition du signal R.P.E. associé à Cr^{3+} au détriment de l'amplitude du pic associé à Cr^{2+} du fait de la déformation, interprété comme résultant d'un transfert de charge $Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$ et non d'une augmentation de la densité de chrome. Dans l'hypothèse similaire d'un transfert de charge $As_{Ga}^{3+} \rightarrow As_{Ga}^{4+}$, la dispersion des résultats expérimentaux pourrait s'expliquer par les différences de densités d'antisites présents dans les matériaux étudiés avant déformation. Parmi les travaux publiés, seuls Weber et al. (1982) et Wattenbach et al. (1988) ont examiné l'effet du "photoquenching" sur l'amplitude du signal R.P.E.. Leurs résultats montrent qu'une partie seulement des centres apparaissant après déformation est photosensible.

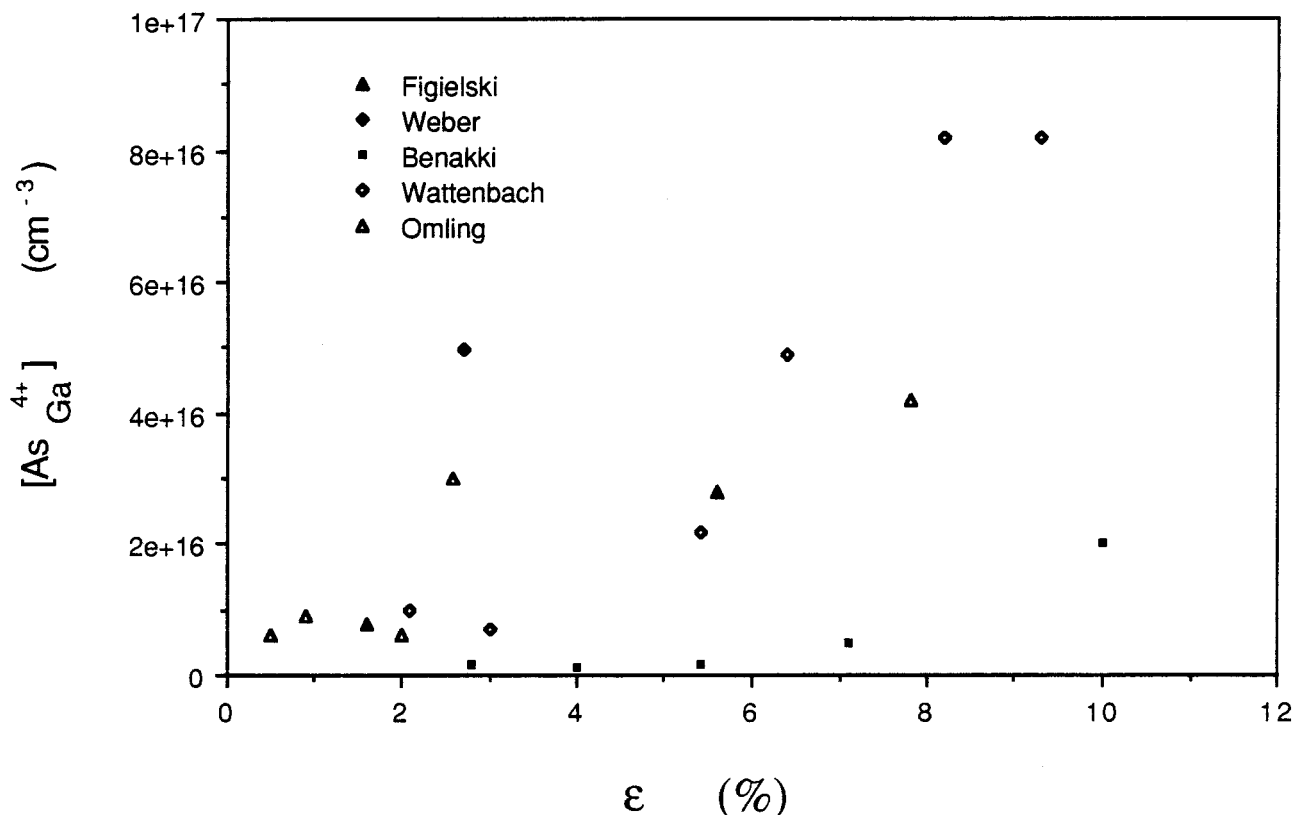


figure VIII-1 : la densité $[As_{Ga}^{4+}]$ mesurée par R.P.E. en fonction de la déformation, d'après Figielski et al. (1983), Weber et al. (1982), Benakki et al. (1986), Wattenbach et al. (1988) et Omling et al. (1986). Tous ces essais de déformation ont été effectués à $400^\circ C$. Les valeurs représentées par un point plein ont été obtenues en sollicitant un seul système de glissement, celles représentées par un point vide en glissement multiple.

VIII-1-4 objectifs

Les faits expérimentaux précédemment exposés suggèrent qu'il peut exister une liaison entre les défauts EL2 et les dislocations. L'analogie des profils mesurés (profils en 'W' le long du diamètre d'un monocristal) des densités de figures d'attaques et de défauts EL2 vont dans le même sens (Martin et al. 1981), bien qu'il ait également été montré qu'un recuit de longue durée à 800-900°C conduisait à une homogénéisation de la répartition des centres EL2 sans modifier la position des dislocations (Martin et al. 1984). L'objectif de notre travail est donc d'essayer de répondre aux questions : peut-on créer des centres EL2 par déformation plastique ? Si oui, quelles sont les conditions requises ? Comment peut-on comprendre la dispersion des résultats expérimentaux publiés ?

Nous présentons d'abord les mesures quantitatives que nous avons effectuées dans un grand nombre d'échantillons. Sans prétendre résoudre le problème de l'identification microscopique du défaut EL2, nous discutons ensuite ces résultats et les comparons avec les différents modèles proposés.

VIII-2 création d'EL2 par déformation plastique : résultats

VIII-2-1 matériaux semi-isolants

Nous avons étudié l'évolution de la densité [EL2] en fonction de la déformation. [EL2] est évaluée à partir de la différence d'absorption mesurée à 1,2 eV (à T=20K) avant et après éclairage ("photoquenching") multipliée par le facteur de calibration de Martin (1981). Chaque échantillon a été mesuré avant et après déformation. Cependant, la taille du spot de mesure ($\approx 0,5 \times 4 \text{ mm}^2$) comparée à celle de la surface des échantillons ($\approx 4 \times 12 \text{ mm}^2$) ne permet pas de garantir que les mesures ont été faites strictement au même endroit.

Les résultats obtenus sur quelques échantillons semi-isolants non dopés (non présentés ici) montrent une diminution faible de la densité [EL2] (quelques 10^{15} EL2/cm^3) mais systématique. Si l'on se rappelle que l'absorption infrarouge ainsi utilisée ne mesure que les centres EL2 dans l'état neutre (Martin 1981), cette variation de [EL2] peut être attribuée à la création pendant la déformation plastique de centres accepteurs [A_{def}] qui modifient l'état de charge des centres EL2 natifs. Ces centres accepteurs seraient en fait les centres caractérisés par la bande d'énergie D1 (voir chapitre 5), puisque la bande d'énergie D2 ne devrait pratiquement pas être électriquement active dans les matériaux semi-isolants. Ceci est illustré par le diagramme de Shockley (résolution graphique de l'équation de neutralité, d'après les valeurs numériques de Martin et al. 1980) tracé

sur la figure (VIII-2) en supposant que la déformation n'affectait pas la densité $[EL2]$. Dans cette hypothèse, le niveau de Fermi passe du point noté A avant déformation au point noté B après déformation. La diminution apparente de $[EL2]$ est exactement égale à $[A_{def}]$. Dans le cas contraire, s'il y a création de $[EL2]_{def}$ au cours de ce processus, au plus peut-on en conclure l'inégalité suivante :

$$[EL2]_{def} + \text{quelques } 10^{15} \text{ cm}^{-3} < [A_{def}] \quad (\text{VIII-1})$$

Il nous semble donc difficile de conclure quant à la création de défauts EL2 par déformation plastique à partir de résultats obtenus sur ces échantillons semi-isolants non dopés, identiques à ceux étudiés dans la plupart des travaux déjà publiés.

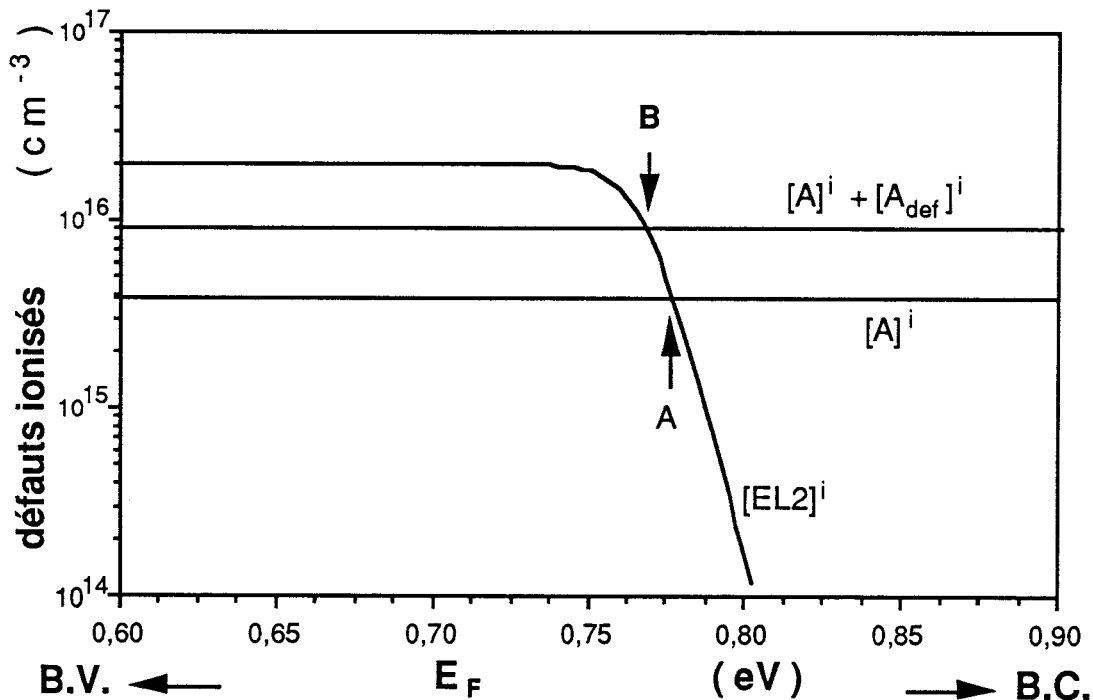


figure VIII-2 : diagramme de Shockley à 77 K obtenu dans GaAs semi-isolant non dopé à partir des paramètres donnés par Martin et al. (1980) et supposant les densités de défauts suivantes : avant déformation (niveau de Fermi au point A), $[EL2]=2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $[A]=4.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (accepteurs résiduels) et après déformation (niveau de Fermi au point B), $[A_{def}]=5.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (accepteurs créés par la déformation, dont l'énergie d'ionisation est supposée ici inférieure à 0,6 eV) en plus des défauts présents avant déformation qui ne sont pas modifiés. $[X]^i$ représente la densité de centres X ionisé.

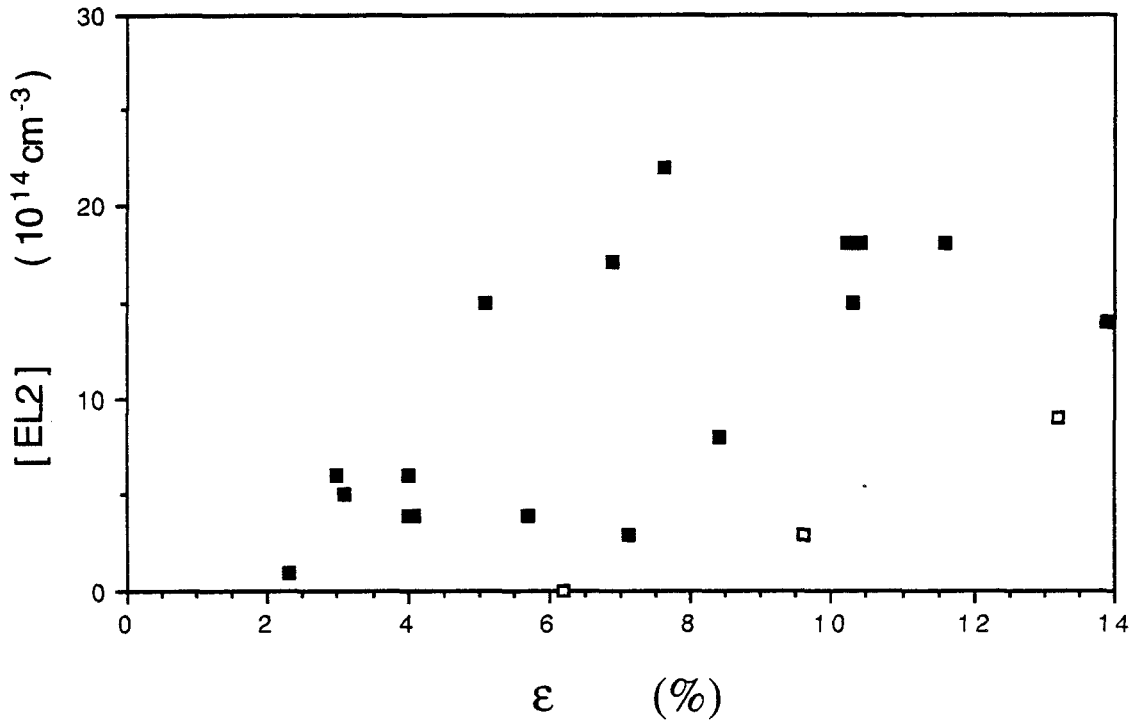


figure VIII-3 : augmentation de la densité [EL2] due à la déformation plastique mesurée par absorption optique en fonction de la déformation dans GaAs:Cr. Les valeurs représentées par un carré vide ont été obtenues dans les échantillons riches en gallium.

La figure (VIII-3) présente l'augmentation de la densité [EL2] due à la déformation dans GaAs semi-isolant dopé chrome. Cette courbe montre que la déformation crée des défauts EL2, jusque $\approx 2 \cdot 10^{15}$ EL2/cm³ (pour une déformation comprise entre 7 et 14%). Cependant, si [EL2] augmente globalement avec la déformation, la dispersion des résultats entre des échantillons ayant subi la même déformation suggèrent qu'un phénomène parasite est également observé. L'hétérogénéité de la répartition de [EL2] dans le cristal de départ (Martin et al. 1981) est certainement une cause de cette dispersion des résultats, si les mesures d'absorption n'ont pas été faites exactement au même endroit avant et après déformation. Les valeurs de la densité [EL2] résultant de la déformation et présentées sur la figure (VIII-3) sont des valeurs minimum : le diagramme de Shockley présenté sur la figure (VIII-4) illustre ce propos (d'après les valeurs numériques de Martin et al. 1980). Avant déformation, le niveau de Fermi est le point noté A sur la figure (VIII-4), qui résulte d'une compensation des centres donneurs (EL2 + donneurs résiduels) par le chrome. Dans ce cas, les centres EL2 sont pratiquement tous détectés par absorption optique. Après déformation, le niveau de Fermi se déplace au point B (figure VIII-3) du fait de la création de centres accepteurs en densité $[A_{\text{def}}]$ (supposée égale à $4 \cdot 10^{15}$ /cm³ sur la figure VIII-3). Il en

résulte un transfert de charge $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, mais également une ionisation d'une partie des centres EL2 qui ne sont plus alors détectés par absorption optique. S'il n'y avait pas création de EL2 lors de la déformation, on devrait simplement observer une diminution de $[\text{EL2}]^i$ mesurée par absorption, comme dans les matériaux non dopés : les valeurs indiquées sur la figure (VIII-3) sont donc bien des valeurs minimum.

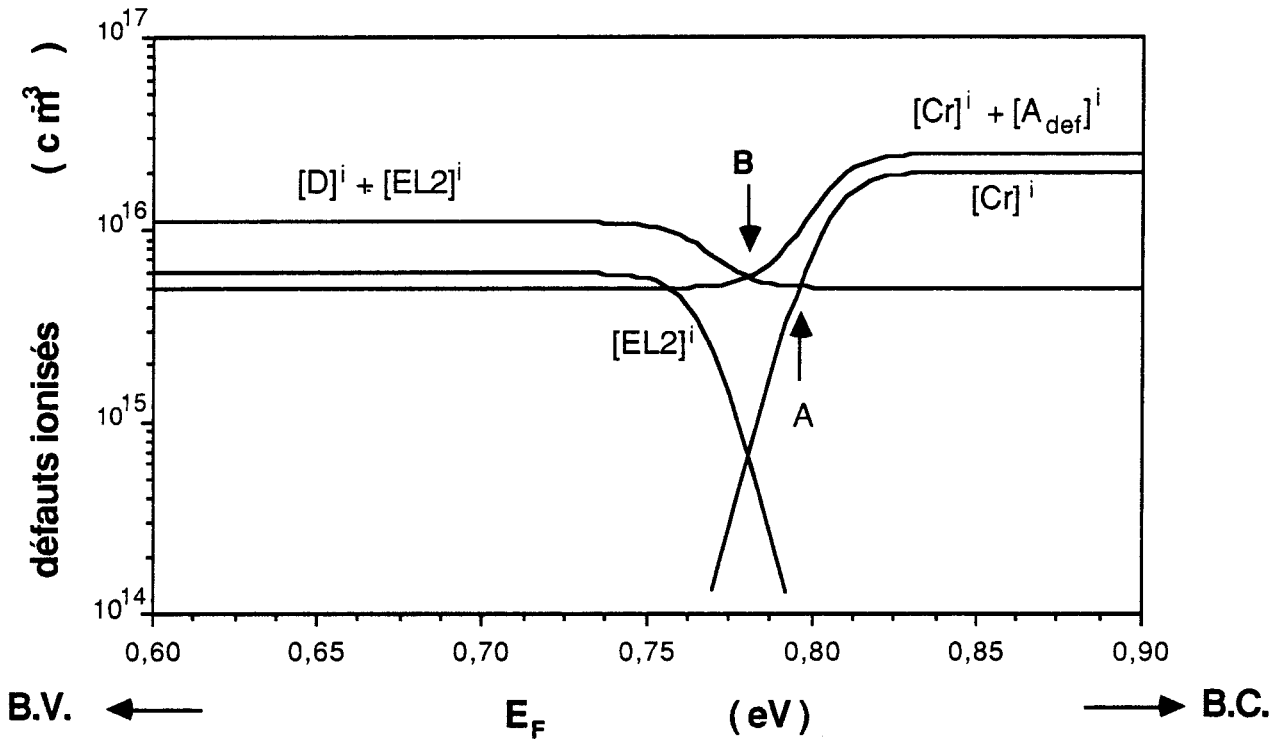


figure VIII-4 : diagramme de Shockley à 77 K obtenu dans GaAs:Cr à partir des paramètres donnés par Martin et al. (1980) et supposant les densités de défauts suivantes : avant déformation (niveau de Fermi au point A), $[\text{Cr}] = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{EL2}] = 6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et $[\text{D}] = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (donneurs résiduels) et après déformation (niveau de Fermi au point B), $[\text{A}] = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (accepteurs créés par la déformation, dont l'énergie d'ionisation est supposée ici inférieure à 0,6 eV) en plus des défauts présents avant déformation qui ne sont pas modifiés. $[\text{X}]^i$ représente la densité de centres X ionisé.

Quelques échantillons obtenus à partir d'un bain riche en gallium et dopés avec du chrome ont également été déformés. Avant déformation, les mesures d'absorption optiques montrent que la densité de centres EL2 dans ce matériau est à la limite de ce qui peut être détecté, de l'ordre de $8 \cdot 10^{14} \text{ EL2/cm}^3$ (contre $\approx 6 \cdot 10^{15} \text{ EL2/cm}^3$ dans l'autre matériau GaAs:Cr). Bien que le faible nombre

d'essais expérimentaux que nous avons pu effectuer ne nous permette pas de conclure, il semble que la création de EL2 soit moins efficace dans le matériau riche en gallium (voir figure VIII-3).

Les mesures de la densité [EL2] faites sur des échantillons semi-isolants montrent que [EL2] augmente dans les matériaux dopés chrome après déformation, mais ne permettent pas de conclure dans le cas des matériaux non dopés. De plus, la dispersion des résultats dans GaAs:Cr est telle qu'il est impossible de préciser les mécanismes de création d'EL2. Les deux causes principales de cette dispersion nous semblent être les suivantes :

- 1) modification du niveau de Fermi du fait de l'introduction de centres accepteurs associés aux dislocations (bandes d'énergie D1, voir chapitre V)
- 2) hétérogénéité de la répartition des centres EL2 natifs

Les travaux précédemment publiés quant à la création d'EL2 par déformation plastique concernaient le plus souvent des matériaux semi-isolants, ce qui peut éventuellement expliquer la dispersion des résultats publiés. Les résultats obtenus par étude de la D.L.T.S. ne sont pas affecté par le premier point, puisque les échantillons restent de type n après déformation. Par contre, la mauvaise qualité des diodes obtenues sur des échantillons déformés rend difficile les mesures (Guillot 1988b). Si l'on désire progresser dans cette étude, il apparaît essentiel de pouvoir s'affranchir de ces deux problèmes. Par exemple, Martin et al. (1984) ont montré que l'on pouvait obtenir une répartition très homogène des centres EL2 dans un matériau semi-isolant par un recuit long vers 800-900°C. Cette technique n'est cependant pas suffisante, puisqu'elle ne permet pas de résoudre le premier problème (modification du niveau de Fermi). Une autre possibilité est d'étudier des matériaux fortement dopés n, qui présentent deux avantages essentiels :

- ils ne contiennent pas de centres EL2 natifs (Lagowski et al. 1982). Ainsi, non seulement leur répartition initiale est homogène, mais il est possible de détecter leur création même quand elle est très faible.
- la densité de centres accepteurs (D1 et D2, voir chapitre V) créés pendant la déformation ($\approx 10^{16}$ /cm³, Ferré 1987) est suffisamment faible par rapport au dopage initial ($\approx 10^{18}$ /cm³) pour ne pas perturber fortement le semiconducteur et notamment la position du niveau de Fermi.

Nous présentons les résultats obtenus dans le paragraphe suivant.

VIII-2-2 matériaux n+

Nous avons étudié deux matériaux différents, respectivement dopés avec du sélénium ($n \approx 7 \cdot 10^{17}$ /cm³) et du silicium ($n \approx 2 \cdot 10^{18}$ /cm³) (voir tableau II-1). Avant déformation, il n'y a pas d'effet de "photoquenching" à 20K, alors que le taux de désexcitation métastable → stable (voir expression III-2) vaut $\approx 5 \cdot 10^{-16}$ /s : s'il y

avait des centres EL2, ils devraient rester dans l'état métastable pendant des mois et nous aurions dû observer une différence dans les spectres d'absorption obtenus avant et après éclairage. Ceci confirme donc les résultats de Lagowski et al. (1982) quant à l'absence des centres EL2 dans les matériaux fortement dopés.

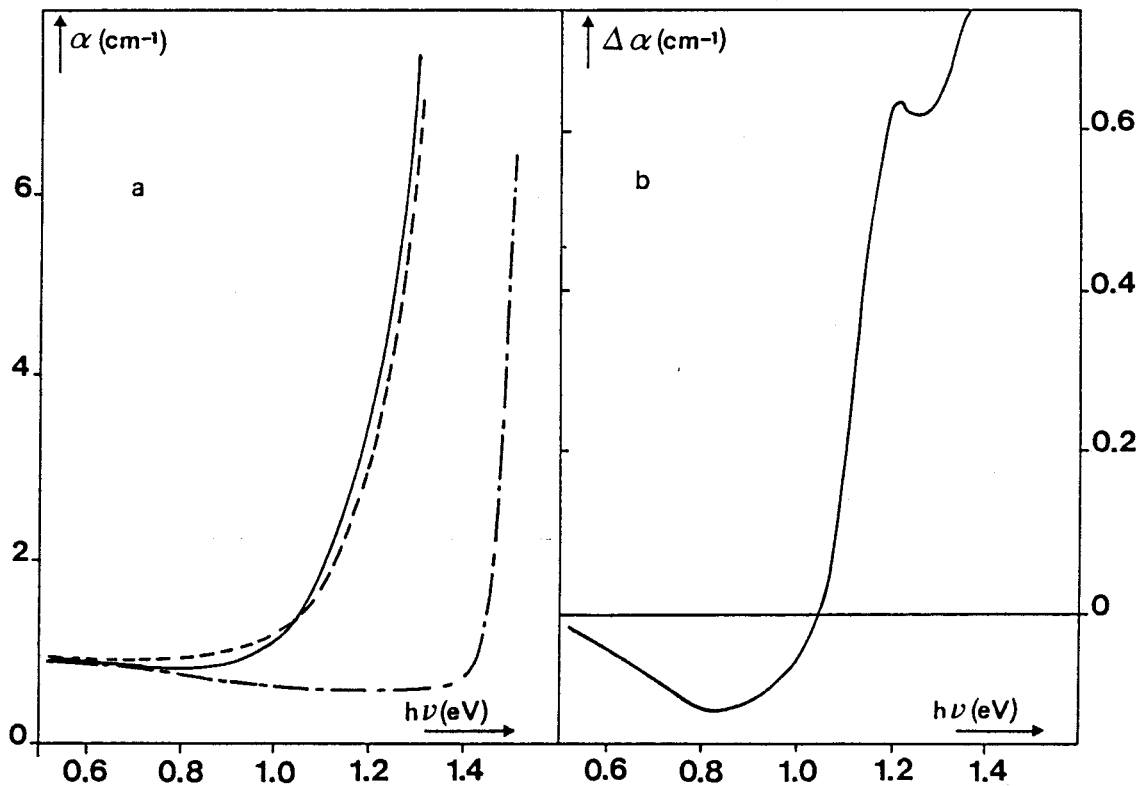


figure VIII-5 : spectres d'absorption optique mesurés à 20 K dans GaAs:Se : échantillon de référence (trait -point), après déformation avant "photoquenching" (trait plein) et après "photoquenching" (trait pointillé) (a). La courbe (b) est la différence entre les spectres d'absorption avant et après "photoquenching" dans l'échantillon déformé.

Un spectre d'absorption typique de ce que l'on obtient dans les matériaux n⁺ déformés est présenté sur la figure (VIII-5). En plus des absorptions dues aux transitions interbandes (assistées par les champs électriques des dislocations) et intrabandes (figure VIII-5a), on observe une composante de l'absorption photosensible assez faible, qui est agrandie sur la figure (VIII-5b). Bien qu'étant la différence entre deux grands nombres très proches, la reproductibilité de cette absorption est telle que l'on peut exclure tout artefact. La section d'ionisation optique de ces centres photosensibles présente le maximum proche de 1,2 eV caractéristique des centres EL2. La dépendance avec la température de la

régénération stable → métastable est approximativement analogue à ce que l'on observe dans le matériau n faiblement dopé (voir figure III-7). Nous avons également vérifié qu'une lumière d'énergie inférieure à 1 eV n'avait aucune influence sur le spectre d'absorption optique. La seule différence par rapport au spectre d'absorption dû aux défauts EL2 se situe dans la zone 0,6-1 eV. Nous négligeons cependant cette différence, car le spectre photosensible obtenu dans les matériaux semi-isolants déformés (non dopés ou dopés avec du chrome) est identique à celui présenté sur la figure (VIII-5b). Nous pouvons donc conclure qu'il y a bien création de défauts EL2 par déformation plastique de matériaux n⁺.

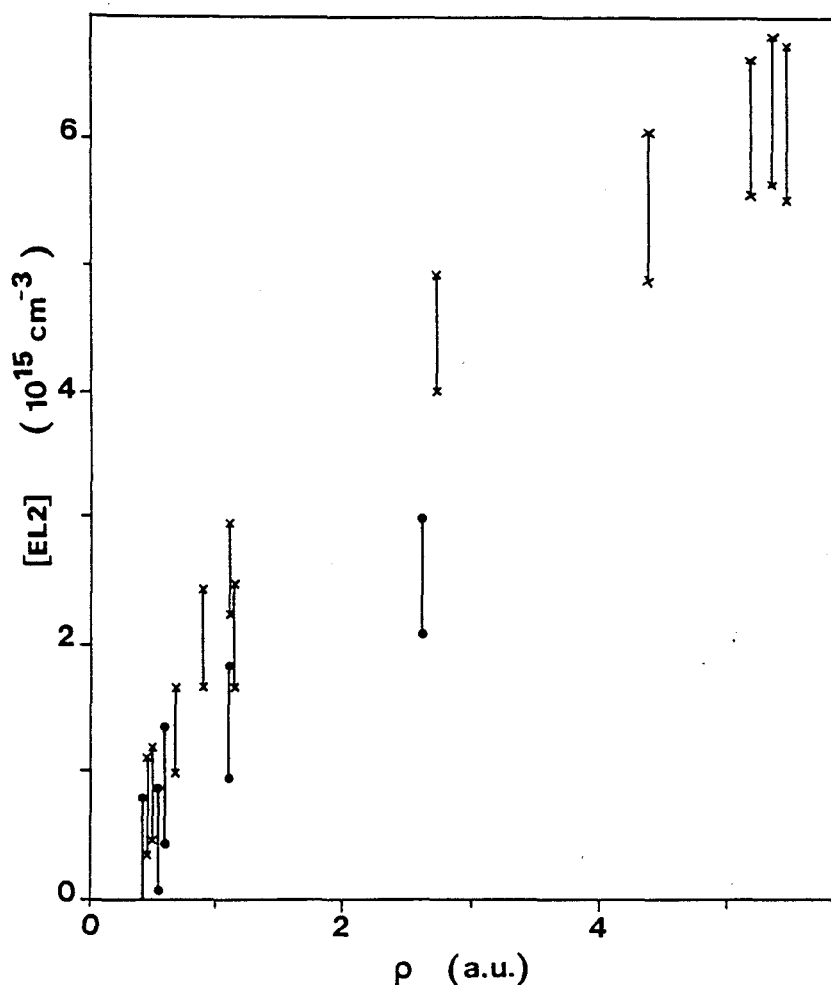


figure VIII-6 : densité [EL2] mesurée par absorption optique en fonction de la densité totale de dislocations, évaluée comme étant proportionnelle au carré de la contrainte appliquée. Le facteur de proportionnalité n'étant pas connu, les abscisses sont présentées en unités arbitraires.

La densité [EL2] est tracée sur la figure (VIII-6) en fonction de la densité de dislocations totale. Cette dernière quantité est évaluée en supposant qu'elle est proportionnelle au carré de la contrainte appliquée (Escaig et al. 1982), ce qui caractérise un mécanisme de durcissement par interaction entre les dislocations glissiles et les dislocations de la forêt. Il semble plus judicieux d'utiliser ce paramètre, qui intègre les différences de pente de durcissement entre les échantillons, que la contrainte finale, qui n'en tient pas compte. Trois points importants sont à noter :

- la densité [EL2] croît approximativement linéairement pour les faibles déformations
- la création de centres EL2 est moins efficace pour les fortes déformation (effet de saturation)
- la création de centres EL2 est plus efficace dans le matériau dopé sélénium que dans celui dopé silicium

Remarquons que, pour une déformation de l'ordre de 12%, on obtient environ $6 \cdot 10^{15}$ EL2/cm³ dans GaAs:Se : il y a bien création de défauts EL2 en densité significative lors de la déformation plastique.

Dans ce qui précède, on a fait l'hypothèse implicite que seuls les défauts EL2 présentent l'effet de "photoquenching". S'il existait d'autres défauts possédant cette caractéristique, ces conclusions ne seraient plus valables. Ainsi, Haga et al. (1988a,b) ont également observé une augmentation de la composante photosensible de l'absorption après déformation de matériau n peu dopé ($n \approx 10^{13}$ /cm³). Ils ont cependant conclu que les défauts ponctuels responsables de cette absorption ne sont pas analogues aux défauts EL2 natifs, et donc ne sont pas des EL2, car ils ne se comportent pas de façon identique lors de recuits à des températures entre 600°C et 900°C. Cette conclusion nous paraît discutable, car ils ont également observé une différence de comportement, dans la même gamme de température, pendant le recuit de centres EL2 natifs présents dans des matériaux obtenus par tirage Czochralski ou Bridgmann. Leurs résultats suggèrent que le défaut EL2 est stable jusqu'au moins 1000°C, et que tout changement de la densité [EL2] pour des températures inférieures résulte d'interactions avec d'autres défauts ponctuels qui peuvent s'agglomérer sur les défauts EL2 présents, et donc modifier leurs caractéristiques, ou au contraire former de nouveaux centres EL2. La seule caractéristique commune aux matériaux Czochralski ou Bridgmann, la destruction des EL2 après recuit à des températures supérieures à 1000°C, est également observée dans les matériaux déformés. Il n'existe donc pas, à notre avis, d'évidence expérimentale de l'existence dans GaAs de défauts photosensibles différents de EL2. De plus, la similitude des caractéristiques des défauts EL2 natifs ou créés par déformation plastique est telle qu'il semble improbable que l'on ait affaire à des défauts très différents. Tout au plus peut-on considérer que les centres EL2 natifs présents dans les matériaux Czochralski, les natifs présents dans les matériaux Bridgmann et ceux créés par déformation sont trois membres différents

de la famille EL2, dont l'existence a été suggérée par Taniguchi et al. (1983, 1984) à la suite d'une étude de l'efficacité spectrale du 'photoquenching'.

VIII-2-3 régénération de l'état stable de EL2 après déformation

Utilisant les propriétés de métastabilité du défaut EL2, nous avons montré au chapitre III que la déformation plastique entraînait l'apparition de zones déplétées. Ces mesures peuvent être utilisées pour évaluer la position des centres EL2 présents après déformation par rapport aux dislocations. La figure (VIII-7) présente la densité de centres EL2 dans l'état stable après éclaircissement en fonction de la température de recuit pour GaAs faiblement dopé. Le matériau non déformé contient environ $4 \cdot 10^{16}$ EL2 cm^{-3} (courbe a). Cette densité double approximativement après déformation (6,6%, courbe b). La courbe b montre que la densité de centres EL2 créés par déformation plastique est égale à la densité de centres situés dans des zones déplétées (qui se régénèrent pour $T > 100\text{K}$). Faisant l'hypothèse que les centres natifs ne sont pas affectés par la déformation et se

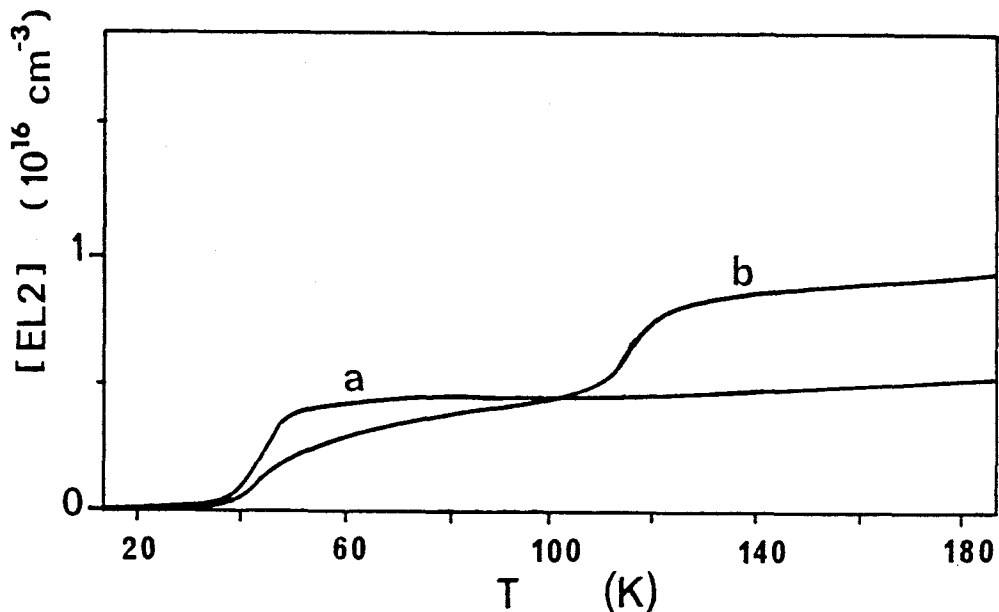


figure VIII-7 : densité de défauts EL2 dans l'état stable mesurée en fonction de la température de recuit, après éclaircissement ($h\nu=1,2\text{eV}$) à 20K pendant un temps suffisant pour que tous les centres EL2 aient été transférés dans l'état métastable, dans n-GaAs ($n \approx 2 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$) non déformé (a) et déformé à 6,6% (b).

régénèrent à $T \leq 50\text{K}$, nous concluons que les centres créés par déformation sont tous compris à l'intérieur du cylindre de déplétion autour de la dislocation (de rayon $\approx 200\text{\AA}$).

Les matériaux fortement dopés n ne contiennent pas de défauts EL2 avant déformation. Parmi ceux créés pendant la déformation, nous avons montré (voir chapitre III) qu'une partie se trouvait dans la zone déplétée autour des dislocations. Ceci est illustré de façon quantitative sur la figure (VIII-8), où est tracée le pourcentage de centres EL2 pour lesquels la transition métastable \rightarrow stable a lieu à $T > 50\text{K}$ (donc situé à l'intérieur du cylindre de déplétion de rayon $\approx 40\text{\AA}$) en fonction de la déformation. On constate sur cette figure que ce pourcentage augmente avec la déformation, et surtout qu'une majeure partie de ces centres sont à l'intérieur de la zone déplétée. Les centres EL2 créés au cours de la déformation plastique sont donc tous assez proches de dislocations.

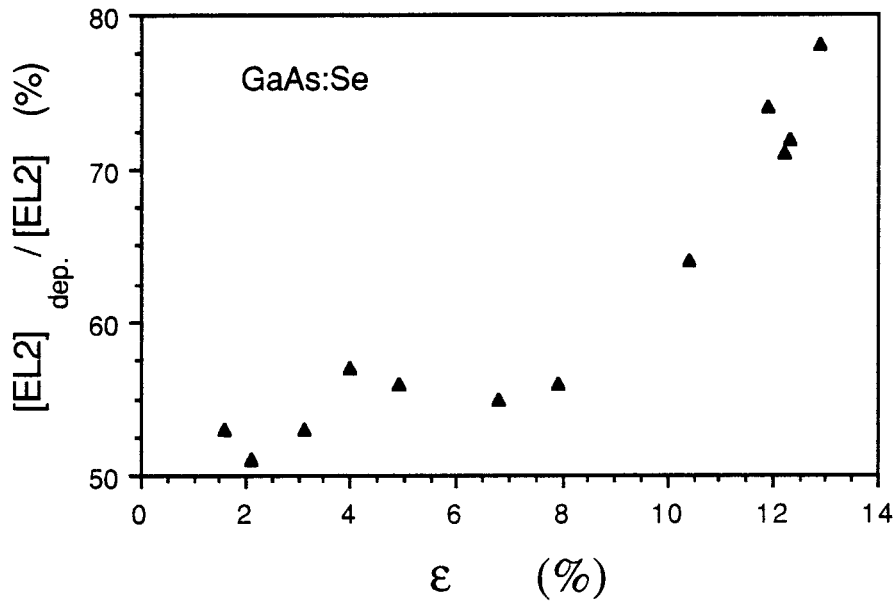


figure VIII-8 : pourcentage de défauts EL2 créés par déformation pour lesquels la transition métastable \rightarrow stable a lieu à $T > 50\text{K}$ (donc situés dans une zone déplétée) en fonction de la déformation dans GaAs:Se.

VIII-3 discussion

L'effet de saturation de la création de centres EL2 par la déformation et l'efficacité plus grande de cette création dans certains matériaux suggèrent que la déformation plastique ne crée pas les centres EL2 complets, mais seulement une partie du complexe. Des défauts natifs, dont la densité est limitée,

sont également nécessaires. Supposant, ce qui semble maintenant bien admis, que le défaut EL2 est un défaut complexe intrinsèque comprenant l'antisite As_{Ga} , ces remarques posent les questions suivantes :

- quelle est la partie du complexe fabriquée au cours de la déformation plastique (antisite ou autre) ?
- quel est le défaut natif ?
- suivant les réponses à ces deux questions, quelles sont les conséquences pour les différents modèles microscopiques ?

VIII-3-1 création d' As_{Ga} par déformation plastique ?

Nous avons examiné au chapitre précédent différents modèles de créations de défauts simples par déformation. Ainsi, Weber et al. (1982) et Figielski (1985) ont proposé des modèles assez similaires où des antisites As_{Ga} sont fabriqués à partir d'une sursaturation initiale en atomes d'arsenic en position interstitielle, afin d'expliquer l'augmentation de la densité $[As_{Ga}^{4+}]$ observée après déformation (voir figure VIII-1). Suivant ces modèles, la fabrication d'un antisite au cours d'un processus élémentaire de montée consomme deux interstitiels. L'existence d'interstitiels isolés n'ayant jamais été mise en évidence dans GaAs (dans les matériaux bruts de croissance), Figielski (1987) a proposé que les sources d'interstitiels soient les microprécipités d'arsenic observés par microscopie électronique en transmission (Cullis et al. 1980, Lee et al. 1988) ou par tomographie infrarouge (Suchet et al. 1987). Dans ce modèle, la saturation de la création d'EL2 résulterait de la transformation de tous les interstitiels, et semble compatible avec les densités et tailles moyennes de ces précipités (d'après les valeurs de Cullis et al. 1980). La production d'antisites par déformation peut également résulter de la fabrication par glissement de bilacunes $V_{Ga}-V_{As}$ qui se combineront après migration avec des As_i , suivant le mécanisme schématisé par l'équation (VII-3). Les interstitiels nécessaires à ce processus pourraient soit être des défauts natifs (hypothèse 1), soit résulter de la déformation (hypothèse 2). Cependant, la déformation plastique crée autant d'atomes de gallium en position interstitielle que d'atomes d'arsenic. La recombinaison entre les bilacunes et les biinterstitiels résultant de la déformation ne devraient donc pas se traduire par une augmentation notable de la densité $[As_{Ga}]$ ce qui nous conduit à rejeter la deuxième hypothèse. La première hypothèse suppose un processus identique à celui proposé par Figielski (1985), c'est à dire qu'il consomme des interstitiels natifs, par exemple sous la forme de microprécipités.

L'objection majeure à ces modèles de créations d'antisites par déformation plastique vient du fait que l'augmentation de la densité $[As_{Ga}^{4+}]$ peut ne traduire qu'une modification de la position du niveau de Fermi (voir discussion au paragraphe VIII-1-3). Dans cette hypothèse, il devrait y avoir saturation de $[As_{Ga}^{4+}]$ pour des grandes déformations quand tous les antisites sont dans l'état de charge

paramagnétique : c'est ce qui est observé par Wattenbach et al. (1988) (mais demande à être confirmé). Ces auteurs remarquent néanmoins que la densité d'antisites dans les échantillons les plus déformés atteint $\approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$: cette valeur élevée leur semble être une preuve de la création d'antisites pendant la déformation.

Ce problème est totalement lié au problème de la mesure de la densité totale $[\text{As}_{\text{Ga}}]$ dans un matériau. Dans l'hypothèse d'une création d'antisites par déformation, la densité totale $[\text{As}_{\text{Ga}}]$ serait nulle dans les matériaux n^+ (afin d'expliquer l'absence d'EL2), mais pas dans ceux semi-isolants ou faiblement dopés, et augmenterait après déformation dans tous les matériaux. Dans l'hypothèse contraire (effet de la position du niveau de Fermi), la densité $[\text{As}_{\text{Ga}}]$ serait constante au cours de la déformation quel que soit le matériau, et ne dépendrait que de sa valeur initiale. Il serait intéressant, par exemple, de savoir si la densité $[\text{As}_{\text{Ga}}]$ dans les matériaux n^+ est nulle ou non. Malheureusement, les techniques de R.P.E. ne sont pas utilisables directement dans ces matériaux. De même, la bande de luminescence centrée sur 0,8 eV (Windscheif et al. 1983) est associée aux antisites dans l'état de charge $\text{As}_{\text{Ga}}^{4+}$, alors qu'ils devraient se trouver dans l'état $\text{As}_{\text{Ga}}^{3+}$ dans les matériaux n^+ .

Bien que la création d'antisites au cours de la déformation plastique ne puisse pas être définitivement écartée, il nous semble plus probable que l'augmentation de la densité $[\text{As}_{\text{Ga}}^{4+}]$ traduise une modification de la position du niveau de Fermi.

VIII-3-2 création d'EL2 par déformation plastique : un modèle possible

Dans l'hypothèse où la déformation ne crée pas d'antisites, c'est donc l'autre composante du centre EL2 qui apparaît après déformation. L'effet de saturation de la création de défauts EL2 (voir la figure VIII-6) résulterait alors de l'utilisation de tous les antisites natifs. Suivant le modèle de Farvacque et al. (1987), cette autre composante pourrait être soit une bilacune, soit un interstitiel isolé (Ga_i ou As_i). Nous avons mis en évidence (voir le chapitre précédent) la création de défauts lacunaires stables, du type de la bilacune, au cours de la déformation. La création d'atomes interstitiels, prévue par ce même modèle, ne peut cependant pas être ignorée bien qu'elle ne soit pas prouvée expérimentalement.

La création de défauts EL2 pendant la déformation nous semble le mieux décrite par le modèle suivant. Des défauts intrinsèques (bilacunes, interstitiels ?) résultant de l'interaction entre les dislocations de glissement et celles de la forêt se combinent avec des antisites As_{Ga} pour former les défauts EL2. La

dispersion des résultats dans les matériaux de type n traduirait simplement la différence de densités initiales d'antisites. Les matériaux semi-isolants, qui ont été les plus étudiés, ne nous semblent pas constituer un cas très favorable pour cette étude du fait de la grande sensibilité de l'état de charge des défauts EL2 envers la position du niveau de Fermi.

VIII-3-3 modèles microscopiques d'EL2 : conséquences

Il n'est pas possible de décider au vu de ces seuls résultats de déformation plastique si l'augmentation de la densité [EL2] résulte de la création de bilacunes ou d'interstitiels, ce qui correspondrait respectivement aux modèles microscopiques $As_{Ga}-V_{As}-V_{Ga}$ (Zou et al. 1987), $As_{Ga}-V_{Ga}-V_{As}$ (Wager et al. 1987), ou $As_{Ga}-As_i$ (von Bardeleben et al. 1985). Le modèle antisite-interstitiel nous semble cependant moins probable pour les raisons suivantes :

- l'interaction électrostatique entre As_{Ga} et As_i n'est jamais attractive, ce qui oblige à imaginer des modèles compliqués pour justifier la formation du complexe (Baraff et al. 1988).
- il semble difficile de comprendre pourquoi des As_i sont présents dans les matériaux n ou semi-isolants et absents dans les n⁺.
- les paires de Frenkel du sous-réseau arsenic créées par irradiation électronique se recombinent vers 200°C, sans doute du fait de la mobilité des interstitiels (Pons et al. 1985). Il serait donc étonnant que la paire $As_{Ga}-As_i$ soit stable jusqu'au moins 800°C, comme le défaut EL2 (Makram-Ebeid et al. 1982).
- il paraît difficile de faire cohabiter des interstitiels As_i , même sous forme de complexes, et des lacunes V_{As} . Or, les mesures de temps de vie des positons ont montré l'existence de V_{As} dans les matériaux de type n.

Au contraire, les modèles antisite-bilacune semblent plus compatibles avec l'observation de défauts lacunaires natifs par les mesures de temps de vie des positons. Les bilacunes semblent stables même à haute température (Xiong 1987). L'absence de centres EL2 dans les matériaux n⁺ peut s'expliquer par un piégeage préférentiel des bilacunes par les impuretés, se traduisant par la présence de nombreux complexes lacune-impureté. Le principal argument contre les modèles antisite-bilacune vient de l'interprétation des mesures d'E.N.D.O.R. (Meyer et al. 1986) par le modèle $As_{Ga}-As_i$. En fait, Wager et al. (1989) ont proposé que le modèle $As_{Ga}-As_i$ n'était pas le seul compatible avec les résultats d'E.N.D.O.R., mais seulement un des modèles compatibles. Cette proposition reste néanmoins à vérifier. La question de la structure microscopique du défaut EL2 reste de toute façon ouverte. Il serait notamment intéressant de poursuivre les calculs de Baraff et al. (1985b), qui ont proposé que le complexe $As_{Ga}-V_{As}$ soit la partie commune de la famille EL2, et de vérifier si le défaut triplet antisite-bilacune peut raisonnablement expliquer les propriétés associées à EL2.

VIII-4 conclusion

Les mesures de [EL2] dans différents matériaux avant et après déformation montrent qu'il n'y a pas création du complexe complet par déformation plastique, mais seulement de l'un des constituants du complexe. La formation de défauts EL2 n'est possible que si l'autre composante, sans doute l'antisite As_{Ga} , est déjà présente avant déformation. La dispersion apparente des résultats d'un auteur à l'autre peut alors s'expliquer par la différence dans les densités d'antisites natifs disponibles.

CONCLUSION

L'introduction de dislocations par déformation plastique modifie notablement les propriétés optiques dans GaAs. Nous avons ainsi pu mettre en évidence :

- un décalage des transitions d'absorption interbande vers les basses énergies, résultant de la présence de champs électriques intenses autour des dislocations. L'amplitude de ce décalage croît avec la déformation et dépend du matériau étudié (type de dopage, niveau de dopage).
- une réduction de l'absorption optique intrabande, qui traduit essentiellement une réduction de la densité de porteurs libres.
- l'apparition de zones fortement déplétées, donc de champs électriques, autour des dislocations.

Nous avons développé un modèle qui permet de calculer l'absorption optique interbande induite par les champs électriques associés aux dislocations (champ de ligne chargée, champ piezoélectrique et champ de déformation) dans tout semiconducteur (les calculs étant directement utilisables pour ceux cristallisant dans la structure zinc-blende). A l'aide de ce modèle, nous avons pu montrer que deux bandes d'énergie distinctes D1 et D2 sont probablement associées aux dislocations dans GaAs. La bande d'énergie D1 est proche de la bande de valence et la bande d'énergie D2 est proche du milieu de la bande interdite.

L'objectif initial de cette étude était de mettre en évidence des transitions optiques directes à partir de bandes d'énergie dues aux dislocations dans GaAs, que ce soit par absorption optique ou recombinaison radiative. Nous n'y sommes jamais parvenu, malgré la diversité des échantillons étudiés, comme d'ailleurs tous les auteurs ayant précédemment entrepris des études similaires. En fait, cet objectif nous semble maintenant irréaliste, pour les raisons physiques suivantes. Cette absence pourrait se comprendre comme traduisant la dispersion des bandes d'énergies des dislocations dans la bande interdite (effet de reconstruction variable) ou en supposant que les sections d'ionisation optique des dislocations sont faibles.

La réduction de la densité de porteurs libres par piégeage sur les bandes d'énergie des dislocations D1 et D2 explique la réduction de l'absorption intrabande. La présence de dislocations pourrait également conduire à une augmentation de l'absorption intrabande si les mécanismes de diffusion qui leurs sont associés sont efficaces. Nous avons calculé l'absorption intrabande résultant de la présence des champs électriques de ligne chargée, piezoélectrique et de déformation et nous avons essayé de mettre en évidence quelles étaient les conditions les plus favorables pour pouvoir les observer. Il semble cependant difficile de pouvoir observer expérimentalement l'effet de diffusion dû aux dislocations, car elles sont des centres diffuseurs peu efficaces dans le domaine des longueurs d'ondes usuelles.

Il apparaît également après déformation une bande de luminescence centrée sur 1,13 eV et polarisée perpendiculairement au plan de glissement principal. Les caractéristiques de cette bande de luminescence (largeur à mi-hauteur, observation ou non en fonction du dopage et de la déformation) nous conduisent à l'associer à des défauts ponctuels localisés au cœur des dislocations : les solitons ou les décrochements pourraient être ces défauts. Il serait certainement très intéressant d'approfondir cette hypothèse, notamment afin de comprendre les mécanismes impliqués lors du vieillissement de composants optoélectroniques.

Nous avons également été amenés à étudier la création de défauts ponctuels intrinsèques lors du mouvement des dislocations. Nos résultats, associés à des modèles déjà publiés, montrent qu'une des réponses à cette question est la formation de bilacunes $V_{Ga}-V_{As}$, que ce soit par glissement (mécanisme le plus probable dans nos essais) ou par montée. Ces bilacunes se propagent dans le cristal sans le bouleverser, et peuvent s'agglomérer pour former des petits amas lacunaires. Elles peuvent aussi se combiner avec des défauts natifs pour former d'autres défauts complexes. Une des conséquences de la création de bilacunes pourrait être la création par déformation plastique du défaut EL2 dans GaAs, que nous avons clairement mise en évidence et pour laquelle nous proposons un modèle.

Annexe : quelques constantes physiques de GaAs

paramètre du réseau :	$a = 5,65 \text{ \AA}$
vecteur de Burgers :	$b = 4 \text{ \AA}$
permittivité :	$\varepsilon_L = 12,85$
constante piezoélectrique :	$e_{14} = 0,157 \text{ Cb/m}^2$
masses effectives :	$m_e^* = 0,063 \cdot m_0$
	$m_{hh}^* = 0,5 \cdot m_0$
	$m_{lh}^* = 0,076 \cdot m_0$

Bibliographie :

- Argyres P.N. Phys. Rev. **126**, 1386 (1962)
- Astié P., Couderc J.J., Chomel P., Quelard D. et Duseaux M.
Phys. Stat. Sol. a**96**, 225 (1986)
- Auzel F., Jeanlouis A.M. et Meichenin D. 17th I.C.P.S. 1121 (1985)
- Bagduev E.G. et Shikhsaidov M.S. Sov. Phys. Sol. St. **30**, 85 (1988)
- Baraff G.A. et Schlüter M. Phys. Rev. Lett. **55**, 1327 (1985a)
- Baraff G.A. et Schlüter M. Phys. Rev. Lett. **55**, 2340 (1985b)
- Baraff G.A. et Schlüter M. Phys. Rev. **B33**, 7346 (1986)
- Baraff G.A., Lannoo M. et Schlüter M. Phys. Rev. **B38**, 6003 (1988)
- Barth W., Elsaesser K. et Güth W. Phys. Stat. Sol. a**34**, 153 (1976)
- Bazhenov A.V., Osip'yan Y.A. et Shteinman E.A. Sov. Phys. Sol. St. **22**, 228 (1980a)
- Bazhenov A.V. et Osip'yan Y.A. Sov. Phys. Sol. St. **22**, 579 (1980b)
- Bazhenov A.V. et Krasil'nikova L.L. Sov. Phys. Sol. St. **23**, 2068 (1981)
- Bazhenov A.V. et Krasil'nikova L.L. Sov. Phys. Sol. St. **26**, 356 (1984a)
- Bazhenov A.V. et Krasil'nikova L.L. Sov. Phys. Sol. St. **26**, 367 (1984b)
- Benakki S., Goltzene A., Schwab C., Wang G. et Zou Y.
Phys. Stat. Sol. b**138**, 143 (1986)
- Bishop S.G., Shanabrook B.V. et Moore W.J. J. Appl. Phys. **56**, 1785 (1984)
- Böhm K. et Gwinner D. Appl. Phys. **17**, 155 (1978)
- Böhm K. et Fischer B. J. Appl. Phys. **50**, 5453 (1979)
- Bois D. Thèse d'état Lyon (1972)
- Bourgoin J.C. et Lannoo M. Rev. Phys. Appl. **23**, 863 (1988)
- Brandt W. et Dupasquier A. 'Positron Solid State Physics' Proc. Int. School of Phys.
"Enrico Fermi" Varenna 1981, North-Holland Pub. Comp. (1983)
- Braunstein R. et Kane E.O. J. Phys. Chem. Sol. **23**, 1423 (1962)
- Bray R. Sol. St. Comm. **60**, 867 (1986)
- Brodovoi V.A. et Peka G.P. Sov. Phys. Sol. St. **13**, 2015 (1972)
- Callaway J. Phys. Rev. **130**, 549 (1963)
- Callaway J. Phys. Rev. **134A**, 998 (1964)
- Chelikowsky J.R. et Cohen M.L. Phys. Rev. **B14**, 556 (1976)
- Choi S.K., Mihara M. et Ninomiya T. Jap. J. Appl. Phys. **16**, 737 (1977)
- Christoffel E., Goltzene A., Schwab C., Wang G. et Ju W. 5th Conf. s.i. III-V materials
Malmö (Suède) Adam Hilger Grossmann, Ledebø (eds.) 401 (1988)
- Corbel C., Stucky M., Hautojärvi P., Saarinen K. et Moser P.
Phys. Rev. **B38**, 8192 (1988)
- Cullis A.G., Augustus P.D. et Stirland D.J. J. Appl. Phys. **51**, 2556 (1980)
- Dabrowski J. et Scheffler M. Phys. Rev. Lett. **60**, 2183 (1988)

- Dannefaer S. et Kerr D. *J. Appl. Phys.* **60**, 591 (1986)
- Depraetère E. Thèse de doctorat Lille (1989)
- Depraetère E., Vignaud D., Farvacque J.L., Sieber B. et Lefebvre A.
à paraître (1990)
- Dlubek G. et Krause R. *Phys. Stat. Sol.* **a102**, 443 (1987)
- Dlubek G., Dlubek A., Krause R., Brümmer O., Friedland K. et Rentzsch R.
Phys. Stat. Sol. **a106**, 419 (1988a)
- Dlubek G., Dlubek A., Krause R. et Brümmer O. *Phys. Stat. Sol.* **a107**, 111 (1988b)
- Escaig B., Farvacque J.L. et Ferré D. *Phys. Stat. Sol.* **a71**, 329 (1982)
- Faivre G. et Saada G. *Phys. Stat. Sol.* **b52**, 127 (1972)
- Farvacque J.L. Thèse d'état Lille (1977)
- Farvacque J.L. et Lenglard P. *Phys. Stat. Sol.* **b80**, 361 (1977a)
- Farvacque J.L. et Lenglard P. *Phys. Stat. Sol.* **b80**, 433 (1977b)
- Farvacque J.L. et Ferré D. *Rev. Phys. Appl.* **15**, 33 (1980a)
- Farvacque J.L., Ferré D. et Lenglard P. *Inst. Phys. Conf. Ser.* **59**, 389 (1980b)
- Farvacque J.L. et Vignaud D. *Proc. 13th I.C.D.S. Coronado* (1984)-
Metallurg. Soc. AIME Kimerling, Parsey (eds.) 373 (1985a)
- Farvacque J.L. et Vignaud D. *Phys. Rev.* **B31**, 1041 (1985b)
- Farvacque J.L. et Gruson B. *Bull. Acad. Sci. USSR (Phys. Ser.)* **51**,13 (1987)
- Ferré D. et Farvacque J.L. *Phys. Stat. Sol.* **a49**, 737 (1978)
- Ferré D. Thèse d'état Lille (1987)
- Figielski T., Wosinski T. et Morawski A. *J. de Phys.* **44**, C4-353 (1983)
- Figielski T. *Appl. Phys.* **A36**, 217 (1985)
- Figielski T. *Phys. Stat. Sol.* **a102**, 493 (1987)
- Franz W. *Z. Naturforsch.* **13**, 484 (1958)
- Gerlach E. et Grosse P. *Festkörperprobleme XVII*, 157 (1977)
- Gerthsen D. *Phys. Stat. Sol.* **a97**, 527 (1986)
- Glinchuk K.D., Linnik L.F. et Rodionov V.E. *Phys. Stat. Sol.* **a18**, K23 (1973)
- Glinchuk K.D., Guroshev V.I. et Prokhorovich A.V.
Cryst. Res. Technol. **22**, 969 (1987)
- Goltzene A., Meyer B. et Schwab C. *J. Appl. Phys.* **57**,1332 (1985)
- Gomez A., Cockaine D.J.H., Hirsch P.B. et Vitek V. *Phil. Mag.* **31**, 105 (1975)
- Gomez A. et Hirsch P.B. *Phil. Mag.* **36**, 169 (1977)
- Gorodnichenko O.K., Glushkov E.A. et Kovalenko V.F.
Sov. Phys. Sol. St. **25**, 1476 (1983)
- Guillot G. *Rev. Phys. Appl.* **23**, 833 (1988a)
- Guillot G. communication personnelle (1988b)
- Guislain H.J., De Wolf L. et Clauws P. *J. Electron. Mater.* **6**, 541 (1977)
- Guislain H.J., De Wolf L. et Clauws P. *J. Electron. Mater.* **7**, 83 (1978)
- Gwinner D. et Labusch R. *J. de Phys.* **40**, C6-75 (1979)
- Haga T., Suezawa M. et Sumino K. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **104**, 387 (1988a)
- Haga T., Suezawa M. et Sumino K. *Jap. J. Appl. Phys.* **27**, 1929 (1988b)

- Hautojärvi P. 'Positrons in solids', Topics in current physics, **12**, Springer-Verlag (1979)
- Hautojärvi P., Moser P., Stucky M., Corbel C. et Plazaola F. *Appl. Phys. Lett.* **48**, 809 (1986)
- Heggie M. et Jones R. *Phil. Mag.* **B48**, 365 (1983)
- Heinke W. et Queisser H.J. *Phys. Rev. Lett.* **33**, 1082 (1974)
- Hennel A.M., Szuszkiewicz W. et Martinez G. *Rev. Phys. Appl.* **15**, 697 (1980)
- Hirth J.P. et Lothe J. "Theory of dislocations" Mc Graw Hill New-York (1968)
- Hofman D.M., Meyer B.K., Lohse F. et Spaeth J.M. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1187 (1984)
- Hornstra J. *J. Phys. Chem. Sol.* **5**, 129 (1958)
- Hutchinson P.W. et Dobson P.S. *Phil. Mag.* **32**, 745 (1975)
- Hutchinson P.W., Dobson P.S., Wakefield B. et O'Hara S. *Sol. St. Electron.* **21**, 1413 (1978)
- Ikoma T. et Mochizuki Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L935 (1985)
- Ishida T., Maeda K. et Takeuchi S. *Appl. Phys.* **21**, 257 (1980)
- Jansen R.W., Wolde-Kidane D.S. et Sankey O.F. *J. Appl. Phys.* **64**, 2415 (1988)
- Jensen B. *Ann. Phys.* **80**, 284 (1973)
- Jensen B. *Ann. Phys.* **95**, 229 (1975)
- Jones R. *Phil. Mag.* **39**, 21 (1979)
- Jones R., Oberg S. et Marklund S. *Phil. Mag.* **B43**, 839 (1981)
- Kadota Y. et Chino K. *Jap. J. Appl. Phys.* **22**, 1563 (1983)
- Kane E.O. *J. Phys. Chem. Sol.* **12**, 181 (1959)
- Keldysh L.V. *Sov. Phys. JETP* **7**, 788 (1958)
- Kesteloot R. Thèse de 3^{me} cycle Lille (1981)
- Kingston K.H. et Leonberger F.J. *IEEE J. Quant. Electr.* **19**, 1443 (1983)
- Klassen N. V. et Osip'yan Y.A. *Sov. Phys. Sol. St.* **14**, 3094 (1973)
- Kressel H., Dunse J.U., Nelson H. et Hawrylo F.Z. *J. Appl. Phys.* **39**, 2006 (1968)
- Kuesters K.H., De Cooman B.C. et Carter C.B. *Phil. Mag.* **A53**, 141 (1986)
- Kuramoto E., Takeuchi S., Noguchi M., Chiba T. et Tsuda N. *J. Phys. Soc. Jap.* **34**, 103 (1973)
- Labusch R. et Schröter W. dans 'Collective treatise on dislocations' edr. Nabarro **5**, 127 (1980)
- Lagowski J., Gatos H.C., Parsey J.M., Wada K., Kaminska M. et Walukiewicz W. *Appl. Phys. Lett.* **40**, 342 (1982)
- Lambert L.M. *Phys. Rev.* **138A**, 1569 (1965)
- Lannoo M. *Phys. Rev.* **B36**, 9355 (1987)
- Lee B.T., Gronsky R. et Bourret E.D. *J. Appl. Phys.* **64**, 114 (1988)
- Leyral P. Thèse d'état Lyon (1984)
- Lin-Chung P.J. et Reinecke T.L. *Phys. Rev.* **B27**, 1101 (1983)
- Lindhard J. *Kong. Danske Vid. Selsk., Mat.-Phys. Medd.* **28**, 8 (1954)
- Loualiche S., Nouailhat A., Guillot G. et Lannoo M. *Phys. Rev.* **B30**, 5822 (1984)
- Louchet F. et Thibault-Desseaux J. *Rev. Phys. Appl.* **22**, 207 (1987)

- Maeda K., Sato M., Kubo A. et Takeuchi S. *J. Appl. Phys.* **54**, 161 (1983)
- Maeda K. 'Dislocations in solids' Yamada Science Foundation
Univers. Tokyo Press 425 (1985)
- Makram-Ebeid S. *Appl. Phys. Lett.* **37**, 464 (1980)
- Makram-Ebeid S., Gautard D., Devillard P. et Martin G.M.
Appl. Phys. Lett. **40**, 161 (1982)
- Makram-Ebeid S., Langlade P. et Martin G.M. "Semi-insulating III-V materials"
Kah-nee-ta eds. D.C. Look et J.S. Blakemore (Shiva Nantwich, Grande-
Bretagne) 184 (1984)
- Martin G.M., Mitonneau A. et Mircea A. *Electron. Lett.* **13**, 191 (1977)
- Martin G.M., Farges J.P., Jacob G., Hallais J.P. et Poiblaud G.
J. Appl. Phys. **51**, 2840 (1980)
- Martin G.M. *Appl. Phys. Lett.* **39**, 747 (1981)
- Martin G.M., Jacob G., Poiblaud G., Goltzene A. et Schwab C.
Inst. Phys. Conf. Ser. **59**, 281 (1981)
- Martin G.M., Terriac P., Makram-Ebeid S., Guillot G. et Gavand M.
Appl. Phys. Lett. **42**, 61 (1983)
- Martin S., Duseaux M. et Erman M. 'International Symposium on GaAs and Related
Compounds' Biarritz (1984) *Inst. Phys. Conf. Ser.* **74**, 53 (1984)
- Mascher P., Kerr D. et Dannefaer S. *J. Cryst. Growth* **85**, 295 (1987)
- Masut R., Penchina C.M. et Farvacque J.L. *J. Appl. Phys.* **53**, 4964 (1982)
- Meyer B.K., Hofmann D.M. et Spaeth J.M. "Defects in semiconductors"
Materials Science Forum **10-12**, 311 (1986)
- Meyer M., Miles M.H. et Ninomiya T. *J. Appl. Phys.* **38**, 4481 (1967)
- Mitonneau A. et Mircea A. *Sol. St. Comm.* **30**, 157 (1979)
- Mochizuki Y. et Ikoma T. *Jap. J. Appl. Phys.* **24**, L895 (1985)
- Morrow R.A. *J. Mater. Res.* **2**, 681 (1987)
- Moss T.S. *J. Appl. Phys.* **32**, 2136 (1962)
- Nakada Y. et Imura T. *Phys. Stat. Sol. a***103**, 435 (1987)
- Nakata H. et Ninomiya T. *J. Phys. Soc. Jap.* **42**, 552 (1977)
- Ninomiya T. *J. de Phys.* **40**, C6-143 (1979)
- Nojima S. *J. Appl. Phys.* **58**, 3485 (1985)
- Oberg S. *Phys. Stat. Sol. b***89**, K127 (1978)
- Omling P., Weber E.R. et Samuelson L. *Phys. Rev.* **B33**, 5880 (1986)
- Osvenskii V.B., Proshko G.P. et Grekova S.N. *Sov. Phys. Sol. St.* **13**, 1409 (1971)
- Paige E.G.S. et Rees H.D. *Phys. Rev. Lett.* **16**, 444 (1966)
- Parker J.C. et Bray R. *Phys. Rev.* **B37**, 6368 (1988)
- Peka G.P. et Brodovoi V.A. *Sov. Phys. Semicon.* **7**, 1100 (1974)
- Petroff P.M. et Hartman R.L. *J. Appl. Phys.* **45**, 3899 (1974)
- Petroff P.M. et Kimerling L.C. *Appl. Phys. Lett.* **29**, 461 (1976)
- Pons D. et Bourgoin J.C. *J. Phys. C* **18**, 3839 (1985)
- Puska M.J., Jepsen O., Gunnarsson O. et Nieminen R.M.
Phys. Rev. **B34**, 2695 (1986)

- Puska M.J. Phys. Stat. Sol. a**102**, 11 (1987)
- Puska M.J. et Corbel C. Phys. Rev. B**38**, 9874 (1988)
- Rao E.V.K., Duhamel N., Favennec P.N. et L'Haridon H.
J. Appl. Phys. **49**, 3898 (1978)
- Read W.T. Phil. Mag. **45**, 775 (1954)
- Rezazadeh A.A. et Palmer D.W. J. Phys. C **18**, 43 (1985)
- Saada G. Phys. Stat. Sol. b**44**, 717 (1971)
- Schröter W. Phys. Stat. Sol. a**19**, 159 (1973)
- Shockley W. Phys. Rev. **91**, 228 (1953)
- Silverberg P., Omling P. et Samuelson L. Appl. Phys. Lett. **52**, 1689 (1988)
- Skowronski M., Lagowski J., Muhlstein M., Kang C.H., Dabkowski F.P., Hennel A. et
Gatos H.C. J. Appl. Phys. **62**, 3791 (1988)
- Spitzer W.G. et Whelan J.M. Phys. Rev. **114**, 59 (1959)
- Stievenard D. et Bourgoin J.C. J. Appl. Phys. **59**, 743 (1986)
- Stillmann G.E., Wolfe C.M., Bozler C.O. et Rossi J.A. Appl. Phys. Lett. **28**, 544
(1976)
- Stucky M., Corbel C., Geoffroy B., Moser P. et Hautojärvi P. 'Defects in
semiconductors' Ed. H.J. von Bardeleben Materials Science Forum
(Trans Tech Publications, Suisse) **10-12**, 283 (1986)
- Stucky M. Thèse de Docteur Ingénieur Paris (1987)
- Sturge M.D. Phys. Rev. **127**, 768 (1962)
- Suchet P., Duseaux M., Gillardin, Le Bris J. et Martin G.M.
J. Appl. Phys. **62**, 3700 (1987)
- Suezawa M., Hara A. et Sumino K. Act. Phys. Pol. A**69**, 423 (1986a)
- Suezawa M. et Sumino K. Jap. J. Appl. Phys. **25**, 533 (1986b)
- Swaminathan V. et Copley S.M. J. Am. Ceram. Soc. **58**, 482 (1975)
- Taniguchi M. et Ikoma T. J. Appl. Phys. **54**, 6448 (1983)
- Taniguchi M. et Ikoma T. Appl. Phys. Lett. **45**, 69 (1984)
- Thommen K. Radiation Eff. **2**, 201 (1970)
- Thurmond C.D. J. Electrochem. Soc. **122**, 1133 (1975)
- Uedono A., Iwase Y. et Tanigawa S. 'Positron annihilation' 711,(1985)
- Ulrici W. Phys. Stat. Sol. a**84**, 243 (1984)
- Van der Rest J. et Pecheur P. J. Phys. C **17**, 85 (1984)
- Vignaud D., Farvacque J.L. et Ferré D. Phys. Stat. Sol. b**110**, 601 (1982)
- Vignaud D. et Farvacque J.L. Phys. Stat. Sol. b**125**, 785 (1984a)
- Vignaud D. et Farvacque J.L. Phys. Stat. Sol. b**126**, 351 (1984b)
- Vincent G., Bois D. et Chantre A. J. Appl. Phys. **53**, 3643 (1982)
- Von Bardeleben H.J., Stievenard D., Bourgoin J.C. et Huber A.
Appl. Phys. Lett. **47**, 970 (1985)
- Von Bardeleben H.J. et Bourgoin J.C. Phys. Rev. B**33**, 2890 (1986)

- Von Bardeleben H.J., Bagraev N.T. et Bourgoïn J.C.
 Appl. Phys. Lett. **51**, 1454 (1987)
- Vorobkalo F.M., Glinchuk K.D. et Prokhorovich A.V. Phys. St. Sol. a**1**, K109 (1970)
- Vorobkalo F.M., Glinchuk K.D. et Prokhorovich A.V. Phys. St. Sol. a**7**, 135 (1971)
- Vorobkalo F.M., Glinchuk K.D. et Prokhorovich A.V. Phys. St. Sol. a**10**, 651 (1972)
- Vorobkalo F.M., Glinchuk K.D., Prokhorovich A.V. et John G.
 Phys. St. Sol. a**15**, 287 (1973)
- Vovnenko V.I., Glinchuk K.D. et Prokhorovich A.V.
 Sov. Phys. Semicon. **13**, 1062 (1979)
- Wager J.F. et Van Vechten J.A. Phys. Rev. **B35**, 2330 (1987)
- Wager J.F. et Van Vechten J.A. Phys. Rev. **B39**, 1967 (1989)
- Walukiewicz W., Lagowski J. et Gatos H.C. Appl. Phys. Lett. **43**, 112 (1983)
- Wang G., Zou Y., Benakki S., Goltzene A. et Schwab C.
 J. Appl. Phys. **63**, 2595 (1988)
- Wannier G. Phys. Rev. **117**, 432 (1960)
- Wattenbach M., Krüger J., Kisielowski-Kemmerich C. et Alexander H.
 15th I.C.D.S. Budapest (Hongrie) (1988) Trans Tech Publications
 Edr. G. Ferenczi **38-41**, 73 (1989)
- Weber E.R., Ennen H., Kaufmann U., Windscheif J., Schneider J. et Wosinski T.
 J. Appl. Phys. **53**, 6140 (1982)
- Williams R. Phys. Rev. **117**, 1487 (1960)
- Wilshaw P.R. et Booker G.R. Inst. Phys. Conf. Ser. **76**, 329 (1985)
- Windscheif J., Ennen H., Kaufmann U., Schneider J. et Kimura T.
 Appl. Phys. **A30**, 47 (1983)
- Worner R., Kaufmann U. et Schneider J. Appl. Phys. Lett. **40**, 141 (1982)
- Wosinski T. Phys. Stat. Sol. a**60**, K149 (1980)
- Wosinski T., Morawski A. et Figielski T. Appl. Phys. **A30**, 233 (1983)
- Wosinski T. et Breitenstein O. Phys. Stat. Sol. a**96**, 311 (1986)
- Wosinski T. et Figielski T. Sol. St. Comm. **63**, 885 (1987)
- Wosinski T. J. Appl. Phys. **65**, 1566 (1989)
- Würschum R. et Schaefer H.E. Phys. Stat. Sol. a**103**, 101 (1987)
- Xiong X. Chinese Phys. **7**, 455 (1987)
- Yamamoto N., Hasegawa F., Onomura M. et Nannichi Y.
 Jap. J. Appl. Phys. **24**, L326 (1985)
- Yu P.W. et Walters D.C. Appl. Phys. Lett. **41**, 863 (1982)
- Zou Y. Mater. Lett. **5**, 203 (1987)

