

50376
1990
57

69576

50376
1990
57

N° d'ordre: 526

THESE

présentée à

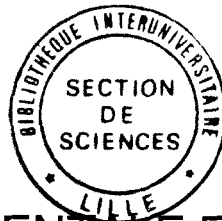
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS
pour l'obtention d'un

Doctorat

spécialité: Sciences des Matériaux

par

Alpha Amadou Oury DIALLO



ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DES
SPECTRES DE PHOTOCONDUCTIVITE
DE GaAs SEMI-ISOLANT

Soutenue le 28 Mai 1990

devant la commission d'examen:

Président	M. L. DOBRZYNSKI	Directeur de Recherche au C.N.R.S
Rapporteurs	M. G. VANDERSCHAEVE	Professeur à l'INSA de Toulouse
	M. G. BISKUPSKI	Professeur à l'USTL Flandres Artois
Examineur	M. J. L. FARVACQUE	Professeur à l'USTL Flandres Artois

A ma famille

et

à mes amis

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (U.A. C.N.R.S 234) de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois sous la direction de J.L. Farvacque. Je tiens à lui exprimer ici ma profonde gratitude et ma reconnaissance pour m'avoir accepté dans son équipe et avoir su me faire profiter de ses connaissances et de sa compétence.

Je remercie Monsieur L. Dobrzynski (Directeur de recherche au C.N.R.S) qui me fait l'honneur de présider ce jury.

Je suis très honoré de la présence dans ce jury de Messieurs G. Vanderschaeve et G. Biskupski (respectivement Professeur à Toulouse et Professeur à Lille 1). Je tiens à leur exprimer ma profonde gratitude et les remercie d'avoir accepté de juger ce travail.

Ma reconnaissance et ma profonde sympathie s'adressent à tous les membres du Laboratoire et plus particulièrement à D. Vignaud qui m'a initié aux techniques de mesure de photoconductivité.

C'est avec un grand plaisir que j'adresse mes remerciements à la coopération entre l'Université de Conakry et l'Université des Sciences et techniques de Lille 1, à la mission de coopération de l'ambassade de France à Conakry pour m'avoir donné les moyens financiers afin de mener à bien ce travail. Mr M. Montel a été le fondateur de cette coopération, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

SOMMAIRE

Chapitre I: "Introduction "	1
 Chapitre II: "Propriétés physiques de GaAs"	
I) Propriétés électriques	
I-1 <i>Structure cristallographique</i>	4
I-2 <i>Structure de bandes</i>	4
 II) Dislocations dans les composés III-V	
6	
 III) Niveaux associés aux dislocations	
III-1 <i>Approche théorique</i>	9
III-2 <i>Détermination expérimentale des niveaux associés aux dislocation</i>	10
 IV) Matériaux semi-isolants	
IV-1 <i>Les semi-isolants dopés chrome</i>	12
IV-2 <i>Les semi-isolants non dopés</i>	13
 Chapitre III: "Statistique d'occupation des dislocations et propriétés de transport dans les échantillons GaAs semi-isolants"	
I) Introduction.....	
20	
II) Eléments de la réponse diélectrique	
21	
III) Méthode de l'énergie perdue	
24	

IV) Statistique d'occupation et potentiel de diffusion des dislocations	
IV-1 <i>Statistique d'occupation et calcul du potentiel diffuseur dans l'approximation de Debye-Hückel</i>	26
IV-2 <i>Statistique d'occupation et calcul du potentiel diffuseur dans l'approximation de la zone déplétée</i>	28
IV-3 <i>Résolution de l'équation de Poisson dans l'approximation du shift rigide</i>	30
V) Résultats numériques et discussions	
V-1 <i>La charge excédentaire</i>	33
V-2 <i>Potentiel diffuseur des dislocations et mobilité induite</i>	36
VI) Diffusion par les impuretés ionisées.....	40
VII) Conclusion	43

Chapitre IV: "Etude expérimentale de GaAs semi-isolant par photoconductivité"

Introduction	46
I) Dispositif de mesure	47
II) Préparation des échantillons	
II-1 <i>Découpe et polissage des éprouvettes</i>	49
II-2 <i>Déformation plastique</i>	49
II-3 <i>Contacts ohmiques</i>	51
III) Résultats expérimentaux	
III-1 <i>Temps d'établissement de l'équilibre thermique</i>	51
III-2 <i>Temps de recouvrement de l'état stable de EL2</i>	52
III-3 <i>Le "vrai" spectre de photoconductivité</i>	54
III-4 <i>Courbes d'évolution obtenues à énergie de photons fixe</i>	55
III-5 <i>Influence des dislocations sur les mesures de photoconductivité</i>	59
IV) Conclusion	62

Chapitre V: "Interprétation des résultats expérimentaux"

Introduction.....	65
I) Cas des échantillons non déformés	
I-1 <i>Résolution des équations d'évolution</i>	66
I-2 <i>Résultats numériques et discussions</i>	70
II) Influence des dislocations sur les phénomènes d'évolution	
I-1 <i>Equations d'évolution en présence des dislocations</i>	75
I-2 <i>Résultats et discussions</i>	76
III) Conclusion.....	79
Chapitre VI: "Conclusion"	80
Annexe	87

CHAPITRE I:

Introduction

Les dislocations sont des défauts cristallographiques qui peuvent provoquer des fortes modifications des propriétés électroniques et optiques des semiconducteurs. En particulier, ces défauts diminuent fortement la conductivité électrique en introduisant des potentiels de diffusion et en réduisant la densité des porteurs libres piégés sur les niveaux électroniques qui leur sont associés. La charge piégée au cœur des dislocations et le champ de déformation entourant les lignes de dislocation sont responsables de l'apparition de champs électriques intenses. Aussi, lors de la création de paires électrons-trous, les porteurs minoritaires sont piégés, sous l'effet de ces champs et ne peuvent donc se recombiner de façon radiative avec les porteurs majoritaires. Les dislocations agissent donc comme des centres de recombinaison non radiatives et sont donc des défauts nuisibles lorsqu'ils sont introduits ou se développent dans des composants optoélectroniques. De nombreuses études expérimentales ont été menées dans le cas de l'arséniure de gallium afin de déterminer les propriétés électroniques des dislocations et d'en déduire éventuellement leur influence sur le fonctionnement des composants électroniques bâtis à partir de ce semiconducteur. Nous décrivons au chapitre II les résultats de ces investigations qui peuvent se résumer en ceci: aucun type de mesures expérimentales (conductivité et effet Hall, absorption optique, photoluminescence...) ne met directement en évidence l'existence de bandes d'énergie associées aux dislocations. Cependant, les différentes observations s'interprètent toutes de façon cohérente par les conséquences indirectes de l'existence d'au moins deux bandes d'énergie associées probablement aux deux familles de dislocations α et β (c'est à dire dont les cœurs se terminent soit par des atomes trivalents soit pentavalents). Ces bandes sont localisées approximativement au milieu de la bande d'énergie interdite (dislocations à cœur gallium) ou au voisinage de la bande de valence (dislocations à cœur arsenic), en mode glide. Cependant, si la position énergétique des bandes de dislocations est semi-quantitativement déterminée, aucun type d'expérience ne fournit actuellement l'ordre de grandeur des coefficients de capture électroniques associés aux dislocations. La connaissance de ces grandeurs est tout particulièrement nécessaire à l'exploitation des contrastes de dislocations observés dans les expériences de courants induits (EBIC), de cathodoluminescence ou de photoluminescence résolue spatialement et entreprises dans notre laboratoire.

L'objectif de ce travail a consisté à exploiter des mesures de photoconductivité effectuées sur des matériaux de GaAs semi-isolants en vue d'en déduire l'ordre de

consisté à exploiter les propriétés du complexe EL2 (responsable du caractère semi-isolant de nos échantillons) que nous décrivons également au chapitre II.

Le choix de la photoconductivité se justifie par la grande sensibilité du photosignal à toute modification de la durée de vie des porteurs libres (par exemple la modification de l'équilibre thermique apportée par le flux de photons incidents). Cependant, l'exploitation des résultats est délicate car le photosignal mélange à la fois les phénomènes de recombinaison des porteurs libres et les phénomènes de diffusion. Aussi, de façon à atteindre les phénomènes de recombinaison, nous avons été amenés à développer au chapitre III des calculs de mobilité des porteurs libres dans le cas particulier d'échantillons semi-isolants pour lesquels l'évaluation de l'écrantage des centres diffuseurs n'est pas immédiate. Les mécanismes de diffusion que nous avons considérés sont ceux que l'on peut associer au potentiel coulombien créé par la ligne de charges piégées sur les dislocations et aux impuretés ionisées. Dans le cas de la diffusion par les dislocations, nous avons été amenés à établir une méthode originale de calcul numérique conduisant i) à la détermination de la statistique d'occupation des dislocations et ii) à l'évaluation du potentiel diffuseur. A l'aide de notre méthode numérique, nous avons, entre autre, testé les résultats obtenus par les méthodes classiques (approximation de Debye-Hückel, approximation de la zone désertée) utilisables dans le cas d'échantillons dopés mais non systématiquement transposables dans le cas d'échantillons semi-isolants. Ces comparaisons nous permettent d'invalider, dans la plupart des situations physiques, les calculs de la statistique d'occupation des dislocations et de la mobilité induite fondés sur l'approximation de Debye-Hückel et cependant très fréquemment utilisée dans la littérature. Enfin, cette méthode numérique est la seule qui puisse être utilisée dans le cas d'échantillons semi-isolants.

L'évolution des courbes de photoconductivité en fonction du temps (chapitre IV) consécutive à l'établissement des pseudo-niveaux de Fermi nous permet en un premier temps de confirmer que le centre EL2 est un double donneur. Cette évolution temporelle est la conséquence de la modification de l'équilibre thermique par le flux de photons incidents qui conduit progressivement à une modification de la densité des différents états ionisés $EL2^+$ et $EL2^{++}$.

Les simulations théoriques de l'évolution temporelle du photosignal, décrites au chapitre V, nous permettent, en particulier de proposer une méthode de mesure de la densité totale de centres EL2 ainsi que le taux de compensation de l'échantillon. Rappelons que les méthodes d'absorption optique, généralement utilisées, permettent de ne mesurer que la densité des centres EL2 dans leur état neutre.

Appliquée aux cas d'échantillons déformés plastiquement, la simulation théorique des courbes d'évolution du phosignal nous permet enfin d'obtenir l'ordre de grandeur des coefficients de capture associés aux dislocations.

CHAPITRE II:

Propriétés physiques de GaAs

I) Propriétés électroniques

I-1 Structure cristallographique

GaAs, comme la plupart des composés III-V cristallise dans la structure sphalérite dont le réseau est cubique à faces centrées. Le motif est constitué d'un atome A(Ga) trivalent et d'un atome B(As) pentavalent dont les positions respectives sont $(0,0,0)$ et $(1/4,1/4,1/4)$, figure II-1. Les liaisons chimiques entre chaque paire d'atomes premiers voisins sont essentiellement de nature covalente et résultent de la combinaison d'orbitales sp^3 . Cependant, la différence d'affinité électronique des atomes A(III) et B(V), dans ces composés entraîne un caractère ionique additionnel de la liaison.

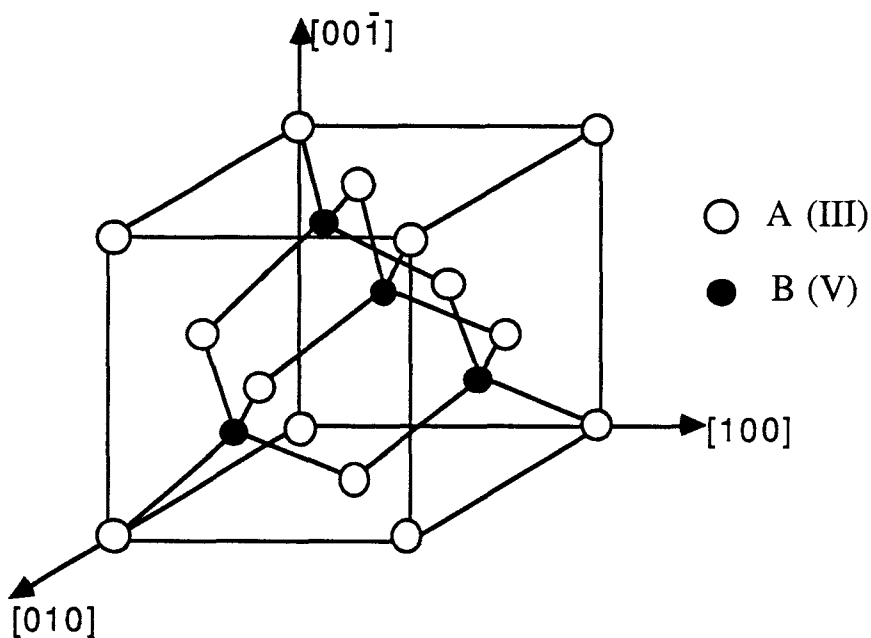


Figure II-1: maille élémentaire de la structure sphalérite

L'absence de centre de symétrie dans la structure sphalérite donne aux composés III-V des propriétés électroniques et plastiques légèrement différentes de celles des semiconducteurs élémentaires (Si, Ge,.....).

II-2 Structure de bandes

Dans les structures diamant et sphalérite, chaque atome est entouré par quatre premiers voisins situés dans les directions $\langle 111 \rangle$. Ces directions sont

identiques à la direction des orbitales hybrides sp^3 . La détermination de la structure de bandes de GaAs présente, par rapport à celle des semiconducteurs covalents, une difficulté supplémentaire liée au caractère partiellement ionique de la liaison. Cet effet additionnel nécessite, pour le calcul de la structure de bande de GaAs, le choix d'une méthode de calcul essentiellement autocohérente. En effet, la connaissance des états d'énergie, dépendant du taux d'ionicté de la liaison, est une étape préalable à la détermination des fonctions d'onde du cristal; ces fonctions d'onde étant elles-mêmes nécessaires à la détermination du taux d'ionicté. Chelikowsky et al. [1], à l'aide de méthodes itératives, donnent une description détaillée de la structure de bandes de GaAs et des propriétés qui lui sont conférées. Leurs résultats sont schématisés sur la figure II-2.

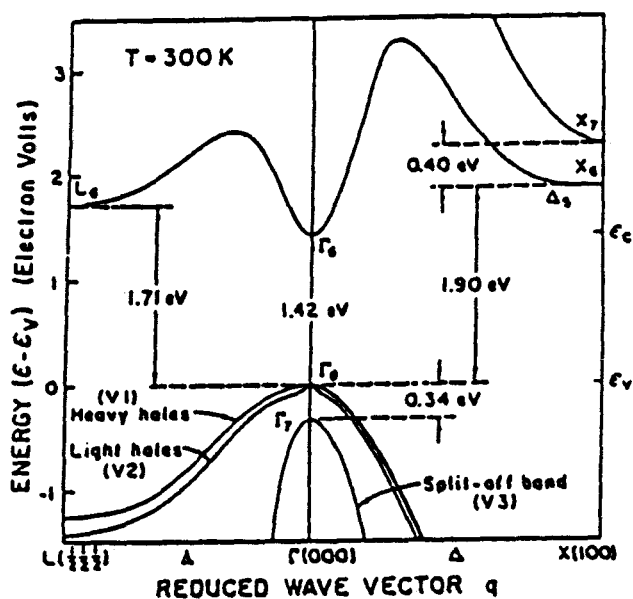


Figure II-2 : Structure de bandes d'énergie de GaAs (Chelikowsky [1])

Sur ce schéma, on constate que la bande de conduction présente trois minima. Le minimum absolu se situe au point Γ_6 (au centre de la zone de Brillouin) et deux minima secondaires aux points L_6 et X_6 . Les bandes de valence sont au nombre de trois. A cause du couplage spin orbite, ces trois bandes se séparent en deux bandes, dégénérées en $k=0$ et une autre située à une distance énergétique

centre de la zone de Brillouin. Ainsi, contrairement aux semiconducteurs covalents, GaAs est un semiconducteur direct couramment utilisé pour la fabrication des composants opto-électroniques. La largeur de la bande interdite suit la loi empirique [2]:

$$E_g = 1,1519 - \frac{(5,405 \cdot 10^{-4})}{T + 204} \text{ eV} \quad (\text{f-II})$$

E_g vaut 1,42 eV à la température ambiante (cette valeur correspond au proche infrarouge, $\lambda=8732\text{\AA}$: ceci présente un intérêt technologique considérable dans le domaine des télécommunications) et 1,52eV à la température de l'hélium liquide.

Les calculs de masses effectives associées aux bandes d'énergie, ainsi que les mesures expérimentales, conduisent à une faible masse effective pour la bande de conduction, $m_e^*=0,067 \cdot m_0$ d'une part, l'existence d'une bande de trous lourds ($m_{v1}=0,51 \cdot m_0$), d'une bande de trous légers ($m_{v2}=0,082 \cdot m_0$) et d'une troisième bande séparée des deux autres par le couplage spin orbite, dont la masse effective vaut $m_{v3}=0,156 \cdot m_0$, d'autre part.

II) Dislocations dans les composés III-V

Dans la structure diamant et dans la structure sphalérite, les plans de glissement des dislocations (les plans les plus denses) sont de type (111) et les vecteurs de burgers des dislocations parfaites sont de type $1/2\langle 110 \rangle$. A basse température, les forces de frottement du réseau confinent les lignes de dislocations dans les directions $\langle 110 \rangle$. Aussi, les dislocations parfaites ont-elles un caractère vis ou 60° .

L'empilement des plans {111} en bicouches alternées (III et V) entraîne deux types de cœur possibles de dislocations. On appelle structure "shuffle", le cœur de dislocations obtenu lorsque le cisaillement a lieu entre deux rangées successives de type II et 1 et "glide" lorsque celui-ci a lieu entre deux rangées de type 2 et II, figure II-3.

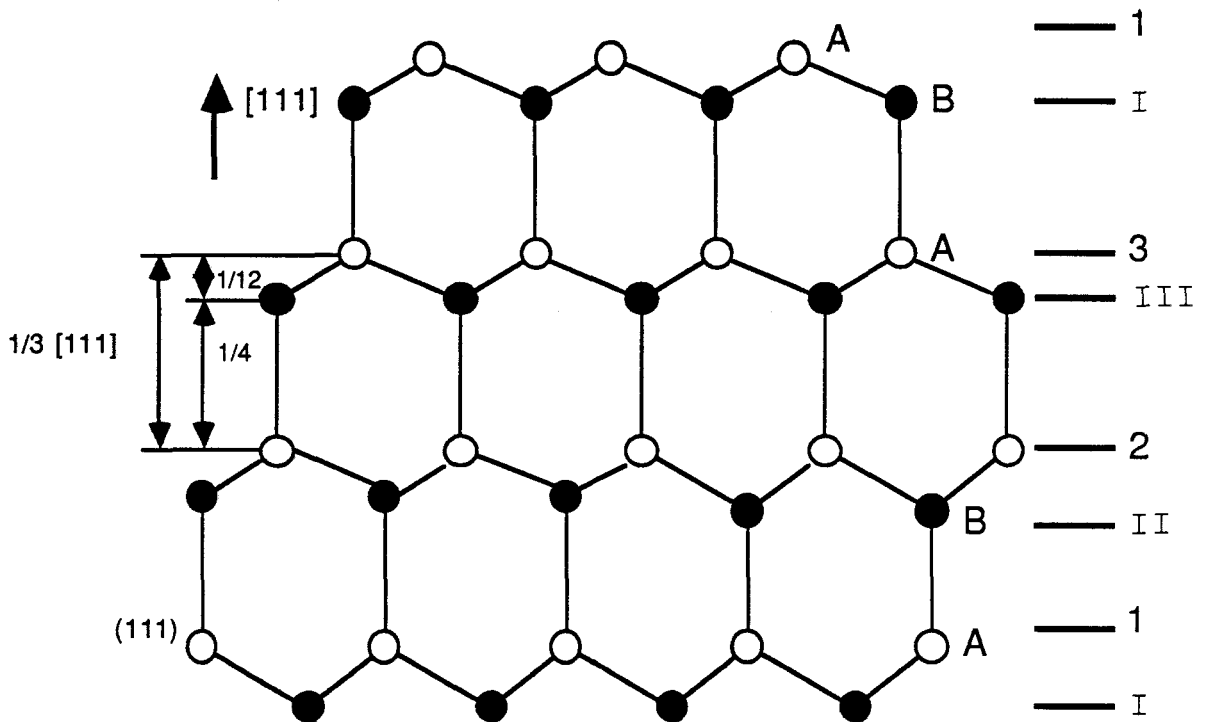


Figure II-3: empilement des couches (111) alternées (projection sur le plan (110)). La direction [111] joint un atome A (III) à un atome B (V) immédiatement voisin)

La non centrosymétrie de la structure sphalérite entraîne, pour chaque mode glide ou shuffle, l'existence de deux types de dislocations 60° se différenciant par le signe de leur vecteur de burgers et par la nature de leurs atomes de cœur [3]. Ces deux types de dislocations sont respectivement appelées α et β . Une dislocation α a son demi-plan supplémentaire terminé par des atomes de type V (As) dans le cas d'un cœur glide et par des atomes de type III (Ga) dans le cas d'un cœur shuffle. La dislocation de vecteur de burgers opposé, appelée β , a son demi-plan supplémentaire terminé par des atomes de type opposé au mode précédent.

La notation suivante est généralement admise:

$$\alpha = [\text{Ga}]_s = [\text{As}]_g$$

$$\beta = [\text{As}]_s = [\text{Ga}]_g$$

s: shuffle; g: glide.

Les observations en microscopie électronique montrent que les dislocations parfaites se dissocient en partielles. La dissociation des dislocations vis aboutit à la création de deux partielles 30° de caractères différents α et β , alors que les

dislocations 60° se dissocient pour donner une partielle 90° et une partielle 30° de même caractère (voir figure II-4). La dislocation glide se dissocie en deux partielles glissiles alors que la dislocation shuffle possède une partielle dont le glissement s'accompagne d'un déplacement de lacunes (shuffling). Un tel mécanisme rend probablement plus difficile le glissement d'une dislocation shuffle dissociée que le glissement d'une dislocation glide dissociée. L'observation en microscopie électronique, du mouvement de dislocations dissociées tend à prouver que les dislocations possèdent plutôt une configuration glide qu'une configuration shuffle. Ceci n'est cependant pas encore parfaitement démontré.

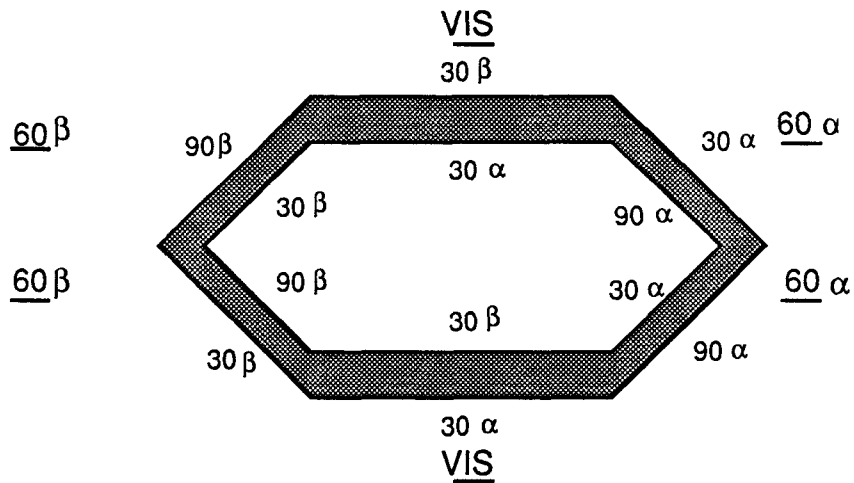


Figure II-4: dissociation d'une boucle de dislocations parfaites hexagonale dans son plan de glissement.

En l'absence de reconstruction, dans le cas d'une dislocation parfaite, la structure shuffle est composée d'une seule rangée d'atomes de même nature possédant chacun une orbitale pendante. La structure glide est constituée de deux rangées d'atomes de même nature. L'une de ces rangées est constituée d'atomes ne possédant qu'une seule orbitale pendante, l'autre est constituée d'atomes possédant deux orbitales pendantes, figure II-5.

Que les dislocations soient parfaites ou dissociées, la reconstruction entre orbitales pendantes voisines est possible. Celle-ci s'obtient par un déplacement approprié des atomes de cœur de manière à ce que les orbitales pendantes proches puissent reformer des liaisons covalentes approximatives. Si de telles reconstructions sont facilement concevables dans le cas des semiconducteurs covalents, elles semblent, toutefois, moins évidentes dans le cas des composés III-V où, i) à cause de l'ionocité, le couplage entre deux orbitales pendantes du cœur est moins favorable à la formation de telles liaisons et ii) compte tenu du taux d'occupation électronique différent de $1/2$ (cas des covalents) une reconstruction de type Peierls conduirait à une bande partiellement remplie, n'entraînant pas

forcément un gain d'énergie suffisant pour stabiliser la reconstruction.

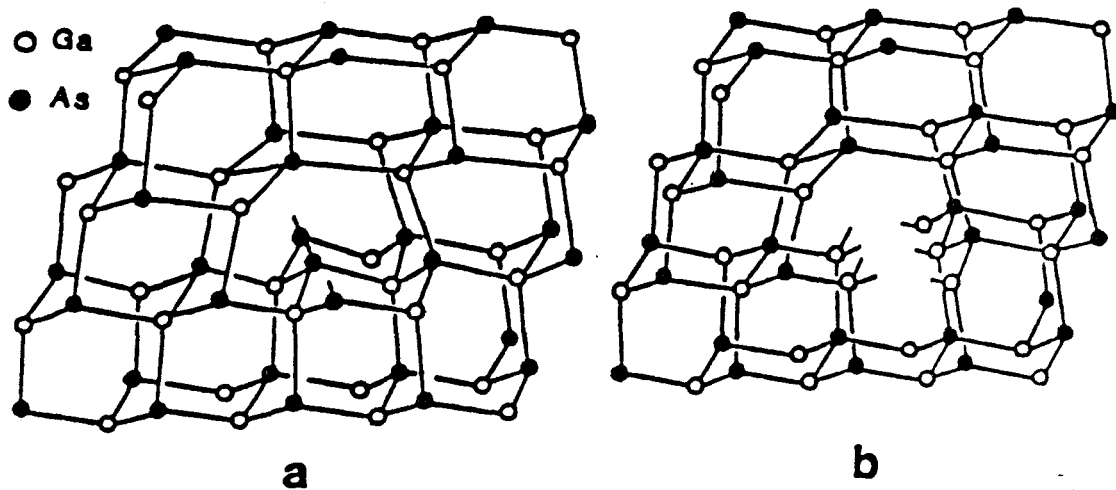


Figure II-5: dislocations "60 β ": a) dislocation de type shuffle
b) dislocation de type glide

III) Niveaux associés aux dislocations

III-1 Approche théorique

Une dislocation correspond à un défaut de réseau conduisant à la présence d'orbitales hybrides non appariées et/ou à des distorsions importantes de liaisons covalentes. Dans le cas de dislocations parfaites non reconstruites, il a été montré par des calculs élémentaires effectués dans l'approximation moléculaire que, dans les composés III-V, des niveaux électroniques extrinsèques peuvent être associés aux dislocations [4]. Des calculs plus précis ont ensuite été obtenus pour différentes structures de cœur, tenant éventuellement compte de reconstructions entre orbitales pendantes [5]. Ces derniers calculs conduisent également à l'existence possible de bandes d'énergie extrinsèques associées aux dislocations mais dont la position exacte dans la bande interdite dépend très sensiblement du modèle de cœur choisi. Suivant ces calculs, quel que soit le taux de reconstruction, les dislocations d'atomes de cœur pentavalents introduiraient plutôt des niveaux

extrinsèques situés légèrement au dessus de la bande de valence alors que les dislocations d'atomes de cœur trivalents introduiraient plutôt des niveaux extrinsèques situés au voisinage du milieu de la bande interdite, en mode glide.

III-2 Détermination expérimentale des niveaux associés aux dislocations

La recherche expérimentale des bandes d'énergie extrinsèques éventuellement associées aux dislocations a fait l'objet de très nombreux travaux utilisant essentiellement des techniques macroscopiques: conductivité et effet Hall, absorption optique, photoluminescence et DLTS (Deep Level Transient and Spectroscopy). Ces techniques nécessitent toutes l'introduction d'une densité suffisante de dislocations, généralement obtenue par déformation plastique. La difficulté d'interprétation des résultats tient au fait que i) la déformation plastique introduit des sous-structures de dislocations complexes où les caractères vis et coin ainsi que les cœurs α et β sont mélangés; ii) le glissement des dislocations ainsi que leurs intersections créent une densité notable de défauts ponctuels. iii) L'exploitation des résultats nécessite l'utilisation de modèles théoriques pour lesquels la densité de dislocations électriquement actives, (et donc difficilement mesurable) est un paramètre critique.

a) Les mesures d'effet Hall montrent une réduction notable de la densité de porteurs libres, ainsi qu'une réduction notable de leur mobilité aussi bien dans les échantillons de type n que de type p. De telles mesures, complétées par une évaluation de la densité de défauts ponctuels (EL2) par DLTS, ont été interprétées par Gersthsen [6], par l'existence d'une seule bande de dislocations, amphotère, située à 0,38 eV au dessus de la bande de valence. Une telle valeur ne permet pas d'expliquer l'ordre de grandeur de la réduction de mobilité des porteurs libres. Afin de tenir compte de ce dernier fait expérimental, D. Ferré [7] conclut à l'existence d'au moins une bande de dislocations située au voisinage immédiat de la bande de valence, puis de la présence d'états électroniques situés au voisinage du centre de la bande interdite. Ces derniers peuvent aussi bien correspondre à des défauts ponctuels qu'à une autre bande de dislocations.

b) Les mesures d'absorption optique ne permettent pas de mettre directement en évidence ces états électroniques introduits par déformation plastique. En effet, aucune bande supplémentaire n'est observée sur le spectre des échantillons déformés. Par contre, ces spectres présentent systématiquement un décalage du front d'absorption optique vers les basses énergies. Ces mesures ont été interprétées, par analogie avec l'effet Franz-Keldysh, par l'existence de champs électriques locaux associés à la charge électronique piégée par les bandes de dislocations. De ces mesures optiques, D. Vignaud [8] conclut, de façon cohérente avec l'interprétation des mesures de conductivité, à l'existence de deux bandes de

dislocations situées respectivement au dessus de la bande de valence et au voisinage du centre de la bande interdite.

c) La photoluminescence. L'existence des champs électriques associés à la charge portée par les dislocations interdit toute recombinaison radiative donc, toute observation en photoluminescence des bandes d'énergie associées aux dislocations. Cependant, dans les échantillons de type p, la bande associée aux dislocations, située au dessus de la bande de valence, est pratiquement neutre. Dans ce cas, aucun champ électrique n'entoure la ligne de dislocation et une raie de photoluminescence, de lumière polarisée, située à 1,13 eV, a pu être observée [9]. Sa largeur spectrale ne permet pas de l'attribuer directement aux bandes de dislocations, cette bande correspondrait plutôt à des défauts de structure situés au cœur des dislocations.

d) Les mesures de DLTS réalisées par Ishiada et al. [10], puis par Wosinski et al. [11] mettent en évidence l'existence de deux pics attribués par ces auteurs aux bandes de dislocations. Ces pics peuvent néanmoins correspondre, plus simplement, à des défauts de structure situés au cœur des dislocations, comme le suggère l'interprétation des mesures de photoluminescence.

En définitive, aucune observation directe de la présence de bandes de dislocations n'est décrite dans la littérature. L'ensemble des observations s'interprète donc de façon cohérente par l'existence de deux bandes unidimensionnelles probablement associées aux dislocations de type α et β . Cependant, aucune de ces mesures ne permet d'obtenir l'ordre de grandeur des coefficients de capture associés à ces niveaux électroniques.

IV) Matériaux semi-isolants

Les composés III-V, à caractère semi-isolant, jouent un rôle prépondérant dans la fabrication des composants opto-électroniques. Le caractère semi-isolant est fortement lié à la présence de défauts localisés dans le réseau cristallin. Ceux-ci peuvent être introduits volontairement, avec les produits dopants lors de la fabrication du matériau, ou être liés à des défauts de structure du réseau. Il est ainsi essentiel de connaître les propriétés fondamentales de ces impuretés dopantes ou de ces défauts de réseau.

Actuellement, il existe deux méthodes permettant d'obtenir des matériaux semi-isolants:

- la première consiste à additionner au bain de croissance une quantité suffisante de chrome, qui introduit dans la bande interdite du semiconducteur un niveau profond amphotère: il permet de compenser aussi bien les donneurs que les accepteurs résiduels;

- la deuxième méthode de croissance consiste à limiter au maximum la contamination du mélange par des donneurs légers, issus de la décomposition des parois du quartz du réacteur lors de la croissance épitaxiale. Les accepteurs

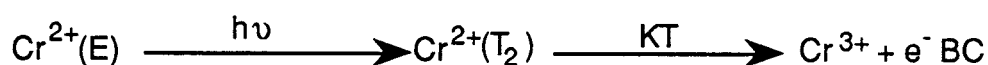
résiduels sont alors compensés par un donneur profond appelé "EL2".

IV-1 Les semi-isolants dopés chrome

Les expériences de R.P.E (Résonance Paramagnétique Electronique) montrent que le chrome se place, dans la matrice de GaAs, en substitution à Ga [12].

Dans ce site, le chrome subit un champ cristallin qui possède, a priori, la symétrie T_d ayant pour effet de séparer les états D de l'atome libre en deux sous-groupes E (deux fois dégénéré) et T_2 (trois fois dégénéré) [13].

L'observation, en photoluminescence, de la structure fine, schématisée sur la figure II-6, [14] indique que cet état de symétrie est perturbé par l'effet Jan-Teller mais peut l'être également par la formation de complexes. Ces dernières perturbations qui se superposent à T_d peuvent posséder soit la symétrie D_2 soit la symétrie c_{3v} . En photoconductivité, les transitions internes induites par ces changements de symétrie ne sont généralement pas observées. Cependant, les transitions entre les états cristallins E et T_2 peuvent l'être car l'état T_2 est en résonance avec la bande de conduction. Un électron déplacé dans l'état T_2 peut donc être éjecté thermiquement et fournir ainsi un photosignal d'après la réaction:



Cette dernière transition apparaît en photoconductivité sous la forme d'un pic étroit qui se superpose au pic plus large associé à la transition $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$, Lin et Bube[15], Prat et Fortin [16], Jiminez et al. [17], Look et al. [18].

Enfin, les différents états d'ionisation du chrome ont été déterminés par des simulations théoriques de l'effet Hall. Ces simulations ont permis à Look et al [19] de proposer les énergies d'ionisation suivantes: $E\{\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}\} = 0,28 \text{ eV}$; $E\{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{1+}\} = 1,54 \text{ eV}$ (ces valeurs sont données par rapport au sommet de la bande de valence). La dernière valeur $E(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{1+})$ est supérieure au gap, ceci implique que Cr^{1+} est situé dans la bande de conduction.

Il semble maintenant admis que le chrome est une impureté amphotère possédant 3 états de charge: Cr^{4+} , Cr^{3+} et Cr^{2+} associés à des états électroniques dans la bande d'énergie interdite de GaAs. A cause de la diffusion possible des atomes de chrome dans les couches actives au cours des traitements, cette méthode, bien que permettant d'obtenir des semi-isolant par dopage, est peu satisfaisante.

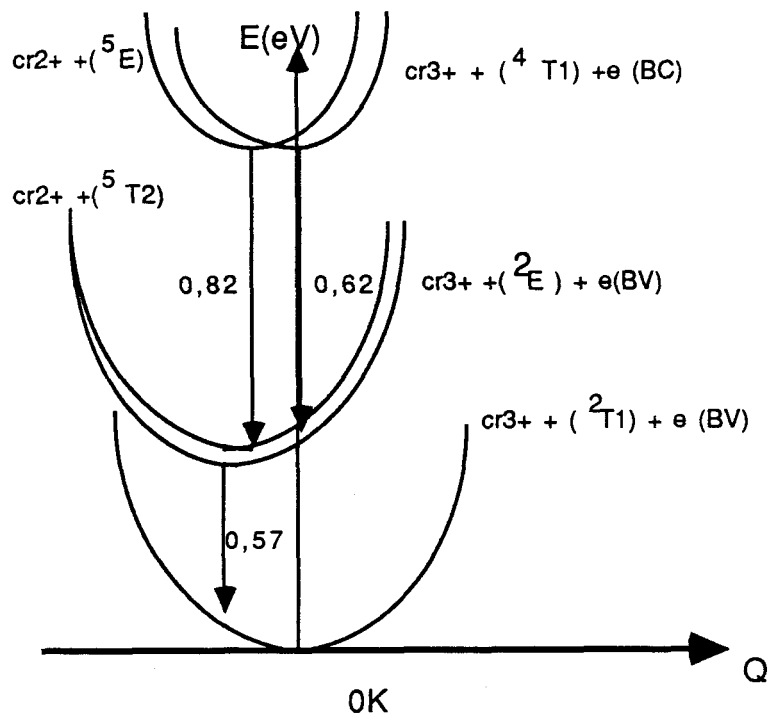


Figure II-6: diagramme de configuration pour les transitions $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ dans GaAs, Deveaud et al. [14]

IV-2 Les semi-isolants non dopés

On a également cherché à obtenir des matériaux semi-isolants par dopage des cristaux de GaAs avec de l'oxygène (croissance Bridgmann sous pression partielle d'oxygène). Ainslie et Wood en 1963 [20] ont pu obtenir de tels semi-isolants par ce procédé.

Ces résultats ont été interprétés en un premier temps en attribuant le rôle d'accepteur profond à l'oxygène. En fait, il est établi maintenant que le rôle de l'oxygène est indirect et consiste à limiter au maximum la pollution du matériau par le silicium provenant de la décomposition des parois du quartz.

Les matériaux résiduels sont alors compensés par la présence d'un donneur profond appelé EL2, dans la nomenclature de Martin [21].

a) Caractéristiques du centre EL2

Chantre et al. [22], montrent que la section optique associée à EL2 présente deux pics secondaires situés respectivement à 1,05 eV et 1,25 eV; ces auteurs interprètent leurs résultats en associant ces pics supplémentaires à des transitions entre EL2 et les minima L et X de la bande de conduction.

La caractéristique essentielle du centre EL2 réside en la disparition progressive de tout signal caractérisant EL2 lorsque l'échantillon est éclairé avec

des photons d'énergie supérieure à 1eV, à basse température ($T < 140K$, pour les matériaux semi-isolants; cette température critique est nettement plus basse dans les échantillons dopés n et décroît avec la densité d'électrons libres). Cet effet est appelé "photoquenching" en anglais et peut-être traduit approximativement par photoévanescence.

La régénération des spectres initiaux (obtenus en début ou avant tout éclairage) est possible soit par élévation de température au dessus de la température critique (régénération thermique), soit par injection d'électrons (régénération Auger). Il semble qu'une régénération optique (éclairage de l'échantillon avec un flux de photons d'énergie 0,9 eV) [23] est également possible. La photoévanescence est la propriété la plus caractéristique qui permette d'identifier EL2. Cet effet est observé en photoconductivité (Bube [15], Prat et Fortin [16]); en photocapacitance (Vincent et al [24] Taniguchi et al. [25], Mitonneau et Mircea [26]); ainsi qu'en absorption optique (G.M.Martin et al. [27]) et en R.P.E (Weber et al.[28]).

De nombreuses hypothèses ont été émises sur l'origine de la photoévanescence. Entre autres, Peka et al. [29], proposent un mécanisme qui fait intervenir deux défauts, donneurs et accepteurs. Dans ce mécanisme, les donneurs fournissent, sous l'effet de la radiation incidente, des électrons à la bande de conduction. Ceux-ci peuvent, partiellement se recombiner sur les centres accepteurs. Ce transfert de charges pourrait, pour des sections efficaces de captures ou de sections d'émission très différentes, épuiser progressivement la transition associée à l'ionisation du centre donneur. La localisation des centres accepteurs par rapport à la bande de conduction serait telle qu'une élévation de température au dessus de la température critique puisse détruire cet équilibre métastable. Cependant, un tel mécanisme ne permet d'expliquer que le comportement de semiconducteurs semi-isolants et non celui des semiconducteurs dopés.

Vincent et al. [30] proposent un diagramme de configuration où l'état métastable, $EL2^*$, correspond à une relaxation de réseau très forte du centre EL2, figure II-7 et admettent que la transformation du centre EL2 en $EL2^*$ s'effectue par une transition électronique interne. Celle-ci conduit à l'épuisement progressif du signal associé à la transition entre le centre EL2 et les bandes. Dans ce diagramme de configuration, le retour de l'état métastable vers l'état stable s'effectue par le franchissement d'une barrière d'énergie égale à 0,3 eV. Ceci pourrait expliquer la régénération thermique mais ne justifie pas la régénération Auger.

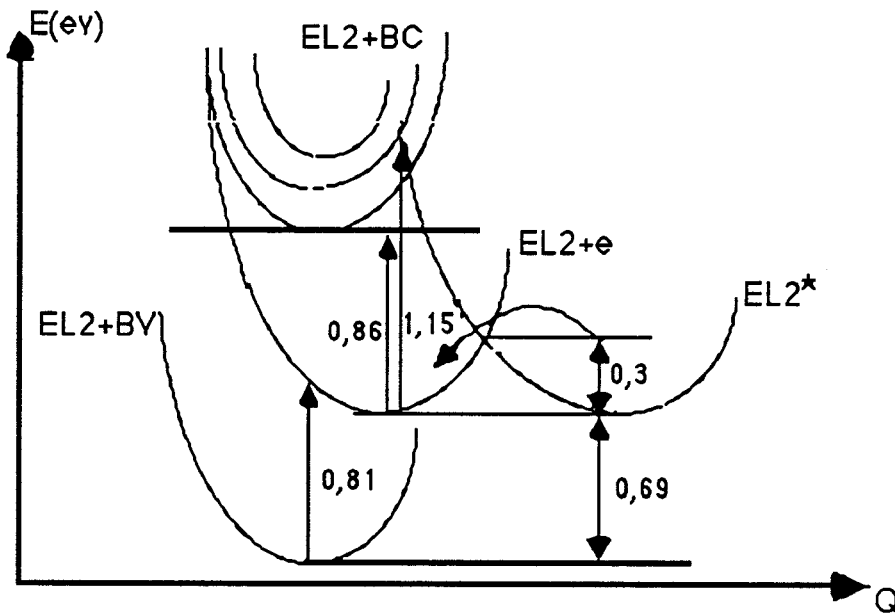


Figure II-7: diagramme de configuration du centre EL2 Vincent et al [30]

Pour justifier les deux modes de régénération, Levinson et al. [31] proposent un modèle dans lequel EL2 est un complexe où coexistent un centre donneur D et un centre amphotère C. Ces auteurs considèrent de plus EL2 comme un complexe possédant deux états de charge dans chacune des configurations, stable et métastable: $EL2^+$, $EL2^{++}$ et $EL2^{+*}$, $EL2^{++*}$.

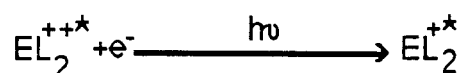
Leur explication s'appuie sur l'attraction ou la répulsion électrostatique du centre amphotère C et du centre donneur D, lorsque le complexe est dans différents états de charge:

- à l'état neutre, la stabilité du complexe est assurée par l'attraction qui se traduit par le transfert d'un électron de D vers C: $(C^-, D^+) = EL2^0$;
- l'état de première ionisation est noté par $(C^0, D^+) = EL2^+$ et n'est associé à aucune attraction ou répulsion particulière;
- l'état de deuxième ionisation est noté par $(C^+, D^{++}) = EL2^{++}$.

Dans cet état de deuxième ionisation, les deux éléments D et C du complexe se repoussent électrostatiquement, d'où, la dissociation du complexe.



A basse température, cette dissociation est irréversible même si on a la capture d'un électron,



Car cette nouvelle configuration de charge ne produit aucune attraction

électrostatique.

L'état métastable, EL_2^{+*} , est séparé de l'état stable, EL_2^+ , par la même barrière que celle invoquée précédemment par Vincent et al [30]; barrière pouvant être franchie:

- soit par élévation de température (régénération thermique):



- soit par régénération Auger, correspondant à la capture d'un électron supplémentaire:



qui se transforme (sous l'effet de l'attraction électrostatique) spontanément en EL_2^0 .

b) Modèles proposés pour EL2

La nature physique du centre EL2 fait l'objet d'une littérature très controversée. Il semble de plus que toute une famille de complexes peut-être associée à EL2. En effet, Mochizuki et Ikoma [32] ont montré, à l'aide des mesures de DLTS et de photocapacitance, l'existence d'une famille de défauts de mêmes caractéristiques que EL2, dont les pics sont situés entre 0,76 eV et 0,81 eV et dont les sections de capture varient entre $3,7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$ et $4,7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$. Ces auteurs suggèrent, par ailleurs, que la structure du défaut associé à EL2 est assez étendue.

L'étude d'échantillons riches en gallium, donc contenant a priori une grande densité d'antisites Ga/As et d'interstitiels Ga, montre que ces échantillons ne contiennent pas de centres EL2 [33]. Par contre, les échantillons riches en arsenic et pouvant contenir, a priori, une densité importante d'antisites As/Ga et d'interstitiels d'arsenic, contiennent une densité notable de EL2. Il a été montré, en effet que la concentration de EL2 varie comme une puissance de la densité d'antisites As/Ga: $[As/Ga]^n$; avec:

$$n = \begin{array}{ll} 1 & [34]; \\ 0,5 & [35]; \\ 0,25 & [36]. \end{array}$$

Les expériences de R.P.E montrent une augmentation de la densité d'antisites As/Ga lorsque les échantillons de GaAs sont irradiés aux neutrons ou déformés plastiquement. Weber et al., en 1982 [37] ont montré que les spectres R.P.E associés à ces antisites subissaient les phénomènes de photoévanescence et ont suggéré d'identifier l'antisite As/Ga à EL2.

Cependant, en 1984, Meyer et al. [38] par des mesures M.C.D. (Magnétic Circular Dichroïsme) constatent que la concentration de l'antisite As/Ga déterminée à l'aide des mesures de R.P.E est différente de celle de EL2 et que EL2 peut-être "quenché" tandis que le signal MC.D associé à l'antisite As/Ga reste inchangé. Scheffler et al. [39] ont montré, par des calculs théoriques que l'antisite As/Ga ne peut-être associé qu'à une très faible relaxation de réseau, quel que soit l'état de charge de l'antisite As/Ga. Ces différents auteurs concluent que EL2 ne peut-être assimilé directement à la seule présence de As/Ga, mais qu'il correspond, probablement, à un complexe dont l'antisite As/Ga ne serait qu'un élément le constituant.

Cette dernière proposition fait, actuellement, l'objet d'un consensus, mais l'identification complète du complexe reste à élucider puisque certains auteurs assimilent EL2 à un complexe formé d'antisites As/Ga et de bilacunes (Bhattacharya et al. [37], Zou [40], Wager et Van Vechten [41]); alors que d'autres assimilent EL2 à un complexe formé d'un antisite As/Ga et d'un ou plusieurs interstitiels d'arsenic (Ikoma et al. [42]; Von bardeleben et D.Stievenard [43], Meyer [44], Baraff et Lannoo [45] entre autres).

La création de EL2 par déformation plastique est aussi très controversée. Après déformation plastique, Ishida et al. [46] constatent une augmentation de la densité de EL2, qui passe de $3.10^{14} \text{ cm}^{-3}$ à $9.10^{14} \text{ cm}^{-3}$ pour un taux de déformation de 6%.

Des mesures d'absorption optique sur du GaAs de type n ont montré la création de EL2 au cours de la déformation plastique.

En 1986 Omiling et al. [47] ont étudié par absorption optique des matériaux déformés plastiquement et en ont conclu que le taux de photoévanescence augmente fortement avec la déformation plastique.

Le modèle théorique proposé par Figielski et al. [48] donne une explication claire en ce qui concerne le processus d'apparition d'antisites au cours de la déformation plastique. Dans ce modèle, ils considèrent que des interstitiels d'arsenic sont piégés dans le cœur d'une dislocation B de type glide. Le glissement ultérieur de la dislocation met en compétition cet atome d'arsenic avec un atome de gallium. Si le processus est favorable à la formation de l'antisite As/Ga, l'atome de gallium est éjecté du cœur de la dislocation et se retrouve dans le cristal en position interstitielle.

Plusieurs conditions doivent, cependant, être remplies pour que la création de centres EL2 en grand nombre soit possible:

- les dislocations doivent être de type B glide;
- la concentration d'interstitiels, I_{As} , dans le matériau de départ doit-être élevée, d'autant plus que la probabilité de capture d'un atome d'arsenic sur un site gallium est faible. Or, rien ne permet d'affirmer que l'atome de gallium, même faiblement lié au réseau, va être facilement éjecté sous forme d'interstitiels.

D. Vignaud [49] propose un autre mécanisme de formation d'antisites qui n'est pas dû à une transformation d'interstitiels préexistants en antisites, mais à la création de défauts ponctuels associés aux interactions entre les dislocations de glissement et les dislocations de la forêt. Ce mécanisme d'interaction conduit à la

création de dipôles lacunaires et de dipôles interstitiels.

Ces différents mécanismes conduisent à envisager la formation de EL2 de deux manières:

1) Si l'antisite n'est pas créé par la déformation plastique, mais préexiste dans le cristal, dans ce cas, les défauts associés à l'antisite As/Ga pour former EL2 sont ceux créés par la déformation plastique: soit des interstitiels, soit des bilacunes. Or, dans les expériences d'irradiations aux neutrons et aux électrons, il est plus probable de créer des paires de Frenkel, dont la plus stable est celle d'arsenic, que de créer des bilacunes. La densité de EL2 augmentant fortement par irradiation, le défaut élémentaire associé à l'antisite As/Ga pourrait-être l'interstitiel ou la lacune d'arsenic. Il apparaît clairement que le défaut commun à l'irradiation et à la déformation plastique est l'interstitiel d'arsenic. Cette dernière conclusion a tendance à renforcer l'hypothèse qui consiste à assimiler EL2 à un complexe formé d'un antisite As/Ga et d'un interstitiel d'arsenic.

2) Si l'antisite est créée par la déformation plastique, sa formation correspondrait au déplacement d'un atome d'arsenic dans le site gallium de la bilacune formée par recombinaison d'un dipôle lacunaire. Le complexe qui en résulte est un antisite As/Ga associé à deux bilacunes d'arsenic. Ce modèle fait apparaître deux configurations stable et métastable:



CHAPITRE III:

Statistique d'occupation des dislocations et propriétés de transport dans les échantillons de GaAs semi-isolants

I) Introduction

Les techniques de mesure de la photoconductivité sont des méthodes d'investigation extrêmement sensibles de par le simple fait que l'échantillon lui-même joue le rôle d'un amplificateur. Dans le cas d'échantillons semi-isolants, ces techniques sont donc parfaitement bien adaptées à l'étude de l'établissement des pseudo-niveaux de Fermi pour les différents états de charge des centres profonds présents dans le matériau, sous l'effet, par exemple, d'un flux lumineux.

Cependant, le photocourant détecté résulte du mélange des phénomènes de recombinaison et des phénomènes de diffusion de porteurs libres:

$$J = n_{\text{eff}} \cdot e \cdot \mu_e E + p_{\text{eff}} \cdot e \cdot \mu_p E \quad (\text{f-III-1})$$

où n_{eff} et p_{eff} sont déterminés par les durées de vie des porteurs libres et où μ_e et μ_p sont déterminés par les mécanismes de diffusion et donc par les possibilités de réponse diélectrique du matériau.

Aussi, de façon à exploiter les résultats expérimentaux à l'aide de simulations théoriques (chapitre V), il est nécessaire de se doter d'outils théoriques permettant le calcul des mobilités induites par les centres diffuseurs présents dans le matériau.

Les mesures expérimentales décrites au chapitre IV et analysées au chapitre V concernent i) des mesures obtenues sur des échantillons semi-isolants de référence contenant majoritairement des centres EL2 et ii) sur des échantillons semi-isolants déformés plastiquement.

Les deux types de centres diffuseurs dont nous aurons à tenir compte sont donc i) associés aux potentiels coulombiens créés par les charges piégées sur les lignes de dislocations et ii) associés à l'ionisation de centres ponctuels profonds.

Le cas particulier des dislocations nécessite la détermination de la statistique d'occupation des dislocations. Celle-ci a été jusqu'à présent calculée dans les deux types d'approximation: l'écrantage par les porteurs libres (approximation de Debye-Hückel) et l'approximation de la zone déserte. La première méthode ne s'applique qu'au cas d'échantillons dopés; la deuxième méthode n'est pas explicitement établie dans la littérature dans le cas d'un écrantage par extra-ionisation d'impuretés pouvant posséder plusieurs états d'ionisation. Nous établissons dans ce chapitre une méthode numérique de résolution de l'équation de Poisson permettant d'obtenir la statistique d'occupation des dislocations quel que soit le type de réponse diélectrique du matériau et l'expression du potentiel diffuseur

associé aux dislocations. Cette méthode est celle que nous utilisons dans le dernier chapitre pour la simulation théorique des courbes de photoconductivité.

Le cas de la diffusion par les impuretés ionisées est traité en supprimant toute possibilité d'écran diélectrique mais en limitant la portée des potentiels diffuseurs en $1/r$ à la demi-distance moyenne séparant les impuretés.

II) Eléments de la réponse diélectrique

La plupart des propriétés électriques des semiconducteurs, en particulier leur conductivité, dépend directement de la réponse diélectrique du matériau considéré. Les différentes méthodes proposées pour le calcul de la mobilité induite par un potentiel diffuseur - équation de Boltzmann, dans l'approximation du temps de relaxation ou méthode de l'énergie perdue - nécessitent de ce fait de connaître la transformée de Fourier du potentiel total vu par les porteurs libres, c'est à dire le potentiel écranté. Le résultat obtenu dépend donc directement du modèle utilisé pour décrire la charge d'écran entourant le centre diffuseur.

Le plus souvent, les calculs de mobilité, quand ils ne négligent pas purement et simplement les effets d'écran, se limitent à un écrantage du centre diffuseur par les porteurs libres dans l'approximation de Debye-Hückel. Afin d'en préciser clairement les conditions d'application, nous allons d'abord rappeler quelles sont les hypothèses de base de cette approximation.

Considérons pour cela le cas d'un gaz d'électrons obéissant à la statistique de Boltzmann, appartenant à une bande de conduction non dégénérée. En l'absence de toute perturbation extérieure, la distribution des porteurs libres, à l'équilibre thermodynamique, est homogène dans tout l'espace et correspond à une densité moyenne,

$$n_0 = N_c \exp\left(\frac{E_F - E_c}{kT}\right) \quad (\text{f-III-2})$$

où E_F est le niveau de Fermi et E_c l'énergie du bas de la bande de conduction,

$$N_c = 2 \left(\frac{2 \cdot m_e^* \cdot kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{f-III-3})$$

représente la densité effective d'états de la bande de conduction, m_e^* et h

désignent respectivement la masse effective des électrons et la constante de Planck.

Toute perturbation extérieure, décrite par un potentiel $V_{\text{ext}}(r)$ entraîne, localement, une déformation de l'ensemble des bandes d'énergie du cristal et modifie par conséquent la distribution spatiale des porteurs libres, maintenant décrite par la quantité $n(r)$. Cette nouvelle distribution crée à son tour un potentiel induit dont l'expression est donnée par l'équation de Poisson:

$$\Delta V_{\text{ind}}(r) = \frac{e \cdot n(r) - e \cdot n_0}{\epsilon_0 \epsilon_1} \quad (\text{f-III-4})$$

Si la modification locale de la structure de bande au voisinage de la perturbation est décrite par un décalage rigide de l'ensemble des états électroniques du cristal d'une quantité égale à

$$- e \cdot V_T(r)$$

alors, l'équation de Poisson devient:

$$\Delta V_{\text{ind}}(r) = \frac{n_0 \cdot e}{\epsilon_0 \epsilon_1} \left[\exp\left(\frac{e \cdot V_T(r)}{kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{f-III-5})$$

L'approximation de Debye-Hückel consiste à utiliser une forme linéarisée de l'équation différentielle ci-dessus, c'est à dire à se placer dans l'hypothèse où:

$$\frac{e \cdot V_T(r)}{kT} \ll 1$$

Dans ce cas particulier, la fonction diélectrique $\epsilon(q)$ réduite au seul écrantage par les porteurs libres et définie par:

$$V_T(q) = V_{\text{ext}}(q) + V_{\text{ind}}(q) = \frac{V_{\text{ext}}(q)}{\epsilon(q)} \quad (\text{f-III-6})$$

s'écrit:

$$\epsilon(q) = 1 + \frac{1}{q^2 \cdot \lambda_{DH}^2} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\lambda_{DH}^2} = \frac{n_0 \cdot e^2}{\epsilon_0 \epsilon_1 \cdot kT} \quad (\text{f-III-7})$$

où λ_{DH} est la longueur d'écran de Debye-Hückel.

Il importe dans ces conditions que tout calcul effectué en utilisant un écrantage de type Debye-Hückel conduise à des valeurs du potentiel $V_T(r)$ satisfaisant à la condition,

$$e \cdot V_T(r) \ll kT$$

Sans préjuger pour l'instant de la validité de l'approximation de Debye-Hückel, il faut dès maintenant noter que les phénomènes d'écran ne proviennent pas seulement des propriétés diélectriques des porteurs libres mais peuvent également résulter d'une extra-ionisation des donneurs ou des accepteurs. Une telle situation correspond par exemple au cas des impuretés hydrogénéoïdes à très basse température ou aux pièges profonds. Tenant compte de cette extra-ionisation, la longueur d'écran de Debye-Hückel devient une longueur d'écran généralisée dont l'expression est donnée par [50]:

$$\frac{1}{\lambda_G} = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_1 \cdot kT} \left\{ \sum_l n_l + \sum_m p_m + N_D^+ \left(\frac{N_D - N_D^+}{N_D} \right) + N_A^- \left(\frac{N_A - N_A^-}{N_A} \right) \right\} \quad (\text{f-III-8})$$

où n_l et p_m représentent respectivement les concentrations des électrons et des trous dans les différentes bandes de conduction et de valence du cristal; N_D (N_A) représente la densité de donneurs (d'accepteurs) et N_D^+ (N_A^-) représente la densité de donneurs (d'accepteurs) ionisés.

Lorsque, dans la suite, nous parlerons de longueur d'écran dans l'approximation de Debye-Hückel, il s'agira de la quantité λ_G .

Notons encore que la contribution des électrons et des trous à la longueur d'écran établie précédemment à partir d'arguments élémentaires, peut-être établie de façon plus fondamentale à partir de l'expression de la fonction diélectrique de J.Lindhart décrivant l'interaction électrons-électrons.

$$\epsilon(q, \omega) = \epsilon_1 \left\{ 1 - \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_1 q^2} \sum_k \frac{\{f(k+q) - f(k)\} | \langle k | e^{-iqr} | k+q \rangle |^2}{E_c(k+q) - E_c(k) - \hbar\omega + i\hbar\alpha} \right\} \quad (\text{f-III-9})$$

Il est aisé de montrer que l'approximation de Debye-Hückel correspond, dans ce formalisme, à un développement au premier ordre de la fonction diélectrique par rapport au vecteur d'onde q .

La limitation à un spectre étroit de vecteur q est équivalente à la condition précédemment énoncée, imposant que le potentiel perturbateur doit en tout point de l'espace, rester faible devant kT .

En revanche, la situation physique opposée, c'est à dire $eV_T \gg kT$, permet de traiter l'écrantage dans l'approximation de la zone déplétée (approximation de Read). Cette approximation consiste à considérer, autour de la perturbation, une région de l'espace désertée par les porteurs libres; elle repose sur le fait que, si la perturbation est grande, le bas de la bande de conduction par exemple, est déplacée par rapport au niveau de Fermi d'une quantité telle que, localement, la densité de porteurs libres dans cette bande devient nulle. Les dimensions de la zone déplétée sont déterminées par une condition de neutralité électrique.

Nous avons testé la validité de ces deux approximations, approximation de Debye-Hückel et approximation de la zone déplétée, en les appliquant au cas de la diffusion induite par le potentiel d'origine électrostatique associé à la charge piégée le long d'une ligne de dislocation. Nous avons d'abord comparé, pour ces différents modèles, les valeurs obtenues pour le potentiel écranté à celles que donne la résolution exacte de l'équation de Poisson, dans l'approximation du déplacement rigide des états d'énergie du cristal (shift rigide). Cette dernière résolution donne de façon autocohérente le taux d'occupation des niveaux associés aux dislocations et constitue une nouvelle façon d'en établir la statistique d'occupation.

Nous avons ensuite calculé la mobilité induite par la dislocation chargée, aussi bien pour les semiconducteurs de type n que pour les semi-isolants; les résultats obtenus nous ont finalement permis de discuter de la validité des différentes approximations.

Dans le cas des semi-isolants, qui nous intéresse dans le présent travail, seule la méthode de résolution de l'équation de Poisson nous permet d'accéder à la statistique d'occupation des bandes de dislocations et à l'établissement du potentiel diffuseur associé aux dislocations.

III) Méthode de l'énergie perdue

Pour le calcul de mobilité, nous utilisons la méthode de l'énergie perdue

proposée par Calkin et Nicholson (cas des métaux) et par Gerlach (cas des semiconducteurs) [50 a, b]. Cette méthode consiste à assimiler l'énergie Joule créée par le mouvement des porteurs libres à travers une distribution de centres diffuseurs fixes à l'énergie perdue par le mouvement réciproque des centres diffuseurs à travers un gaz fixe de porteurs libres.

$$\frac{1}{\Omega} \frac{\partial W}{\partial t} \equiv \frac{J^2}{\sigma} = \frac{e.n.v^2}{\mu} \quad (\text{f-III-10})$$

où J est la densité de courant; σ , la conductivité électrique; n , la concentration d'électrons dans la bande de conduction; μ , la mobilité des porteurs libres et v leur vitesse de dérive.

L'équation de Poisson permet de définir pour un potentiel diffuseur $V_{\text{diff}}(r)$, une distribution de charge,

$$\Delta V_{\text{diff}}(r,t) = - \frac{\rho_{\text{diff}}(r,t)}{\epsilon_0 \epsilon_1} \quad (\text{f-III-11})$$

La réponse diélectrique du gaz d'électrons libres à cette perturbation crée un champ induit $E_{\text{ind}}(r,t)$ tel que:

$$E_{\text{ind}}(q,\omega) = -i.q.V_{\text{ind}}(q,\omega) \quad (\text{f-III-12})$$

$V_{\text{ind}}(q,\omega)$ représente le potentiel induit crée au voisinage de la perturbation causée par $V_{\text{ext}}(q,\omega)$ et son rôle principal est de réduire la portée de celui-ci.

L'énergie perdue étant égale au travail dépensé par les charges en mouvement dans le champ induit, alors:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = - \int_{\Omega} v.E_{\text{ind}}(r,t) \cdot \rho_{\text{diff}}(r,t) d^3r \quad (\text{f-III-13})$$

Appliquée au cas d'un courant continu, l'expression générale de la mobilité inverse $1/\mu$ induite par un potentiel de diffusion, est de la forme:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{n.e.v^2} \frac{\epsilon_0 \epsilon_1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty q^2 (q.v)^2 |V_T(q, \omega)|^2 \left[\frac{\partial}{\partial \omega} (\text{Im } \epsilon_T^{-1}(q, \omega)) \right]_{\omega=0} d^3q \quad (\text{f-III-14})$$

$$= A \int_0^\infty q^2 \exp\left(-\frac{q^2 \cdot h^2}{32\pi^2 \cdot m \cdot kT}\right) |V_T(q)|^2 d^3q \quad (\text{f-III-15})$$

avec

$$A = \left(\frac{\pi \cdot m}{2}\right)^{1/2} \frac{e \cdot b \cdot D}{(2\pi)^2 (kT)^{3/2}} \quad (\text{f-III-16})$$

où $D \cdot b$ représente la longueur de la dislocation par unité de volume et $\epsilon_T(q, \omega)$ représente la fonction diélectrique. La validité du calcul de mobilité, est liée, ici encore, à la description de la réponse diélectrique.

IV) Statistique d'occupation et potentiel de diffusion des dislocations

La détermination de la statistique d'occupation et, par suite, du potentiel de diffusion, d'origine électrostatique, associé à la charge piégée le long d'une ligne de dislocation diffère de celle des défauts ponctuels, car la dislocation constitue un type de piège très particulier. Contrairement à ces derniers qui sont, le plus souvent, électriquement indépendants, la proximité des sites d'une dislocation entraîne:

- i) que les niveaux d'énergie électroniques associés à l'ensemble des sites forment une bande unidimensionnelle;
- ii) que les porteurs piégés le long de la ligne sont en interaction électrostatique aboutissant à une auto-régulation de la charge piégée.

IV-1 Statistique d'occupation et calcul du potentiel diffuseur dans l'approximation de Debye-Hückel

La charge piégée par la dislocation est calculée numériquement en résolvant l'équation de neutralité électrique du cristal. L'expression du niveau effectif E_D^* ,

contrôlant la statistique d'occupation des niveaux d'énergie associés aux dislocations est donnée par:

$$E_D^*(n_t) = E_D^0 + \frac{\partial W(n_t)}{\partial n_t} \quad (\text{f-III-17})$$

où $\partial W(n_t)/\partial n_t$ représente la variation par rapport à n_t de l'énergie d'interaction électrostatique W et définit le décalage rigide des bandes d'énergie, figure III-1. Dans l'approximation de Debye-Hückel [51],

$$W(n_t) = \frac{n_t^2 \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_l D \cdot b} \left(\text{Log} \frac{\lambda_G}{b} - \frac{1}{2} \right) \quad (\text{f-III-18})$$

Ainsi,

$$E_D^* = E_D^0 + \frac{n_t \cdot e^2}{2\pi\epsilon_0\epsilon_l D \cdot b} \left(\text{Log} \frac{\lambda_G}{b} - \frac{1}{2} \right) \quad (\text{f-III-19})$$

où n_t est le nombre d'électrons excédentaires par unité de volume.

Le deuxième terme de cette expression correspond au potentiel total au cœur de la dislocation.

Cette dépendance entre E_D^* et n_t définit le décalage rigide que subit localement, au cœur de la dislocation, le spectre d'énergie du cristal.

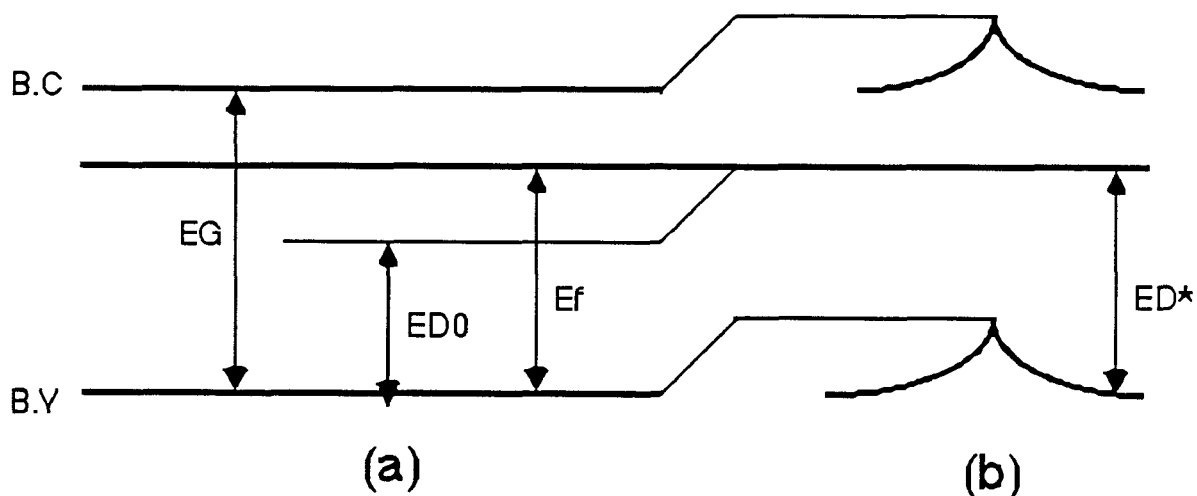


Figure III-1: Structure de bande au voisinage d'une dislocation:

- a) cas d'une dislocation neutre
- b) cas d'une dislocation chargée négativement

L'approximation de Debye-Hückel permet d'écrire, dans l'espace réciproque, une relation simple entre le potentiel total $V_T(q)$ vu par les porteurs libres et le potentiel diffuseur non écrané $V_{ext}(q)$:

$$V_T(q) = \frac{V_{ext}(q)}{\epsilon(q)} \quad (\text{f-III-20})$$

Dans l'espace réel, le potentiel total $V_T(r)$ à la distance r de la dislocation est alors obtenu comme une transformée de Fourier inverse du potentiel $V_T(q)$.

La forme particulière de $V_T(q)$ pour une dislocation de direction oz portant une charge $-e \cdot n_t / Db$ par unité de longueur:

$$V_T(q) = \frac{2\pi}{\epsilon_0 \epsilon_1} \left(-\frac{n_t \cdot e}{Db} \right) \frac{\delta(q_z)}{q^2 + q_G^2} \quad (\text{f-III-21})$$

entraîne pour $V_T(r)$ la forme suivante:

$$V_T(r) = \frac{1}{2\pi \epsilon_0 \epsilon_1} \left(-\frac{n_t \cdot e}{Db} \right) K_0(q_G \cdot r) \quad (\text{f-III-22})$$

où $K_0(q_G \cdot r)$ représente la fonction de Bessel de deuxième espèce d'ordre zéro.

IV-2 Statistique d'occupation et calcul du potentiel diffuseur dans l'approximation de la zone déplétée

L'écranage de la dislocation chargée est assuré par des impuretés ionisées situées à l'intérieur d'un cylindre axé sur la dislocation.

On montre facilement que le potentiel $V(r)$, dans le cylindre d'écran, à une distance r de la dislocation est donné par:

$$V(r) = \frac{\rho}{4\epsilon_0 \epsilon_1} (R^2 - r^2) + \frac{\lambda^{\text{linéique}}}{2\pi \epsilon_0 \epsilon_1} \text{Log} \frac{1}{R} \quad (\text{f-III-23})$$

Dans l'approximation de la zone déplétée, la charge est donnée par:

$$\rho = e.N_D^+ = e.N_D \quad \text{et} \quad \lambda^{\text{linéique}} = \frac{e.n_t}{Db} \quad (\text{f-III-24})$$

où le produit $b.D$ représente la longueur de la dislocation par unité de volume; $\lambda^{\text{linéique}}$, la charge piégée par unité de longueur de dislocation et R le rayon du cylindre d'écran.

Pour un matériau de type n , le rayon de ce cylindre (qui représente aussi la largeur de la zone déplétée) est déterminé par la condition de neutralité,

$$\pi.R^2.N_D = \frac{n_t}{Db} \quad (\text{f-III-25})$$

où N_D est la concentration d'impuretés de type donneurs dans le matériau.

Ainsi, pour $r < R$:

$$V(r) = \frac{e.N_D}{4\epsilon_0\epsilon_1} \left(\frac{n_t}{\pi \cdot Db.N_D} - r^2 \right) + \frac{e.n_t}{2\pi\epsilon_0\epsilon_1 Db} \text{Log} \left(\frac{\pi \cdot Db.N_D}{n_t} \right) \quad (\text{f-III-26})$$

$V_T(q)$ est déterminée à l'aide de la transformée de Fourier de $V(r)$:

$$V_T(q) = \int_0^\infty V(\vec{r}) \exp(i.\vec{q}.\vec{r}) d^3r \quad (\text{f-III-27})$$

$$= \int_{r,\phi} V_T(\vec{r}_\perp) \exp(i\vec{q}_\perp.\vec{r}_\perp) \exp(iq_z.z) r dr d\phi dz \quad (\text{f-III-28})$$

$$= 2\pi\delta(q_z) \int_{r,\phi} V_T(\vec{r}_\perp) \exp(i\vec{q}_\perp.\vec{r}_\perp) dr d\phi \quad (\text{f-III-29})$$

Cette équation peut s'écrire de la façon suivante:

$$Y_T(q) = \int_0^{\infty} 2\pi J_0(q.r) Y(r) r dr \quad (\text{f-III-30})$$

avec,

$$J_0(q.r) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \cos(q.r.\cos\theta) d\theta \quad (\text{f-III-31})$$

La statistique d'occupation des niveaux associés aux dislocations ne diffère pas de celle utilisée dans l'approximation de Debye-Hückel mais, dans l'approximation de la zone déplétée, le niveau effectif E_D^* devient [51]:

$$E_D^* = E_D^0 + \frac{e \cdot n_t}{2\pi\epsilon_0\epsilon_1 \cdot b \cdot D} \left(\text{Log} \frac{R}{b} - 0,866 \right) \quad (\text{f-III-32})$$

IV-3 Résolution de l'équation de Poisson dans l'approximation du shift rigide

La détermination de la charge piégée par une dislocation chargée est un problème à symétrie cylindrique pour lequel l'équation de Poisson s'écrit:

$$\frac{\partial^2 V_T(r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V_T(r)}{\partial r} = \frac{\rho_T(r)}{\epsilon_0 \epsilon_1} \quad (\text{f-III-33})$$

où $\rho_T(r)$ représente la charge portée par la dislocation et par la modification apportée par les impuretés et les bandes.

Afin d'éviter la divergence en $r=0$, on définit pour la dislocation un cœur de rayon a , chargé uniformément en volume avec une densité $\rho_{\text{ext}}(r)$ définie par:

$$\rho_{\text{ext}}(r) = \rho_{\text{dislo}} = \frac{n_t}{\pi R^2 D b} Y(r-a) \quad (\text{f-III-34})$$

où $Y(r-a)$ est la fonction de Heaviside; et b le vecteur de burgers (distance entre les sites électroniques).

Pour déterminer, de façon autocohérente, le taux d'occupation de la dislocation et le potentiel total $V_T(r)$ en tout point $r > a$ autour de la dislocation, nous adoptons la démarche suivante: on considère un matériau de type n . La densité de charge associée à la dislocation vaut

$$\frac{e \cdot n_t}{D b} \quad \text{pour } r < a$$

La densité d'électrons dans la bande de conduction étant égale à $n(r)$ et la densité de donneurs ionisés est $N_D^+(r)$, la densité totale de charges pour $r > a$ est alors donnée par:

$$\rho_T(r) = e \cdot n(r) + e \cdot N_D^+(r) \quad (\text{f-III-35})$$

Dans l'hypothèse d'un shift rigide des états électroniques du cristal, $n(r)$ et $N_D^+(r)$ sont des fonctions du potentiel total en tout point r , si bien que:

$$n(r) = N_C \exp\left(\frac{E_F - E_G + e \cdot V_T(r)}{kT}\right) \quad (\text{f-III-36})$$

$$N_D^+(r) = \frac{N_D}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E_D + e \cdot V_T(r)}{kT}\right)} \quad (\text{f-III-37})$$

E_D étant la position énergétique des donneurs légers par rapport au bas de la bande de conduction.

L'équation de Poisson pour $r > a$ prend alors la forme:

$$\frac{\partial^2 V_T(r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V_T(r)}{\partial r} = \frac{\rho_T(r)}{\epsilon_0 \epsilon_1} = f\{V_T(r)\} \quad (\text{f-III-38})$$

Cette équation peut-être résolue numériquement lorsque les deux conditions aux limites du problème sont précisées.

La dislocation étant, dans ce modèle, assimilée à un tube chargé uniformément en volume, le potentiel $V(0)$ à sa surface, c'est à dire en $r=a$, est connu si la charge totale piégée par la dislocation est donnée, puisque la statistique d'occupation des niveaux associés à la dislocation établit une relation entre $V(0)$ et n_t sous la forme [50]:

$$n_t = 2D \left(\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_D^* - E_F}{kT}\right)} - \xi \right) \quad (\text{f-III-39})$$

avec,

$$E_D^* = E_D^0 + e.V(0) \quad (\text{f-III-40})$$

Soit :

$$V(0) = \frac{E_D^0 - E_F}{e} - \frac{kT}{e} \text{Log} \left(\frac{1 - \frac{n_t}{2.D} - \xi}{\frac{n_t}{2.D} + \xi} \right) \quad (\text{f-III-41})$$

où ξ et E_D^0 , représentent respectivement, le taux d'occupation des états électroniques et le niveau associé à la dislocation neutre et n_t , la densité de porteurs piégés le long de la ligne de dislocation.

La pente à l'origine de la fonction $V_T(r)$, c'est à dire le champ électrique, n'est pas connu; mais sa valeur constitue un paramètre ajustable du calcul choisi de telle manière que $V_T(r)$ tende vers zéro pour r tendant vers l'infini.

L'autocohérence du calcul est assurée en évaluant, à partir de la valeur trouvée pour $V_T(r)$, l'intégrale entre $r=a$ et l'infini, de la densité de charge $\rho_T(r)$. Cette intégrale qui doit-être égale et opposée à la charge portée par la dislocation est comparée à la valeur d'essai prise pour n_f/Db .

Comme dans le cas de l'approximation de la zone déplétée, le potentiel $V_T(q)$ est la transformée de Fourier de $V_T(r)$ et est donné par l'équation (f-III-30).

V)- Résultats numériques et discussions

Le potentiel $V_T(r)$ au voisinage de la dislocation est fonction de la charge piégée le long de la ligne. La valeur de cette charge dépend elle-même de la réponse diélectrique du matériau et donc du modèle choisi pour décrire l'écrantage.

V-1 La charge excédentaire

Dans le cas d'échantillons dopés, la charge excédentaire par site a été déterminée, pour les trois types de calculs proposés en fonction de la température, de la position du niveau d'énergie E_D^0 associé à la dislocation neutre et pour différentes densités de dislocations. Des résultats numériques sont reportés sur les figures III-2, III-3 et III-4 pour du GaAs de type n, contenant 10^{16} cm^{-3} donneurs légers. Ces résultats mettent en évidence les points suivants:

i) les trois modèles conduisent qualitativement à des résultats identiques: la charge excédentaire par site augmente quand la température diminue et elle est d'autant plus grande que le niveau E_D^0 de la dislocation est plus proche du sommet de la bande de valence;

ii) quantitativement, les accords numériques ne sont obtenus entre les trois méthodes que dans le cas où le niveau de la dislocation neutre est très proche du niveau de Fermi;

iii) dans tous les autres cas, l'approximation de la zone déplétée donne des résultats quantitativement très voisins de ceux que l'on obtient par la résolution numérique de l'équation de Poisson, mais comme l'illustre la figure III-2, nettement différents de ceux que l'on obtient dans l'approximation de Debye-Hückel;

iv) le taux d'occupation des dislocations (figure III-3) dépend fortement de la densité de dislocations dans le cas de l'approximation de Debye-Hückel alors que cette dépendance est beaucoup plus faible (figure III-4) pour les deux autres modèles;

De manière générale, l'approximation de Debye-Hückel, fréquemment utilisée dans la littérature pour l'exploitation des résultats expérimentaux, n'est pas adapté

dans le cas de GaAs de type n. Ceci peut s'expliquer par les arguments suivants:

Le taux d'occupation d'une dislocation est donné par:

$$n_t = 2D \left(\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_D - E_F + W}{kT}\right)} - \xi \right) \quad (\text{f-III-43})$$

dont l'inversion conduit à l'expression du potentiel d'interaction:

$$W = E_F - E_D + kT \text{Log} \left(\frac{1 - \frac{n_t}{2D} - \xi}{\frac{n_t}{2D} + \xi} \right) \quad (\text{f-III-44})$$

Dans le domaine de température extrinsèque ($T < 300\text{K}$), et dans le cas d'échantillons de type n, le terme logarithmique est toujours négligeable devant la différence $E_F - E_D$. Ceci implique que:

$$W \approx E_F - E_D \gg kT \quad (\text{f-III-45})$$

Cette relation invalide l'utilisation de l'approximation de Debye-Hückel.

Par contre, pour un semiconducteur de type p, et pour un niveau de dislocation E_D^0 situé au voisinage de la bande de valence le terme logarithmique joue un rôle prépondérant donnant ainsi des résultats compatibles avec les conditions d'application de l'approximation de Debye-Hückel.

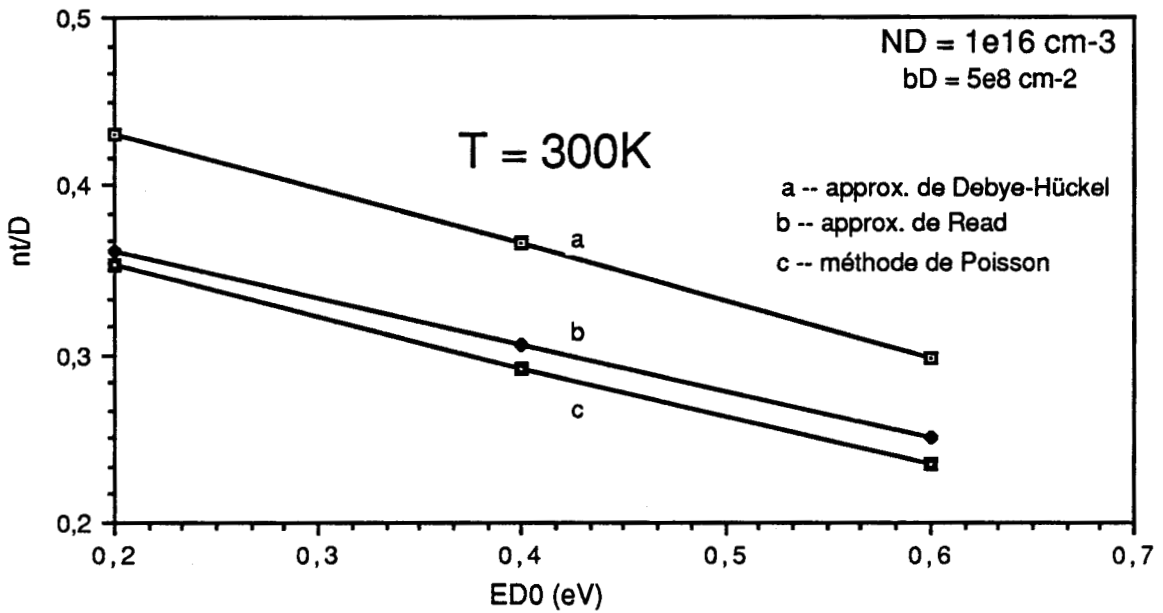


Figure III-2: charge excédentaire calculée, à 300K, par les trois méthodes pour une densité de dislocations égale à 5.10^8 cm^{-2} .

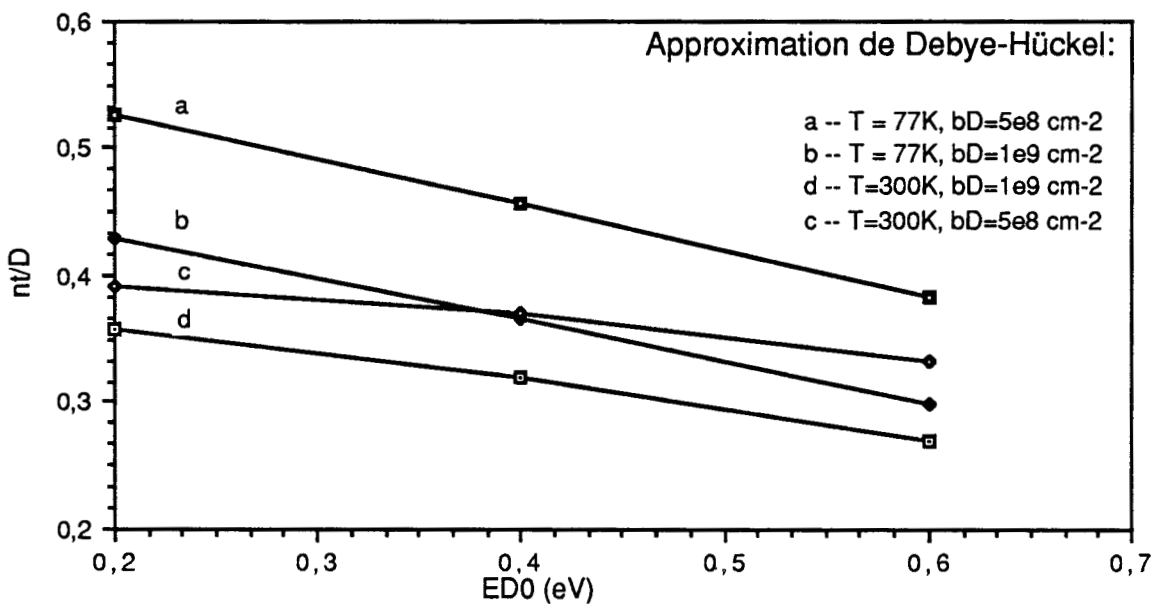


Figure III-3: charge excédentaire calculée dans l'approximation de Debye-Hückel à 300K et à 77K pour une densité de dislocations égale à 5.10^8 cm^{-2} et 10^9 cm^{-2} .

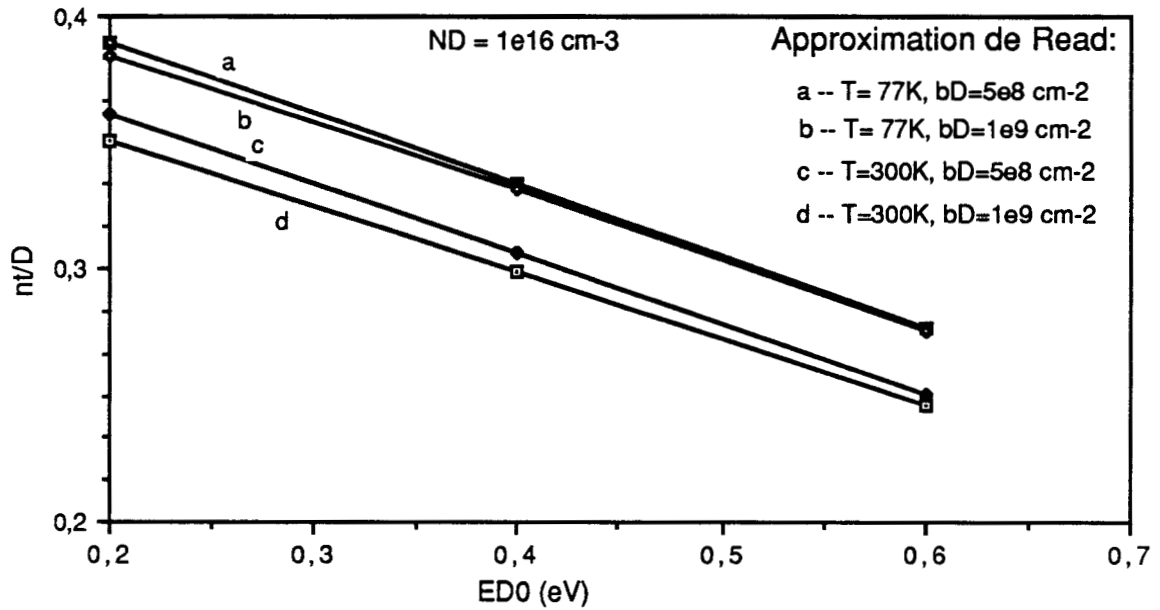


Figure III-4: charge excédentaire calculée dans l'approximation de Read à 300k et à 77K pour une densité de dislocations égale à 5.10^8 cm^{-2} et 10^9 cm^{-2} .

V-2 Potentiel diffuseur des dislocations et mobilité induite

Un exemple de la variation du potentiel écranté $V_T(r)$ en fonction de la distance r de la dislocation est représenté sur la figure III-5. Comme pour la charge piégée, les résultats obtenus en résolvant exactement l'équation de Poisson ou en utilisant l'approximation de la zone déplétée, sont toujours très voisins et dépendent peu de la densité de dislocations. Les valeurs de $V_T(r)$ dans l'approximation de Debye-Hückel s'écartent, au contraire, de celles obtenues par les deux autres méthodes et dépendent fortement de la densité de dislocations dans le cristal.

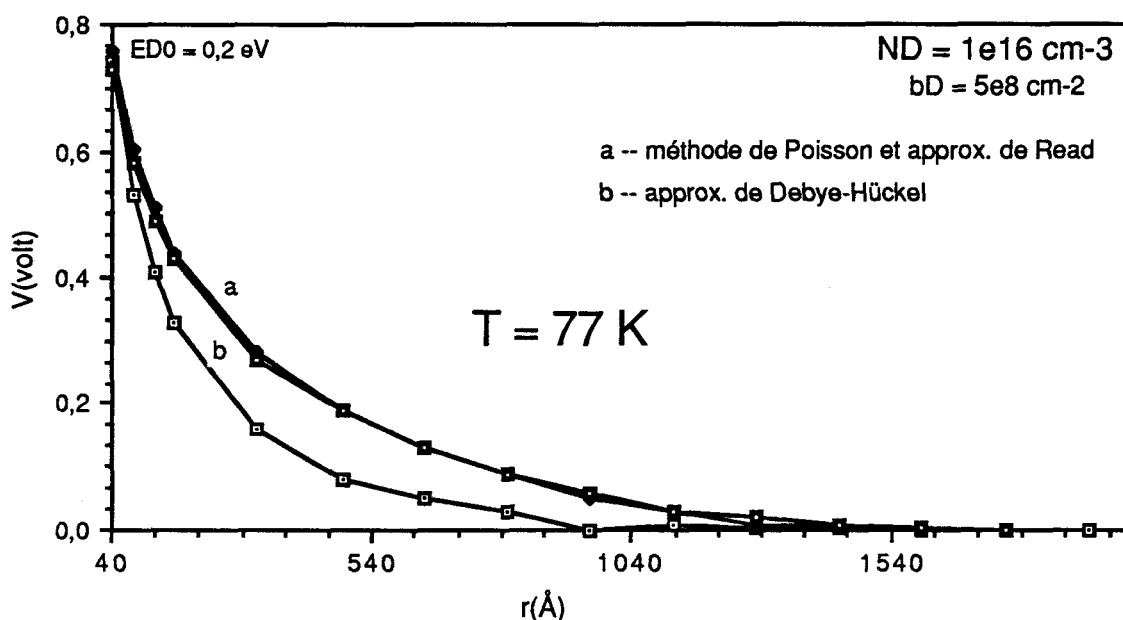


Figure III-5: potentiels autour d'une dislocation pour les trois types de calculs à 77K:

- dans l'approximation de Debye-Hückel, $\lambda_G = 414 \text{ \AA}$ et le potentiel au cœur (à 4 \AA) vaut 1,36 volts, $n_T/D=0,47$;
- dans l'approximation de Read, la largeur de la zone déplétée est de 1704 \AA et le potentiel au cœur (à 4 \AA) vaut 1,21volts ; $n_T/D =0,34$;
- dans la résolution de l'équation de Poisson, le potentiel à la surface $V(0)=1,2$ volts; $\rho=0,35$ et $n_T/D=0,34$.

Les valeurs de mobilité calculées en résolvant l'équation de Poisson d'une part, et en appliquant l'approximation de la zone déplétée ou l'approximation de Debye-Hückel d'autre part, reflètent les différences obtenues pour le potentiel $V_T(r)$. La mobilité induite par la charge piégée le long d'une ligne de dislocations présente un comportement intéressant en fonction de la densité de dislocations introduites dans le cristal. Les résultats essentiels se résument en:

i) pour une densité de dislocations égale à $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$, l'approximation de Debye-Hückel sous-estime la mobilité vraie calculée en résolvant l'équation de Poisson. Les résultats obtenus par l'approximation de la zone déplétée et la résolution directe de l'équation de Poisson sont strictement identiques, figure III-6.

ii) par contre pour une densité de dislocations égale à 10^9 cm^{-2} , l'approximation de Debye-Hückel surestime la mobilité. Les résultats obtenus par l'approximation de Read restent identiques à ceux obtenus par la résolution directe de l'équation de Poisson pour des températures relativement élevées ($T \geq 100\text{K}$). Notons par contre, que les valeurs s'écartent légèrement lorsque la température décroît, figure III-7.

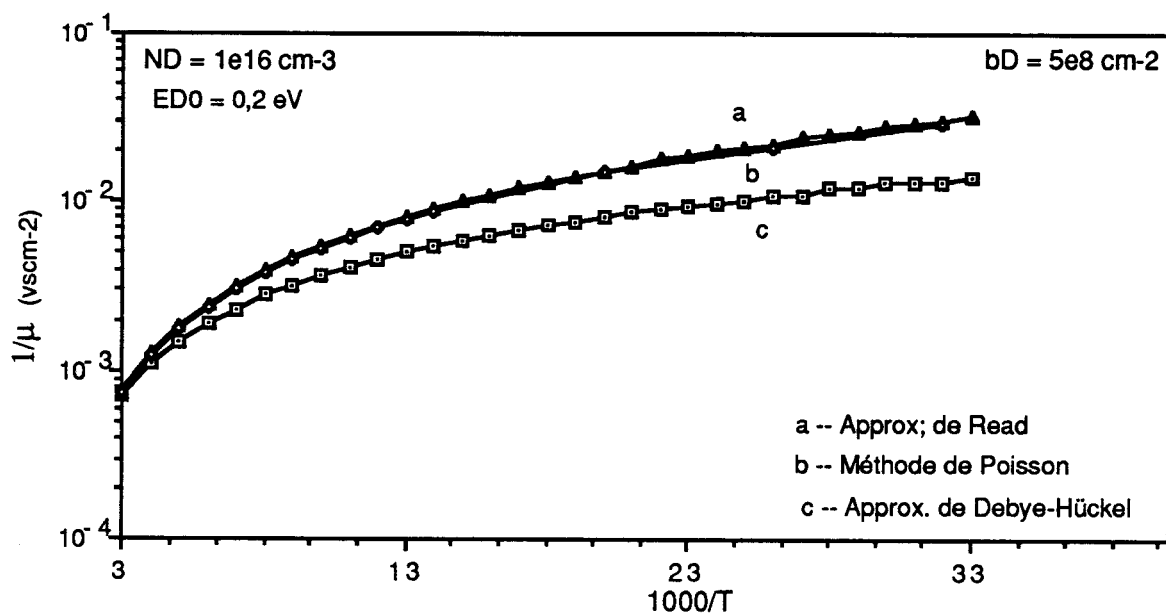


Figure III-6: variation de la mobilité inverse en fonction de l'inverse de la température pour une densité de dislocations égale à $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ situées à 0,2 eV de la bande de valence.

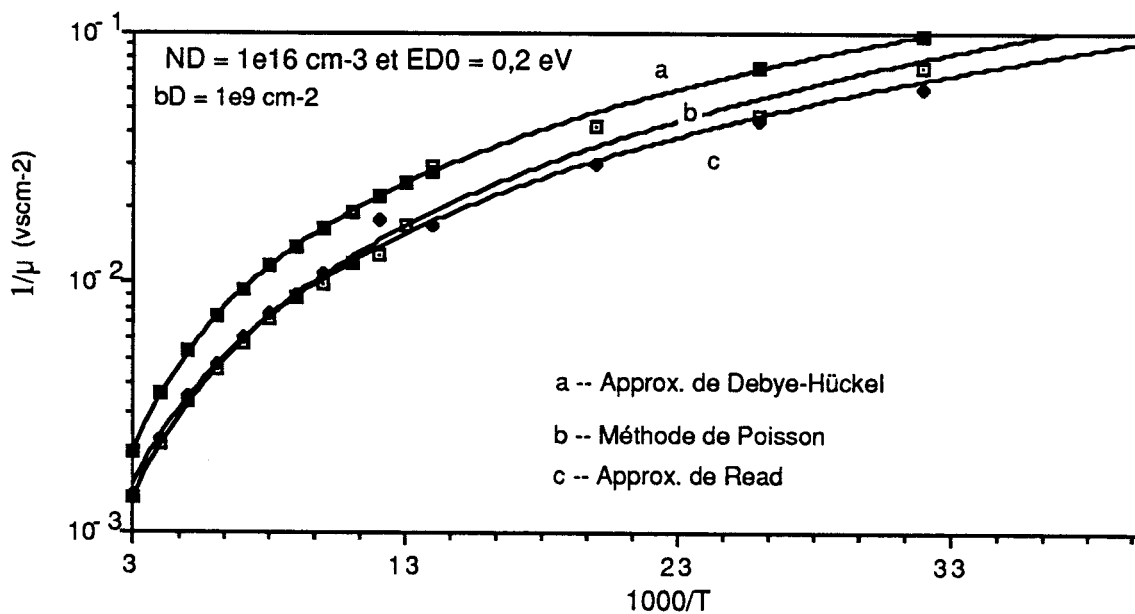


Figure III-7: variation de la mobilité inverse en fonction de l'inverse de la température pour une densité de dislocations égale à 10^9 cm^{-2} situées à 0,2 eV de la bande de valence.

L'approximation de la zone déserte donne des résultats satisfaisants et son utilisation pourrait être systématique si la notion même de la zone désertée ne devenait difficile à concevoir dans certaines situations physiques. Autant il est simple de définir le cylindre de charge d'espace entourant la dislocation chargée dans un matériau de type n, autant il devient difficile de se représenter les phénomènes d'écran dans un semiconducteur en régime intrinsèque ou dans le cas d'un écrantage par des défauts possédant plusieurs états d'ionisation possibles (cas des isolants).

Dans le cas de notre travail, exploitation de la photoconductivité des matériaux semi-isolants, seule la résolution directe de l'équation de Poisson permet donc d'obtenir la statistique d'occupation ainsi que le potentiel de diffusion associé aux dislocations. En effet, comme nous le montrerons dans les chapitres suivants, l'écrantage est assuré par le complexe EL2 qui possède deux états d'ionisation possibles. Dans un tel cas, la densité totale de charges d'écran en $r > a$ est donnée par:

$$\rho_T(r) = -e \{ n(r) - p(r) - EL2^+(r) - 2.EL2^{++}(r) \} \quad (f-III-46)$$

où, suivant Champness et al. [52], les taux d'ionisation $EL2^+(r)$ et $EL2^{++}(r)$ sont données en fonction des taux d'occupation $f_1(r)$ et $f_2(r)$, (confère annexe), par:

$$EL2^+(r) = [EL2] \left(\frac{2.f_2(r) \cdot \{f_1(r)-1\}}{f_2(r) - f_1(r) + 1} \right) \quad \text{et} \quad EL2^{++}(r) = [EL2] \left(\frac{f_1(r) - 1}{f_2(r) - f_1(r) + 1} \right) \quad (f-III-47)$$

avec,

$$f_1(r) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_1 - E_F - e.V_T(r)}{kT}\right)} \quad \text{et} \quad f_2(r) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_2 - E_F - e.V_T(r)}{kT}\right)} \quad (f-III-48)$$

Des résultats numériques du calcul de la mobilité inverse sont représentés sur la figure III-8, pour une densité de dislocation de 5.10^8 cm^{-2} et de 10^9 cm^{-2} . Ils montrent en particulier que la mobilité induite ne dépend pas linéairement de la densité de dislocations. C'est cette méthode de résolution directe de l'équation de Poisson qui est utilisée pour l'exploitation des résultats expérimentaux du chapitre suivant.

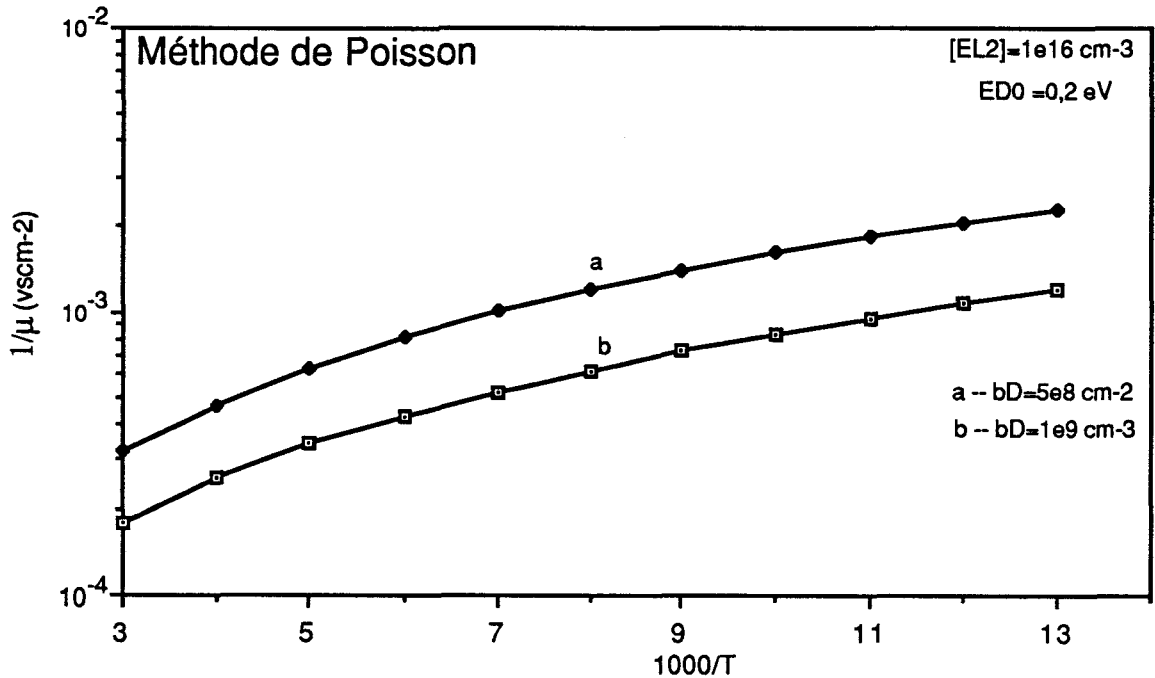


Figure III-8: variation de la mobilité inverse en fonction de l'inverse de la température pour du GaAs semi-insolant; les dislocations, de densité égale à $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ et 10^9 cm^{-2} , sont situées à 0,2 eV de la bande de valence. La densité totale de EL2 est de 10^{16} cm^{-3} .

VI) Diffusion par les impuretés ionisées

La transformée de Fourier du potentiel électrostatique non écrané d'une impureté de charge ZQ correspond à:

$$V(q) = \frac{Z \cdot Q}{\epsilon_0 \cdot q^2} \quad (\text{f-III-49})$$

Le potentiel diffuseur correspond donc à cette dernière quantité divisée par la fonction diélectrique $\epsilon(q)$. Cependant, dans le cas particulier des échantillons semi-insolants où il n'existe aucun porteur libre, et conformément à l'expression de la longueur d'écran généralisée, la réponse diélectrique ne peut correspondre qu'à une extra-ionisation des impuretés voisines. Si un tel type d'écrantage peut se concevoir dans le cas de potentiels du type de ceux créés par les dislocations, il ne

peut être considéré, par raison de symétrie, dans le cas des impuretés elles-mêmes. En définitive, dans le cas d'un semiconducteur semi-isolant, les potentiels diffuseurs d'impuretés ne sont pas écrantés. Cependant, l'introduction de la transformée de Fourier du potentiel non écranté dans la formule de l'énergie perdue fournissant la mobilité réciproque conduit à une divergence n'ayant aucune signification physique. En fait, par un effet de moyennage ou de compensation mutuelle, la portée des potentiels correspond approximativement à la demi-distance séparant, en moyenne, chaque impureté. Soit R cette demi-distance, le potentiel associé aux impuretés peut donc être décrit par un potentiel coulombien en $1/r$ pour $r < R$ et nul au delà. La transformée de Fourier d'un tel potentiel est donnée par:

$$V(q) = \frac{Z.Q}{\epsilon_0 \cdot q^2} [1 - \cos(q.R)] \quad (\text{f-III-50})$$

avec,

$$R = \frac{1}{2.N^{1/3}} \quad (\text{f-III-51})$$

où N représente la densité des impuretés ionisées.

La mobilité inverse s'écrit alors:

$$\frac{1}{\mu} = A \cdot f(q) \quad (\text{f-III -52})$$

avec,

$$A = \left(\frac{\pi.m}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{Z^2 Q^2}{6\pi^2 (\epsilon_0 \epsilon_l)^2 (kT)^{3/2}} N \quad (\text{f-III -53})$$

et:

$$f(q) = \int_0^{\infty} \frac{1}{q} [1 - \cos(q.R)] \exp\left(-\frac{\hbar^2 q^2}{2 m kT}\right) dq \quad (\text{f-III-54})$$

La figure III-9 montre la variation de la mobilité inverse en fonction de la densité d'impuretés à 30K. On constate que la mobilité inverse varie linéairement avec la densité d'impuretés. Sur la figure III-10 est représentée la variation de la mobilité en fonction de l'inverse de la température pour différentes densités d'impuretés.

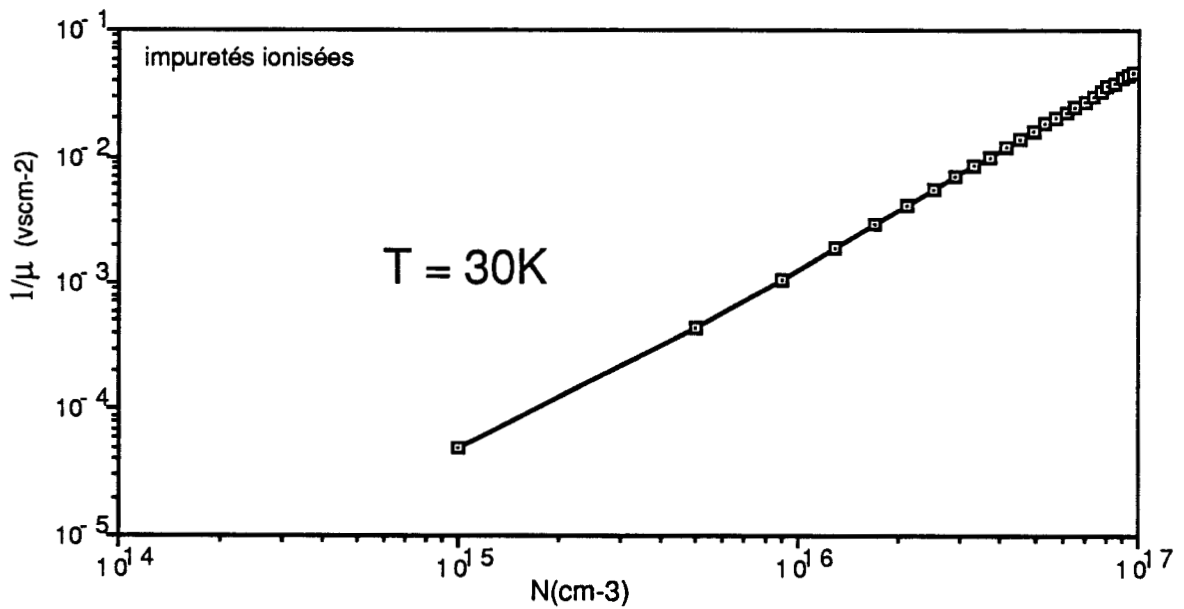


Figure III-9: variation de la mobilité inverse en fonction de la densité d'impuretés à 30K.

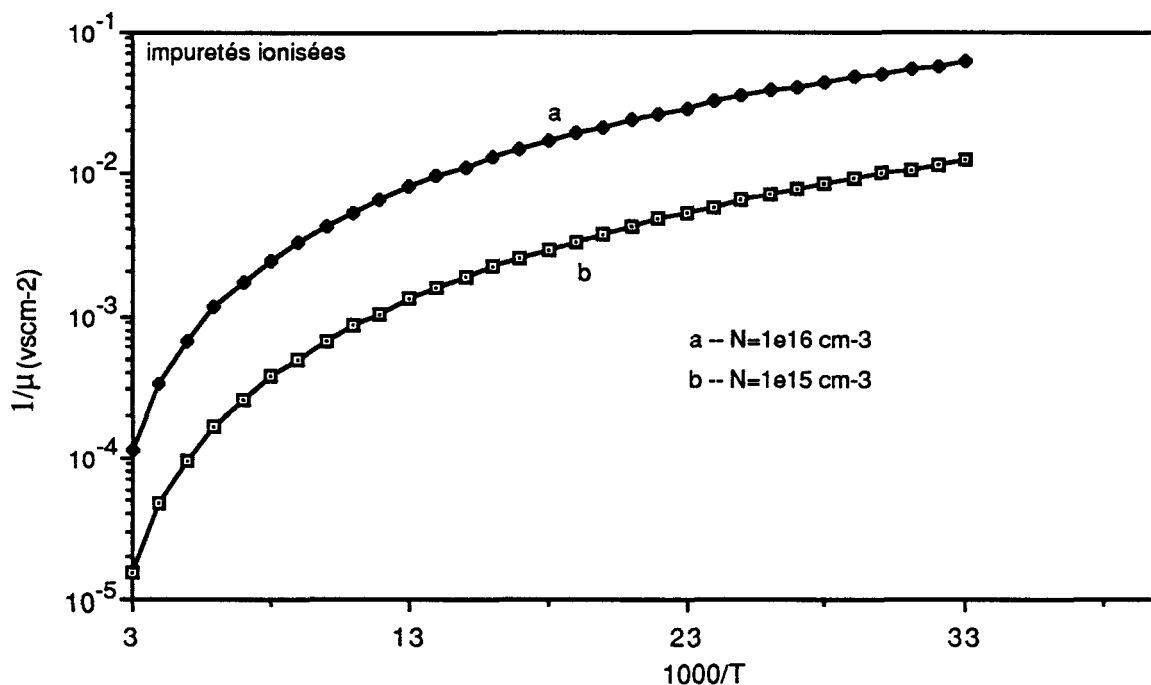


Figure III-10: variation de la mobilité inverse en fonction de l'inverse de la température pour une densité d'impuretés égale à 10^{15} cm^{-3} et à 10^{16} cm^{-3} .

VII) Conclusion

Nous avons établi dans ce chapitre une méthode de calcul numérique permettant, dans l'hypothèse du déplacement rigide des bandes d'énergie du cristal, de déterminer la statistique d'occupation des niveaux associés aux dislocations. La comparaison des résultats obtenus à l'aide de cette méthode et ceux que l'on obtient par les techniques analytiques fondées soit sur l'approximation d'écran de Debye-Hückel soit sur l'approximation de la zone déserte montre que cette dernière approximation conduit à des résultats valables dans la plupart des situations physiques. Par contre, l'approximation de Debye-Hückel n'est valable que dans le cas où la bande d'énergie extrinsèque est proche du niveau de Fermi du matériau. Dans le cas d'échantillons semi-isolants, où l'écrantage est lié à l'extra-ionisation de centres profonds qui peuvent posséder plusieurs états d'ionisation, la méthode numérique est la seule qui puisse être appliquée sans problème de principe.

Ces calculs permettent également de déterminer les potentiels de diffusion associés aux dislocations. Introduites dans l'expression de "l'énergie perdue", ces potentiels permettent la détermination des résistivités induites par les dislocations.

Ces résultats seront exploités au chapitre V dans le but de simuler les courbes de photoconductivité.

Dans le cas des échantillons de référence où seules les impuretés ionisées agissent comme des centres diffuseurs, nous proposons de réduire la portée des potentiels diffuseurs coulombiens à la demi-distance entre impuretés ionisées. Ces potentiels ne peuvent en effet s'autoécranter. De tels potentiels coulombiens conduisent dans toutes les méthodes de calcul de mobilité à des divergences. Ces problèmes sont résolus dans la littérature en limitant généralement l'angle de diffusion à une valeur minimum liée à la demi-distance séparant les différents centres diffuseurs.

Cette dernière technique revient, en fait, à limiter la portée du potentiel coulombien en $1/r$ (non écranter) à la demi-distance séparant les impuretés. Nos résultats numériques conduisent à des ordres de grandeurs raisonnables qui valident cette approximation.

CHAPITRE IV:

Etude expérimentale de GaAs semi-isolant par
photoconductivité

Introduction

Les mesures de photoconductivité effectuées précédemment au laboratoire [53] sur des échantillons de GaAs semi-isolants obtenus par dopage au chrome (les seuls disponibles alors) ont montré que les spectres de photoconductivité de ce type de matériau étaient particulièrement sensibles aux traitements antécédents subis par l'échantillon. Entre autre, l'irradiation des échantillons par un faisceau lumineux modifie de façon notable toute réponse expérimentale obtenue sur les échantillons semi-isolants. La présence systématique du complexe EL2, possédant deux états de configuration possibles, est en grande partie responsable de ces phénomènes "mémoire" dont l'existence remet en question l'exploitation directe de toute mesure nécessitant l'utilisation d'un rayonnement lumineux (absorption optique, photoconductivité, photoluminescence etc ...).

L'évolution des spectres de photoconductivité obtenus sur GaAs dopé chrome en fonction de la durée de l'éclairement n'a pu être interprétée en invoquant uniquement les phénomènes de photoévanescence caractéristiques du centre EL2 et rappelés au chapitre II. En effet, ceux-ci n'apparaissent qu'à basse température ($T < 140\text{K}$ pour les échantillons semi-isolants) et les effets de "photoquenching" ne sont provoqués que si l'énergie des photons incidents est supérieure à 1,05 eV. Cependant, l'évolution des spectres de photoconductivité apparaît également lorsque les échantillons sont irradiés avec des photons d'énergie inférieure à 1,05 eV. Ces effets ont été semi-quantitativement interprétés dans [53] en invoquant un transfert de charge entre les atomes de chrome et le complexe EL2, c'est à dire en invoquant l'établissement de pseudo-niveaux de Fermi.

L'obtention d'échantillons semi-isolants non dopés au chrome et où seul le centre EL2 est majoritaire, fournit une situation plus simple où les phénomènes d'évolution ne sont dûs qu'aux propriétés du centre EL2. Notre étude expérimentale concerne ce type d'échantillons.

L'acquisition des résultats expérimentaux décrits dans ce chapitre a été organisée de façon à répondre aux questions suivantes:

- 1) comment peut-on obtenir un "vrai" spectre caractérisant le centre EL2?
- 2) l'évolution des spectres de photoconductivité est-elle liée au seul phénomène de photoévanescence?
- 4) comment les dislocations introduites par déformation plastique modifient-elles le spectre de photoconductivité?

Afin de répondre à ces questions, nous avons, en un premier temps, déterminé la température de recuit nécessaire au recouvrement de l'état stable du centre EL2. Nous avons ensuite déterminé le temps nécessaire à l'obtention de l'état d'équilibre thermique d'un échantillon placé hors de tout éclairage à une température inférieure à la température ambiante.

La comparaison des spectres "vrais" et des spectres obtenus en faisant varier de façon continue l'énergie du rayonnement lumineux démontre que les effets de photoquenching associés aux centres EL2 ne sont pas suffisants pour justifier l'évolution temporelle des courbes de photoconductivité. Ici, aussi, l'évolution des courbes obtenues pour des photons incidents d'énergie inférieure à 1,05 eV ne peut se justifier qu'en invoquant des transferts de charges entre les différents états possibles profonds du matériau.

Puisque ces transferts de charges sont sensibles aux sections optiques caractérisant les différentes transitions, nous avons en deuxième temps été amené à étudier l'évolution temporelle des courbes de photoconductivité en maintenant fixe l'énergie des photons incidents.

I) Dispositif de mesures

Le spectromètre utilisé, pour les mesures de photoconductivité, comprend un ensemble monochromateur, un cryostat et un système de détection. La source lumineuse est une lampe à filament de tungstène (150 watts - 24 volts). Un faisceau monochromatique (haché à une fréquence de 12,5Hz) est sélectionné à l'aide d'un réseau et d'un jeu de filtres. La gamme d'énergie disponible s'étend de 0,5eV à 1,8eV. Afin de minimiser les échanges thermiques, le cryostat est isolé du reste du spectromètre par un vide. Le passage du flux lumineux est assuré par des fenêtres en silice.

Dans le but de mesurer simultanément le photosignal et l'intensité lumineuse, le faisceau incident est divisé en deux parties:

- l'une focalisée sur l'échantillon;
- l'autre focalisée sur un détecteur pyroélectrique.

Le signal provenant du détecteur pyroélectrique, proportionnel à l'énergie du flux lumineux, est ensuite mesuré à l'aide d'un détecteur synchrone.

Pour effectuer la mesure du photosignal, il est indispensable d'appliquer aux bornes de l'échantillon la différence de potentiel la plus stable possible. A cet effet, nous avons utilisé des piles chimiques.

Le photosignal mesuré à partir d'une résistance placée en série avec l'échantillon est, enfin, détecté à l'aide d'une détection synchrone.

Afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats, le banc de mesure est automatisé grâce à un ordinateur Commodore et des cartes d'interface (carte Eristel can 8,VIA,cr 12), figure IV-1.

Il est possible grâce au dispositif expérimental mis en place, de mesurer simultanément le photosignal et l'intensité lumineuse (celle-ci est mesurée afin de corriger les écarts éventuels par rapport à la consigne de régulation souhaitée). Ce dispositif permet également de maîtriser la fréquence des photons incidents, le nombre de photons par rapport à une fréquence donnée et la durée d'éclairement de l'échantillon, en effet:

- l'intensité de la lampe est commandée par une régulation qui compare en permanence l'intensité lumineuse (signal provenant du détecteur pyroélectrique) et le signal correspondant à la consigne de régulation souhaitée. Bien que la réponse du détecteur pyroélectrique soit proportionnelle au flux lumineux, ce dispositif permet en particulier, d'effectuer toutes les mesures avec un nombre de photons constant.

- La fréquence des photons est déterminée sur simple lecture de la position du réseau.

- L'échantillon peut être éclairé ou mis dans le "noir" par commande de l'ordinateur qui peut modifier l'orientation d'un volet, placé à l'intérieur du spectromètre, afin de diriger le faisceau lumineux soit vers l'échantillon soit dans une autre direction. Grâce à l'horloge à bord de l'ordinateur, ce dispositif permet ainsi de contrôler la durée de l'éclairement.

Les résultats sont imprimés et sauvegardés sur une disquette magnétique.

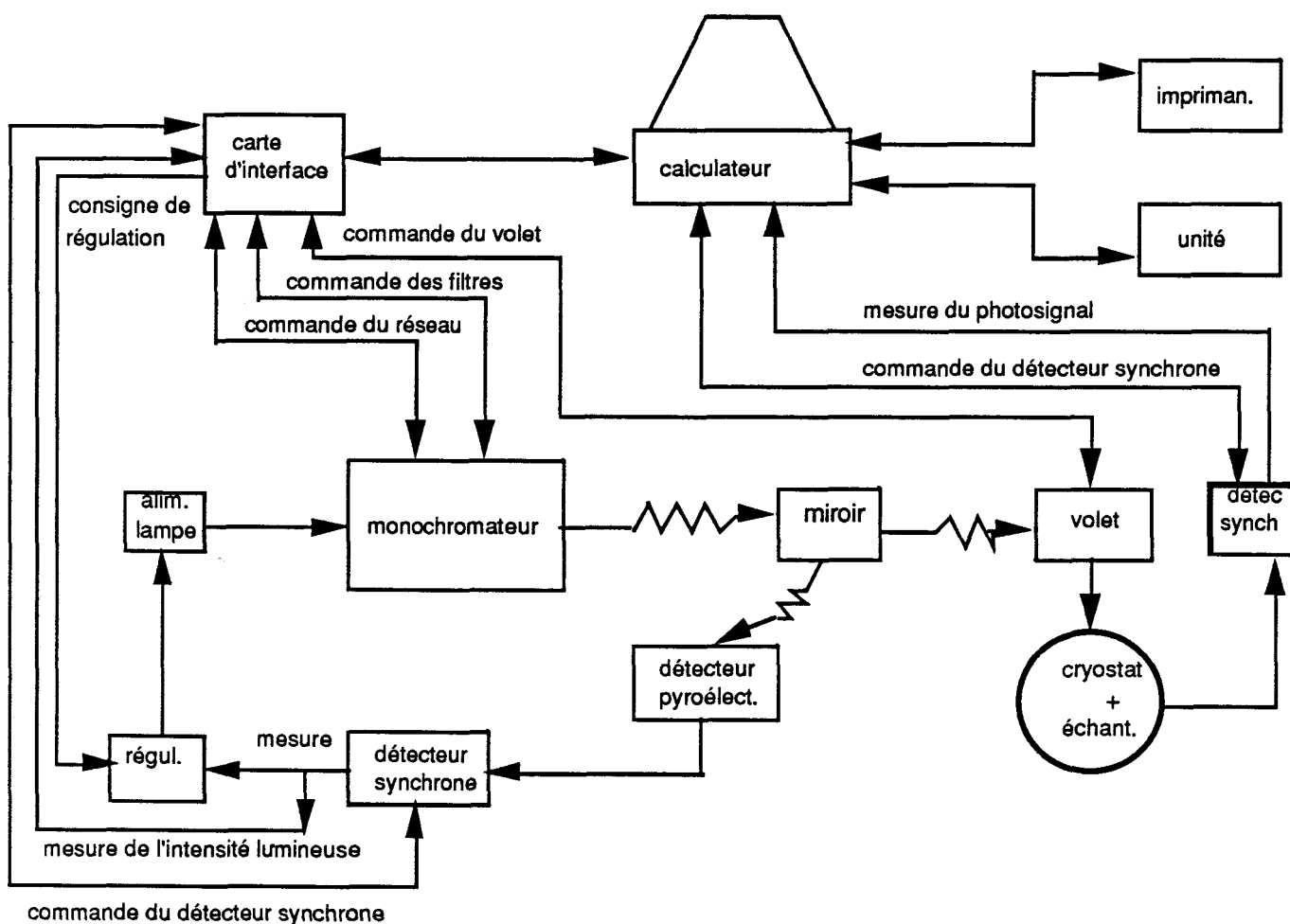


Figure IV-1: banc de photoconductivité

II) Préparation des échantillons

Les échantillons utilisés sont des monocristaux de GaAs obtenus par tirage czochralski sous encapsulant liquide (L.E.C.) et qui sont rendus semi-isolants par la présence, lors de la croissance épitaxiale, du centre EL2.

II-1 Découpe et polissage des éprouvettes

Les éprouvettes sont découpées à l'aide d'une scie, South Bay Technology, à fil métallique monoboucle diamanté. Les dimensions des éprouvettes sont de l'ordre (13*3*3) mm³. Celles-ci sont ensuite polies mécaniquement à l'aide du papier de carbure de silicium; Le polissage mécanique est suivi d'un polissage chimique dans la solution suivante: 5g d'oxyde de chrome dissout dans 10g d'eau + 5ml d'acide fluorhydrique + 5ml d'acide chlorhydrique; les échantillons sont ensuite rincés dans l'acide chlorhydrique et séchés à l'air libre. A la suite de ces deux opérations, les échantillons ont une surface parfaitement homogène et exempte de tout défaut (en effet, toute rayure ou défaut superficiel est une source potentielle de dislocations qui peut modifier le comportement mécanique de l'échantillon). Le polissage chimique a tendance à arrondir les arêtes de l'échantillon. Ceci constitue un problème lors de la déformation plastique, car les échantillons risquent de casser au cours de cette opération. Pour palier à ça, il est indispensable de refaire un polissage mécanique, avec beaucoup de soins, sur les têtes de l'échantillon afin d'assurer une parfaite planéité de celles-ci.

II-2 Déformation plastique

L'orientation des éprouvettes de déformation a été choisie conformément à la figure IV-2 afin de privilégier un système de glissement. L'axe de compression est du type $\langle 123 \rangle$. La solution utilisée pour le polissage chimique développe des piqûres de corrosion sur l'une des faces {111}; tandis que la face opposée reste intacte. Ceci facilite le repérage de la face à abraser lors de la déformation car un cliché de Laue ne permet pas à lui seul de choisir entre deux orientations non équivalentes. La face B, sur la figure IV-2, est abrasée au papier 100 juste avant l'essai de déformation afin de favoriser la nucléation des demi-boucles à front α (ou β) [54].

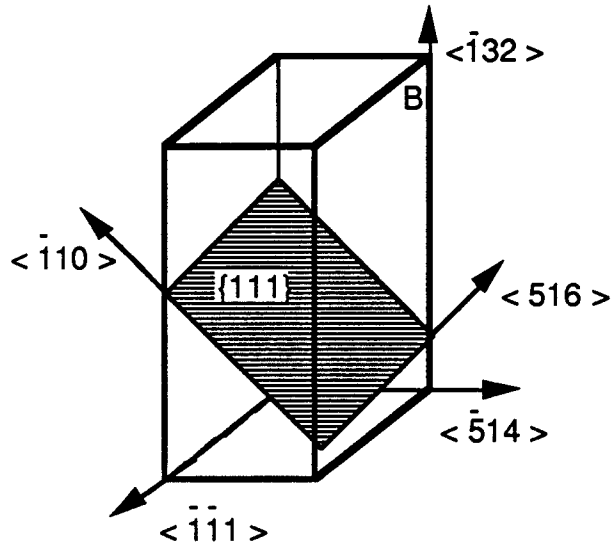


Figure IV-2: orientation des éprouvettes pour la déformation plastique

La compression uniaxiale est réalisée sur machine Instron. La vitesse de déformation est de $10 \mu\text{m}/\text{mn}$. Les éprouvettes ont été déformées à 400°C ; le chauffage à l'air libre est assuré par un four chemisant l'ensemble du montage. La température est mesurée au voisinage immédiat de l'échantillon à l'aide d'un thermocouple en contact thermique avec le montage. Nous avons atteint un taux de déformation de 6%.

Les facteurs de Schmid des différents systèmes de glissement sont donnés dans le tableau IV.

plans	(111)			$(1\bar{1}1)$			$(1\bar{1}\bar{1})$		
	$1/2(1\bar{1}0)$	$1/2(0\bar{1}1)$	$1/2(10\bar{1})$	$1/2(110)$	$1/2(011)$	$1/2(10\bar{1})$	$1/2(110)$	$1/2(0\bar{1}1)$	$1/2(101)$
b									
facteurs de schmid	0,47	0,36	0,11	0,34	0,21	0,16	0,26	0,17	0,10

Tableau IV: facteurs de Schmid des différents systèmes de glissement (l'axe de compression est $[-31-2]$)

II-3 Contacts ohmiques

Les contacts ohmiques sont réalisés sur une même face cristallographique. La réalisation de ceux-ci comprend deux étapes: le dépôt et le recuit. Le dépôt s'effectue sous une pression de 10^{-6} torr et consiste en une évaporation d'un mélange d'or-germanium (88 % d'or 12 % de germanium, l'épaisseur du dépôt est de 2000 Å) suivie d'un dépôt de nickel par pulvérisation cathodique pendant 8 minutes sous une puissance de 100 Watts (l'épaisseur du dépôt de nickel ainsi obtenue est d'environ 7000 Å). Le recuit des échantillons se fait à 470K pendant 1 minute et 45 secondes sous une atmosphère d'azote hydrogéné.

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

III) Résultats expérimentaux

Les spectres de photoconductivité obtenus à des températures supérieures à 140K sont reproductibles et ne dépendent pas de l'histoire de l'échantillon. Ceci est loin d'être vrai pour tout échantillon amené à une température inférieure. Si les échantillons ont été placés à une température $T < 140K$, le spectre obtenu dépend:

i) du temps que l'échantillon passe dans le noir (établissement de l'équilibre thermique);

ii) du temps nécessaire ou de l'intensité du faisceau incident ainsi que du sens dans lequel on fait varier l'énergie des photons du faisceau lumineux pour obtenir le spectre de photoconductivité (phénomènes "mémoire").

De façon à déterminer le spectre vrai caractérisant la réponse des complexes EL2, nous avons en un premier temps déterminé le temps d'établissement de l'état d'équilibre thermique, puis la température de recuit à laquelle toute configuration métastable, EL2*, induite par le flux lumineux incident est retransformée en configuration stable.

III-1 Temps d'établissement de l'équilibre thermique

De façon à évaluer le temps d'établissement de l'équilibre thermique, nous avons procédé de la façon suivante:

a) l'échantillon est amené, dans le noir, depuis la température ambiante à la température de mesure désirée (ici 30K). Il est maintenu dans le noir pendant un temps t donné;

b) un spectre de photoconductivité est alors effectué à l'aide d'un rayonnement lumineux continu dont l'énergie varie de façon croissante de 0,5 eV à

1,6 eV avec un pas de 20 meV;

c) après l'obtention de ce premier spectre, l'échantillon est ramené à la température ambiante de façon à replacer dans la configuration stable les centres EL2 éventuellement déplacés dans l'état métastable;

d) l'échantillon est ensuite replacé à la température de mesure choisie hors de tout éclaircissement pendant un temps $2t$;

e) un autre spectre est alors effectué en suivant la procédure b) et ainsi de suite jusqu'à ce que les spectres soient identiques.

Un tel procédé montre (figure IV-3) que l'équilibre thermique d'un échantillon de GaAs semi-isolant non dopé et non déformé est obtenu, lorsque la température de l'échantillon passe de l'ambiante à 30K, au bout d'une heure. C'est ce temps d'attente que nous avons systématiquement utilisé pour obtenir l'équilibre thermique y compris pour des températures de mesure supérieures à 30K.

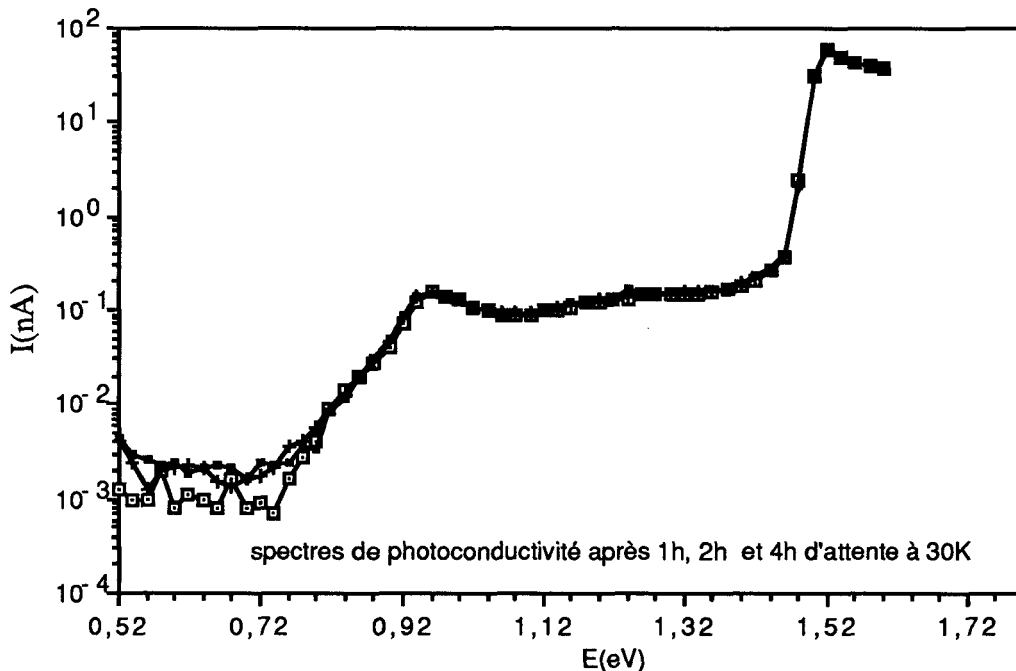


Figure IV-3: échantillon de référence: spectres de photoconductivité obtenus après 1h, 2h et 4h d'attente à 30K (au cours de cette attente l'échantillon est placé dans le noir).

III-2 Température de recouvrement de l'état stable de EL2

Cette température de recouvrement du centre EL2 est estimée à 140K pour les échantillons semi-isolants. De façon à confirmer ou préciser cette valeur, nous avons procédé de la façon suivante:

a) l'échantillon est amené à une température inférieure (ici 50K) à la température sous laquelle la transformation métastable se produit ($T < 140\text{K}$);

b) lorsque l'équilibre thermique est obtenu, l'échantillon est éclairé avec un flux lumineux d'énergie 1,2 eV (valeur à laquelle la transformation EL2/EL2* est la plus efficace) jusqu'à ce que l'évolution associée à la transformation métastable soit terminée;

c) la température de l'échantillon est alors augmentée d'une quantité ΔT à laquelle l'échantillon est maintenu pendant un temps t ou dt etc... Après ces différents temps d'attente, un spectre de photoconductivité est réalisé;

d) l'augmentation de température est effectuée jusqu'à ce que les différents spectres obtenus à différents temps d'attente, pour la même température de mesure, soient identiques.

Les figures IV-4 et IV-5 montrent effectivement que i) tant que la température à laquelle on ramène l'échantillon est inférieure à 140K le spectre obtenu au bout de 30mn puis au bout d'une heure sont nettement différents; et que ii) pour des températures égales ou supérieures à 140K, les spectres de photoconductivité sont strictement identiques quel que soit le temps d'attente ($t < 5$ mn) et confirment que cette valeur critique correspond bien à la température à laquelle la transformation de l'état métastable EL2* vers l'état stable EL2 est effective.

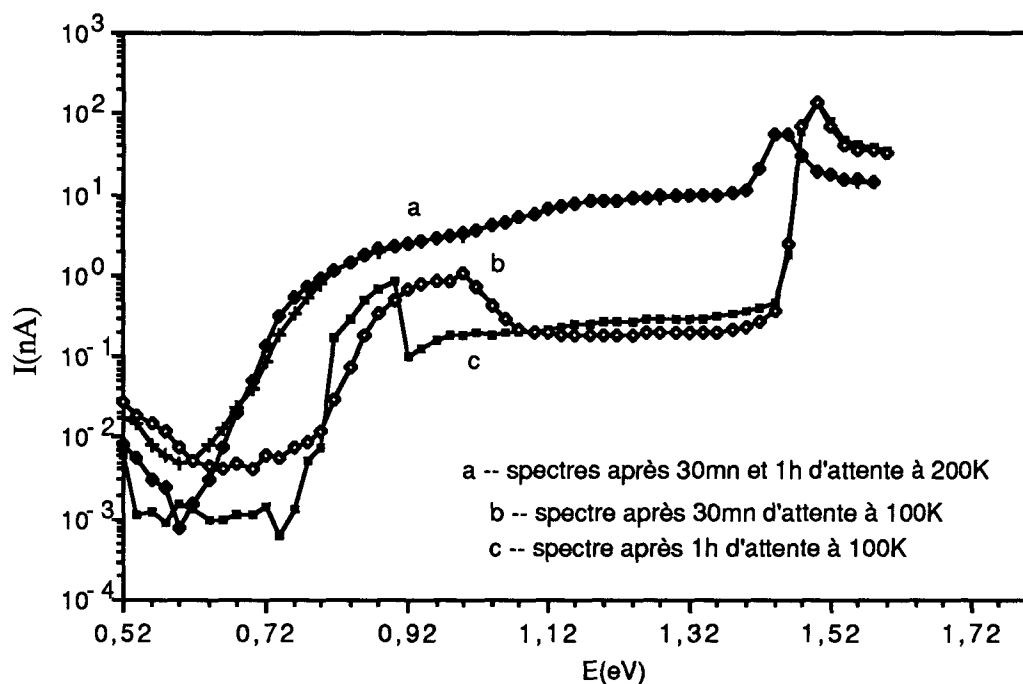


Figure IV-4: échantillon de référence: spectres obtenus après 30mn et 1h d'attente à 200K et à 100K.

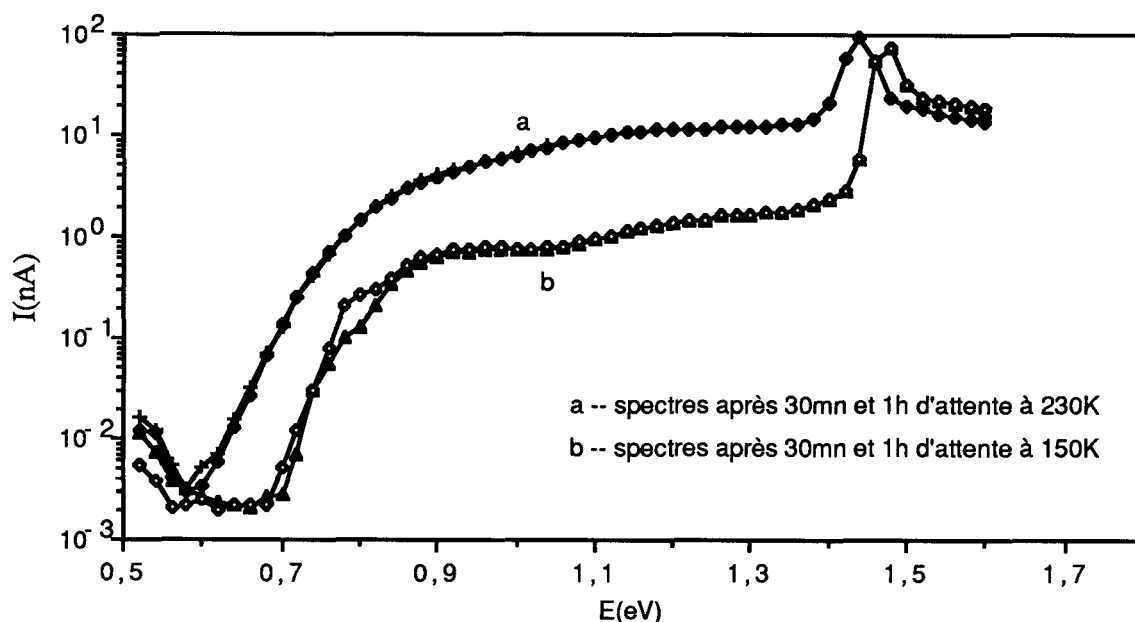


Figure IV-5: échantillon de référence: spectres de photoconductivité obtenus après 30mn et 1h d'attente à 230K et à 150K.

III-3 Le "vrai" spectre de photoconductivité

De façon à éliminer tout effet de transfert de charge ainsi que tout effet de photoévanescence, nous avons réalisé un spectre de photoconductivité de 0,5 eV à 1,6 eV avec un pas de 20 meV:

- i) en amenant avant chaque mesure, l'échantillon à la température de mesure (30k), et en le maintenant pendant 60 mn, hors de tout éclairage, de façon à obtenir l'équilibre thermique;
- ii) en effectuant la mesure du photosignal pour un flux de photons d'énergie donnée pendant un temps relativement court (10 s) de façon à minimiser tout transfert de charge ou toute transformation de configuration, $EL2/EL2^*$;
- iii) en ramenant après chaque mesure, l'échantillon à une température supérieure à 140k de façon à éliminer tout effet de photoévanescence.

Ce spectre est présenté sur la figure IV-6. Comparé à un spectre "classique" (présenté sur la même figure) obtenu en faisant varier de façon continue la

fréquence des photons incidents et sans recuits systématiques entre les différents points de mesure, on constate que la conductivité obtenue est quasiment identique pour les premiers points de mesure (de 0,5 eV à 0,75 eV) mais que les spectres diffèrent notablement à partir de cette dernière valeur. Les effets de photoévanescence n'apparaissant que pour une énergie de photons supérieure à 1,05 eV, la différence des deux spectres observés entre 0,75 eV et 1V semble indiquer que, comme dans le cas des échantillons dopés chrome, les échantillons non dopés sont également le siège de transferts de charges entre les différents états profonds du matériau sous l'effet de l'éclairement.

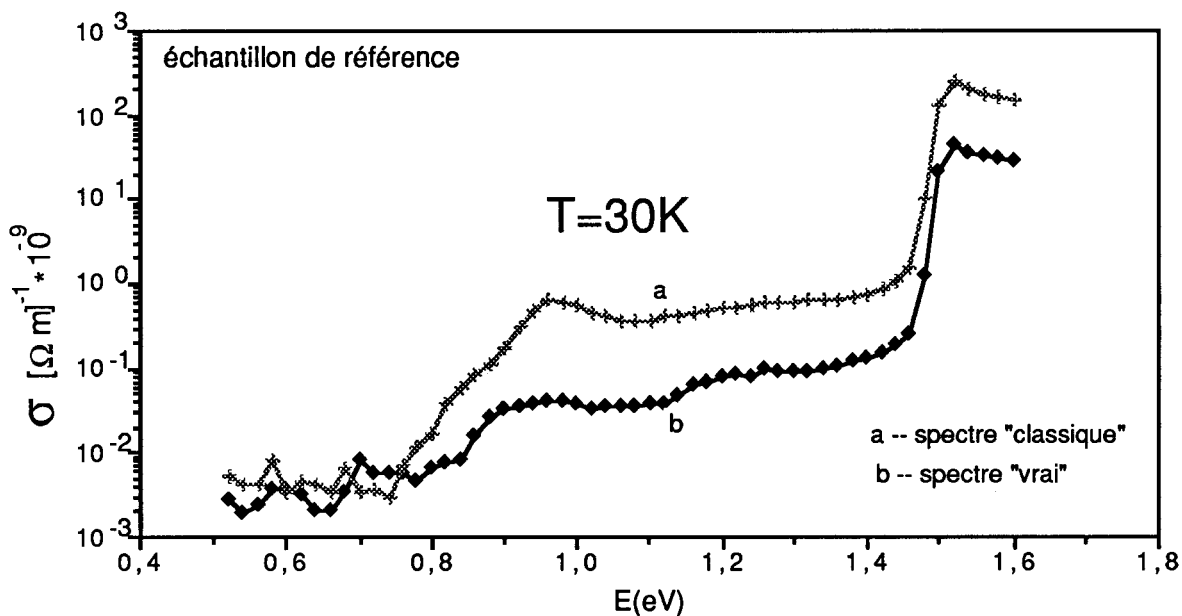


Figure IV-6: échantillon de référence: spectres "vrai" et "classique" obtenus à 30K,

- a) spectre "classique" obtenu en éclairant l'échantillon de façon continue dans tout le domaine spectral exploré;
 b) spectre "vrai" obtenu après un recuit systématique entre les différents points de mesure.

III-4 Courbes d'évolution obtenues à énergie de photons fixe

Sous l'effet de rayonnement lumineux, l'équilibre thermique d'un échantillon semi-isolant peut être perturbé s'il existe plusieurs centres profonds dans le cristal entre lesquels il peut y avoir des transferts de charges. Ce nouvel état d'équilibre correspond à l'établissement de pseudo-niveaux de Fermi et dépend donc des sections optiques ainsi que des coefficients de capture caractérisant chaque centre.

Les sections optiques, $\sigma(h\nu)$, dépendent de l'énergie des photons. Aussi, de

façon à étudier de la manière la plus simple possible ces phénomènes de transfert de charge, nous avons effectué des mesures de photoconductivité à énergie de photons fixe en fonction du temps d'éclairement.

De manière générale, les courbes obtenues montrent deux types de comportements en fonction du temps:

a) un photocourant croissant de façon monotone jusqu'à un palier d'équilibre atteint (pour un flux incident de l'ordre de $30\mu\text{w}/\text{cm}^2$) en des temps de l'ordre d'une heure ou plus pour des énergies inférieures à 1,1 eV ou supérieures à 1,5 eV (voir figure IV-7, IV-8 et IV-9, spectres obtenus respectivement pour 0,9 eV, 1 eV et 1,7 eV);

b) une forte croissance du photocourant dans les premières minutes d'éclairement suivi d'une décroissance exponentielle vers un état d'équilibre atteint après plusieurs heures d'éclairement, lorsque l'énergie des photons est comprise entre 1,1 eV et 1,5 eV, figure IV-10.

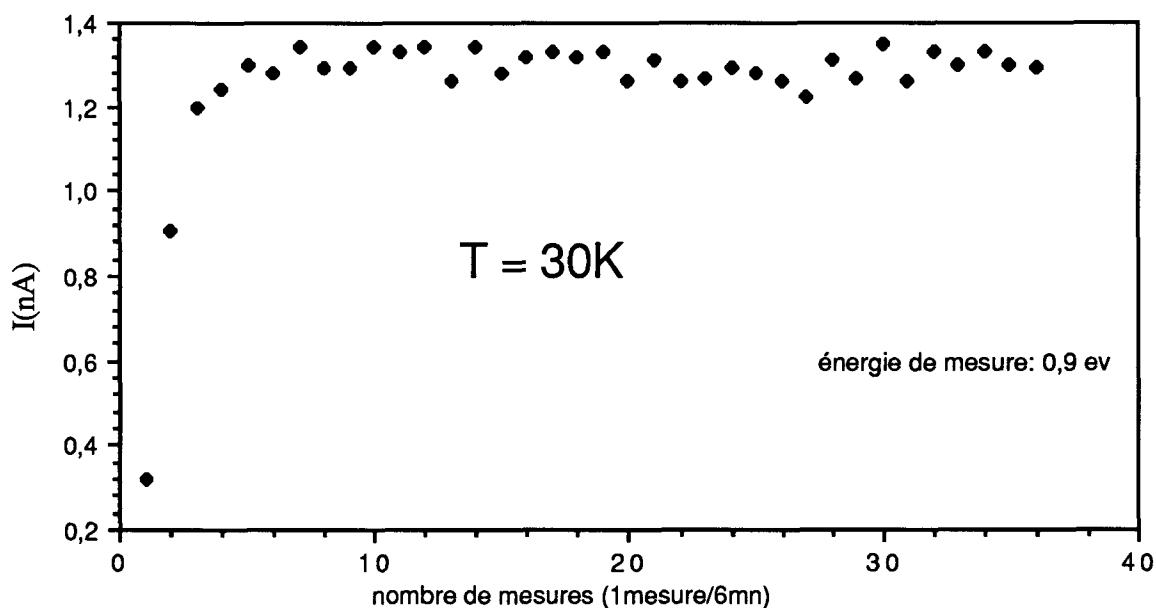


Figure IV-7: échantillon de référence: évolution temporelle du photocourant à 0,9 eV pour $T = 30\text{K}$. On a effectué une mesure toute les 6 minutes

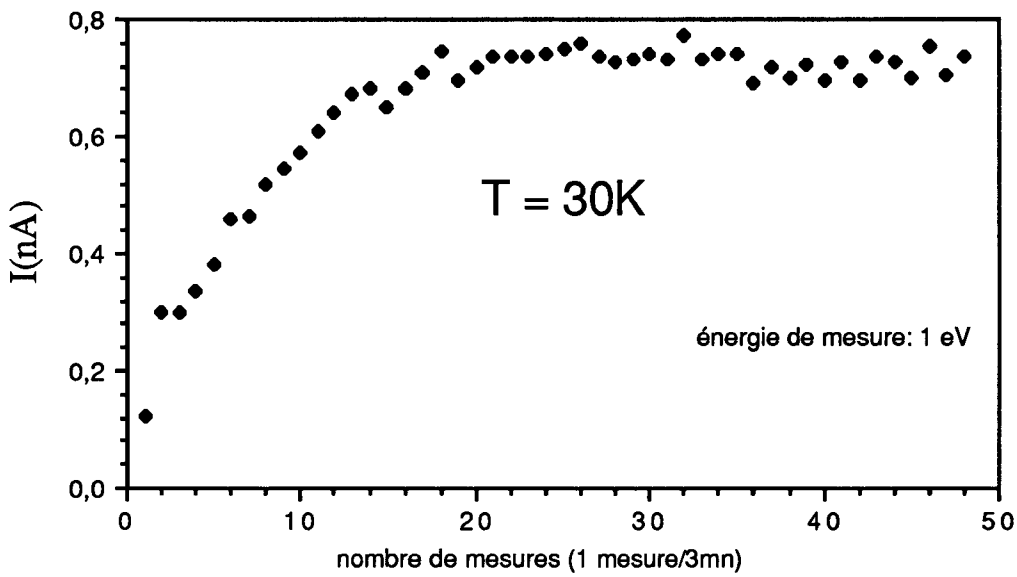


Figure IV-8: échantillon de référence: évolution du photocourant à 1 eV. Les mesures ont été effectuées toutes les trois minutes à 30K.

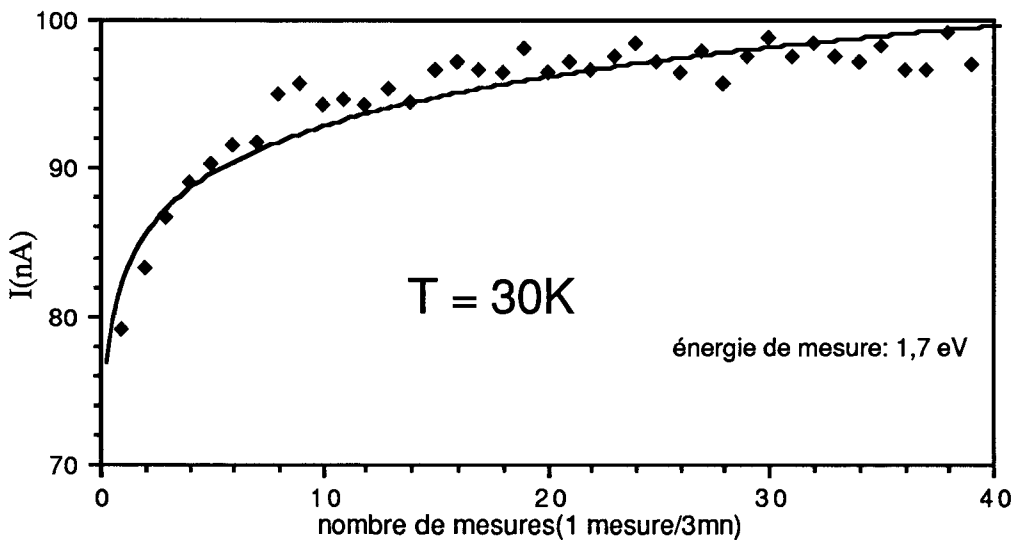


Figure IV-9: échantillon de référence: évolution du photocourant à 1,7 eV. Les mesures ont été effectuées toutes les trois minutes à 30K.

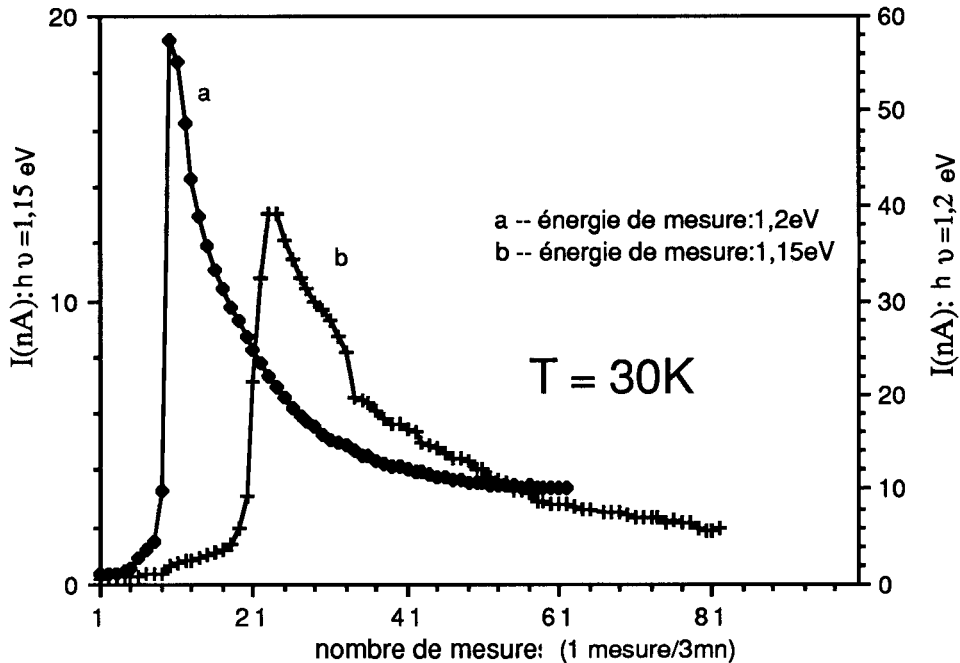


Figure IV-10: échantillon de référence: évolution du photocourant à 1,15 eV et à 1,2 eV pour $T = 30K$.

Cet ensemble de résultats montre que lorsque les courbes sont obtenues pour des énergies de photons situées dans le domaine provoquant la transformation $EL2/EL2^*$, les temps d'équilibres sont nettement supérieures à ceux que l'on obtient dans les domaines où seul le mécanisme de transfert de charge est invoqué. Ceci implique que le spectre classique, obtenu sans recuits systématiques entre les différents points de mesure, (figure IV-6) et réalisé en un temps de mesure global beaucoup plus court que le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre dans le domaine où apparaît la photoévanescence, diffère essentiellement du spectre "vrai" à cause du mécanisme de transfert de charge.

On peut remarquer que les courbes de photoconductivité obtenues dans le domaine de photoévanescence tendent vers une valeur limite non nulle du photocourant alors que le phénomène de photoévanescence devrait conduire à la disparition totale de tous les signaux associés au centre $EL2$. Ceci peut s'expliquer simplement en invoquant une autre famille de centres profonds de densité négligeable par rapport à la densité des centres $EL2$ et n'intervenant pas dans l'amplitude du photocourant tant que les centres $EL2$ sont majoritairement actifs. Lors de la disparition des centres $EL2$ actifs, ces centres deviennent prédominants. Le signal de photoconductivité étant proportionnel au rapport entre les centres profonds ionisables (fournissant les porteurs libres) et les centres ionisés (responsables de la recombinaison des porteurs libres) peut être, ainsi, du même

ordre de grandeur quelle que soit la densité des centres actifs. Ceci explique pourquoi après photoévanescence, on observe encore, en photoconductivité, un signal relativement important alors que l'on constate la disparition totale de la bande d'absorption attribuée au centre EL2 en absorption optique.

III-5 Influence des dislocations sur les mesures de photoconductivité

Nous avons en un premier temps vérifié que l'introduction de dislocations par déformation plastique ne modifie pas le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre thermique.

De même, la présence des dislocations ne modifie pas la température de recouvrement de l'état stable ($T < 140\text{K}$).

La figure IV-11 montre un spectre "vrai" obtenu à $T = 77\text{K}$ sur un échantillon semi-insolant déformé plastiquement selon la procédure décrite au début de ce chapitre. La comparaison de ce spectre à celui de l'échantillon de référence (reporté sur la même figure) montre que la présence des dislocations réduit notablement l'amplitude du photosignal sur toute l'étendue du domaine exploré. Cette réduction peut être liée à la réduction de mobilité des porteurs libres puisque les dislocations sont des centres diffuseurs très efficaces (comme le montrent les résultats numériques du chapitre III). Elle peut être également liée à la réduction de la durée de vie des porteurs libres si les dislocations agissent comme des centres de recombinaison. Ces deux mécanismes peuvent être également à l'origine des modifications du relief des courbes observées dans le domaine de conductivité extrinsèque. Ces mécanismes empêchent donc de tirer toute conclusion quant à l'interprétation des reliefs de la courbe de photoconductivité en termes de transitions associées à une éventuelle bande d'énergie extrinsèque correspondant aux dislocations.

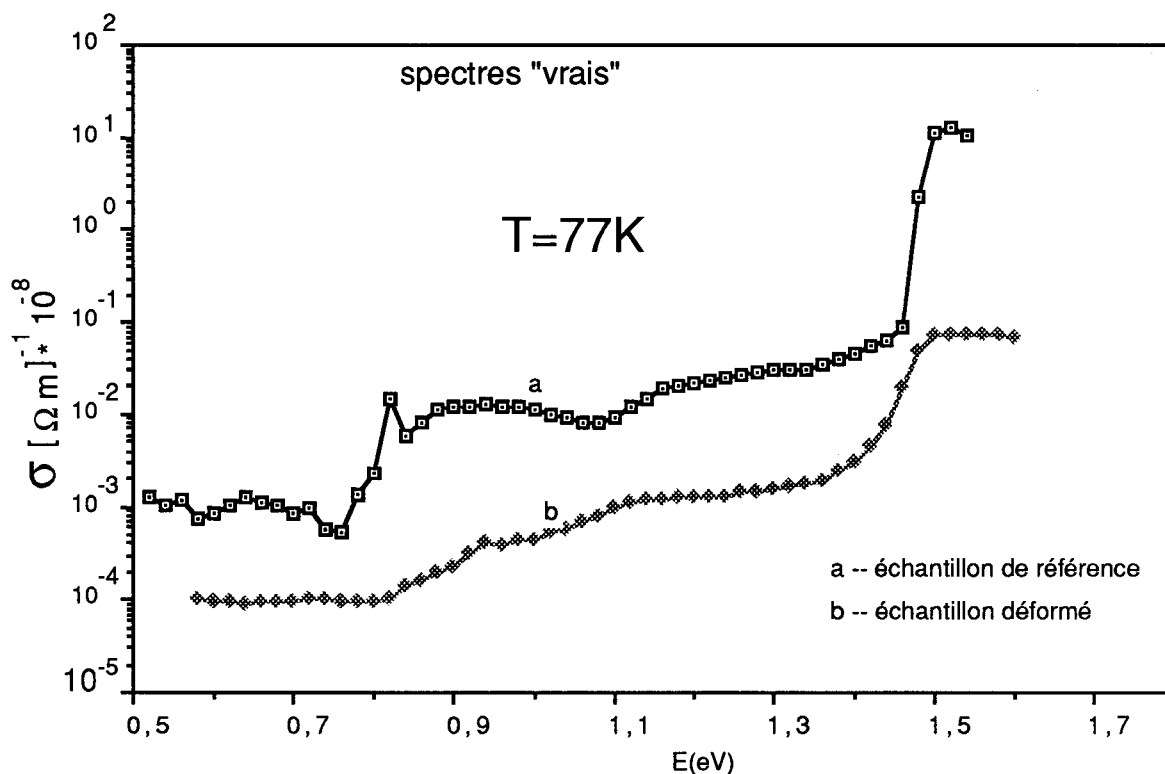


Figure IV-11: spectres "vrais" obtenus pour l'échantillon de référence (a) et pour l'échantillon déformé (b) pour $T=77K$.

Les courbes d'évolution obtenues à énergie de photon fixe ont été réalisées pour différentes valeurs de $h\nu$. De manière générale, il existe, ici encore, deux types de comportements selon que l'on est situé ou non dans le domaine spectral 1,1 eV - 1,5 eV.

Comme l'illustre la figure IV-12, le photocourant varie de façon monotone croissante avec le temps d'éclairement jusqu'à une valeur d'équilibre obtenue en un temps beaucoup plus court que dans le cas des échantillons déformés (de l'ordre de 3 mn au lieu de 1 heure à 0,9 eV).

Dans le domaine spectral correspondant à la transformation $EL2/EL2^*$, les courbes du photocourant ont qualitativement le même comportement en fonction du temps que celles qui correspondent à l'échantillon de référence, figure IV-13. Cependant, ici aussi, après l'augmentation brutale du photocourant observée dans les premières minutes de l'éclairement, l'équilibre final correspondant à la transformation totale des centres $EL2$ en $EL2^*$ est obtenue en un temps nettement plus court que celui que l'on observe pour l'échantillon de référence. Ceci montre que la présence des dislocations est également capable d'augmenter la vitesse de transformation des centres $EL2$ vers leur configuration métastable, $EL2^*$.

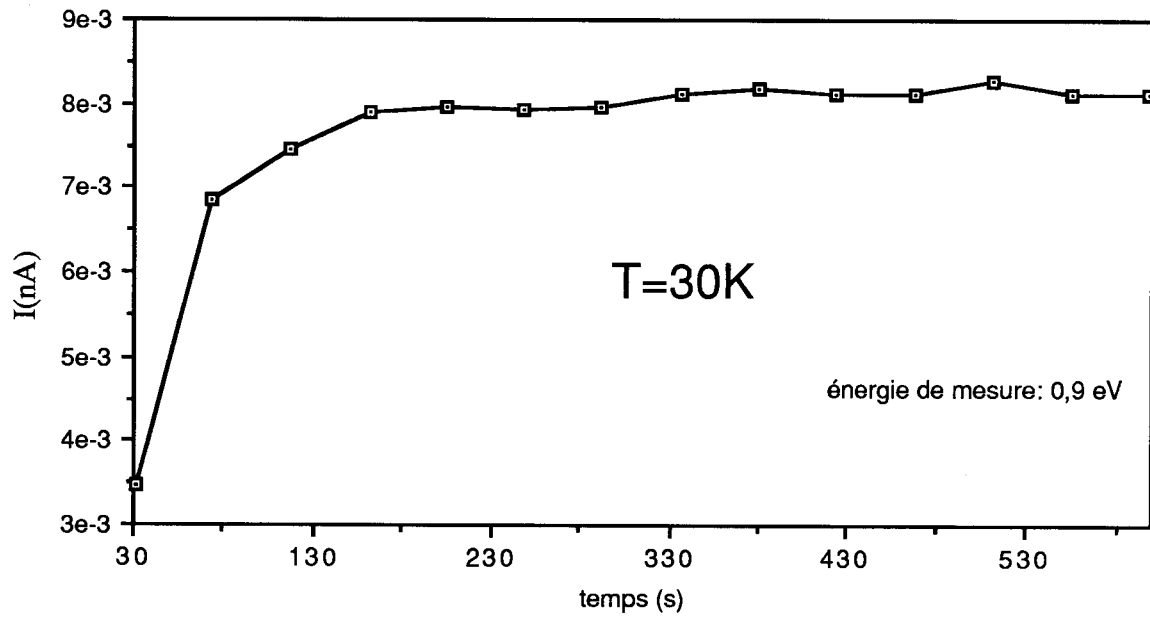


Figure IV-12: échantillon déformé: évolution temporelle du photosignal à 0,9 eV et à 30K.

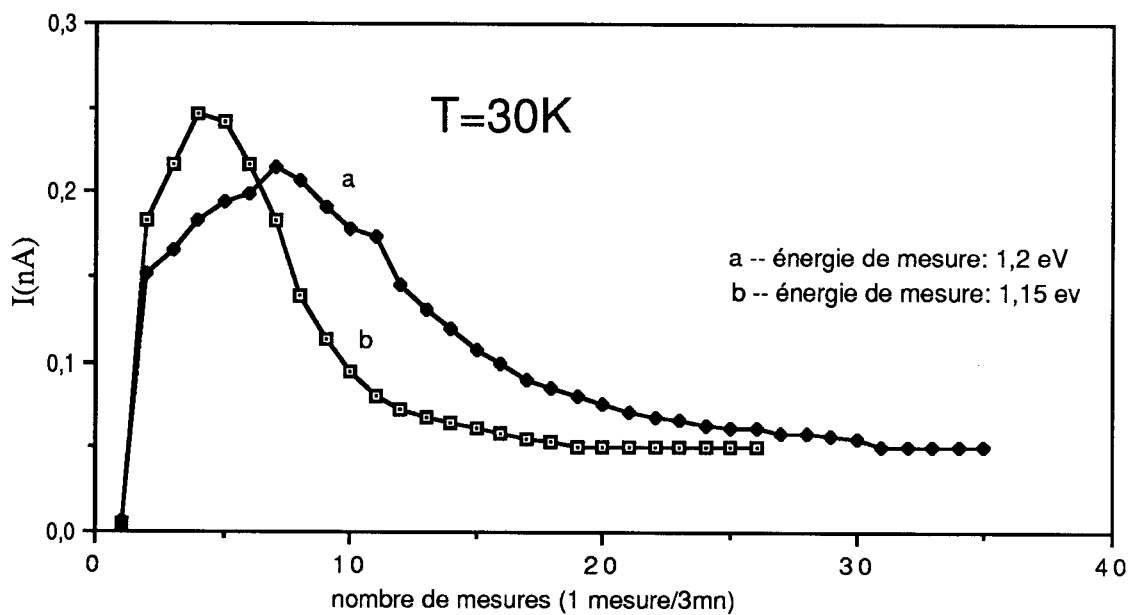


Figure IV-13: échantillon déformé: spectres d'évolution à 1,2 eV (a) et 1,15 eV (b) à 30K

IV) Conclusion

En plus des phénomènes d'évolution associés au changement de configuration des centres EL2, les mesures de photoconductivité montrent que:

1) Comme pour les échantillons dopés chrome, les échantillons semi-isolants non dopés subissent sous l'effet de l'éclairement une modification des différents états de charge des centres profonds qu'ils contiennent;

2) le temps nécessaire à l'établissement de ces pseudo-niveaux de Fermi est fortement réduit par la présence des dislocations;

3) la comparaison des spectres "vrais" obtenus sur des échantillons semi-isolants non déformé et déformé ne permet pas de mettre en évidence l'existence de niveaux extrinsèques associés aux dislocations.

Dans les échantillons semi-isolants dopés chrome, les transferts de charges s'effectuent entre le chrome et les centres EL2 présents dans ces échantillons. Dans le cas de nos échantillons, semi-isolants non dopés, seul le centre EL2 est majoritairement présent. La nouvelle répartition de charges ne peut donc s'effectuer qu'entre les différents états possibles du centre EL2.

CHAPITRE V:

Interprétation des résultats expérimentaux

Introduction

Nous avons montré au chapitre précédent que sous l'effet d'un rayonnement lumineux il apparaît une évolution systématique des spectres de photoconductivité. L'observation de cette évolution pour des énergies de photons incidents choisies en dehors du domaine de fréquences qui provoquent l'effet de photoévanescence montre que sous l'effet du rayonnement, il existe des transferts de charges entre les différents centres profonds de nos échantillons. Or, ceux-ci ne contiennent en majorité que des centres EL2. Nous montrons dans ce chapitre, que ce comportement expérimental peut être simulé théoriquement en admettant que le complexe EL2 est un double donneur et que le transfert de charges invoqué, correspond en fait à une modification des taux d'occupation des différents états de charges $EL2^+$ et $EL2^{++}$. Ces calculs nécessitent la connaissance des sections optiques et des coefficients de capture associés à la transition $EL2^+/EL2^{++}$. Ceux-ci ne sont pas donnés dans la littérature. Aussi, nous avons été amenés à les considérer comme des paramètres ajustables. De plus, le taux de compensation des échantillons est un paramètre important également inconnu. Une étude systématique en fonction de ces paramètres nous permet dans ce chapitre de proposer des ordres de grandeurs des coefficients de capture et des sections optiques concernant cette nouvelle transition. Enfin, en admettant que ces derniers paramètres soient déterminés correctement, ces simulations théoriques sont alors uniquement fonctions de la densité totale de EL2 et du taux de compensation. Les calculs montrent dans ce cas qu'il n'existe qu'un seul couple de ces valeurs permettant d'ajuster non seulement le palier de saturation mais encore le temps d'établissement de ce pseudo-équilibre. Cette exploitation théorique des résultats expérimentaux constitue ainsi une méthode de détermination originale de la densité totale de EL2 ainsi que du taux de compensation dans le cas d'échantillons semi-isolants non dopés. Rappelons que les mesures optiques traditionnelles ne permettent généralement que l'évaluation de la densité de EL2 dans l'état neutre.

L'analyse théorique des courbes d'évolution des échantillons déformés plastiquement, montre qu'il est possible d'ajuster les résultats en attribuant aux dislocations le rôle de centre de recombinaison. Les simulations théoriques permettent alors de donner l'ordre de grandeur du coefficient de capture associé à chaque site de dislocation.

I) Cas des échantillons non déformés

I-1 Résolution des équations d'évolution

Les mécanismes de recombinaison et de diffusion de porteurs sont décrits par l'équation de continuité. Pour les électrons, cette équation s'écrit:

$$\frac{dn}{dt} = G(r) - R(r) - \mu(n \cdot \text{div} E + E \cdot \text{grad} n) - D \Delta n \quad (\text{f-V-1})$$

Où $G(r)$ et $R(r)$ représentent respectivement le taux de génération et de recombinaison des porteurs libres de densité n ; E et D représentent le champ électrique et le coefficient de diffusion respectivement. Une équation similaire peut être écrite pour les trous.

Cette dernière équation se généralise à un ensemble quelconque de donneurs D et d'accepteurs A , aussi bien pour les électrons que pour les trous. Dans le cas particulier où l'éclairement ainsi que le champ électrique appliqué à l'échantillon sont uniformes (cas de la photoconductivité dans le domaine extrinsèque) ces équations s'écrivent:

$$\frac{dn}{dt} = \Phi_0 \sum_i D_i^0 \sigma_i (h\nu) - n \sum_i D_i^+ c_i \quad (\text{f-V-2})$$

$$\frac{dp}{dt} = \Phi_0 \sum_i A_i^0 \sigma_i (h\nu) - p \sum_i A_i^+ c_i$$

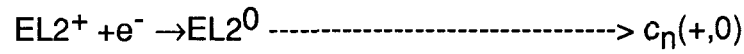
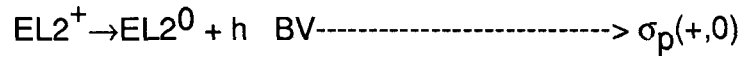
Où Φ_0 représente le flux de photons, n la densité d'électrons et p celle des trous; D_i^0 , (A_i^0) représente la densité des donneurs (des accepteurs) dans l'état neutre et D_i^+ , (A_i^+) celle des donneurs (des accepteurs) dans l'état ionisé; $\sigma_i [h\nu]$, (c_i) représente les sections d'émission (les coefficients de capture) des porteurs libres.

Nous appliquons dans la suite ces équations au seul centre EL2, en distinguant le cas où EL2 est simple donneur de celui où il est considéré comme un double donneur.

Les générations et les recombinaisons des électrons et des trous résultent des transitions électroniques entre les différents états de charges de EL2 et les

bandes de conduction et de valence.

a)- Cas où EL2 est un simple donneur



Tenant compte de ces transitions, les équations (f-V-2) deviennent:

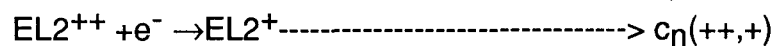
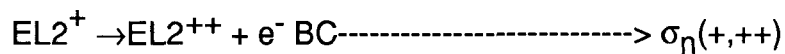
$$\frac{dn}{dt} = \Phi_0 \sigma_n(0,+) EL2^0 - n c_n(+,0) EL2^+ \quad (f-V-3)$$

$$\frac{dp}{dt} = \Phi_0 \sigma_p(+,0) EL2^+ - p c_p(0,+) EL2^0$$

$$\frac{dEL2^+}{dt} = \Phi_0 \{ \sigma_n(0,+) EL2^0 - \sigma_p(+,0) EL2^+ \} - n c_n(+,0) EL2^+ + p c_p(0,+) EL2^0 \quad (V-4)$$

b) Cas où EL2 est un double donneur

Dans ce cas, les transitions précédentes doivent être complétées par:



Les équations d'évolution, (f-V-2), deviennent alors:

$$\frac{dn}{dt} = \Phi_0 \{ \sigma_n(0,+)EL2^0 + \sigma_n(+,++)EL2^+ \} - n \cdot [c_n(+,0)EL2^+ + c_n(++,+)EL2^{++}] \quad (f-V-5)$$

$$\frac{dp}{dt} = \Phi_0 \{ \sigma_p(+,0)EL2^+ + \sigma_p(++,+)EL2^{++} \} - p \{ c_p(0,+)EL2^0 + c_p(+,++)EL2^+ \}$$

$$\begin{aligned} \frac{dEL2^+}{dt} = & \Phi_0 \{ \sigma_n(0,+)EL2^0 - \sigma_p(+,0)EL2^+ - \sigma_n(+,++)EL2^+ + \sigma_p(++,+)EL2^{++} \} - \\ & - n \{ c_n(+,0)EL2^+ - c_n(++,+)EL2^{++} \} + p \{ c_p(0,+)EL2^0 - c_p(+,++)EL2^+ \} \end{aligned} \quad (f-V-6)$$

$$\frac{dEL2^{++}}{dt} = \Phi_0 \{ \sigma_n(+,++)EL2^+ - \sigma_p(++,+)EL2^{++} - n \cdot c_n(++,+)EL2^{++} + p \cdot c_p(+,++)EL2^+ \}$$

L'ensemble des transitions, caractérisées par les sections d'émission des électrons σ_n , (et des trous σ_p) et les coefficients de capture des électrons c_n , (et des trous c_p) est schématisé sur la figure V-1.

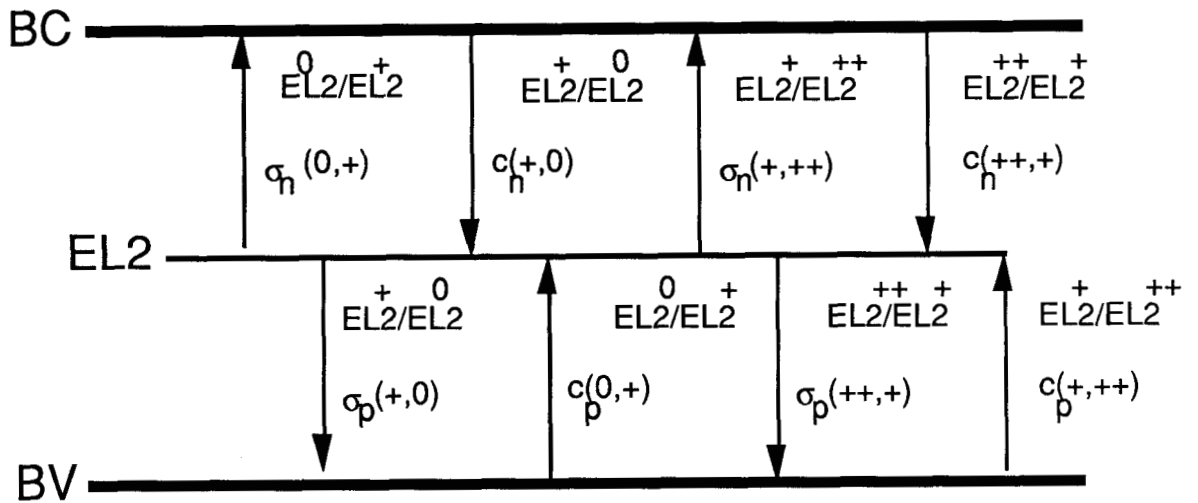


Figure V- 1: sections d'émission et coefficients de capture du centre EL2

La complexité des équations différentielles obtenues nous a conduit à rechercher des solutions numériques.

La difficulté principale, rencontrée dans ce genre de calcul, provient du fait que les dérivées dn/dt et dp/dt prennent rapidement des valeurs négligeables alors

que les dérivées $dEL2^+/dt$ et $dEL2^{++}/dt$ possèdent, quant à elles, des valeurs notables sur un temps de calcul bien plus grand que celui des dérivées dn/dt et dp/dt . Une résolution numérique plus complète de ces équations nécessite donc d'adapter un pas d'intégration bien plus petit que le temps nécessaire à la quasi-annulation des dérivées dn/dt et dp/dt (qui est de l'ordre de la nanoseconde). Ceci conduit, bien évidemment, à un temps de calcul infini.

L'obtention d'un pseudo-état d'équilibre pour les équations (f-V-3) et (f-V-4) ou bien (f-V-5) et (f-V-6) bien plus court que l'état d'équilibre final du système peut s'expliquer à l'aide des arguments suivants:

Ces équations montrent que le temps de relaxation caractéristique de l'établissement du pseudo-état d'équilibre est de la forme:

$$\tau_n = \frac{1}{c \cdot [X]} \quad (\text{f-V-5})$$

c étant la section de capture caractéristique du centre X . $[X]$ étant la concentration de ce centre.

Par contre, le temps de relaxation caractéristique des concentrations des différents états de charge est de la forme:

$$\tau_x = \frac{1}{n \cdot c} \quad (\text{f-V-6})$$

Le rapport τ_x/τ_n est donc de l'ordre de $[X]/n$.

Or le nombre de porteurs présents dans une bande lors des expériences de photoconductivité ($n \approx p \approx 10^4 \text{ cm}^{-3}$) est toujours très inférieur à la concentration des centres profonds de l'ordre de 10^{15} cm^{-3} .

Ceci montre qualitativement que l'on doit s'attendre à un temps d'équilibre final extrêmement long par rapport au temps nécessaire pour atteindre des valeurs négligeables des dérivées dn/dt et dp/dt . On peut donc admettre qu'à chaque instant, au delà de l'établissement de l'état d'équilibre nécessaire à la quasi-annulation des dérivées dn/dt et dp/dt , les quantités n et p sont déterminées en annulant dn/dt et dp/dt , soit:

$$n = \frac{\Phi^0 \sigma_n(0,+) EL2^0}{c_n(+,0) EL2^+} \quad (f-V-7)$$

$$p = \frac{\Phi^0 \sigma_p(+,0) EL2^+}{c_p(0,+) EL2^0}$$

dans le cas où EL2 est un donneur simple, ou:

$$n = \frac{\Phi_0 \{ \sigma_n(0,+) EL2^0 + \sigma_n(+,++) EL2^+ \}}{c_n(+,0) EL2^+ + c_n(++ ,+) EL2^{++}} \quad (f-V-8)$$

$$p = \frac{\Phi_0 \{ \sigma_p(+,0) EL2^+ + \sigma_p(++ ,+) EL2^{++} \}}{c_p(0,+) EL2^+ + c_p(+,++) EL2^+}$$

dans le cas où EL2 est un double donneur.

Ces valeurs sont ensuite introduites dans les équations (f-V-4) ou (f-V-6), suivant que EL2 est considéré comme un donneur simple ou un donneur double; ces équations peuvent être intégrées avec un pas plus grand conduisant ainsi à un temps de calcul plus raisonnable.

I-2 Résultats numériques et discussions

Le photocourant observé expérimentalement dépend essentiellement de la densité des porteurs libres, n et p , déduites du calcul précédent ainsi que de leurs mobilités. dans le cas des échantillons non déformés, cette mobilité est limitée par le mécanisme de diffusion associé aux impuretés ionisées. Cette quantité est calculée en suivant la méthode définie au chapitre III. Cependant, la densité des différents centres diffuseurs dépend du temps sous l'effet de l'établissement des pseudo-niveaux de Fermi. Ainsi, la mobilité dépend elle-même du temps et est donnée par la formule (f-III-52) dans laquelle le coefficient A est donné par:

$$A(t) = e^3 \left(\frac{\pi \cdot m}{2} \right)^{1/2} \frac{1}{3\pi^2 (\epsilon_0 \epsilon_i)^2 (kT)^{3/2}} \{ [EL2^+(t) + 4[EL2^{++}(t)] + [NA^-(t)] \} \quad (f-V-9)$$

où $[NA^-(t)]$ représente la densité d'accepteurs résiduels ionisés. En pratique la quantité $NA^-(t)$ est indépendante du temps et est égale à la densité NA .

Enfin, la portée des potentiels diffuseurs approximatés au chapitre précédent à la demi-distance séparant ces impuretés dépend elle-même formellement du temps. Dans ce calcul, pour lequel les différents centres ne possèdent pas le même état de charge, nous approximations cette distance par:

$$R(t) = \frac{1}{2 \{ [EL2^+(t)] + [EL2^{++}(t)] + [NA] \}^{1/3}} \quad (f-V-10)$$

Des simulations théoriques ont été réalisées en introduisant les paramètres caractéristiques des résultats expérimentaux ($h\nu=0,9$ eV, $\Phi=30$ $\mu\text{w}/\text{cm}^2$, soit 2.10^{14} photons par seconde et par cm^2).

Les sections d'émission et les coefficients de capture pour les transitions $EL2^+/EL2^{++}$ ne sont pas donnés dans la littérature. Cependant, à 0,9 eV, la section optique $\sigma(+,++)$ est nulle puisque le seuil de cette transition se situe à environ 1eV. De même, la section optique $\sigma(++,+)$ correspondant à l'émission de trous, peut être négligée à 0,9 eV puisque son seuil se situe à environ 0,4 eV. Seuls les coefficients de capture apparaissent finalement dans les équations. Les calculs montrent que les résultats numériques sont, fortuitement, peu sensibles à la valeur du coefficient $c(++,+)$ correspondant à la capture d'électrons. Seul, le coefficient de capture $c(+,++)$ reste donc à ajuster. Les résultats théoriques sont par ailleurs, très sensibles à la densité totale de EL2 ainsi qu'à la densité d'accepteurs résiduels. Ces trois quantités ont été déterminées par approximations successives. Des essais ont pour cela été systématiquement effectués pour différentes compensations en fonction de la densité de EL2 ainsi que pour différentes valeurs du coefficient de capture $c(+,++)$. Aucun choix des valeurs de $c(+,++)$ et de Na ne permet d'obtenir un bon accord avec l'expérience pour des densités de EL2 nettement différentes de 10^{15} cm^{-3} . Les figures V-3, V-4, V-5 et V-6 illustrent ce cas particulier pour un coefficient de capture égal à $10^{-8} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Comme le montre la figure V-7, le meilleur accord (temps d'établissement de l'état d'équilibre, valeur du courant de saturation) a été obtenu dans les échantillons de référence pour un taux de compensation égal à 0,7.

Cette méthode permettrait donc une mesure précise de la densité totale de EL2 ainsi que du taux de compensation si les sections d'émission et les coefficients de capture des transitions $EL2^+/EL2^{++}$, étaient connus précisément. Ce résultat est d'autant plus important que les techniques expérimentales utilisées pour mesurer la densité de EL2 ne déterminent, en fait, que la densité de EL2 dans leur état neutre.

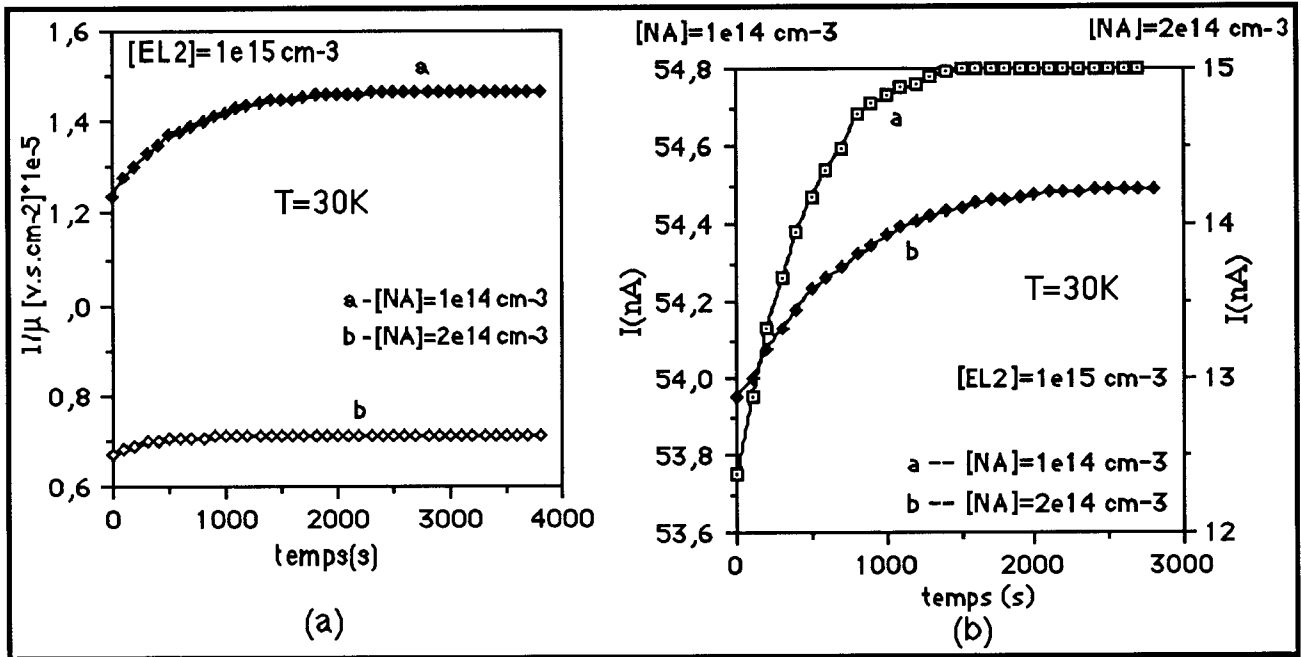


Figure V-3: évolution de la mobilité inverse (a) et du photocourant (b) pour une compensation de 10^{14} cm^{-3} et de $2 \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-3}$ à 30K.

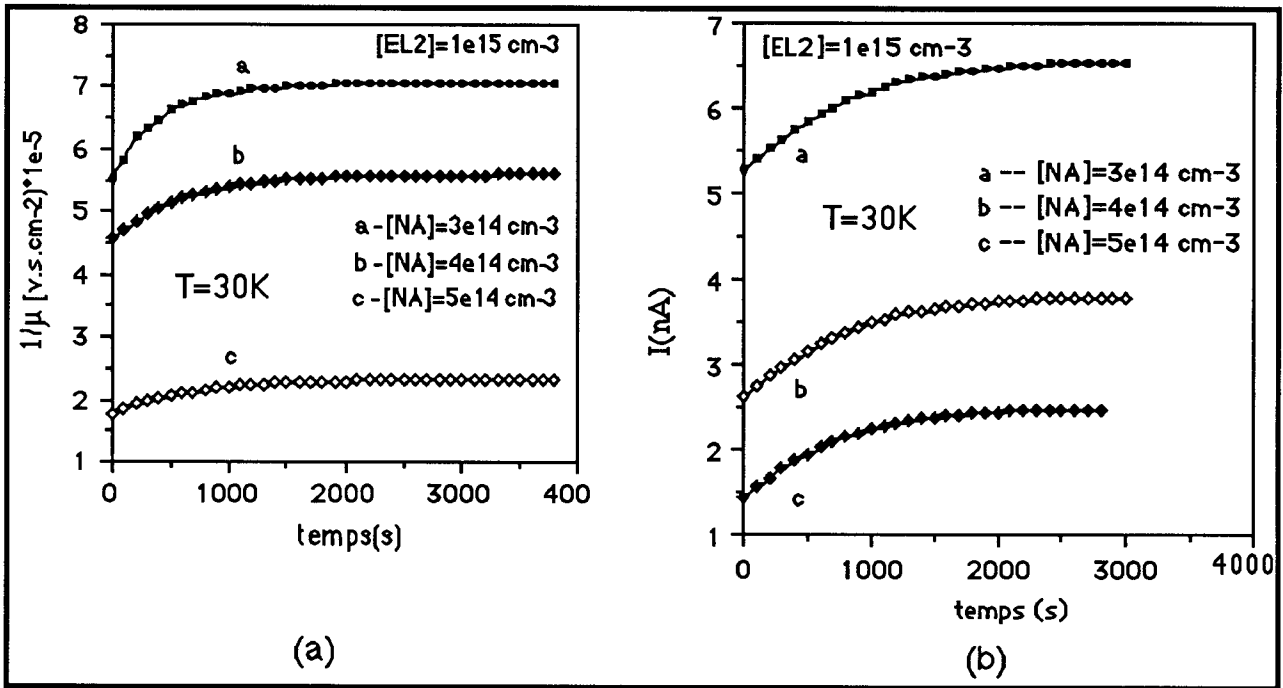


Figure V-4: évolution de la mobilité inverse (a) et du photocourant (b) pour une compensation de $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ et $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ à 30K.

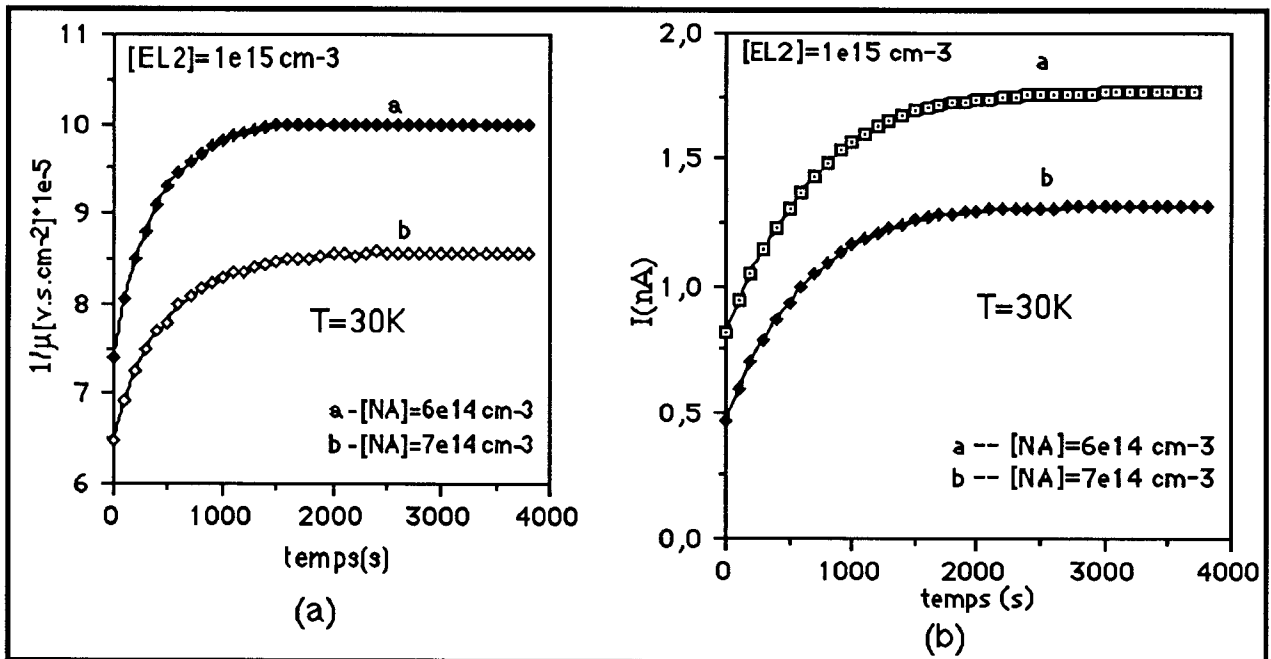


Figure V-5: évolution de la mobilité inverse (a) et du photocourant (b) pour une compensation de $6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ et de $7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ à 30K.

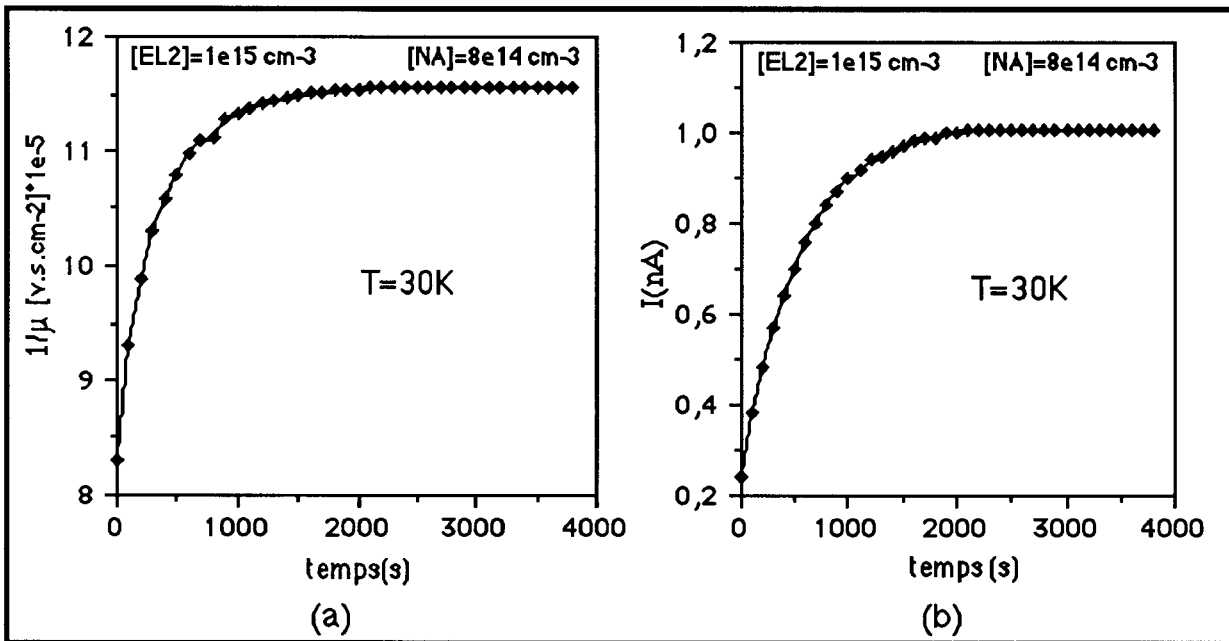


Figure V-6: évolution de la mobilité inverse (a) et du photocourant (b) pour une compensation de $8 \cdot 10^{14}$ à 30K.

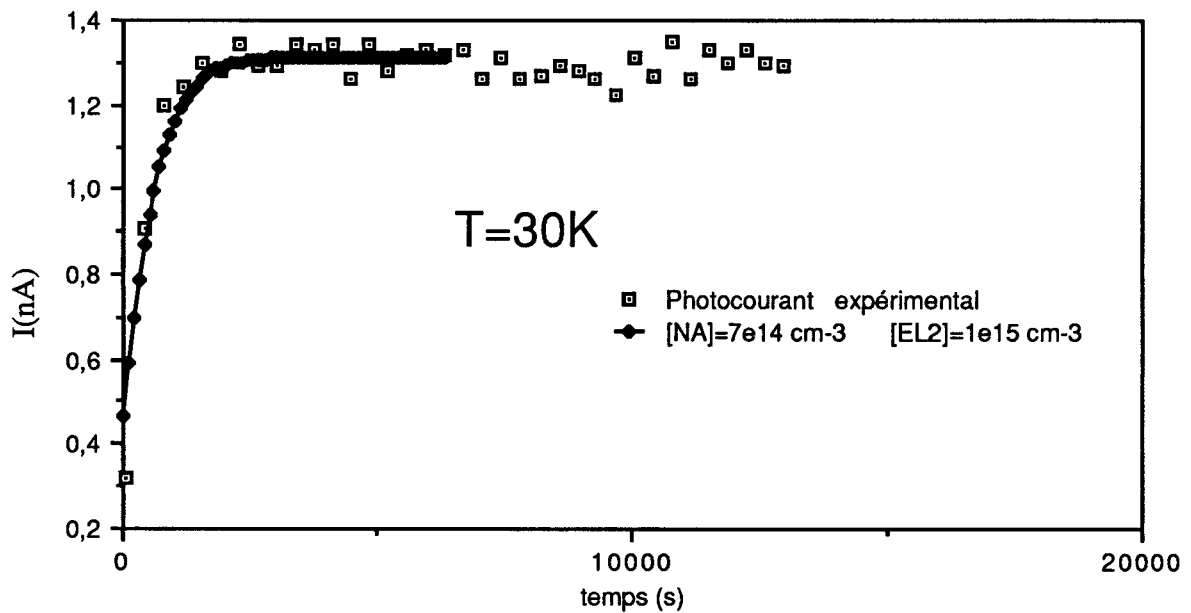


Figure V-7: variations à 30k du photocourant obtenu expérimentalement et du photocourant obtenu pour une densité totale de EL2 égale à 10^{15} cm^{-3} et pour une compensation de $7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ à 30K.

Les ajustements précédents ont été effectués en considérant que EL2 est un défaut à double ionisation. Pour justifier que EL2 ne peut être considéré comme un donneur simple, nous avons effectué des calculs à 0,9 eV pour une densité de EL2 égale à 10^{15} cm^{-3} et pour un taux de compensation de 0,7 en nous plaçant dans les conditions du donneur simple. Quelle que soit la densité de EL2 et quelle que soit la compensation, on obtient une évolution du photocourant instantanée. Ceci indique que le centre EL2 est un double donneur.

II) Influence des dislocations sur les phénomènes d'évolution

II-1 Equations d'évolution en présence des dislocations

Le calcul du taux d'occupation des dislocations est fondé sur l'interaction électrostatique entre les charges piégées sur la dislocation [55] conduisant à l'apparition d'un champ électrique induit entourant la ligne de dislocation. Ce champ favorise le piégeage des trous sur la dislocation. Cette capture contribue à une réduction de la barrière de potentiel jusqu'à ce que les électrons puissent l'affranchir et se recombiner avec les trous. A l'équilibre, la dislocation est donc un centre de recombinaison. Ainsi, les quantités: $n.R_n = p.R_p$ représentent le nombre d'électrons et de trous recombinés par unité de temps. Ces termes sont introduits dans les équations d'évolution.

Le taux de recombinaison R_n est proportionnel au nombre de sites électroniques, D. Ainsi,

$$R_n = c_e \cdot D \quad (\text{f-V-11})$$

où c_e est le coefficient de capture par site de dislocations.

Les équations d'évolution auront donc la forme suivante:

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} = & \phi_0 \{ \sigma_n(0,+)EL2^0 + \sigma_n(+,++)EL2^+ \} - n \cdot [c_n(+,0)EL2^+ + c_n(++ ,+)EL2^{++}] \\ & - n \cdot R_n \end{aligned} \quad (\text{f-V-14})$$

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dt} = & \phi_0 \{ \sigma_p(+,0)EL2^+ + \sigma_p(++ ,+)EL2^{++} \} - p \{ c_p(0,+)EL2^0 + c_p(+,++)EL2^+ \} \\ & - n \cdot R_n \end{aligned}$$

II-2 Résultats et discussions

La détermination théorique de l'évolution du photocourant nécessite la connaissance de la mobilité en fonction du temps. Les dislocations sont des centres diffuseurs très efficaces devant lesquels on peut négliger les mécanismes de diffusion associés aux impuretés ionisées. Le calcul de la mobilité est effectué à l'aide de la méthode de l'énergie perdue (chapitre III), où le potentiel écranté est calculé par la résolution de l'équation de Poisson. Cependant, ces calculs doivent maintenant tenir compte de la dépendance temporelle des densités $EL2^+$ et $EL2^{++}$ qui interviennent dans les mécanismes d'écrantage de la charge piégée par la dislocation et donc dans la valeur de cette charge. La détermination de la dépendance temporelle de la mobilité nécessite donc en un premier temps de connaître les pseudo-niveaux de Fermi associés aux états de charge $EL2^+(t)$ et $EL2^{++}(t)$.

Pour calculer ces pseudo-niveaux de Fermi:

i) on détermine $EL2^+(t)$ et $EL2^{++}(t)$ à partir des équations d'évolution (f-V-6) où n et p sont déterminés par les équations (f-V-12);

ii) les pseudo-niveaux de Fermi associés à $EL2^+(t)$ et à $EL2^{++}(t)$ sont tels que les quantités $EL2^+(t)$ et $EL2^{++}(t)$, obtenues en i) soient données par les équations (f-III-47) dans lesquelles le niveau de Fermi, F est remplacé par les pseudo-niveaux de Fermi $F^*(+)$ et $F^*(++)$.

Ces valeurs sont enfin introduites à la place de F dans l'équation de Poisson (chapitre III) dont la résolution donne la charge piégée ainsi que le potentiel diffuseur de la dislocation en fonction du temps et par suite, la mobilité induite par les dislocations. Sur les figures V-8 et V-9 est représentée l'évolution des pseudo-niveaux de Fermi et de la mobilité induite par les dislocations. La légère diminution de la mobilité obtenue en fonction du temps peut être expliquée par le fait que l'écrantage devient de plus efficace avec l'augmentation de la densité de $EL2^{++}$.

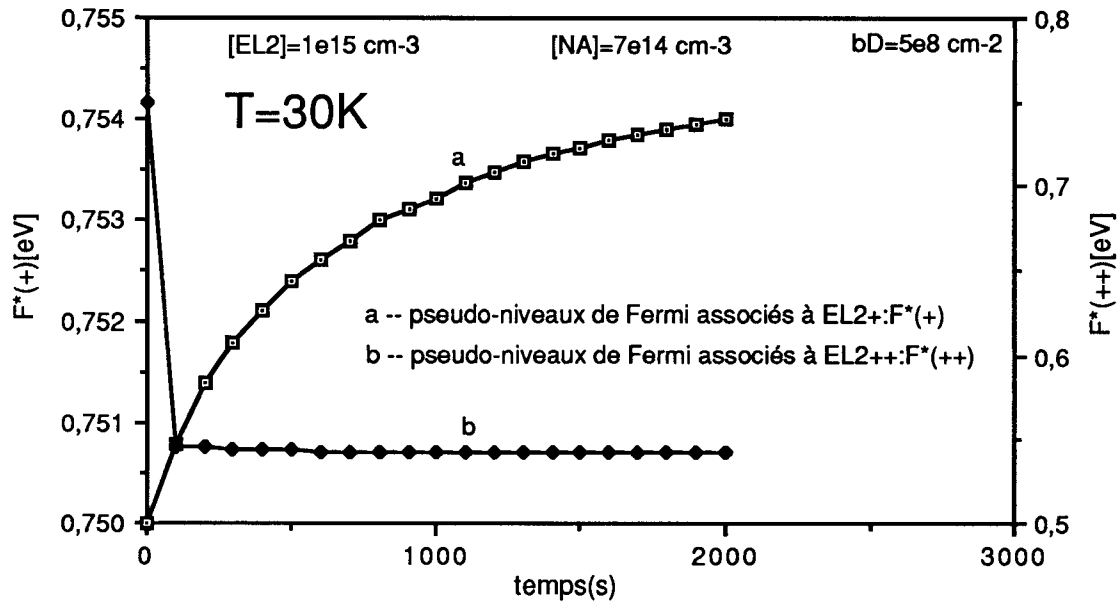


Figure V-8: pseudo-niveaux de Fermi associés aux états de charge $EL2+$ et $EL2++$ à 30K.

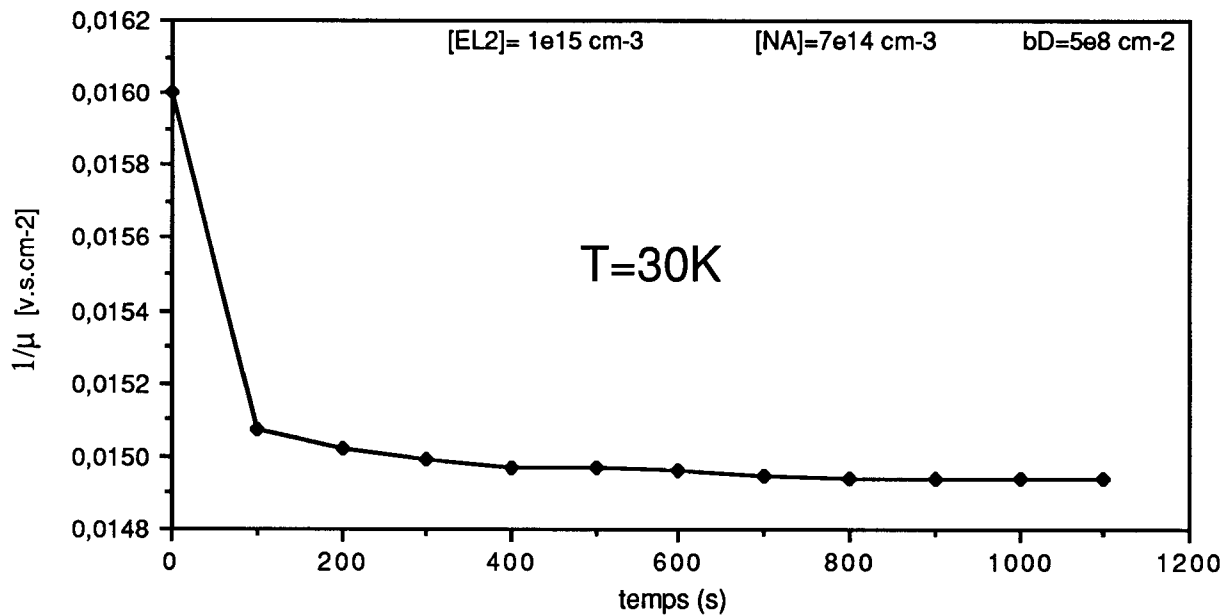


Figure V-9: évolution de la mobilité inverse à 30K.

La figure V-10 représente le meilleur ajustement de la courbe théorique avec les résultats expérimentaux (obtenus à 0,9 eV pour l'échantillon GaAs semi-insolant déformé). La densité totale de EL2 est de 10^{15} cm^{-3} pour un taux de compensation de 0,7. La densité de dislocations est de $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Ces résultats montrent en particulier, aux incertitudes de mesures près, le bon accord d'une part, entre les courants de saturation (de l'ordre de $8 \cdot 10^{-3} \text{ nA}$) et d'autre part, entre les temps d'équilibre (environ 5 minutes). Ce résultat est obtenu avec un coefficient de capture des dislocations, c_e , de l'ordre de $10^{-6} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$.

La connaissance des sections d'émission et des coefficients de capture des transitions EL2+/EL2++ pourrait permettre de connaître avec beaucoup plus de précision le coefficient de capture des dislocations. Ce résultat montre que l'accélération de la cinétique d'évolution du photocourant s'explique par le caractère recombinant des dislocations. Ceci démontre que les dislocations sont des centres de recombinaison efficaces.

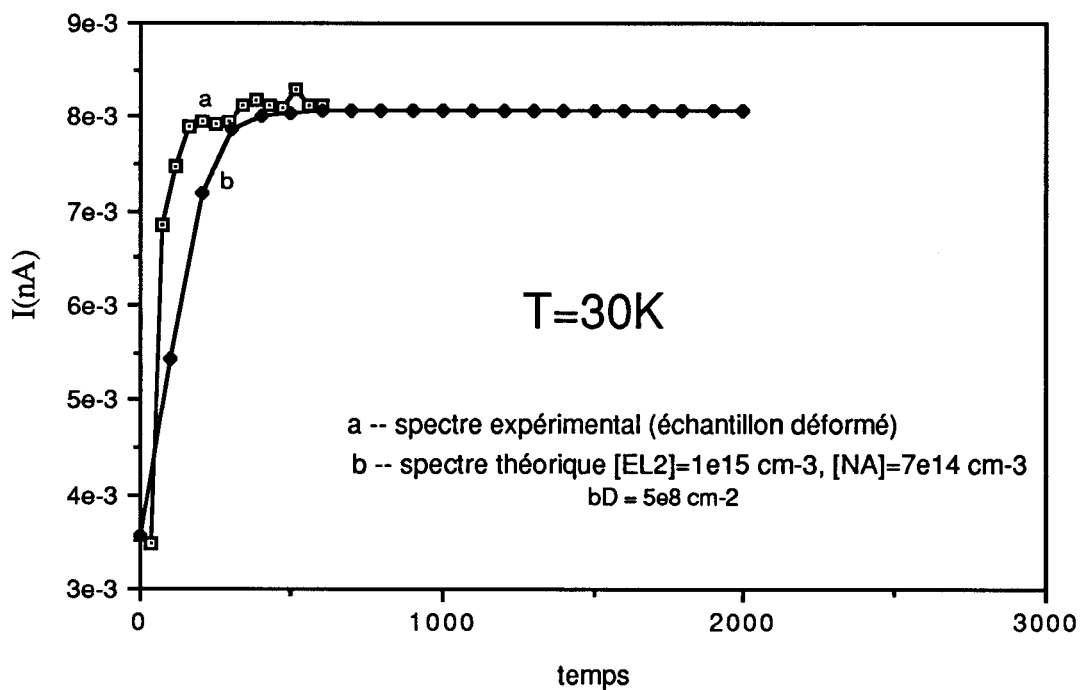


Figure V-10: variation du photocourant en fonction du temps à 30K: spectres théorique et expérimental obtenus à 0,9 eV pour un flux lumineux de $30 \mu\text{w}/\text{cm}^2$.

III) Conclusion

Les phénomènes d'évolution, observés sur les échantillons GaAs semi-isolants, résultant des transferts de charges entre les différents états d'ionisation du centre EL2 sont bien décrits par l'équation de continuité. En effet, on obtient un bon accord entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques (aussi bien dans le cas des échantillons de référence que dans le cas des échantillons déformés).

Dans la première partie de ce chapitre, i) nous avons montré le rôle important joué par le taux de compensation au cours des évolutions observés. Ceci nous a conduit à mettre en évidence une nouvelle méthode de mesure de la densité totale des centres EL2. Ce résultat est d'autant important que les techniques de mesure utilisées ne mesurent que la densité de EL2 dans son état neutre. ii) Nous avons montré que le centre EL2 est un donneur, possédant deux états d'ionisation possibles et nous proposons les valeurs des coefficients de capture et des sections d'émission des nouvelles transitions $EL2^+/EL2^{++}$. Ce dernier résultat va dans le même sens que celui obtenu par d'autres auteurs, et récemment, par Manasreh et al. [57]. qui, par absorption optique, ont conclu à l'existence d'un deuxième état d'ionisation pour EL2.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons considéré que les dislocations sont des centres de recombinaison et nous avons pu mesurer l'ordre de grandeur du coefficient de capture associé aux dislocations.

L'existence d'un deuxième état de charge pour EL2 ne faisant plus aucun doute, la détermination précise des sections d'émission et des coefficients de capture associés aux transitions $EL2^+/EL2^{++}$, permettra de mesurer, d'une manière encore plus précise, la densité totale des centres EL2 et le coefficient de capture associé aux dislocations.

CHAPITRE VI:

Conclusion

Les centres EL2 et les dislocations constituent deux familles de défauts de réseau dont les propriétés jouent un rôle fondamental dans la physique de l'arséniure de gallium. Les propriétés des complexes EL2 sont exploitées de façon à obtenir des échantillons isolants qui servent de substrat d'élaboration des couches épitaxiées utilisées dans la fabrication des composants électroniques. Bien qu'étudiée depuis près de 20 ans, leur nature n'est pas encore totalement déterminée. Les dislocations n'ont à notre connaissance aucune propriété qui soit exploitée dans GaAs. Cependant, ces défauts apparaissent systématiquement d'abord lors de la croissance cristalline des substrats puis lors de toute étape des processus de fabrication des composants électroniques. Enfin, dans certaines circonstances, elles se développent même lors du fonctionnement des composants et sont la source de la plupart des phénomènes de dégradation. C'est pourquoi l'étude de leurs propriétés physiques a fait l'objet d'un nombre impressionnant de travaux publiés. La présente étude fondée sur des mesures de photoconductivité a contribué à préciser quelques propriétés de ces défauts.

Concernant le centre EL2:

1) nous confirmons, sinon démontrons, que celui-ci est un donneur profond possédant deux états d'ionisation. Nos simulations théoriques supportent bien une valeur de l'ordre de 1 eV pour l'énergie d'ionisation de la transition EL2⁺/EL2⁺⁺, valeur qui avait déjà été proposée lors d'un travail précédent au laboratoire.

2) les simulations théoriques permettent de donner l'ordre de grandeur d'un des coefficients de capture caractérisant cette transition. Nous trouvons que le coefficient $c(+,++)$, correspondant à la capture d'un trou, est de l'ordre de 10^{-8} cm³/s. Cependant, des mesures de type transitoire devraient, dans le futur, conduire, à une détermination plus précise de ces coefficients.

3) en admettant que les coefficients de capture et les sections optiques concernant les transitions EL2⁺/EL2⁺⁺ soient connus précisément, nos simulations fournissent alors un moyen original de mesurer la densité totale de EL2 ainsi que le taux de compensation d'échantillons semi-isolants non dopés. Rappelons encore que les méthodes fondées sur l'absorption optique ne permettent en définitive que d'évaluer la densité des centres EL2 dans leur état neutre.

Concernant les dislocations, rappelons qu'aucun type d'expérience classique (absorption optique, photoluminescence ou phénomènes de transport) ne permet de mettre directement en évidence les bandes d'énergie extrinsèques associées aux dislocations. Celles-ci ne sont déduites que par l'analyse d'effets indirects tels que l'influence des dislocations sur la constante de Hall et sur la

mobilité ou encore tels que l'influence des dislocations sur la constante de l'effet Franz-Keldysh. Ainsi, les coefficients de capture caractérisant les sites de dislocations ne peuvent être mesurés de façon directe. Nos simulations confirment que les dislocations agissent bien comme des centres de recombinaison efficaces des paires électrons trous et correspondent ainsi à des centres électroniques à caractère amphotère. Les meilleurs ajustements que nous avons réalisés conduisent à une valeur des coefficients de capture par site de dislocation de l'ordre de $10^{-6} \text{ cm}^3/\text{s}$. Cette valeur est particulièrement élevée puisqu'elle dépasse d'un facteur 10, voire 100, l'ordre de grandeur des coefficients associés au centre EL2. Ce dernier résultat est intéressant puisqu'il permet de comprendre qualitativement les effets de saturation des contrastes de dislocations observés par les méthodes (EBIC ou cathodoluminescence) sous injection forte.

De façon à obtenir ces différents résultats, nous avons été amenés à analyser les processus de réponse diélectrique des matériaux isolants ainsi que leur conséquence sur la statistique d'occupation des états électroniques des dislocations et sur les phénomènes de transport. Cette réflexion nous a conduit à mettre au point une méthode de calcul numérique du taux d'occupation électronique des bandes associées aux dislocations. La comparaison des résultats de cette nouvelle méthode et de ceux que l'on obtient par les méthodes analytiques proposées dans la littérature nous a permis enfin de préciser le domaine de validité de chacune de ces méthodes. Concernant les phénomènes de transport, nous avons pu calculer les potentiels diffuseurs écrantés associés aux dislocations même dans le cas non trivial où l'écrantage provient d'une extra-ionisation d'impuretés possédant plusieurs états d'ionisation possibles. Quant à la diffusion par impuretés ionisées pour lesquelles dans le cas des semi-isolants aucun mécanisme d'écran n'est possible, nous avons adapté au cas de la méthode de l'énergie perdue, les techniques traditionnelles consistant à limiter la portée des potentiels coulombiens à la demi-distance séparant les impuretés.

Ainsi, en plus des résultats concernant la physique des défauts de GaAs sem-isolant, nous avons apporté une contribution, générale à la physique des propriétés des dislocations ainsi qu'à la physique des phénomènes de transports dans le cas d'échantillons semi-isolants.

Bibliographie

Bibliographie

1. J.R. Chelikowsky , M.L. Cohen , Phys. Rev. B, (1976), 556
2. A.R. Adam , Emis data Review chap.7.1, (1985)
3. P. Haassen, Acta Met., 5, (1957),598
4. a) J.L. Farvacque Rev. Phys. Appl.15, (1980), 33
b) Inst. of Physics Conf. Series, (1980)
5. R. Jones, S. Oberg et S. Markhund , Phil. Mag. B, (1981), 833
6. D. Gerthsen , Phys.Stat. Sol., (1986), 527
7. D. Ferré , Thèse de Doctorat d'Etat, Université des Sciences et Techniques de Lille (1987)
8. D. Vignaud , Thèse de Doctorat d'Etat, Université des Sciences et Techniques de Lille
(1989)
9. M. Suezawa et K. Sumino , Jap. J. Appl. Phys. 25, (1986), 533
10. T. Ishiada , K. Maeda et S. Takeuchi , Appl. Phys. 21, (1980), 257
11. T. Wosinski et O. Breitenstein , Phys. Stat. Sol. a96, (1986), 311
12. L.A. Hemstreet et J.O. Dimock , Phys. Rev. B 20, (1979),1527
13. M. Tinkhan Livre"Groupe Theory and Quantum Mechanics "ed: Mc Graw-Hill book
company , (1980)
14. B. Deveaud, G. Picoli, B.Lambert et G. Martinez, Phys. Rev. B 29, (1984), 5749
15. R. Bube Phys. Rev. B 99 (1955), 1105
16. F. Prat et E. Fortin Can. J. of Phys., 50, (1972), 2551
17. J. Ilminez, A. Alvarez, M. A, Gonzalez et J. Bnnafé J. of Mater.,1, (1984),1207
18. D.C. Look Sol. State Comm., 27,(1977), 825
19. D.C. Look, S Chandhui et L. Eaves Phys. Rev. Lett. 49 , (1982), 1728
20. N.G. Ainsli et J.F. Woods J. of Appl; Phys. 34, (163), 1469
21. G.M. Martin Thèse de Doctorat d'Etat, Université Pierre et Marie Curie Paris 6 (1980)
22. A. Chantre, G. Vincent et D. Bois Phys. Rev. B 23, (1981), 5335
23. Y. Mochizuki et T. Ikoma, Jpn, J. Appl. Phys. 24, (1985), 1895
24. G. Vincent , D. Bois et A. Chantre J. Appl. Phys., 53, (1982), 3643
25. M. Taniguichi et T. Ikoma Appl; Phys. Lett., 46, (1984), 742
26. A. Mitonneau et A. Mircea, Sol. State Comm. 30, (1979), 157

27. G. M. Martin Appl. Phys. Lett. 39, (1981), 69
28. E.R.Weber H. Ennen U. Kaufmann J. Windscheif J. Schneider et
T. Wosinski J. Appl. Phys. 53, (1982), 6140
29. G. P. Peka, V.A. Brodovoï, I. I. Mishova et L. Z. Mirets Sov Phys. Semicond.
112, (1978), 540
30. G. Vincent, D. Bois et A. Chantre, J. Appl. phys. 53, (1982), 3643
31. M. Levinson Phys. Rev.B 28, (1983), 3660
32. Y. Mochizuki et T. Ikoma Revue Phys.Appl. 23, (1988), 747
33. J. Lagowski, H.C. Gatos, J.M. Parsey, K. Wada, M. Kaminska et
W. Walukiewicz, Appl. Phys. Lett. 40, (1982), 342
34. Bhattachyra, Appl. Phys. Lett.,36, (1980), 304
35. E. E. Wagner, J. Appl. Phys., 51, (1980), 5434
36. M. O. Watanabé, Japn, J. Appl. Phys.20, (1981), L429
37. Weber J. Appl.Phys.53, (1982), 45
38. B.K. Meyer Phys. Rev. Lett.52, (1984), 851
39. M.Schefler, F. Beker, O. Jepsen, O. Guinarson, O. K. Anderson et
G.B. Bachet, Proceedings of 13 th I.C.D.S.the melt soc of Aime,1984,45
40. Y. Zou, Inst.Phys.Conf.Ser., 63, (1982), 185
41. J. F. Wagner et J. A Van Vechten, Phys. Rev.B 35, (1987) , 2330
42. T. Ikoma et Y. Mochizuki Inst.conf. sr.74,chap.2 symposium on GaAs and Related
componds, Biarritz,France, (1984)
43. D. Stievenard et H. J. Von Bardeleben, Revue Phys. Appl., 23, (1988), 803
44. B. K. Meyer Revue Phys. Appl., 23, (1988), 809
45. G.A. Baraff et M. Lannoo, Revue. Phys. Appl. 23, (1988), 817
46. T. Ishiada, K. Maeda et S. Takenchi, Appl. phys. Lett. 21, (1980), 257
47. P. Omling, E. R. Weber et L. Samullson, Phys. Rev. B 33, (1986), 5880
48. T. Frigielski, T. Wosinski, et A. Morawski, J. Phys. C4 Sup. 44, (1983), 353
49. D.Vignaud et J.L.Farvacque, J.Appl.Phys.65, (1989),1516
50. R. Masut, C.L. PENCHINA et J.L. Farvacque, J. Appl. Phys. 53, (1982) , 4964
51. a) M. G. Calkin et P. J. Nicholson Rev. of Mod. Phys. 39, (1967), 361
b) E. Gerlach Phys. Stat. Sol. (b) , (1974), K97
52. C.H. Champness Research Notes , (1956)
53. B. Gruson, Thèse de Doctorat , Université des Siences et Techniques de Lille (1985)

54. D. Ferré et J.L. Farvacque, Phys. Stat. Sol. 49(a), (1978), 737
55. W.T. Read, Phil. Mag. 45, (1954), 775
56. M.O. Manasreh, W. C. Mitchel et D.W. Fischer, Appl. Phys. Lett., 55, (1989), 864

Annexe

Statistique d'occupation d'un centre profond à deux états d'ionsation: EL2

Ce type de centre est caractérisé par deux transitions possibles:

EL2⁺⁺/EL2⁺ caractérisant la capture d'un électron par l'état EL2⁺⁺ et

EL2⁺/EL2⁰ caractérisant la capture de deux électrons de spin opposés par EL2⁰.

Concernant la première transition, il existe une densité $n_1 = [EL2^+]$ de centres ayant effectivement capturés un électron. Puisqu'il reste une densité $[EL2^{++}]$ qui offre la possibilité de capturer deux électrons de spin opposés, il y avait en tout un nombre de possibilités N1 donné par:

$$N1 = 2[EL2^{++}] + [EL2^+] \quad (f-A-1)$$

le rapport entre n_1 et ce nombre total de possibilités correspond à la distribution de Fermi:

$$f1 = \frac{n_1}{N1} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E1-F}{kT}\right)} \quad (f-A-2)$$

Concernant la seconde capture électronique, il existe une densité $[EL2^0]$ de centres possédant deux électrons de spin opposés donc un nombre d'électrons effectivement capturés égal à $2[EL2^0]$. Il reste une densité $[EL2^+]$ de centres pouvant recevoir un électron d'un spin donné. Il y avait donc en tout un nombre de possibilités N2 donné par:

$$N2 = 2[EL2^0] + [EL2^+] \quad (f-A-3)$$

Le rapport entre n_2 et N2 correspond à la distribution de Fermi:

$$f2 = \frac{n_2}{N2} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E2-F}{kT}\right)} \quad (f-A-4)$$

Les différentes densités $[EL2^0]$, $[EL2^+]$ et $[EL2^{++}]$ vérifient alors un système d'équations linéaire:

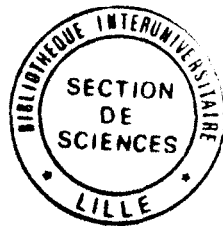
$$\begin{aligned} \{2[EL2^0] + [EL2^+]\}f_1 &= 2[EL2^0] \\ \{2.[EL2^{++}] + [EL2^+]\}f_2 &= [EL2^+] \\ EL2^0 + EL2^+ + EL2^{++} &= EL2 \end{aligned} \quad (f-A-5)$$

Rapportées à la densité totale de centres EL2, on obtient alors:

$$[EL2^0] = [EL2] \left(\frac{f_1 \cdot f_2}{f_2 - f_1 + 1} \right) \quad (f-A2-6)$$

$$[EL2^+] = 2[EL2] \left(\frac{f_2(1-f_1)}{f_2 - f_1 + 1} \right) \quad (f-A2-7)$$

$$[EL2^{++}] = [EL2] \left(\frac{(f_2-1)(f_1-1)}{f_2 - f_1 + 1} \right) \quad (f-A2-8)$$



Résumé

Dans une première partie, nous avons étudié l'évolution des spectres de photoconductivité d'échantillons de GaAs semi-isolants ne contenant que des centres EL2 et dans un domaine d'énergie n'induisant pas le phénomène de photoévanescence. Après simulation théorique, nos résultats ont pu être expliqués en admettant que le centre EL2 est un double donneur. Nos calculs fournissent de plus une méthode originale permettant d'évaluer la densité totale des centres EL2 ainsi que le taux de compensation du matériau.

Dans une seconde partie, nous avons étudié l'influence des dislocations sur l'évolution des spectres de photoconductivité. Celles-ci accélèrent d'une façon notable l'établissement de l'état d'équilibre. Afin d'expliquer ce dernier effet, nous avons en un premier temps établi une méthode de calcul permettant d'évaluer la statistique d'occupation des niveaux associés aux dislocations ainsi que leur influence sur la mobilité des porteurs libres dans le cas particulier d'échantillons isolants. Les simulations nous ont permis d'attribuer aux dislocations le rôle de centres de recombinaison très actifs et d'estimer ainsi le coefficient de capture électronique, qui leur est associé, à $10^{-6} \text{cm}^3/\text{s}$ et par site de dislocation.

Mots clés:

photoconductivité, EL2, photoquenching, transfert de charge, recombinaison, génération, dislocations, émission, capture