

50376
1993
298

N° d'ordre : 1207

50376
1993
298

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

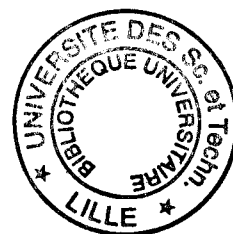
pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

Ahmed EL HICHOU



"Etude par photoluminescence des mécanismes de dégradation de la luminescence dans les hétérostructures GaAs-GaAlAs"

soutenue le 25 novembre 1993 devant la commission d'examen

Président	M. J.L. Farvacque	Professeur USTL Flandres Artois
Rapporteurs	M. J.P. Fillard	Professeur Université Montpellier
	M. M. Ammou	Chargé de recherche CNRS, Sophia Antipolis
Examineurs	M. Y. Druelle	Professeur USTL Flandres Artois
	M. D. Vignaud	Chargé de recherche CNRS, USTL Flandres Artois

A mes parents

Remerciement

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Structure et Propriétés de L'état Solide (Laboratoire Associé au C.N.R.S.) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, sous la direction de Dominique Vignaud. Je tiens à le remercier tout particulièrement pour l'encadrement qu'il m'a apporté et pour avoir su me faire profiter de ses connaissances. La progression de mon travail doit beaucoup à son aide, ses conseils, sa disponibilité constante, sa compétence et son enthousiasme communicatif.

Je remercie Monsieur le Professeur J.L. Farvacque, Directeur du Laboratoire de Structure et Propriétés de L'état Solide, qui me fait l'honneur de présider ce jury. Je tiens aussi à le remercier tout particulièrement pour son intérêt scientifique permanent. Il a, en outre, toujours fait preuve à mon égard de beaucoup de gentillesse et de sympathie.

Je suis très sensible à l'intérêt que Monsieur J.P. Fillard, professeur à l'Université de Montpellier, et Monsieur M. Ammou, chargé de recherche C.N.R.S. Sophia Antipolis, ont porté à ce travail en acceptant d'être rapporteurs de ce mémoire. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Je suis très honoré de la présence dans ce jury de Monsieur Y. Druelle, professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille Flandres Artois, I.E.M.N. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour sa participation à ce jury. Je le remercie également pour m'avoir fourni les échantillons nécessaires à cette étude.

Ma reconnaissance et ma profonde sympathie s'adressent à B. Sieber qui m'a initié aux techniques de la cathodoluminescence dans le microscope électronique à

balayage.

Je remercie particulièrement Monsieur le Professeur D. Sayeh pour m'avoir enseigné les premiers rudiments de physique du solide et m'avoir ainsi donné l'envie de continuer dans cette voie

Nombreux sont les membres du Laboratoire qui m'ont un jour ou l'autre aidé, encouragé ou soutenu : je les remercie chaleureusement.

Meryem m'a consacré plus de trois ans de sa vie. Il m'est impossible d'exprimer ici ma gratitude pour son dévouement, son soutien et son aide quotidienne.

Je voudrais simplement exprimer ici ma gratitude et ma reconnaissance à mes parents, mes sœurs Malika et Latifa, pour leur aide morale et surtout financière. Merci mille fois de votre geste qui m'a infiniment touché.

SOMMAIRE

Introduction	5
<u>Chapitre I</u> : Rappels sur les hétérostructures III-V	8
I-1- Structure des matériaux :	9
I-1-1) Structure cristalline et liaison chimique	9
I-1-2) Dislocations dans GaAs	10
I-1-3) Paramètre du réseau dans les ternaires	13
I-1-4) Dislocations de désadaptation de réseau et épaisseur critique	15
I-2- Propriétés électroniques :	19
I-2-1) GaAs : structure de bande d'énergie	19
I-2-2) $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$: $E_g(x)$	20
I-3- Luminescence :	23
I-3-1) Recombinaisons radiatives	23
I-3-1-a- recombinaisons bande à bande	25
I-3-1-b- recombinaisons excitoniques:	27
I-3-1-b-a) Excitons libres	27
I-3-1-b-b) Excitons liés	27
I-3-1-c- recombinaisons bande-impureté	29
I-3-1-d- recombinaisons donneur-accepteur	30
I-3-2) Recombinaisons non radiatives	31

I-3-3) Photoluminescence dans les matériaux étudiés:	32
I-3-3-a- GaAs	32
I-3-3-b- Ga _{1-x} Al _x As	35
I-3-4) Cathodoluminescence	36
I-4- Dégradation dans les hétérostructures	
GaAs-GaAlAs	38
I-4-1) Différents modes de dégradation	38
I-4-2) Nature et mécanismes de croissance des lignes noires responsables de la dégradation rapide	40
<u>Chapitre II</u> : Résultats expérimentaux	46
II-1- Echantillons	47
II-2- Dispositif expérimental	51
II-2-1) Excitation optique	51
II-2-2) Cryogénie	56
II-2-3) Détection et analyse de la luminescence	57
II-3- Caractérisation des échantillons avant la dégradation	58
II-3-1) GaAs	58
II-3-1-a- type p	58
II-3-1-b- type n	68
II-3-2) GaAlAs	77
II-3-2-a- Bande interdite directe	77

II-3-2-b- Bande interdite indirecte	81
II-3-3) Echantillon à puits quantique	85
II-4- Dégradation	89
II-4-1) GaAs : type p	90
II-4-2) GaAs : type n	102
II-5- Caractérisation par topographies en rayon X	110
II-5-1) Rappel sur simple et double diffraction des rayons X	110
II-5-1-a- simple diffraction	110
II-5-1-b- double diffraction	111
II-5-2) Résultats expérimentaux	111
II-5-3) Corrélation entre dislocations de désadaptation de réseau et la dégradation ?	114
II-6- Etude d'homogénéité de composition	116
II-6-1) Introduction	116
II-6-2) Résultats expérimentaux	116
II-6-3) Discussion	119
II-7- Conclusion	122
<u>Chapitre III :</u> Recombinaisons radiatives et non radiatives dans les hétérostructures dégradées : discussion	123

III-1- Introduction	124
III-2- Diminution de la largeur à mi-hauteur après la dégradation	124
III-3- Equations d'évolution : résolution	128
III-3-1) Modèle	128
III-3-2) Résolution	133
III-3-2-a- méthode à l'équilibre	133
III-3-2-b- méthode des dérivées	135
III-3-3) Quelques exemples de simulations	136
III-4- Comparaison entre simulations et résultats expérimentaux	145
III-4-1) Mesures expérimentales	145
III-4-2) Mesures à 77 K: discussion	145
III-4-3) Mesures à 300 K: discussion	149
III-4-4) Mesures à 3,6 K: discussion	151
III-5- Conclusion	156
Conclusion	158

INTRODUCTION

A l'œuvre on connaît l'ouvrier

La place considérable que prend aujourd'hui l'optoélectronique vient notamment des progrès réalisés depuis une trentaine d'années dans la connaissance et la technologie des semi-conducteurs III-V. En effet, ces semi-conducteurs possèdent une bande d'énergie interdite directe, ce qui favorise grandement leur utilisation comme émetteurs et récepteurs optiques dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Cependant, les performances et la fiabilité des systèmes fabriqués à partir des composés III-V peuvent être considérablement limitées par l'existence de défauts introduits lors de la fabrication des matériaux mais également au cours du fonctionnement. C'est la raison pour laquelle le développement des méthodes théoriques et expérimentales destinées à identifier les défauts, à évaluer leurs propriétés et leur rôle est essentiel à l'industrie des semi-conducteurs.

L'intensité de luminescence émise par les diodes laser à base de GaAs-GaAlAs diminue en cours de fonctionnement à cause de l'apparition de défauts, provoquant à plus ou moins court terme leur destruction. De nombreuses études ont été entreprises pour caractériser les défauts créés pendant leur fonctionnement. Ces défauts apparaissent comme des lignes noires en cathodoluminescence (DLD ou Dark Line Defects). Elles sont orientées suivant les directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ et sont composées de vastes réseaux de dislocations en trois dimensions organisées en boucles et en dipôles géants (Petroff et Hartman, 1974). Bien que la structure de ces défauts soit désormais connue, de nombreuses questions restent posées quant à leurs mécanismes de nucléation et de croissance: par exemple, ces défauts sont souvent nucléés à partir de dislocations issues du substrat, mais ceci n'est pas systématique. Il a aussi été montré que la dégradation est directement liée à l'injection des porteurs libres. A notre connaissance, aucune étude par photoluminescence n'a été publiée à ce jour.

Ce travail avait pour but principal d'étudier la dégradation de luminescence des hétérostructures lasers à base de GaAs-GaAlAs, par photoluminescence résolue spatialement. Il prolonge celui de Depraetère (1989), qui avait montré le rôle des dislocations et des propriétés de photoplasticité de GaAs dans les mécanismes de dégradation des hétérostructures.

Ce travail est présenté comme suit. Le premier chapitre contient quelques rappels, concernant les propriétés plastiques et électroniques de GaAs. Nous rappelons ensuite les différents mécanismes de recombinaisons radiatives ou non.

Enfin, nous présentons une revue bibliographique détaillée des différentes études expérimentales consacrées à la dégradation rapide des hétérostructures lasers à base de GaAs-GaAlAs.

Les techniques expérimentales que nous avons utilisées sont décrites au deuxième chapitre. Ce sont surtout la photoluminescence résolue spatialement et spectralement, mais aussi la cathodoluminescence et la diffraction des rayons X. Nous détaillons ensuite l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus par photoluminescence. Nous montrons notamment que le rôle de la dégradation ne peut se réduire à la création de centres de recombinaisons non radiatives. Nous décrivons enfin les résultats obtenus par diffraction des rayons X.

Dans le troisième chapitre, nous discutons le rôle des différents mécanismes de recombinaisons dans les hétérostructures avant et après dégradation. Nous analysons d'abord l'effet de diminution de la largeur à mi-hauteur des transitions radiatives dans les zones dégradées. Ensuite, nous présentons un modèle basé sur la résolution des équations d'évolution sous injection, qui est alors utilisé pour préciser le rôle de centres de recombinaisons radiatifs ou non.

Chapitre I :

**RAPPELS SUR LES
HETEROSTRUCTURES III-V
GaAs/GaAlAs**

Il y a commencement à tout

Pas à pas on va loin

I-1. STRUCTURE DES MATERIAUX :

I-1-1) Structure cristalline et liaisons chimiques :

L'arséniure de gallium, comme la plupart des composés III-V, cristallise dans la structure sphalérite appelée aussi zinc-blende. Le réseau de Bravais est cubique à faces centrées et peut être décrit par un empilement de plans $\{111\}$ selon la séquence 1 I, 2 II et 3 III (figure I.1). Les plans I, II et III contiennent des atomes de gallium et les plans 1, 2 et 3 des atomes d'arsenic.

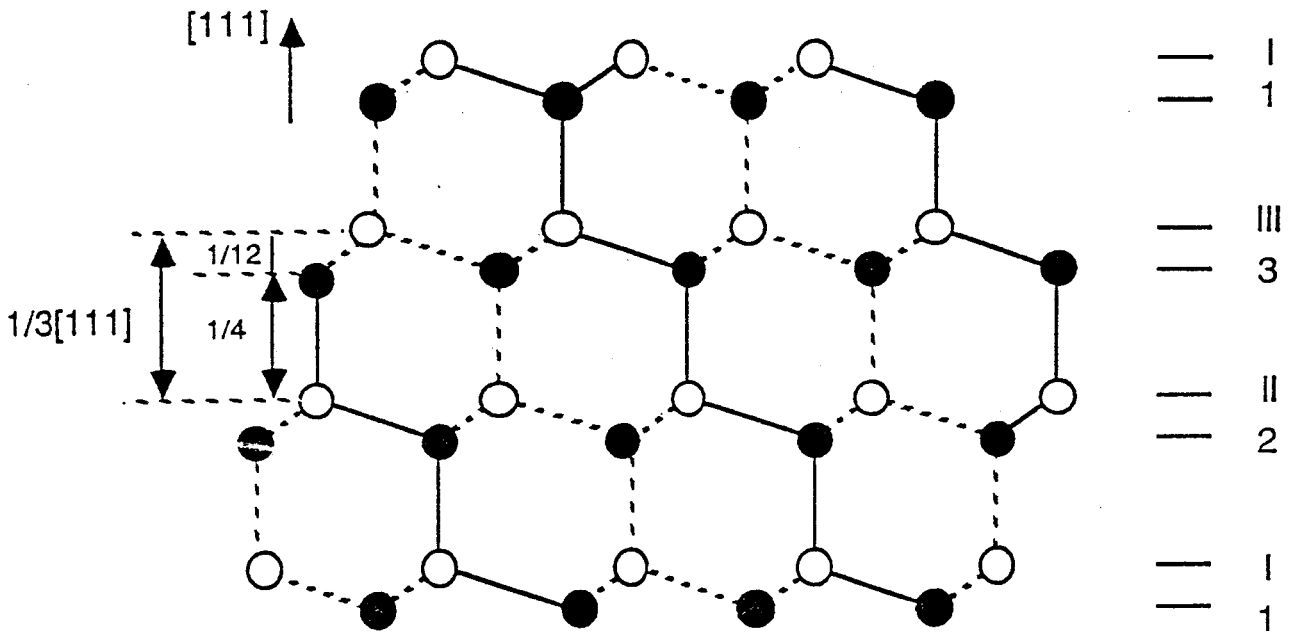


Figure I.1 : Structure atomique de GaAs, projetée dans un plan $\{110\}$ et montrant l'empilement des plans $\{111\}$.

Le motif est constitué par deux types d'atomes A situé en (000) , et B, situé en $a/4 (111)$ où a est le paramètre de la maille. Par convention, l'atome A est de type III (par exemple Ga) trivalent et B est de type V (As) pentavalent (voir figure I.2). La structure sphalérite ne diffère de la structure diamant (cas des matériaux Si et Ge) que par la nature différente des deux atomes A et B qui constituent le motif.

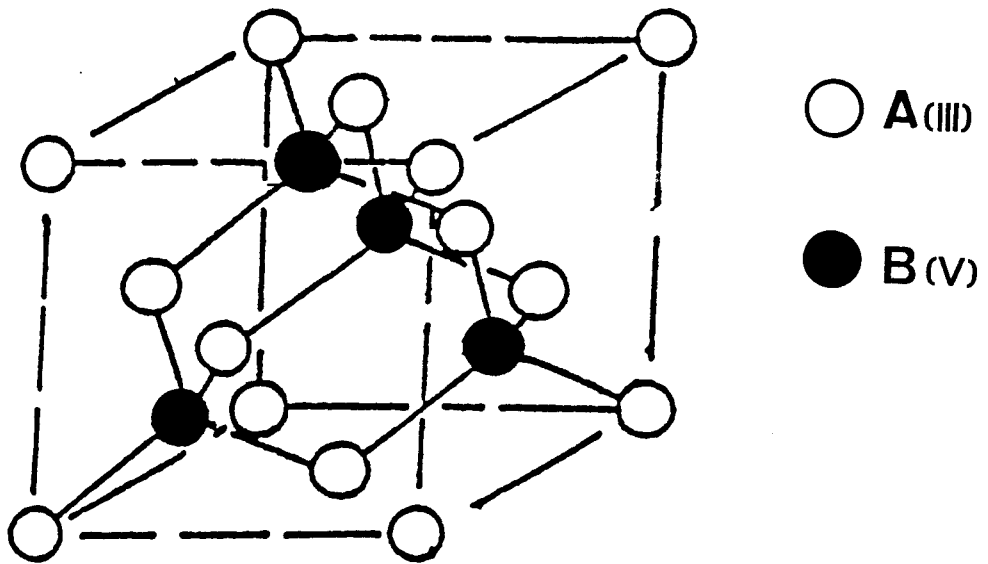


Figure I.2 : Maille élémentaire de la structure sphalérite.

Dans le cristal d'arséniure de gallium, chaque atome d'arsenic est entouré de quatre atomes de gallium et chaque atome de gallium est entouré de quatre atomes d'arsenic. Ces quatre atomes d'arsenic (quatre atomes de gallium) occupent les sommets d'un tétraèdre dont un atome de gallium (atome d'arsenic) est situé au centre. Les liaisons cristallines ainsi formées sont essentiellement des liaisons covalentes : elles résultent de la combinaison d'orbitales sp^3 et localisent fortement la densité électronique le long de la droite joignant deux atomes premiers voisins. Ces liaisons possèdent aussi un caractère ionique partiel par le fait que les atomes Ga et As ont une affinité électronique différente. Les liaisons interatomiques sont à 70% covalentes et 30% ioniques dans GaAs (Philips 1973). L'ionicité est d'autant plus grande que l'élément III est lourd et l'élément V est léger.

I-1-2) Dislocations dans GaAs :

Les dislocations parfaites dans la structure sphalérite ont des vecteurs de Burgers de type $a/2 \langle 110 \rangle$ correspondant à la plus petite translation du réseau (soit une longueur égale à 1,63 fois la distance interatomique). Les plans de glissement (plans les plus denses) sont de type $\{111\}$. Il existe donc douze systèmes de glissement différents. A basse température, les dislocations sont confinées dans les

vallées de Peierls suivant les directions $\langle 110 \rangle$ du cristal (Karmouda 1984), à cause des forces de frottement de réseau. Les dislocations parfaites de vecteurs de Burgers $a/2 \langle 110 \rangle$ sont donc soit de type vis lorsque le vecteur de Burgers et la ligne de dislocation sont parallèles, soit de type 60° lorsque le vecteur de Burgers et la ligne de dislocation présentent un angle de 60° (figure I.3). Les atomes situés au cœur d'une dislocation de type 60° sont tous du même type : on doit donc considérer deux familles de dislocations 60° suivant le type des atomes de cœur, notées $60^\circ \alpha$ et $60^\circ \beta$.

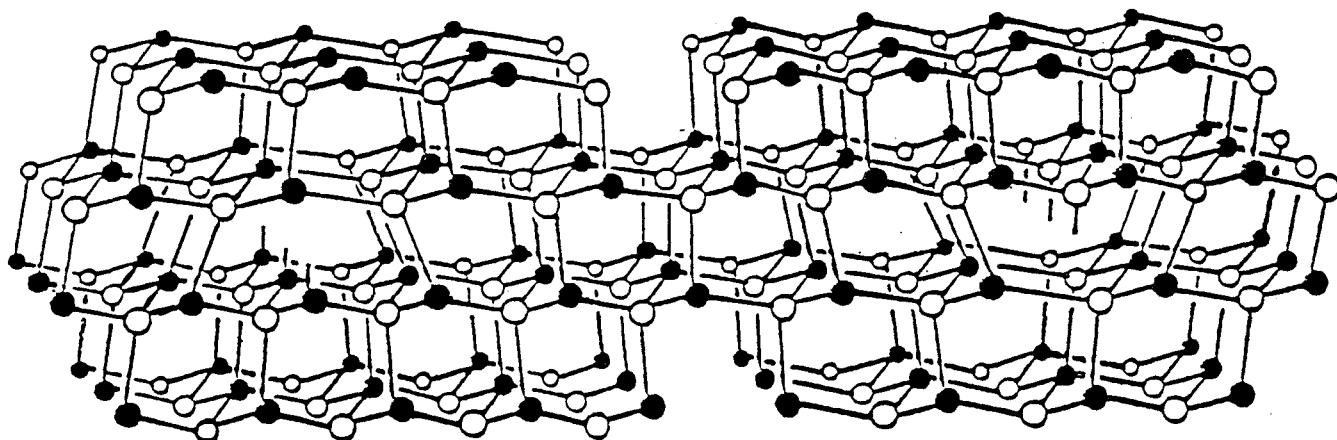


Figure I.3 : *Dislocations 60° dans la structure sphalérite.*

L'empilement alterné de plans denses (voir figure I.1) conduit à l'existence de deux structures de cœur différentes possibles suivant la position du plan de cisaillement et donc de deux modes de glissement : le mode "glide" et le mode "shuffle". On parle du mode "glide" lorsque le cisaillement a lieu entre des couches proches I 1, 2 II (distance entre plans $a\sqrt{3}/12$) et du mode "shuffle" lorsque le cisaillement a lieu entre des couches I 2, II 3,..... plus éloignées (distance entre plans $a\sqrt{3}/4$). Energétiquement, la configuration "shuffle" semble la plus favorable, le nombre de liaisons rompues pour créer une dislocation étant trois fois moins grand que pour une dislocation "glide". Cependant, de nombreuses études en microscopie électronique en transmission ont mis en évidence la dissociation des dislocations (Gottschalk et al. 1978), ce qui semble plus compatible avec une structure "glide". En

effet, une dislocation à cœur "glide" peut se dissocier en deux partielles de Schockley glissiles, alors qu'une dislocation à cœur "shuffle" se dissocie en une partielle glissile et une partielle sessile (Hornstra 1958). Cette question est toujours débattue (Louchet et Thibault-Desseaux, 1987).

Il est clairement établi que la mobilité des dislocations dépend du type de dislocations considérés (vis, 60° α ou β). Des différences de mobilité importantes ont été mise en évidence (par exemple Choi et al. 1972 pour GaAs, Kesteloot 1981 pour InSb). Cet effet est fortement modulé par le dopage, de type n ou p, mais pas par la nature de l'impureté du dopage (Ninomiya 1979). Les figures (1.4) et (1.5) illustrent respectivement l'influence de la température et du dopage sur la mobilité des dislocations dans GaAs.

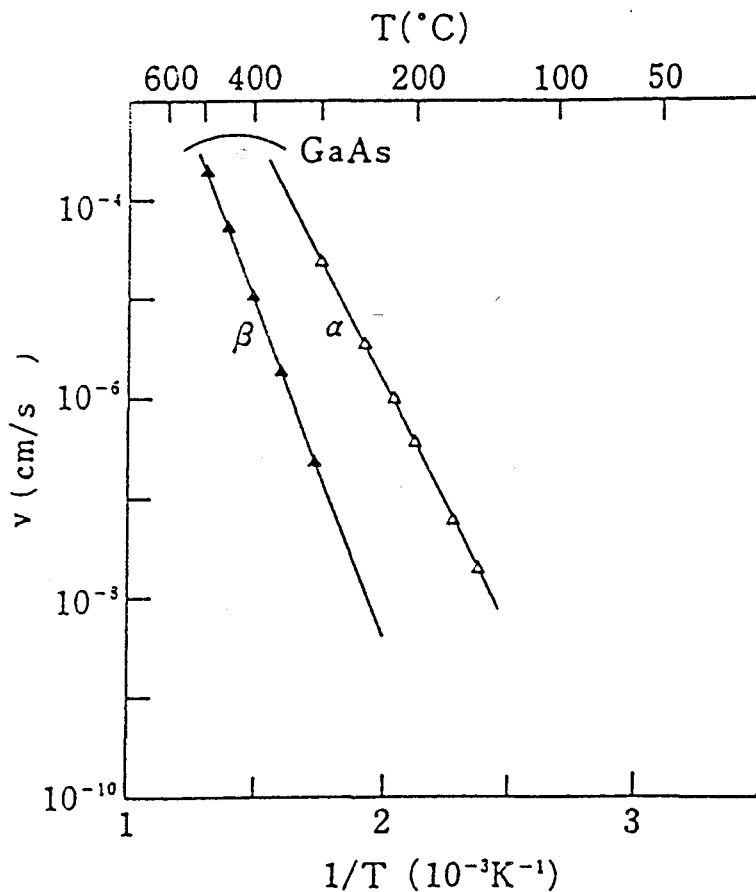


Figure 1.4 : *Vitesse des dislocations individuelles 60° α et β en fonction de la température dans GaAs (Ninomiya, 1979).*

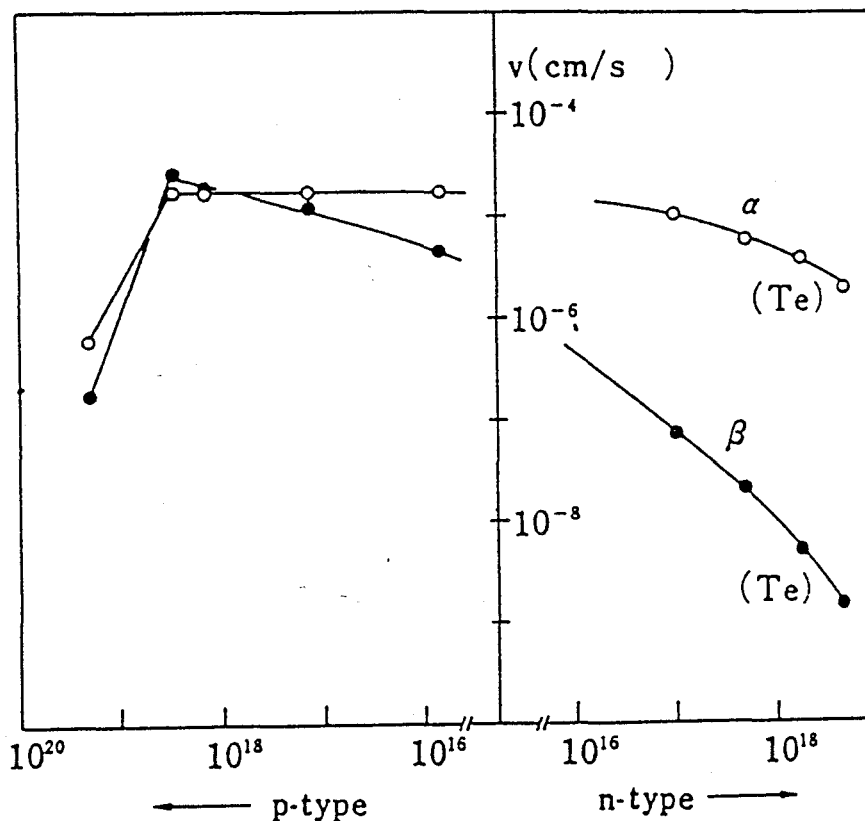


Figure I.5: Vitesse des dislocations $60^\circ \alpha$ et β à $300^\circ C$ en fonction du dopage dans GaAs (Ninomiya 1979).

I-1-3) Les alliages ternaires :

Une des propriétés remarquables des composés III-V binaires est la possibilité d'élaborer toute une gamme d'alliages ternaires, à partir de l'association de deux binaires de base. L'intérêt de ces ternaires réside dans le fait que leurs propriétés physiques se situent entre celles des composés binaires qui les constituent (Adachi 1982), ce qui permet un ajustement précis de certains paramètres (par exemple, la largeur de la bande interdite). Des alliages ternaires de qualité sont le plus souvent obtenus par épitaxie sur un substrat servant de support mécanique. Ainsi, la conception et la réalisation des ternaires nécessite la connaissance de deux données physiques essentielles :

- + le paramètre de maille a qui varie linéairement avec la composition d'alliage (loi de Vegard)
- + la largeur de la bande interdite E_g .

Pour comprendre les multiples possibilités offertes par ces différents alliages, il est utile de se référer à la figure (I.6), qui représente les différents matériaux covalents et binaires, ainsi que certains alliages ternaires dans un diagramme largeur de la bande interdite-paramètre de maille. La première grandeur représente le domaine d'énergie de photon (et donc de longueur d'onde) dans lequel le matériau est utilisable, tandis que le paramètre de maille est essentiel pour l'empilement cohérent des matériaux dans une hétérostructure.

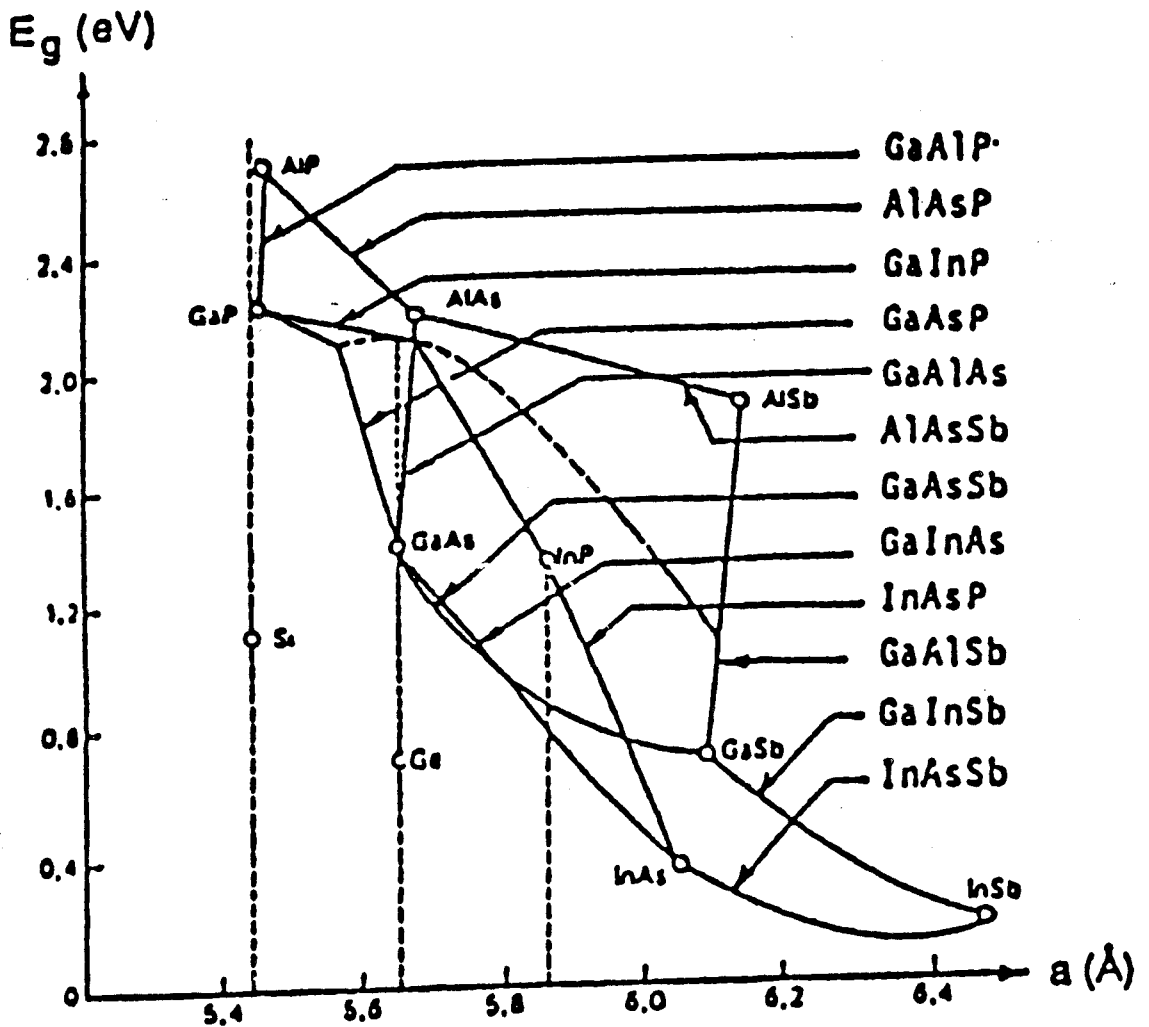


Figure I.6 : *Largeur interdite en fonction du paramètre de réseau pour les principaux composés binaires et leurs alliages ternaires.*

La ligne GaAs-AlAs est quasiment verticale dans le diagramme : GaAs et AlAs ont en effet la même structure cristalline et des distances interatomiques très proches ($a_{\text{GaAs}}=5,6533 \text{ \AA}$ et $a_{\text{AlAs}}=5,6611 \text{ \AA}$, soit un écart de 0,14%). On peut donc mélanger GaAs à AlAs pour obtenir des alliages $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, dont la concentration en aluminium peut varier de 0 (GaAs) à 1 (AlAs) avec un paramètre de maille pratiquement constant:

$$a_{\text{GaAlAs}} = x \cdot a_{\text{AlAs}} + (1-x) \cdot a_{\text{GaAs}} \quad \text{I.1}$$

I-1-4) Dislocations de désadaptation de réseau et épaisseur critique :

Les hétérostructures III-V sont des structures complexes, obtenues par empilement de couches minces d'alliages ternaires ou quaternaires de compositions déterminées (constantes ou présentant un gradient linéaire de composition) sur un substrat cristallin binaire et épais (400 à 500 μm) servant à la fois de support et de germe de croissance.

La croissance épitaxiale des hétérostructures est régie par un paramètre cristallographique essentiel appelé paramètre de désadaptation de réseau $\Delta a/a$, qui caractérise la différence de paramètres de maille entre le substrat et la couche. Il est défini par :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{\text{couche}} - a_{\text{substrat}}}{a_{\text{substrat}}} \quad \text{I.2}$$

Lors de la croissance, la superposition des couches désadaptées les unes par rapport aux autres et par rapport au substrat s'accompagne d'une déformation des réseaux cristallins des couches dans le but d'assurer la cohérence des paramètres de maille aux interfaces (voir figure I.7) : la couche mince se déforme élastiquement et adopte le paramètre du substrat dans le plan de croissance afin d'assurer la continuité cristalline. Les couches possèdent alors une maille tétragonale, de paramètre $a_{//}$ dans le plan de croissance et a_{\perp} dans la direction de croissance. En effet, le substrat reste non contraint tant que son épaisseur reste grande devant celle des couches épitaxiées et impose, dans le plan de croissance, son paramètre de maille ($a_{\text{substrat}}=a_{//}$). La couche mince peut donc être soit en tension, soit en compression. La cohérence ne peut exister qu'avec un désaccord de

maille pas trop grand, sinon il peut y avoir perte de cohérence par création de dislocations de désadaptation de réseau.

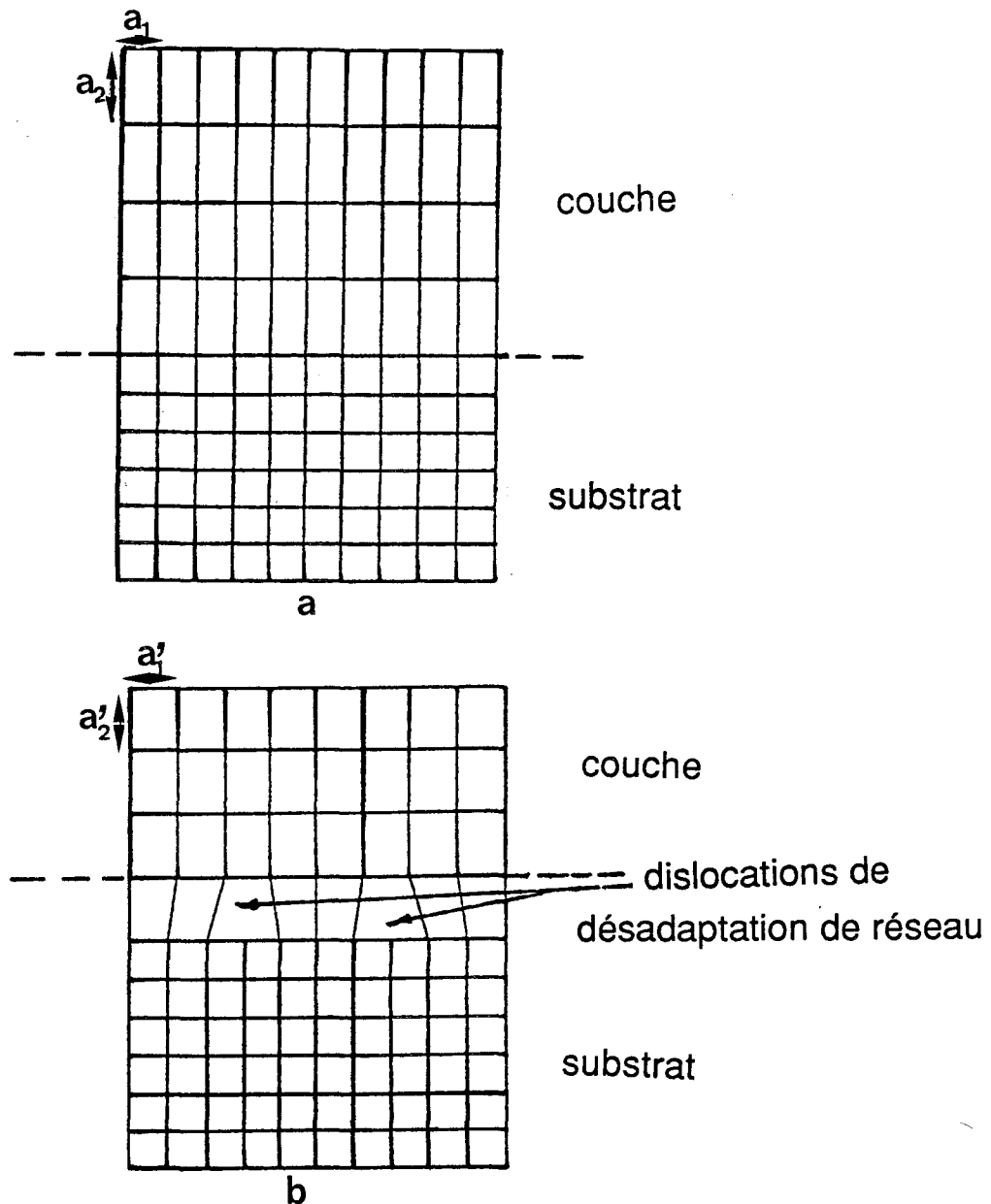


Figure I.7: Epitaxie d'un matériau de paramètre a_2 sur un substrat de paramètre a_1 (avec $a_1 < a_2$).

a : structure parfaitement contrainte (pseudomorphique): la cohérence de l'interface induit une déformation tétragonale de la maille de la couche.

b : croissance non cohérente, apparition de dislocations de désadaptation de réseau.

Les couches épitaxiées sont contraintes: l'énergie élastique correspondante augmente avec leur épaisseur. Le concept de l'épaisseur critique semble bien adapté pour décrire dans quelles conditions a lieu la perte de cohérence. Quand l'épaisseur de la couche dépasse une certaine épaisseur dite critique h_c , il devient énergétiquement favorable de relâcher partiellement les contraintes élastiques générées par les écarts de composition par nucléation et propagation de dislocations de désadaptation de réseau. Celles-ci se localisent aux interfaces et peuvent se multiplier dans les couches. Les dislocations de désadaptation de réseau affectent les propriétés des composants en réduisant la mobilité des porteurs majoritaires et la durée de vie des porteurs minoritaires et peuvent constituer des sources de dégradation pendant leur fonctionnement. Matthews (1975) a développé un modèle de calcul de l'épaisseur critique, basé sur le calcul de la différence d'énergie à l'équilibre entre une interface complètement contrainte et relaxée. Ce modèle a été amélioré par la suite, afin de prendre en compte les limitations liées à la nucléation et à la propagation des dislocations de désadaptation de réseau (Herbeaux 1990, Fitzgerald 1991).

Pour les hétérostructures GaAs-GaAlAs, le paramètre de désadaptation de réseau varie avec la composition (loi de Vegard) :

$$\frac{\Delta a}{a} = 1,4 \cdot 10^{-3} \cdot x \quad 1.3$$

On peut donc calculer l'épaisseur critique en fonction de la composition en aluminium suivant le modèle de Matthews (1975). Ceci est illustré à la figure (1.8). Remarquons que le très faible désaccord de maille entre GaAs et les alliages GaAlAs permet de faire croître des couches relativement épaisses sans qu'il y ait relaxation par émission de dislocations de désadaptation de réseau. De plus, le coefficient de dilatation thermique de AlAs étant plus faible que celui de GaAs ($6,4 \cdot 10^{-6}$ /K pour GaAs et $5,2 \cdot 10^{-6}$ /K pour AlAs, Adachi 1985), la désadaptation de réseau est réduite à la température d'épitaxie, ce qui devrait augmenter encore l'épaisseur critique. Ces remarques expliquent pourquoi le système GaAs-GaAlAs a été jusqu'ici un des plus utilisés pour réaliser des lasers: le GaAs est un semi-conducteur à bande interdite directe que l'on peut facilement doper n et p et les alliages ternaires GaAlAs peuvent être fabriqués sur une gamme étendue de composition, le faible désaccord de maille avec GaAs permettant de s'affranchir des problèmes de dislocations de désadaptation de réseau.

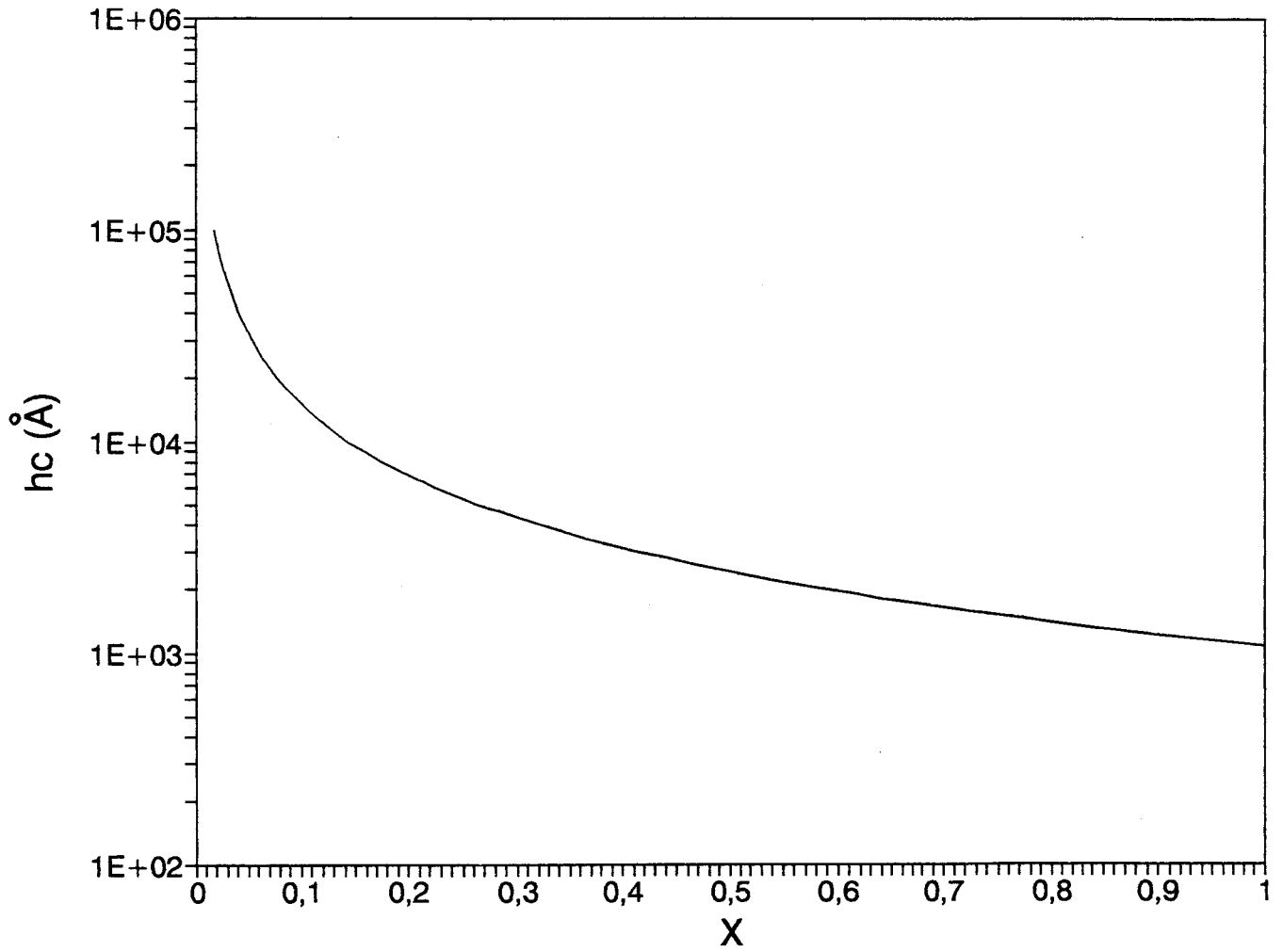


Figure I.8 : Epaisseur critique en fonction de la composition χ dans le cas d'une hétérostructure $Ga_{1-\chi}Al_{\chi}As$ sur un substrat $GaAs$ calculée suivant le modèle de Matthews (1975).

I-2- PROPRIETES ELECTRONIQUES :

I-2-1) GaAs : structure de bande d'énergie :

La structure de bande de GaAs est schématisée sur la figure (I.9) le long du parcours $L\Gamma X$. L'arséniure de gallium est un semi-conducteur à bande interdite directe dans lequel le minimum de la bande de conduction Γ_6 et le maximum de la bande de valence Γ_8 sont situés au centre de la zone de Brillouin, en $k = 0$. La largeur de la bande interdite vaut 1,42 eV à température ambiante et 1,519 eV à 0 K. Ces valeurs donnent une émission interbande dans le proche infrarouge ($\lambda \approx 0,88 \mu\text{m}$) et confèrent à GaAs un intérêt technologique particulier pour les applications optoélectroniques. La largeur de la bande interdite E_g ($\Gamma_6 - \Gamma_8$) varie avec la température, suivant l'expression phénoménologique (Thurmond 1975):

$$E_g = 1,519 - \frac{5,405 \cdot 10^{-4} \cdot T^2}{204 + T} \text{ eV}$$

I.4

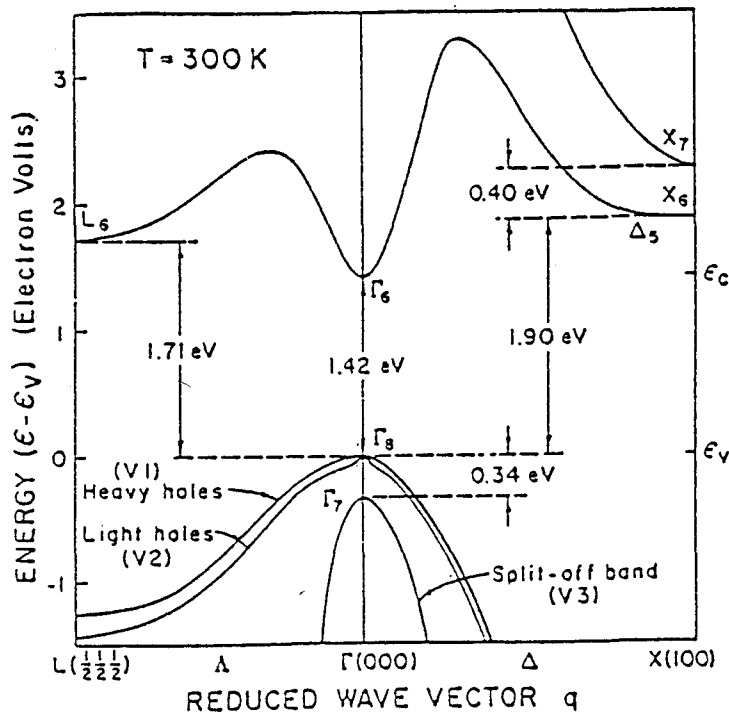


Figure I.9: Structure de bande d'énergie dans GaAs à 300 K le long du parcours $L\Gamma X$ [Chelicowsky et al. 1976].

Le schéma précédent montre que la bande de conduction présente un minimum absolu au point Γ_6 et des minimums secondaires aux points L_6 et X_6 , dont les écarts énergétiques par rapport au point Γ_8 (maximum de la bande de valence) valent respectivement 1,71 eV et 1,9 eV. Il y a trois bandes de valence, dont deux sont dégénérées en $k = 0$ (maximum de la bande de valence) et une séparée de $\Delta=0,34$ eV du fait du couplage spin-orbite. Les deux premières bandes participent à la conduction par trous du semi-conducteur : une bande de trous légers d'une masse effective $m_{v2} = 0,067.m_0$ et une bande de trous lourds de masse effective $m_{v1} = 0,51.m_0$.

I-2-2) GaAlAs :

Bien que les structures de bandes de GaAs et AlAs soient qualitativement identiques, une différence essentielle existe: la bande interdite de GaAs est directe alors que celle de AlAs est indirecte (le maximum de la bande de valence se trouve en Γ et le minimum de la bande de conduction est en X) (figure I.10). Pour les ternaires GaAlAs, il en résulte que la bande interdite est directe pour des taux d'aluminium inférieur à $x \approx 0,4$ et indirecte pour des concentrations plus élevées en aluminium. Cette transition bande interdite directe-indirecte peut constituer une limitation du taux d'aluminium utilisable dans certaines applications.

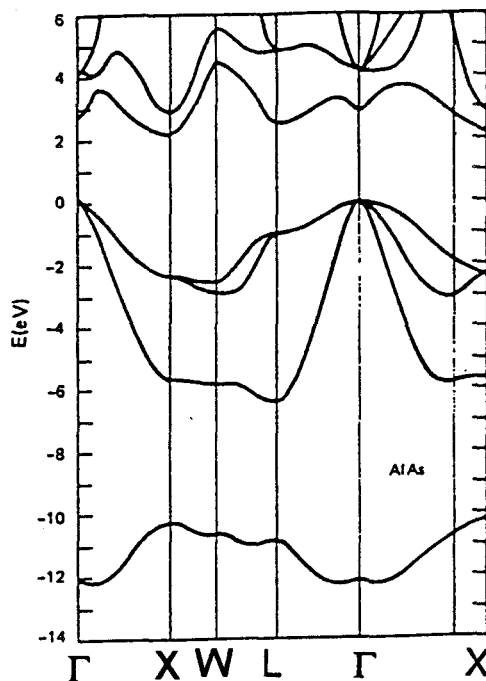


Figure I.10 : Structure de bande d'énergie dans AlAs (d'après Chen et Sher 1980).

De nombreuses études ont eu pour objet la détermination de la loi de variation $E_g(x)$. Si les résultats sont assez proches les uns des autres, une certaine dispersion illustre le problème majeur qui est la mesure de la composition précise en aluminium. Les figures (I.11) et (I.12) illustrent certaines lois proposées dans la littérature, respectivement dans le cas d'une bande interdite directe et une bande interdite indirecte. Il en résulte également une incertitude sur la valeur de la composition x correspondant à la transition entre bande directe et indirecte.

bande interdite directe (2 K):

$$E_g(x) = 1,5140 + 1,450 x$$

d'après Oelgart et al. (1987)

$$E_g(x) = 1,5120 + 1,455 x$$

d'après Kuech et al. (1987)

$$E_g(x) = 1,5194 + 1,36 x + 0,22 x^2$$

d'après Bosio et al. (1988)

$$E_g(x) = 1,5120 + 1,459 x$$

d'après Chang et al. (1991)

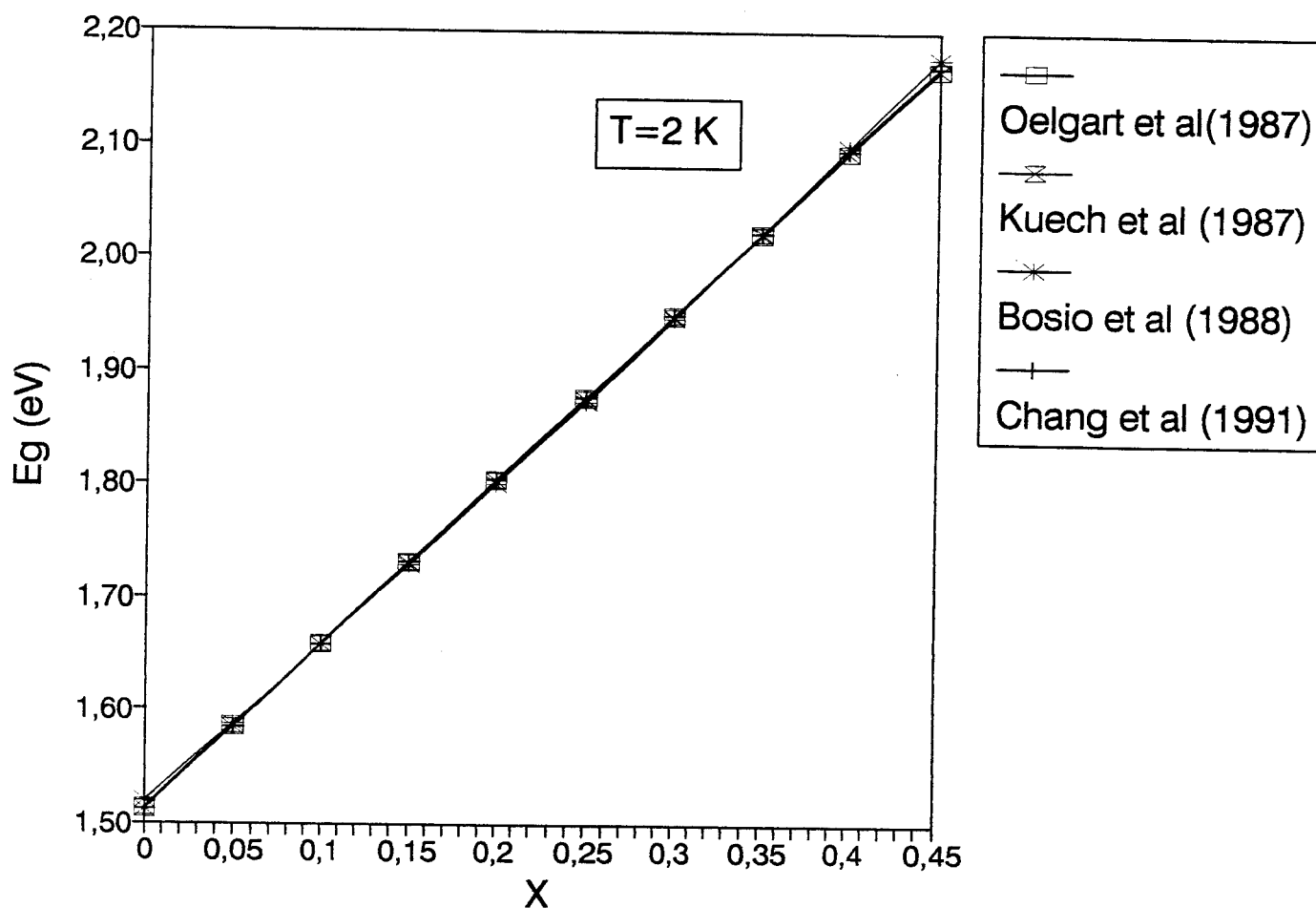


Figure I.11 : Variation de la largeur de bande interdite directe en fonction de la composition χ dans $Ga_{1-\chi}Al_{\chi}As$.

bande interdite indirecte (300 K):

$E_g(x) = 1,911 + 0,005 x + 0,245 x^2$	d'après Lee	et al. (1980)
$E_g(x) = 1,905 + 0,100 x + 0,160 x^2$	d'après Saxena	et al. (1981)
$E_g(x) = 1,906 + 0,207 x + 0,055 x^2$	d'après Guzzi	et al. (1992)

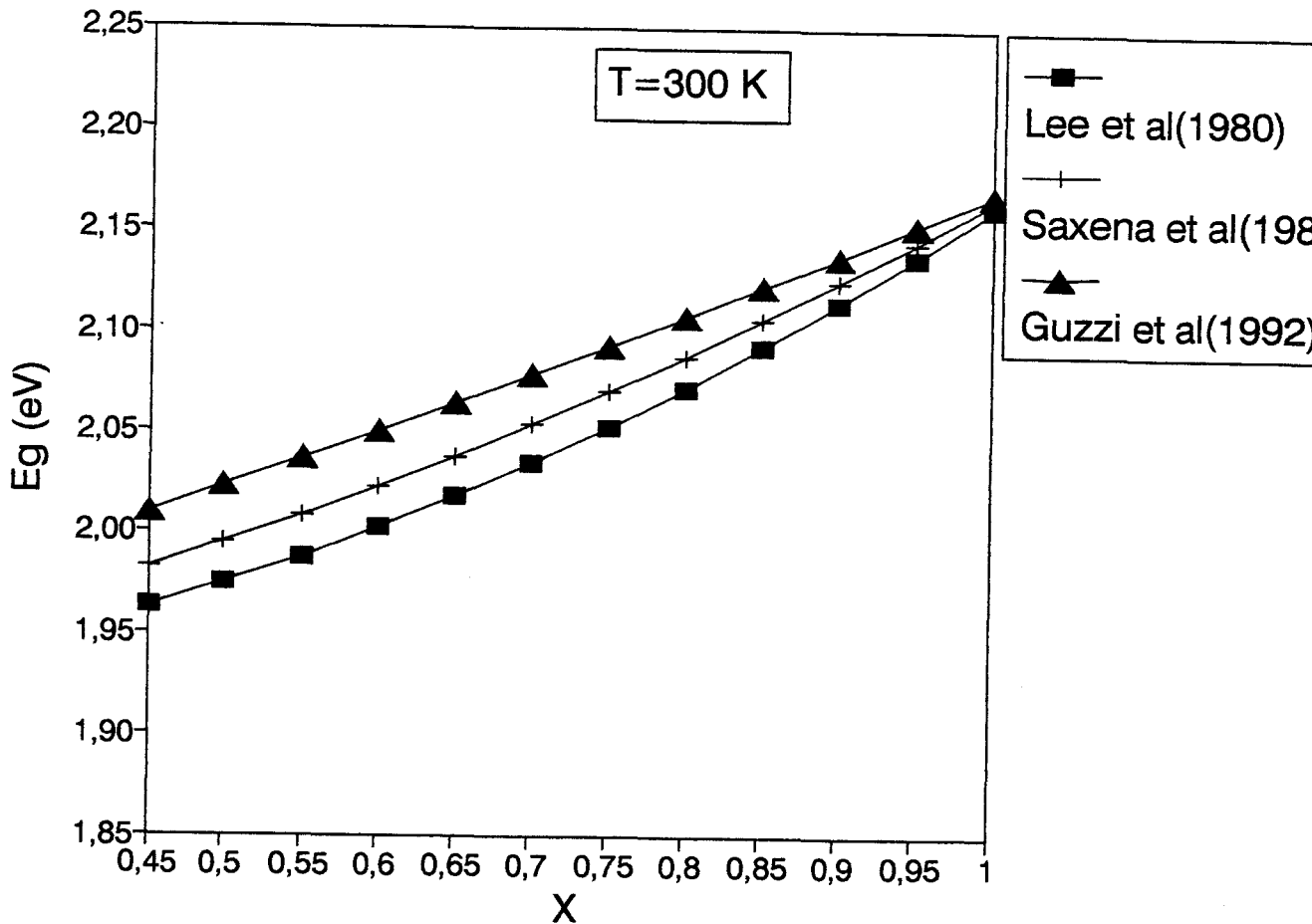


Figure I.12 : Variation de la largeur de bande interdite indirecte en fonction de la composition χ dans $Ga_{1-\chi}Al_{\chi}As$.

Le matériau GaAlAs doit à ses propriétés électroniques et optoélectroniques remarquables, les nombreuses études dont il a été l'objet depuis des années. Cependant, deux inconvénients réduisent ses applications potentielles: d'une part, les couches à fortes teneur en aluminium ont tendance à s'oxyder et d'autre part, la présence de pièges profonds (centres DX) qui limitent les performances des composants obtenus par épitaxie par jets moléculaires.

I-3- LUMINESCENCE :

La luminescence est l'émission de lumière par un matériau (semi-conducteur dans notre cas) soumis à une excitation extérieure. Celle-ci peut être notamment un faisceau de photons (on parle alors de photoluminescence), un faisceau d'électrons (cathodoluminescence) ou un courant électrique (électroluminescence). Il en résulte le plus souvent des porteurs hors d'équilibre thermique, qui se recombinent en émettant des photons (recombinaisons radiatives) ou non (recombinaisons non radiatives). Un avantage essentiel de la photoluminescence (ou de la cathodoluminescence) est le caractère non destructif des mesures: aucune préparation spéciale (contact électrique) des échantillons n'est nécessaire. Remarquons que dans le cas de la cathodoluminescence et de l'électroluminescence, l'excitation a pour effet de créer simultanément des électrons et des trous dans les bandes de conduction et de valence respectivement. Par contre, l'excitation en photoluminescence peut être intrinsèque (utilisation de photons d'énergie supérieure à la bande interdite), créant ainsi une paire électron-trou pour chaque photon absorbé, ou extrinsèque (photons d'énergie inférieure à la bande interdite), créant un électron ou un trou par photon incident. L'excitation est généralement plus sélective en photoluminescence qu'avec les autres techniques de luminescence.

L'analyse par photoluminescence n'est pas une technique de mesure quantitative. Par exemple, l'intensité d'un pic associé à un défaut ou à une impureté donnée dépend bien sûr de la densité de centres correspondants, mais également de toutes les autres transitions radiatives ou non. Par contre, la topographie de luminescence permet de remonter à un aspect semi-quantitatif pour différentes zones d'un même échantillon.

I-3-1) Recombinaisons radiatives :

Dans une recombinaison radiative l'énergie du photon émis ($h\nu$) est donnée par la différence des niveaux d'énergie de l'électron avant (E_1) et après (E_2) transition :

$$h\nu = E_2 - E_1$$

Dans le cas de la photoluminescence avec excitation intrinsèque, l'absorption d'un photon envoie un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, créant ainsi un porteur minoritaire (électron si le matériau est dopé p, trou si le matériau est dopé n). Si l'énergie du photon incident est supérieure à la largeur de la bande interdite, les porteurs excités possèdent une énergie cinétique et se désexcitent sans émission de photons car les transitions intrabandes non radiatives sont dominantes. Ils se thermalisent en émettant des phonons jusqu'à atteindre le minimum de la bande de conduction ou le maximum de la bande de valence (figure I.13). Le temps de thermalisation est de l'ordre de 10^{-11} s. Dans le cas d'une excitation extrinsèque, les processus sont identiques mais un seul porteur (majoritaire ou minoritaire) est créé par photon absorbé.

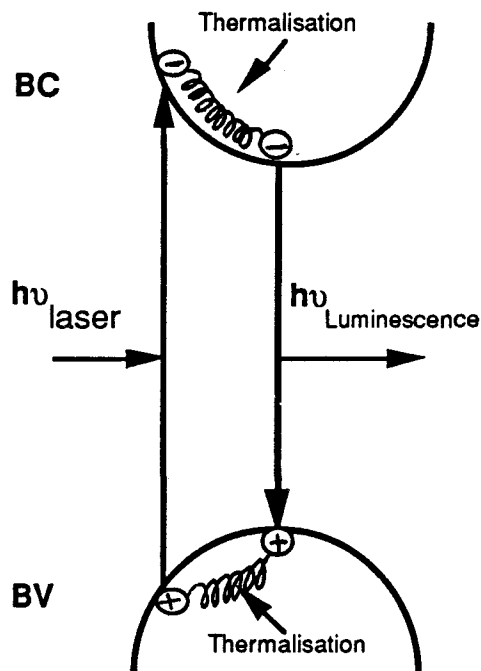


Figure I.13 : *Recombinaison radiative dans un semi-conducteur.*

Dans un semi-conducteur à bande interdite directe (figure I.13), les transitions radiatives entre les extréma des bandes de valence et de conduction sont verticales ou directes et satisfont la loi de conservation du vecteur d'onde. Par contre, dans un semi-conducteur à bande interdite indirecte, la conservation du vecteur d'onde nécessite l'émission ou l'absorption d'un phonon pour toute recombinaison radiative. Ainsi les rendements de luminescence sont en général plus élevés dans un semi-conducteur à bande interdite directe que dans un semi-

conducteur à bande interdite indirecte. Ceci explique l'utilisation des composés III-V à bande interdite directe pour toutes les applications optoélectroniques.

Différents processus de recombinaisons radiatives ou non contribuent à ramener le système à son état d'équilibre. La figure (I.14) schématise différents types de recombinaisons radiatives, détaillés dans les paragraphes suivants.

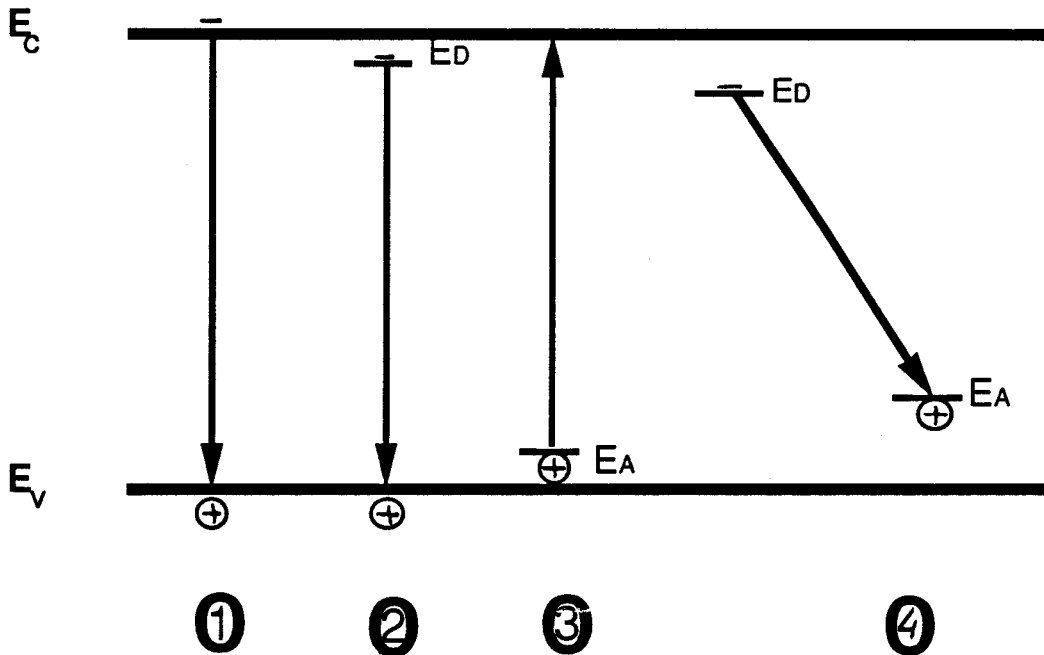


Figure I.14: *Différentes recombinaisons observées en photoluminescence.*
 (1) bande à bande, (2) donneur-bande de valence (3) bande de conduction-accepteur
 et (4) donneur-accepteur.

I-3-1- a- recombinaisons bande à bande :

C'est la recombinaison la plus probable dans un semi-conducteur idéal (sans impuretés ni défauts) à haute température (figure I.14 (1)). La forme de cette bande de luminescence est donnée par l'expression (Bebb et Williams, 1972) (voir figure I.15) :

$$I(h\nu) \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \exp\left(-\frac{h\nu - E_g}{KT}\right)$$

où $h\nu$ est l'énergie des photons. Cette émission est dissymétrique et possède un maximum d'intensité pour $h\nu = E_g + KT/2$. La largeur de cette bande croît avec la température (largeur à mi-hauteur $\approx 1,8 KT$) et avec la densité d'excitation.

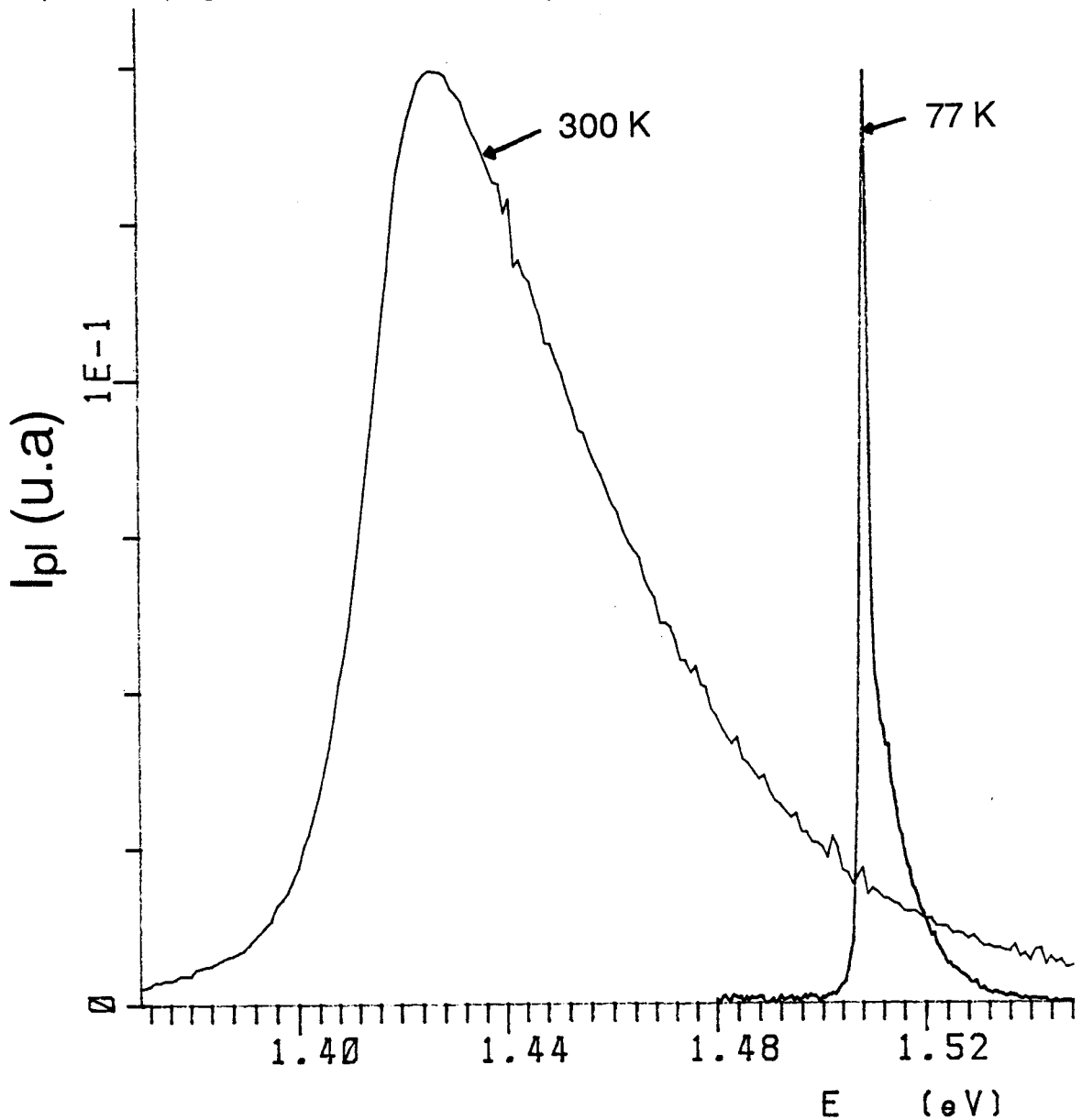


Figure I.15 : *Recombinaisons bande à bande à 77 K et à 300 K dans GaAs.*

La luminescence correspondante peut être utilisée pour évaluer des variations locales de composition (alliages) ou de température (Levin et al. 1978).

I-3-1-b- recombinaisons excitoniques :

I-3-1-b-α) excitons libres :

Un exciton est une paire électron-trou liée par l'attraction coulombienne. L'annihilation de cette paire s'accompagne de l'émission de photons d'énergie :

$$h\nu = E_g - E_{nx} \quad 1.7$$

où E_{nx} est l'énergie de liaison, donnée par la relation:

$$E_{nx} = - \frac{q^4 m^*}{8h^2 (\epsilon_0 \epsilon_r)^2} \frac{1}{n^2}$$

où m^* est la masse effective et h est la constante de Planck. L'émission correspondante comprend donc une raie liée à chaque valeur de n . La raie la plus intense correspond à $n=1$ (fondamentale). Ces raies ne sont observables que si KT est plus petit que l'énergie de liaison E_{nx} (dans le cas contraire, il y a dissociation des excitons). Leur positions dans GaAs ont été mesurées par Heim et Hiesinger (1974) et confirmées pour les matériaux obtenus par épitaxie par jets moléculaire par Heiblum et al. (1983).

<u>Valeurs de n :</u>	<u>Energie en (eV) :</u>
+ n = 1	1,5151
+ n = 2	1,5175
+ n = 3	1,5186

Les raies correspondantes ont une largeur à mi-hauteur inférieure à un meV. L'observation de recombinaisons liées à des excitons libres à basse température est un critère de qualité et de pureté des couches étudiées.

I-3-1-b-β) excitons liés :

Les paires excitoniques peuvent graviter autour d'un centre donneur (d'énergie d'ionisation E_D) ou accepteur (d'énergie d'ionisation E_A), ionisé ou neutre :

on parle alors d'excitons liés. Ceux-ci n'existent que s'il en résulte un gain en énergie pour le système: l'énergie d'annihilation de paires excitoniques liées sur des impuretés est donc plus faible que celle de recombinaison de l'exciton libre. On peut détecter quatre complexes excitoniques : (D^+,X) , (A^-,X) , (D^0,X) et (A^0,X) dont les énergies ont été calculées par Sharma et al. (1967a).

+exciton lié à un donneur ionisé (D^+,X) , qui en se recombinant émet un photon d'énergie :

$$h\nu(D^+,X) = E_g - 1,06 E_D \quad 1.8$$

+exciton lié à un accepteur ionisé (A^-,X) dont l'énergie d'émission est :

$$h\nu(A^-,X) = E_g - 1,4 E_A \quad 1.9$$

+exciton lié à un donneur neutre (D^0,X) (en fait composé d'un électron piégé sur un donneur et d'une paire électron-trou), qui après la recombinaison émet un photon d'énergie :

$$h\nu D^0,X) = E_g - E_x - 0,13 E_D \quad 1.10$$

+exciton lié à un accepteur neutre (A^0,X) dont l'énergie d'émission est :

$$h\nu(A^0,X) = E_g - E_x - 0,07 E_A \quad 1.11$$

Les coefficients sont donnés pour GaAs. E_x est l'énergie de liaison de l'exciton libre. L'existence dans un même matériau d'excitons liés à des donneurs ou à des accepteurs ionisés dépend des valeurs particulières des masses effectives des électrons et des trous pour le matériau considéré (Hopfield 1964, Sharma et Rodriguez 1967b). Ces deux études ont d'ailleurs des conclusions divergentes (voir discussion dans Bebb et Williams, 1972) : par exemple, pour GaAs, il ne semble pas que la transition (A^-,X) soit identifiée. Les raies correspondant aux excitons liés ne sont observables généralement qu'à basse température. Elles sont symétriques et très étroites, leur largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 0,1 meV.

I-3-1- c- recombinaisons bande-impureté :

On peut également observer des transitions radiatives, entre une bande et un niveau d'impureté (voir figure I.14 (2),(3)):

+(D⁰,h) un électron est piégé sur le niveau donneur E_D puis se recombine avec un trou de la bande de valence (émission d'un photon d'énergie E_g - E_D).

+(e,A⁰) un trou est capté sur le niveau accepteur E_A puis se recombine avec un électron de la bande de conduction (émission d'un photon d'énergie E_g - E_A).

Le spectre correspondant est donné par l'expression suivante, analogue à l'expression donnant le spectre d'émission des recombinaisons bande-à-bande:

$$I(h\nu) \propto (h\nu - E_g - E_{A/D})^{1/2} \exp\left(-\frac{h\nu - E_g - E_{A/D}}{KT}\right) \quad \text{I.12}$$

Dans GaAs, la position des niveaux donneurs légers ne dépend pratiquement pas de l'impureté mise en jeu et se trouve très proche de la bande de conduction: les transitions de type (D⁰,h), si elles sont présentes, se produisent à une énergie très voisine des recombinaisons d'excitons liés sur ces mêmes donneurs neutres ou ionisés. On n'observe donc en général que les transitions (e,A⁰). Le maximum de ces raies se situe en :

$$h\nu(e,A^0) = E_c - E_A + \frac{KT}{2} \quad \text{I.13}$$

Leur largeur à mi-hauteur vaut $\approx 1,8KT$. La position des niveaux accepteurs dépend de l'impureté: on peut donc identifier les différentes impuretés acceptrices par photoluminescence (notamment dans un matériau de type n).

I-3-1- d-recombinaisons donneur-accepteur :

Dans une transition donneur-accepteur (D,A), un électron capturé sur le niveau E_D se recombine avec un trou capturé sur le niveau E_A (voir figure I.14 (4)). Cette transition met donc en jeu deux centres séparés physiquement. Le retour à l'équilibre conduit à l'émission d'un photon d'énergie :

$$h\nu (D,A) = E_g - (E_D + E_A) + \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \quad \text{I.14}$$

où ϵ_r est la constante diélectrique du matériau et r la distance entre les centres donneurs et accepteurs. Le terme $q^2/4\pi\epsilon_0\epsilon_r r$ tient compte du potentiel d'interaction coulombienne entre l'électron lié à un donneur et un trou lié à un accepteur. L'énergie d'émission dépend directement de la distance séparant les deux centres impliqués. Pour des centres placés en site substitutionnel, le spectre correspondant comprend une série des raies discrètes pour des petites valeurs de r et un continuum pour les paires plus éloignées (voir par exemple Thomas, Gershenzon et Trumbore 1964 pour GaP). Leite et Digiovanni (1967) ont mis en évidence quatre caractéristiques de la luminescence associées aux transitions donneur-accepteur :

- +décalage du maximum d'émission vers les hautes énergies lorsqu'on augmente l'intensité d'excitation.
- +diminution de la largeur à mi-hauteur si on augmente la densité d'excitation.
- +décalage du maximum d'émission vers les hautes énergies si on augmente la concentration des donneurs.
- +décalage du maximum d'émission vers les hautes énergies lorsqu'on augmente la température.

Toutes ces caractéristiques proviennent directement de la présence du terme d'interaction coulombienne dans l'énergie d'émission. Par exemple, l'augmentation de la densité d'excitation tend à favoriser l'émission par les paires proches aux dépens des paires plus éloignées : le maximum d'émission est alors décalé vers les hautes énergies. Une augmentation de la concentration de donneurs provoque un effet similaire. L'évolution de la forme de la raie en fonction de l'intensité d'excitation est un moyen d'identifier ce type de transition.

Dans GaAs, $E_D + E_A$ est faible et on ne détecte que les paires éloignées qui donnent une large bande de luminescence. Le déplacement du maximum d'intensité est de l'ordre d'un meV (Dingle 1969) lorsqu'on multiplie l'intensité d'excitation par 10. Cette variation est d'autant plus faible que la densité d'impuretés est faible (Dingle 1969). On observe pour les raies donneurs-accepteurs des répliques phonons, c'est à dire des raies de même forme, d'intensité plus faible et décalées vers les basses énergies d'un nombre entier de fois l'énergie des phonons optiques émis. Elles sont dues au couplage entre les porteurs liés aux impuretés et les modes de vibration du réseau. L'énergie du photon émis est réduite de celle du ou des phonons émis (dans GaAs, l'énergie des phonons optiques vaut ≈ 36 meV).

I-3-2) Recombinaisons non radiatives :

La recombinaison des porteurs excités est dite non radiative lorsqu'il n'y a pas d'émission de photons. Les recombinaisons non radiatives jouent seulement un rôle négatif en réduisant l'intensité de luminescence. On distingue généralement deux mécanismes de recombinaisons non radiatives:

- + recombinaisons Auger.
- + recombinaisons par pièges (multiphonon).

Dans une recombinaison Auger, l'énergie disponible par la recombinaison de la paire électron-trou excite un autre électron (ou trou) vers un niveau supérieur de la bande de conduction (de valence). Ce mécanisme n'est généralement important qu'à grande densité d'excitation (Strauss et al. 1993).

Des recombinaisons non radiatives peuvent également se produire par l'intermédiaire de transitions multiphonons. Le mécanisme correspondant peut être décrit en deux étapes. Dans un premier temps, un système "porteur excité plus vibrations" passe sans changement d'énergie d'un état où le porteur est libre et où il n'y a pas de vibration dans un état où le porteur est piégé et où les vibrations de réseaux sont très fortement excitées. Dans une deuxième étape, les vibrations de réseaux initialement localisées sur le centre se propagent dans tout le cristal. La première étape de capture conditionne l'efficacité de ces recombinaisons. Les transitions correspondantes sont décrites dans un diagramme de configuration de coordonnées (modèle de Huang-Rhys).

Remarquons également que les recombinaisons en surface ou aux interfaces peuvent limiter de façon importante les recombinaisons radiatives. Dans GaAs notamment, la vitesse de recombinaison en surface des porteurs excités est très grande (Nelson et al. 1980).

I-3-3) Photoluminescence dans les matériaux étudiés :

I-3-3- a- GaAs :

Les différentes bandes de luminescence observées dans GaAs, dont l'énergie est proche de la largeur de la bande interdite, peuvent être classées suivant la température de mesure. Aux très basses températures, il y a trois domaines d'énergie à considérer :

+ $E_g - \text{quelques meV} \leq hu \leq E_g$:

Des bandes de luminescence de faible largeur à mi-hauteur ($\leq 1 \text{ meV}$) et symétriques sont observées. Elles sont associées à des excitons libres (X) ou liés à des impuretés (D^0, X), (A^0, X).

+ $1.47 \text{ eV} \leq hu \leq E_g - \text{quelques meV}$:

Ce sont des bandes qui proviennent de transitions entre les centres accepteurs et la bande de conduction (e, A^0) ou les centres donneurs (D^0, A^0). Elles sont relativement larges (quelques meV, voire quelque dizaines de meV pour les transitions donneur-accepteur).

+ $hu \leq 1.47 \text{ eV}$:

Les bandes correspondantes sont associées à des transitions sur des niveaux profonds, associés à des impuretés comme le chrome ($E_T = 0,57 \text{ eV}$), à des défauts simples ou complexes tels EL_2 ($E_T = 0,64 \text{ eV}$) ou enfin à des complexes impureté-défaut. Leur largeur est généralement supérieure à quelques dizaines de meV et indépendante de la température pour les faibles températures.

La figure (I.16) schématise différentes transitions observées dans GaAs à basse température et leurs positions (Bogardus et Bebb 1968).

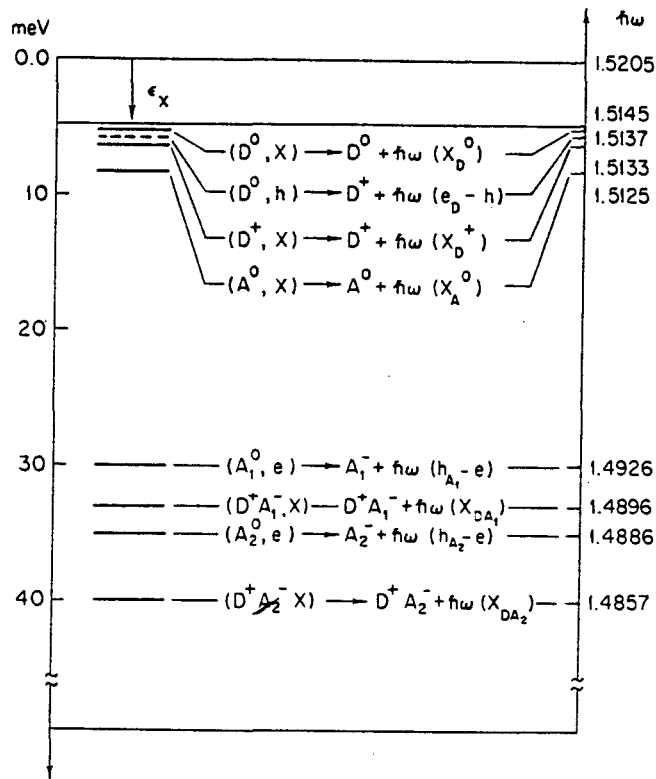


Figure I.16 : *Les différentes raies de luminescence observées dans GaAs à basse température.*

A plus haute température, on ne distingue plus que deux domaines:

+ $E_g - \text{quelques meV} \leq \hbar\nu$

Dans cet intervalle, on trouve une bande associée aux transitions interbandes ($E_{\max} \approx 1,508$ eV pour $T=77$ K), dissymétrique, à laquelle se superpose éventuellement la bande symétrique des transitions excitoniques.

+ $\hbar\nu \leq E_g - \text{quelques meV}$:

Ces bandes sont associées aux niveaux profonds décrits précédemment. Le tableau (I.1) rappelle les caractéristiques (position du maximum d'émission, largeur à mi-hauteur et nature microscopique du défaut) des bandes de luminescence de niveaux profonds les plus couramment rencontrés dans la littérature.

Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (meV)	Origine de la transition	Echantillons	Références
0,64	140	EL ₂	SI non dopé	Glinchuk et al. 1973
0,68	125	EL ₂	SI non dopé	Leyral 1984
0,82	300	As _{Ga}	SI non dopé	Leyral 1984
0,89		V _{As} -V _{Ga}	recuit à 700°C	Bagdjev et al. 1988
0,93	150	V _{As} -V _{Ga}	recuit à 700°C	Gorodnichenko et al. 1983
0,94	180	V _{As} -V _{Ga}	n dopé Te	Glinchuk et al. 1973
0,96	120	V _{As} -V _{Ga}	n dopé Si, Te	Guislain et al. 1978
0,98		V _{As} -V _{Ga}	n	Gorodnichenko et al. 1983
1,16	150	V _{Ga} -Si _{Ga}	n dopé Si	Guislain et al. 1978
1,2		V _{Ga} - donn	fortement dopé	Bafleur et al. 1983
1,284		Ga ⁻ As/Ga ²⁻ As	GaAs	Bafleur et al. 1984
1,316		accept	n dopé Si	Bishop et al. 1984
1,34		V _{Ga} -GaAs	recuit 950°C	Yu et al. 1987
1,38		V _{Ga}	recuit	Van de Ven et al. 1986
1,39		GaAs	GaAs	Duncun et al. 1986
1,42		donn-accept	type n	Leite et al. 1967
1,42		accept-V _{As}	GaAs	Nojima 1982
1,43		V _{As} -Si _{As}	n : Si	Kressel et al. 1968
1,44		Si accept	LPE : Si	Kressel et al. 1968
1,44		donn-accept	p	Bishop et al. 1984
1,441		GaAs	non dopé	Yu et al. 1982
1,447		donn-accept	GaAs	Nojima 1982
1,448		V _{As}	recuit 650- 1000°C	Van de Ven et al. 1986
1,45		V _{Ga} -GaAs	recuit 950°C	Yu et al. 1987
1,4575		Si _{donn} -défaut	n	Van der Ziel et al. 1989
1,46		Si	n	Sobiesierski et al. 1991
1,47		Si _{As}	n dopé Si	Rao et al. 1978

Tableau I.1 : *Caractéristiques et origine des bandes de luminescence les plus rencontrées dans la littérature.*

I-3-3- b- Ga_{1-x}Al_xAs :

Les différents processus de recombinaison observés dans GaAs restent valables pour l'alliage GaAlAs. Les différents domaines précédemment discutés restent valables, pourvu que l'on tienne compte de la différence de largeur de la bande interdite. Cependant, dans GaAlAs, deux phénomènes rendent plus difficiles l'identification des bandes de luminescence observées:

+Effet d'alliage :

Les bandes de luminescence sont souvent plus larges que dans GaAs. La raison principale en est la distribution aléatoire des éléments III qui entraîne des fluctuations locales de composition. Il sera donc souvent plus difficile de séparer les pics associés à deux transitions différentes.

+incertitude sur la composition en aluminium x:

L'identification des impuretés, par référence à des travaux publiés antérieurement, implique la connaissance exacte de la composition en aluminium du composé ternaire. Cela suppose également que la composition en aluminium ait été correctement évaluée dans ces travaux.

Olsthoorn et al. (1991) ont caractérisé par photoluminescence des couches de GaAlAs épitaxiées par E.P.V.O.M. (épitaxie en phase vapeur par organo-métalliques) avec différentes concentrations d'aluminium. Pour des compositions x supérieures à 20% et avec de faibles densités d'excitation, ils ont observé trois bandes de photoluminescence qu'ils associent aux transitions (D^0, X) , (D^+, X) et (A^0, X) . Une réduction de la largeur de bandes a été observée en diminuant la densité d'excitation, ce qu'ils expliquent par une réduction de l'ionisation des impuretés. De nombreux travaux ont eu pour objet l'étude de la luminescence pour différentes concentrations en aluminium dans Ga_{1-x}Al_xAs épitaxiée. Des raies correspondant à des recombinaisons de type (e, A^0) ont notamment été observées. La figure (I.17) montre les variations de l'énergie d'ionisation du carbone et du silicium en site accepteurs (C_{As} et Si_{As}) en fonction de la concentration en aluminium (d'après Heilman et al. 1990 et Oelgart et al. 1991).

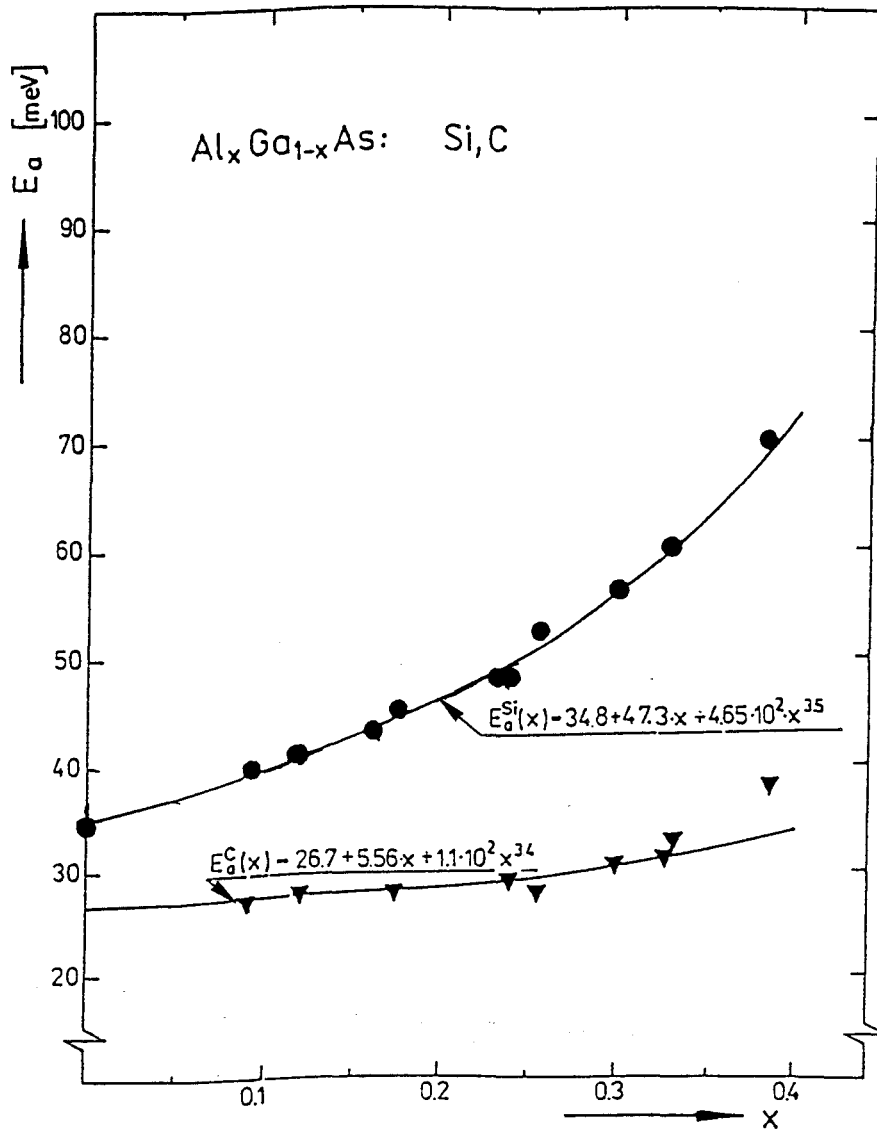


Figure I.17 : L'énergie d'ionisation des accepteurs C E_a^c et Si E_a^{si} en fonction de la concentration d'aluminium χ dans $\text{Ga}_{1-\chi}\text{Al}_\chi\text{As}$.

I-3-4) Cathodoluminescence :

La cathodoluminescence dans un microscope électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation non destructive. Elle utilise l'émission de photons par un échantillon irradié par un faisceau électronique (figure I.18). Elle présente par rapport aux autres méthodes basées sur la luminescence, comme la photoluminescence résolue spatialement, l'avantage d'une excellente résolution spatiale (essentiellement limitée par la longueur de diffusion des porteurs minoritaires). De plus, une caractérisation morphologique de surface simultanée est possible (en mode électrons secondaires).

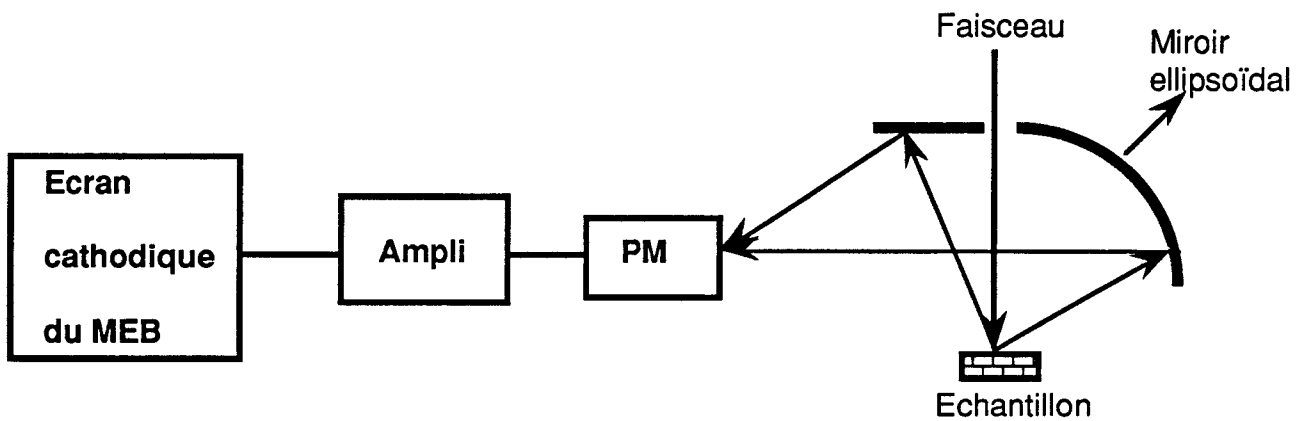


Figure I.18 : Schéma simplifiée du dispositif expérimental en mode cathodoluminescence.

La profondeur de pénétration R du faisceau d'électrons varie avec la tension d'accélération E et la masse volumique du matériau selon la relation donnée par Gruen:

$$R = \frac{4,5 \cdot E^{1,75}}{100\rho} \quad \text{I.15}$$

où E est en kV et $r = 5,36 \text{ g/cm}^3$ pour GaAs. On trouve $R = 0,47 \mu\text{m}$, $1,6 \mu\text{m}$ et $3,2 \mu\text{m}$ respectivement pour $E = 10, 20$ et 30 kV .

Une paire électron-trou est créée dans le matériau chaque fois qu'un électron incident perd une énergie égale à environ trois fois celle de la bande interdite. Les paires électron-trou sont créées dans un volume appelé volume de génération $g(x,y,z)$ et se recombinent après avoir parcouru une longueur L (longueur de diffusion des porteurs minoritaires). La résolution spatiale dépend donc du volume de génération et de la longueur de diffusion. Elle augmente lorsqu'on augmente la tension d'accélération, car le volume de génération des paires augmente avec la tension. La résolution spatiale est typiquement de l'ordre du micron dans GaAs.

I-4- DEGRADATION DANS LES HETEROSTRUCTURES GaAs-GaAlAs :

I-4-1) différents modes de dégradation :

Depuis la réalisation des premiers lasers à semi-conducteurs (Hayashi et al. 1970), de nombreux composants optoélectroniques ont été développés à partir des semi-conducteurs III-V et de leurs alliages. Cependant, un des obstacles majeurs pour le développement de ces composants vient de la dégradation de leurs propriétés au cours du fonctionnement (par exemple, augmentation du courant de seuil dans un laser ou diminution de la puissance lumineuse émise par une diode électroluminescente). Trois modes de dégradation sont maintenant clairement identifiés dans les hétérostructures GaAs-GaAlAs (figure I.19) :

- + Dégradation rapide.
- + Dégradation lente ou graduelle.
- + Dégradation catastrophique.

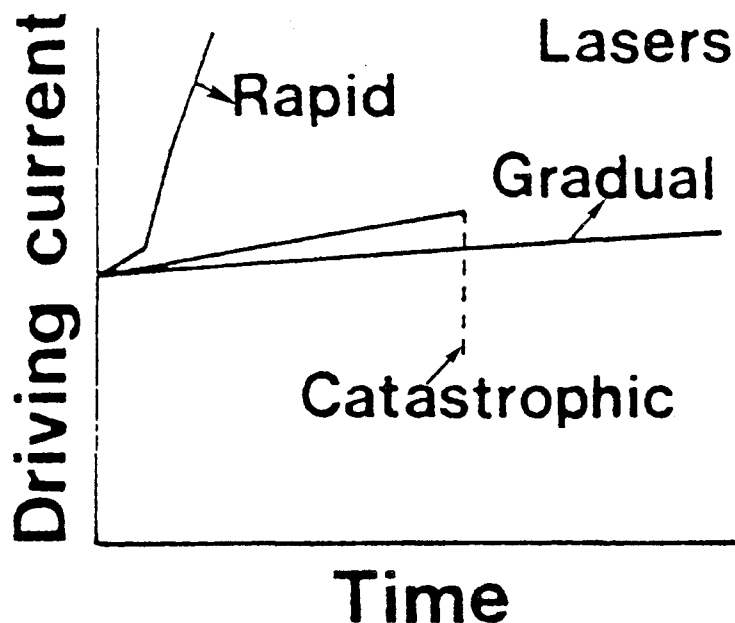


Figure I.19 : *Le courant nécessaire pour obtenir une puissance émise constante en fonction du temps dans une hétérostructure laser GaAs-GaAlAs, illustrant les trois modes de dégradation (d'après Ueda 1988).*

Les durées de vie des composants caractéristiques de la dégradation rapide sont de quelques minutes à quelques heures. La forte diminution de l'intensité de luminescence résulte de la formation de régions non radiatives, apparaissant en cathodoluminescence comme des points noirs ou des lignes noires dans la couche active. Cette dégradation est corrélée avec l'apparition et la multiplication de dislocations dans la couche active, orientées suivant les directions $\langle 110 \rangle$ ou $\langle 100 \rangle$. Les mécanismes mis en jeu sont le glissement ou la montée des dislocations, assistés par des recombinaisons non-radiatives. C'est ce mode de dégradation que nous avons étudié. Les principaux résultats publiés dans la littérature sont présentés et discutés dans le paragraphe suivant.

La dégradation lente (ou graduelle) est caractérisée par une faible diminution d'intensité de luminescence avec le temps et aussi par une augmentation de la densité des niveaux profonds dans la couche active des hétérostructures GaAs-GaAlAs. Elle limite la durée de vie des composants à quelques milliers d'heures au minimum. La microscopie électronique en transmission révèle dans ce cas la présence de microboucles et d'amas qui sont générés partout dans la couche active. Ces microdéfauts sont formés lors du fonctionnement des composants et apparaissent sous forme de points noirs ou de zones uniformément sombres en cathodoluminescence. La recombinaison des porteurs sur des défauts préexistants en génère de nouveaux, qui diffusent et se condensent pour former des microdéfauts (Ueda, 1990). Des mesures par DLTS (spectroscopie capacitive de niveaux profonds) ont montré l'augmentation de la densité de certains niveaux profonds pendant le fonctionnement, sans qu'il soit possible de corréler directement ces niveaux avec les microdéfauts précédemment cités (Uji et al. 1980).

La dégradation catastrophique a lieu accidentellement à cause d'une augmentation très brève mais très intense du courant dans le composant, c'est à dire en présence d'une très grande excitation optique (Ueda, 1990). Cela se traduit par l'apparition de lignes noires suivant une direction $\langle 110 \rangle$, générées à partir de la surface des miroirs du laser. Une caractérisation par microscopie en transmission révèle des réseaux de dislocations. Il semble que l'excitation optique très intense induise un échauffement local, qui induit à son tour une diminution de la largeur de la bande interdite, d'où une absorption encore plus grande de l'excitation lumineuse. Un effet d'avalanche en résulte et le cristal fond localement.

Le terme dégradation a également été utilisé pour décrire la décroissance de la luminescence émise par du matériau GaAs massif dans les premières minutes d'irradiation (voir par exemple Guidotti et Hovel 1988, Raja et al. 1988). Il semblerait que cet effet soit un effet de surface (oxydation ?), mais les mécanismes exacts restent à préciser. Les caractéristiques de cette dégradation sont cependant très différentes de celles rencontrées dans les hétérostructures GaAs-GaAlAs et nous n'en parlerons pas d'avantage.

I-4-2) Nature et mécanismes de croissance des lignes noires responsables de la dégradation rapide:

De nombreux laboratoires ont mené des recherches sur le phénomène de la dégradation rapide des lasers à semi-conducteurs à base d'hétérostructure GaAs-GaAlAs. La dégradation est associée à l'apparition de défauts non radiatifs qui se traduit par la réduction de l'intensité de luminescence. De nombreuses études ont eu pour but de caractériser microscopiquement les défauts créés au cours de la dégradation, leurs conditions de croissance ou leurs effets. Trois approches ont été utilisées:

- + observations cristallographiques (topographie de rayons X et microscopie électronique en transmission).
- + observation locale des phénomènes de transport et de recombinaison des porteurs minoritaires (cathodoluminescence et courant induit).
- + mesures macroscopiques des caractéristiques de composants dégradés (DLTS, I(V), ...)

Les premières recherches utilisant la microscopie électronique en transmission ont été menées par Petroff et Hartman (1974). D'après leur étude, les lignes noires s'orientent souvent dans la direction $\langle 100 \rangle$ et parfois selon la direction $\langle 110 \rangle$. Les lignes noires alignées selon $\langle 100 \rangle$ sont confinées dans la couche active et ne sont jamais observées en dehors de celle-ci. Elles ont des vecteurs de Burgers de type $a/2 \langle 110 \rangle$ incliné de 45° par rapport au plan d'interface. Ces lignes noires sont composées de vastes réseaux de dislocations en trois dimensions organisées en boucles et en dipôles géants. Petroff et Hartman (1974) observent que ces boucles et dipôles ont un caractère intrinsèque (boucles lacunaires). Les réseaux ont comme origine une dislocation issue du substrat traversant toutes les couches. La densité de dislocations dans le réseau est de l'ordre de 10^8 à 10^9 /cm². En grande majorité, ces dislocations sont de type hélicoïdal orientées suivant $\langle 100 \rangle$, $\langle 210 \rangle$ et

moins souvent selon $\langle 110 \rangle$. La structure des dislocations hélicoïdales, des dipôles et des boucles de dislocations indique qu'un mécanisme de montée intervient au cours de leur extension. Signalons que des substrats GaAs orientés (001) ont été le plus souvent utilisés dans ces études.

Des observations similaires ont été rapportées par Hutchinson et al. (1975), toujours par microscopie électronique en transmission. Cependant, ceux-ci concluent au caractère généralement interstitiel des boucles et dipôles observés après dégradation. Ils suggèrent que la présence de micro-boucles de caractère lacunaire, à l'intérieur des boucles interstitielles, aurait pu être observée par Petroff et Hartman (1974). Ueda et al. (1979) ont entrepris l'étude de la dégradation des hétérostructures GaAs-GaAlAs par microscopie électronique en transmission et par topographie en électroluminescence. Ils ont observé des points noirs et deux types de lignes noires orientées selon les directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. Les points noirs et les lignes noires orientées selon $\langle 100 \rangle$ sont associés soit à des dipôles de dislocations, soit à des boucles de dislocations. Les dipôles et les boucles de dislocations ont un caractère extrinsèque (boucles interstitielles).

Les premières observations par microscopie électronique à balayage associent à la dégradation rapide, la nucléation et la multiplication des dislocations alignées dans les directions cristallographiques $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ (Chin et al. 1980). Ces dislocations apparaissent comme des points noirs (Dark spot defects ou DSD) alignés suivant les directions $\langle 110 \rangle$ et comme des lignes noires (Dark line defects ou DLD) alignées suivant les directions $\langle 100 \rangle$. La vitesse de croissance des lignes noires dans la direction $\langle 110 \rangle$ est plus grande que celle des lignes noires dans la direction $\langle 100 \rangle$ (Ito et al. 1975).

Johnston et Miller (1973) ont effectué des expériences de dégradation sur une homojonction GaAs-GaAs, et n'ont observé aucune dégradation. Par contre lorsqu'ils dégradent des hétérostructures GaAs-GaAlAs, ils observent une dégradation accélérée au centre de la région irradiée. L'effet de dégradation varie notablement d'une région à une autre. Ils concluent que la dégradation est liée à la présence de l'interface GaAlAs-GaAs. D'autre part, ils n'observent jamais d'extension des zones dégradées en dehors des zones irradiées. Petroff, Johnston et Hartman (1974) ont montré que les défauts créés dans des lasers au cours du fonctionnement et ceux créés par irradiation optique extérieure étaient identiques dans les hétérostructures GaAs-GaAlAs. La présence des lignes noires est indépendante du

dopage de la couche active et de la concentration d'aluminium dans les deux couches de confinement GaAlAs (Johnston, Callahan et Miller, 1974).

Les recherches utilisant simultanément les topographies de luminescence et en rayon X ont été menées par Kishino et al. (1975). D'après leur étude, les points noirs (observés en luminescence) sont les sources des lignes noires qui sont la cause de la dégradation des hétérostructures GaAs-GaAlAs. Ils concluent que des dislocations présentes dans le substrat sont le plus souvent à l'origine des points noirs. Cependant, Hutchinson et al. (1975) et Ito et al. (1975) ont observé que cette corrélation n'était pas systématique: certaines boucles observées après dégradation et certains points noirs ne sont pas associés à l'existence d'une dislocation originaire du substrat.

L'existence de contraintes externes ou internes semble favoriser la dégradation. Ainsi, Kamejima et al. (1977) observent l'apparition des lignes noires dans la direction $\langle 110 \rangle$ en appliquant une contrainte uniaxiale et en injectant des porteurs. D'après leur étude, ces deux conditions sont nécessaires à la croissance de ces défauts. Les lignes noires orientées selon $\langle 110 \rangle$ sont à l'origine de la croissance des lignes noires orientées selon $\langle 100 \rangle$. Ishida et al. (1977) ont publié des résultats voisins: des lignes noires alignées suivant $\langle 110 \rangle$ sont formées lors de la dégradation par glissement dans les plans $\{111\}$. Le glissement croît avec l'injection des porteurs. L'extension ultérieure dans la direction $\langle 100 \rangle$ peut alors avoir lieu à partir de ces lignes noires $\langle 110 \rangle$ sans qu'une dislocation originaire du substrat ne soit nécessaire. Ces observations ont été complétées par Depraetère et al. (1990), qui ont montré que la dégradation des hétérostructures GaAs-GaAlAs se faisait en deux étapes: il y a d'abord propagation de dislocations suivant une seule direction $\langle 110 \rangle$, sans doute par glissement, puis extension suivant les deux directions $\langle 100 \rangle$, avec formation des lignes noires à partir des points noirs, sans doute par montée. Ils expliquent l'absence totale de glissement suivant une direction $\langle 110 \rangle$ par le caractère radiatif des transitions associées aux dislocations glissant dans cette direction. Le glissement suivant une seule direction ne permet pas de relâcher complètement les contraintes. C'est pour cette raison qu'il y a, après glissement, montée des dislocations, qui est par nature un processus plus lent que le glissement.

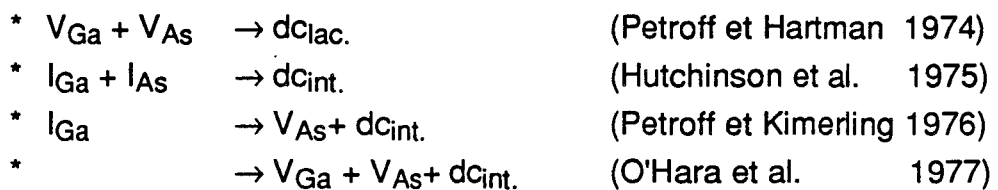
A partir de mesures de courant induit (EBIC) et de diffraction des rayons X, Yonezu et al. (1974) ont supposé que les contraintes internes dues à la

désadaptation des couches accélèrent le développement des lignes noires et les confinent dans la couche active. Sieber et al. (1992) ont étudié la dégradation des hétérostructures GaAs-GaAlAs par microscopie électronique en transmission à balayage en mode cathodoluminescence résolue spectralement. Ils observent une fluctuation de la composition d'aluminium entre zones dégradées et zones non dégradées. Ces fluctuations induisent des contraintes qui sont suffisantes pour activer le glissement à température ambiante. Ils concluent que ces fluctuations de composition peuvent être à l'origine de la dégradation. D'autre part, Wakefield (1979) et Ikeda et al. (1985) relient l'apparition des lignes noires pendant le fonctionnement à la présence de contraintes induites par des processus technologiques nécessaires à la réalisation du composant (par exemple, couche d'oxyde en surface).

Les lignes noires ne se développent que lors du fonctionnement des composants (où lorsqu'il y a injection de porteurs). Cela a conduit certains auteurs à proposer que la présence de contraintes locales d'origine thermique, dues aux recombinaisons non radiatives sur les dislocations par exemple, pourrait expliquer les mécanismes de dégradation (Matsui et al. 1975, Zaeschmar et Speer 1979). Cependant, de nombreuses études et calculs sont arrivés à la conclusion que, s'il y a bien échauffement au niveau des dislocations, l'augmentation de température est très limitée, inférieure à $\approx 40^{\circ}\text{C}$ pour des conditions "usuelles" de dégradation (voir par exemple Kobayashi et al. 1975, Schwartz 1985, Depraetère et al. 1990). De plus, Ito et al. (1975) ont montré expérimentalement que chauffer à 180°C pendant quelques minutes une hétérostructure n'avait pas d'effet alors que des lignes noires étaient créées par irradiation optique dans les mêmes échantillons.

Des effets purement thermiques étant écartés, tous les modèles de dégradation sont basés sur des mécanismes de glissement ou de montée des dislocations assistés par des recombinaisons non-radiatives. Ces mécanismes sont en fait des variantes de ceux étudiés expérimentalement dans le cadre de travaux sur les défauts d'irradiation par Lang et Kimerling (1974). Weeks et al. (1975) ont publié un modèle qui peut être schématisé comme suit: l'énergie non-radiative disponible lors d'une recombinaison sur un défaut favorise la mobilité (réactivité) de ce défaut. Maeda (1985) a adapté ces mécanismes dans un modèle de glissement des dislocations assisté par des recombinaisons, dans lequel l'énergie disponible favorise la mobilité des décrochements.

L'observation d'une dégradation résultant de l'extension par montée dans les directions $\langle 100 \rangle$ de réseaux complexes de dislocations a conduit de nombreux auteurs à proposer des mécanismes expliquant ces effets. Ainsi, Johnston et Miller (1973) ont suggéré que la mobilité d'impuretés augmentait du fait de l'irradiation optique, conduisant à la ségrégation de ces impuretés sur les dislocations. Différents modèles ont été proposés, notamment par Petroff et Hartman (1974), Hutchinson et al. (1975), Petroff et Kimerling (1976) et O'hara et al. (1977), tous basés sur l'émission et/ou l'absorption de défauts ponctuels intrinsèques. La nature exacte (interstitielle ou lacunaire) des demi-boucles apparues au cours de la dégradation et la présence éventuelle de défauts intrinsèques dans le matériau avant dégradation fait la différence entre ces modèles, qui peuvent être schématisés comme suit:



où $dc_{lac.}$ et $dc_{int.}$ représentent l'étape élémentaire de montée d'une boucle lacunaire et interstitielle respectivement. Tous ces modèles impliquent l'absorption ou l'émission de lacunes et d'interstitiels. Cependant, différents modèles conservatifs, c'est à dire conservant le nombre de défauts ponctuels, ont également été proposés. Ainsi, Matsui et al. (1975) ont suggéré un modèle de croissances de lignes noires orientées selon les directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 210 \rangle$ par glissement dévié d'un segment de dislocation vis. Figielski (1988) a proposé un mécanisme d'extension des boucles de dislocations par montée conservative et diffusion le long des dislocations, supposant l'existence préalable de boucles de dislocations ayant une géométrie particulière.

Signalons enfin quelques travaux relatifs à des centres non radiatifs, dont l'évolution au cours de la dégradation indiquent qu'ils pourraient en être à l'origine. Madhava-Menon et al. (1989) ont mis en évidence un développement des lignes noires dans le cas des structures lasers à puits quantique inversement proportionnel à la température, contrairement à ce qui est observé dans des hétérostructures plus épaisses. Ils évoquent le fait que certains centres (associés aux dislocations) agissent comme des centres de recombinaison ou comme des pièges à électrons suivant la température et leur position par rapport à la couche active. D'autre part, Martins et al. (1991) ont observé une diminution de l'activité électrique des impuretés de type donneur (Si) dans des hétérostructures lasers. Ils expliquent cette première

étape de la dégradation (antérieure à l'apparition de lignes noires) par la formation de complexes, agissant comme centres de recombinaisons non-radiatives. Ces centres joueraient alors un rôle dans la formation des nouveaux défauts ponctuels et dans la migration des défauts étendus vers la région active du laser.

A notre connaissance, les études utilisant la photoluminescence (ou la cathodoluminescence résolue spectralement) pour caractériser la dégradation rapide sont peu nombreuses. Hormis les travaux de Sieber et al. (1992) précédemment cités, seuls Madelon et al. (1991) ont étudié la dégradation d'une diode à hétérostructure GaAs/GaAlAs par photoluminescence résolue spatialement. Ils constatent une forte diminution de l'intensité de luminescence du pic associé à une transition donneur-accepteur dans les zones dégradées, interprétée comme étant due à une augmentation des recombinaisons non radiatives autour des lignes noires, mais probablement aucun effet sur le pic associé à des recombinaisons bande-accepteur. Remarquons qu'ils observent un réseau de dislocations dans les deux directions $\langle 110 \rangle$ du plan de croissance (001): ils pourraient en fait n'avoir étudié qu'un réseau de dislocations de désadaptation de réseau.

L'ensemble de ces études montre que la dégradation de la luminescence dans les hétérostructures GaAs/GaAlAs résulte de l'apparition au cours du fonctionnement de défauts, appelés lignes noires. Celles-ci sont formées de dislocations alignées suivant les directions $\langle 110 \rangle$ se propageant par glissement ou de réseaux de dislocations complexes alignés selon $\langle 100 \rangle$, dont l'extension est associée à des phénomènes de montée. Elles se développent à partir de défauts préexistants (notamment des dislocations de substrat traversant les couches épitaxiées, des défauts ponctuels...). Elles n'apparaissent que lors du fonctionnement (ou s'il y a injection de porteurs) et leur croissance est favorisée par l'existence de contraintes. Cependant, beaucoup de problèmes concernant l'origine de ces lignes noires et les mécanismes de leur croissance restent à préciser : par exemple, quel est le rôle exact des contraintes (notamment de désadaptation de réseau) sur la dégradation ? Quels sont les défauts ponctuels mis en jeu lors de la dégradation ?

Chapitre II :

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les bons maîtres font les bons valets

On ne fait pas d'omelette sans casser d'œufs

Vouloir, c'est pouvoir

II-1- ECHANTILLONS :

On peut aujourd'hui faire croître par épitaxie des hétérostructures sur mesure, aux propriétés électroniques et optiques adaptées aux besoins. Les hétérostructures "laser" à base de GaAs-GaAlAs (voir figure II.1), sont actuellement l'objet de nombreuses études, tant du point de vue fondamental que du point de vue pratique.

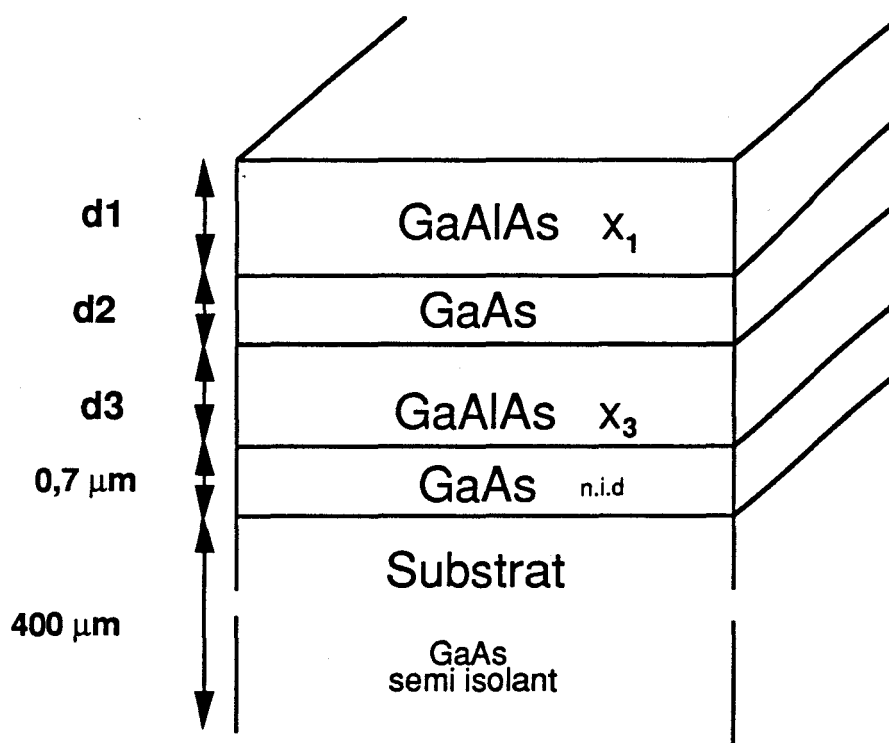


Figure II.1 : Structure typique d'une double hétérostructure laser GaAs-GaAlAs.

Dans une hétérostructure laser réelle, la couche GaAs dite active, est constituée du matériau à petite bande interdite. Cette couche, dans laquelle est réalisée la conversion électron-trou \leftrightarrow photon, est entourée de deux couches GaAlAs. Leur rôle est double :

+elles confinent les électrons et les trous dans la couche active GaAs en raison de la différence de la largeur de la bande interdite qui existe entre

GaAlAs et GaAs (discontinuité de la bande de valence et de la bande de conduction).

elles confinent les photons dans la couche active GaAs en raison de la différence d'indice existant entre GaAs et GaAlAs. L'indice optique est plus faible dans GaAlAs que dans GaAs. Plus l'écart d'indice est important, plus l'efficacité de confinement est grande (Pilkuhn, 1973 et Kressel et al. 1977).

Tous les échantillons étudiés ont été obtenus par épitaxie par jets moléculaires (EJM). Cette croissance s'effectue dans un environnement à très basse pression (ultra vide, environ 10^{-8} Pascal), en dirigeant des jets d'atomes ou de molécules vers le substrat. L'épitaxie par jets moléculaires est actuellement l'une des méthodes les plus utilisées pour obtenir des couches de bonne qualité cristalline, des interfaces abruptes et une grande homogénéité d'épaisseur, de composition et de niveau de dopage. Il est possible de contrôler précisément la structure et la composition de la couche épitaxiée pendant la croissance épitaxiale grâce à l'analyse in situ par la diffraction d'électrons en incidence rasante (R.H.E.E.D).

La température de croissance a toujours été égale à 600 °C. Le substrat est GaAs, de même structure cristallographique que les autres couches cristallines. Il sert de support mécanique aux couches épitaxiales. Les substrats sont des plaquettes de deux pouces de diamètre, d'orientation (001) et de 400 à 500 μm d'épaisseur. La croissance se fait soit sur des substrats entiers, qui sont alors fixés mécaniquement par une bague, soit sur des quarts de substrats collés à l'indium. La couche tampon est constituée du même matériau que le substrat. Il sert principalement à démarrer l'épitaxie. Nous rappelons dans le tableau ci dessous (Tableau II.1) quelques caractéristiques des échantillons étudiés, ayant la structure de la figure (II.1). Contrairement à une hétérostructure réelle, toutes les couches ont un dopage identique et les épaisseurs des couches GaAlAs sont supérieures à l'épaisseur critique pour tous les échantillons. Leurs caractéristiques ont été choisies par analogie à des travaux antérieurs (Johnston et Miller, 1973).

Echantillons		épaisseur (μm)			X1		X3 Mesurée par DDX	Dopage	Remarques
Numéros	Notation dans le texte	d1	d2	d3	Mesurée par PL	Mesurée par DDX			
891108	A	1,5	0,7	1,5	-----	44	20	dopées (n) [Si] = 1,4 10 ¹⁶ /cm ³	étudié par Sieber et Al. (1992) pas de dislocations de désadaptation de réseau
871117	B	0,7	0,68	1,5	36	38	22	non dopées (résiduel p)	étudié par Depraetère et al. (1990), grande densité de dislocations de désadaptation de réseau
870908	C	1,5	0,6	1,5	-----	48	48	non dopées (résiduel p)	faible densité de dislocations de désadaptation de réseau
900604	D	1,5	0,7	1,5	-----	45	26	non dopées (résiduel p)	pas de dislocations de désadaptation de réseau
920915	E	1	0,03	1,5	-----	40	27	non dopées (résiduel p)	échantillon à puits quantique pas de dislocations de désadaptation de réseau

Tableau II.1 : Principales caractéristiques des échantillons étudiés.

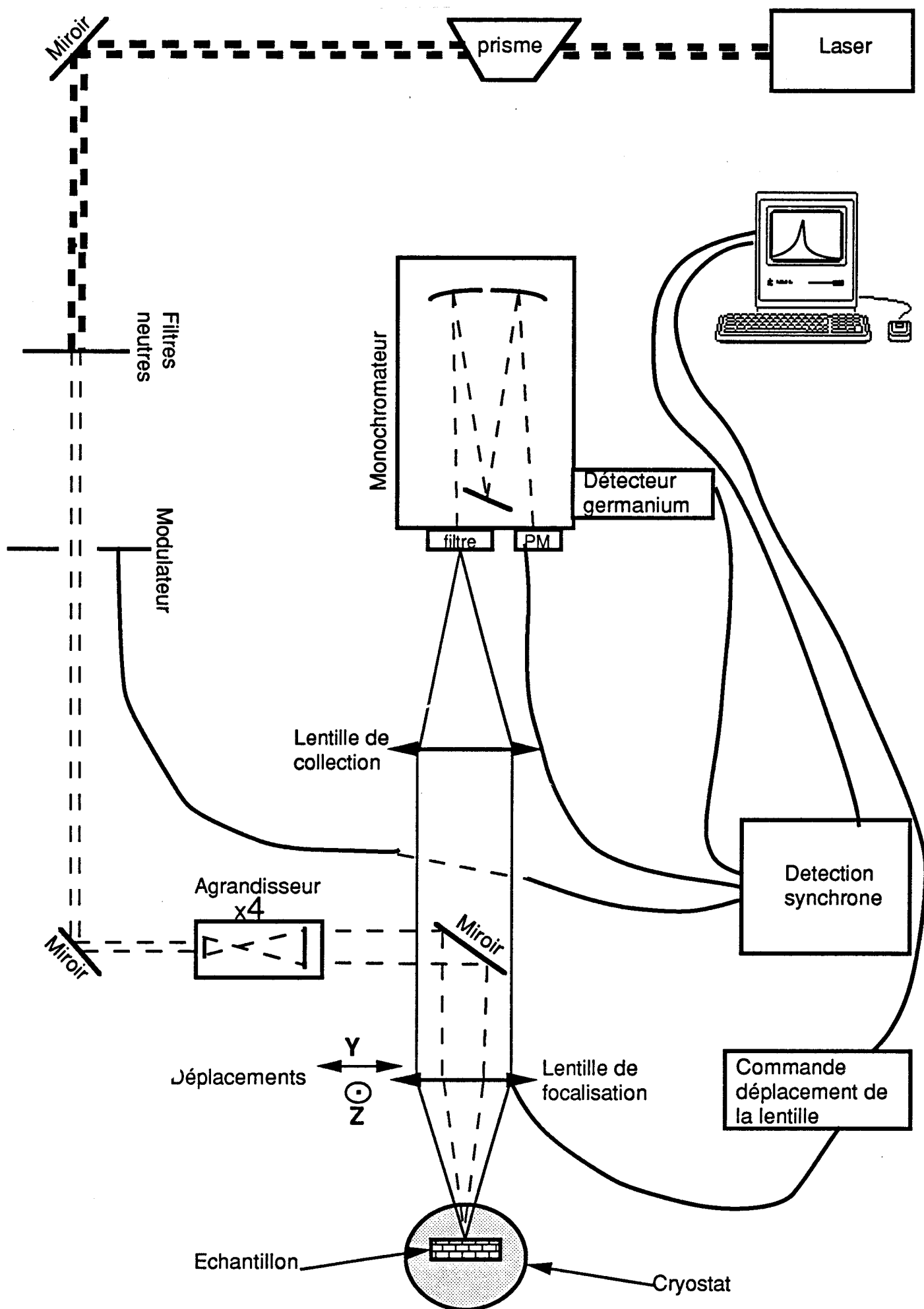


Figure II.2 : Banc de photoluminescence.

II-2- DISPOSITIF EXPERIMENTAL:

Le banc de photoluminescence comporte les éléments détaillés sur la figure (II.2). Il permet des mesures de photoluminescence de 2 K à 300 K dans la gamme spectrale 0,47 μm à 1,77 μm (2,6 eV à 0,7 eV). L'appareillage composant ce banc de mesure se décompose en trois parties :

- +excitation optique.
- +cryogénie.
- +détection et analyse de la luminescence.

II-2-1) Excitation optique :

La source d'excitation est un laser krypton spectra-physics séries 2000, de puissance supérieure à un watt (toutes raies confondues). Ce laser possède neuf raies d'émission dans une gamme de longueur d'onde comprise entre 0,476 μm et 0,799 μm . Les raies les plus utilisées sont la raie rouge 0,647 μm (la plus intense) et la raie verte 0,531 μm (pour la caractérisation des couches GaAlAs). La figure (II.3) illustre la variation du coefficient d'absorption α (mesuré par Sturge, 1962) en fonction des différentes raies du laser krypton dans un matériau GaAs. Plus la longueur d'onde de la raie diminue, plus la profondeur de pénétration diminue du fait de l'augmentation du coefficient d'absorption.

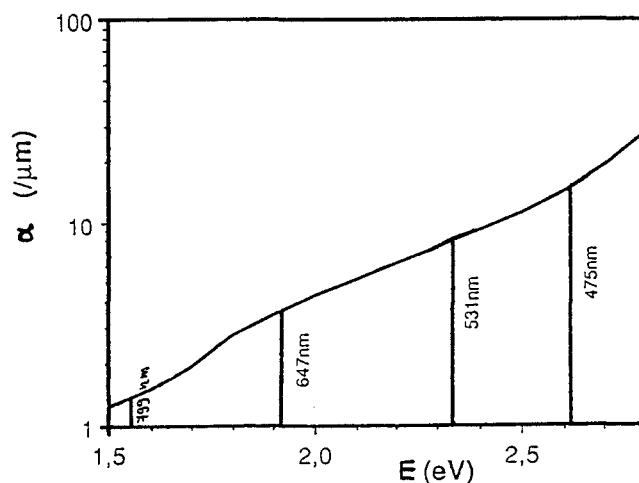


Figure II.3 : *Variation du coefficient d'absorption α en fonction des raies laser pour GaAs (Sturge, 1962).*

Un prisme intercalé sur le trajet optique, permet de supprimer la fluorescence émise par le laser. Des filtres neutres par réflexion (1%, 10% et 25%) permettent d'atténuer la puissance laser. Un chopper (modulateur) module le faisceau laser incident à une fréquence choisie en fonction du détecteur utilisé (300 Hz ou 500 Hz).

Une lentille sert à focaliser le faisceau laser sur l'échantillon. En déplaçant cette lentille dans son plan, on déplace l'axe optique et donc le point de focalisation puisque le faisceau incident est parallèle à l'axe optique. Le déplacement de la lentille de focalisation en Y et en Z (figure II.4), est assuré par des moteurs pas à pas (Microcontrôle I.T.6.D CA2) qui peuvent effectuer des déplacements minimum de 0,1 μm . Par contre le déplacement de la lentille suivant l'axe X est assuré par une table micrométrique manuelle. Ce déplacement en X sert à focaliser le faisceau laser sur l'échantillon.

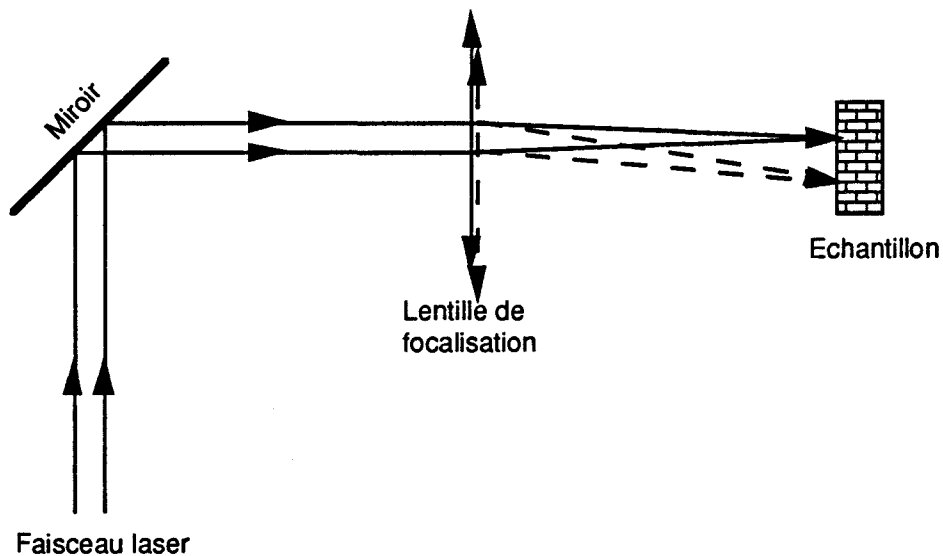


Figure II.4 : Schéma de principe du balayage de la lentille de focalisation.

Au point de focalisation, le diamètre minimum du spot laser est donné par:

$$D_{\min} = \frac{4.f.\lambda}{\pi.D_{\text{ini}}}$$

où f est la focale de la lentille ($f=50$ mm), λ est la longueur d'onde utilisée ($\lambda=0,647$ μm) et D_{ini} est le diamètre initial du spot laser ($\approx 1,4$ mm sans agrandisseur). Donc le diamètre théorique du spot laser vaut 15 μm . Cependant pour une meilleure résolution, on intercale sur le trajet optique un agrandisseur de faisceau de rapport 4, qui augmente le diamètre initial du spot laser ($D_{\text{ini}}\approx 5,6$ mm). Le diamètre minimum théorique du faisceau laser vaut donc 4 μm avec agrandisseur.

Nous avons mesuré expérimentalement la taille du spot laser au point de focalisation. Les mesures ont été effectuées sur un échantillon contenant des dépôts métalliques et des zones attaquées chimiquement (voir figure II.5). La luminescence de la couche GaAs épitaxiée est très supérieure à la luminescence du substrat GaAs semi isolant.

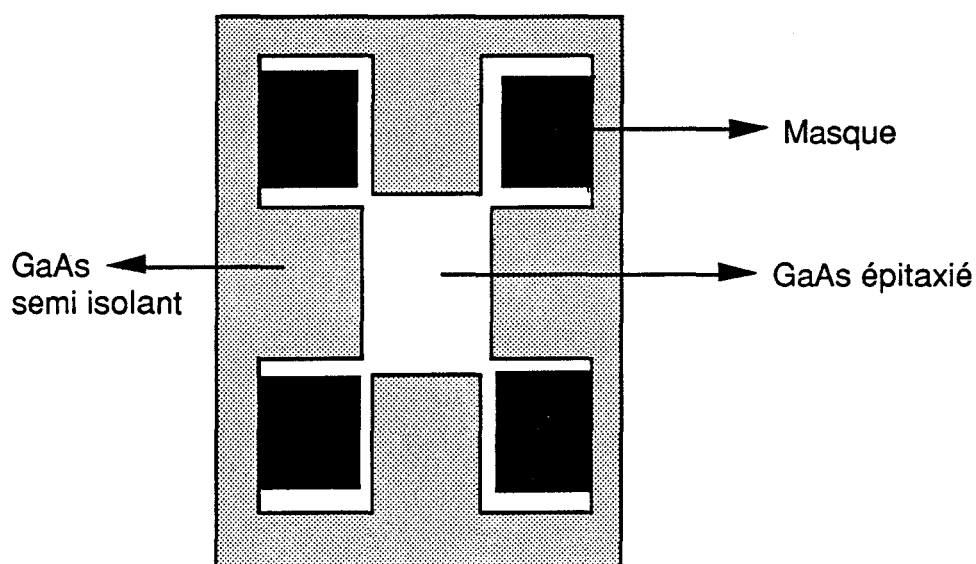


Figure II.5 : *Structure de la surface de l'échantillon utilisé pour la mesure du diamètre du spot laser.*

Une cartographie par photoluminescence résolue a été mesurée sur une partie de l'échantillon, à la limite entre le GaAs épitaxié et le GaAs semi isolant, en calant le spectromètre sur la transition bande à bande de GaAs (figure II.6). Le profil d'intensité de photoluminescence mesurée sur une ligne perpendiculaire à cette limite est illustré sur la figure (II.7). On suppose que le faisceau laser a un profil

gaussien. Dans tout ce qui suit, on appelle diamètre du faisceau laser sa largeur à mi-hauteur. L'intensité du faisceau laser s'écrit alors:

$$I = I_0 \exp \left[-a \frac{(r-r_0)^2}{\Delta^2} \right]$$

II.2

où I_0 est l'intensité maximum du faisceau, Δ la largeur à mi-hauteur, et $a=4 \cdot \text{Log}2$.

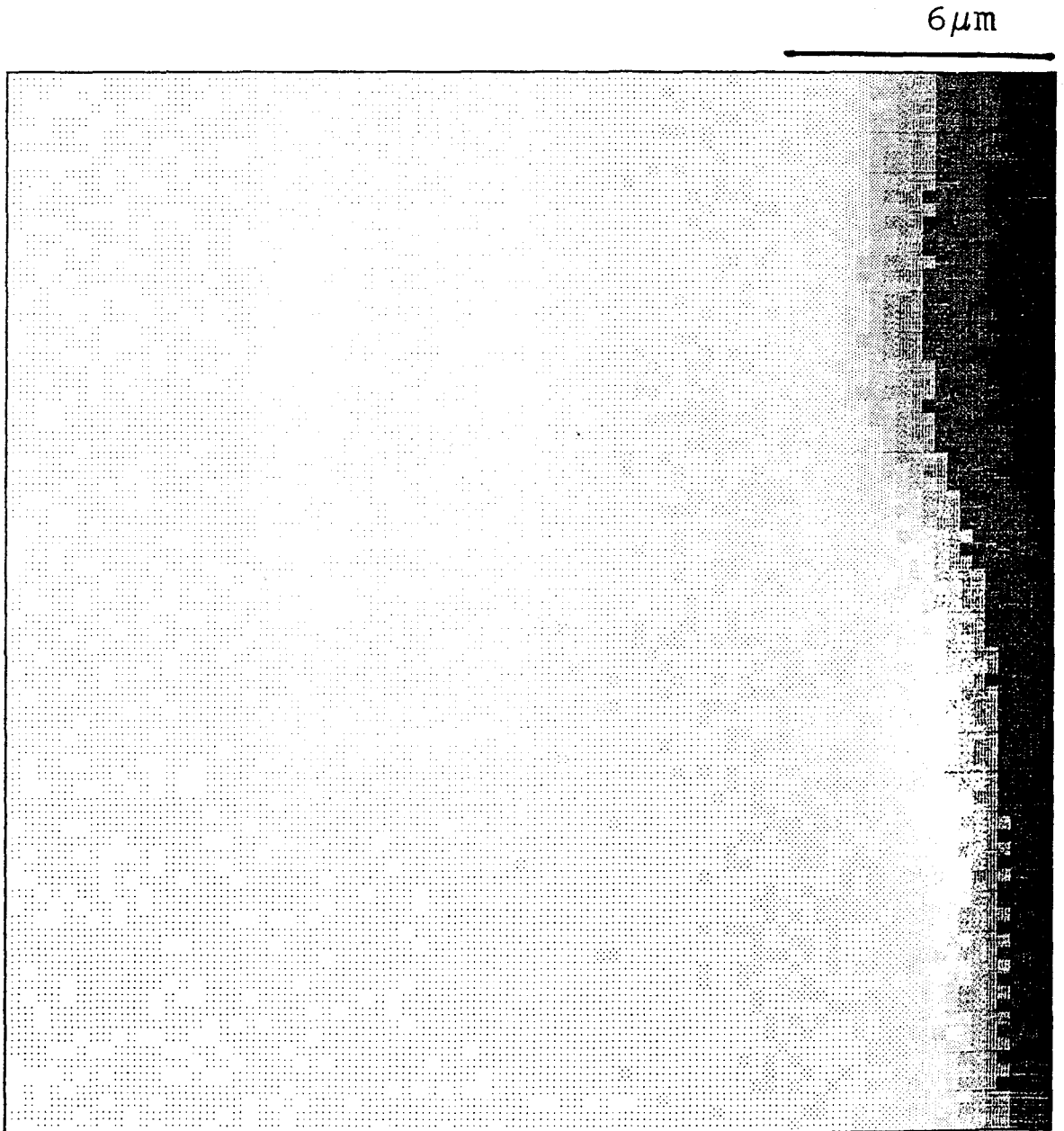


Figure II.6 : *Topographie d'intensité de luminescence de l'échantillon de la figure (II.5), mesurée avec agrandisseur.*

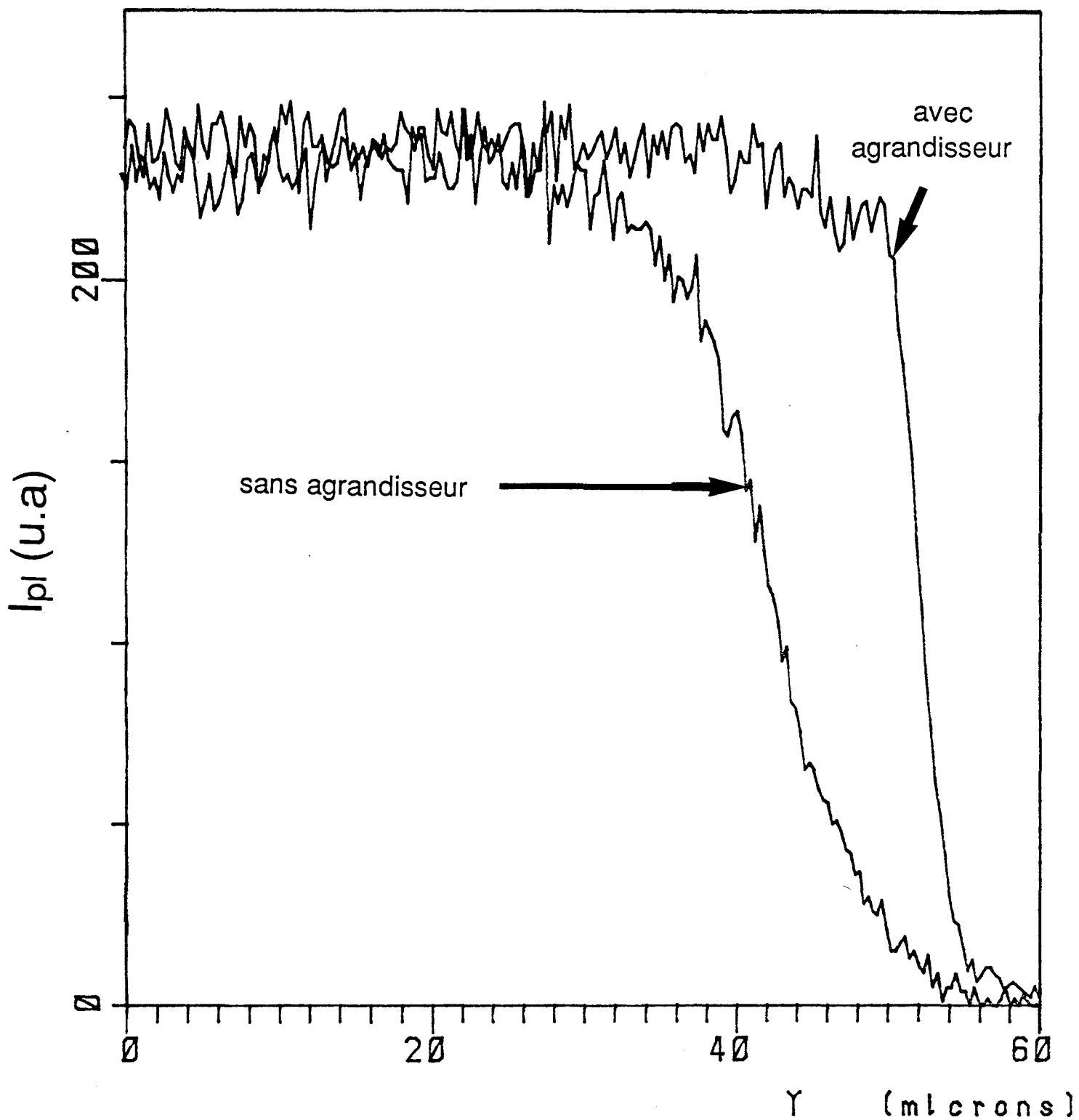


Figure II.7: Profils d'intensité de luminescence mesurés avec et sans agrandisseur (échantillon de la figure II.5).

Supposant que l'intensité de photoluminescence mesurée sur le substrat est nulle et que celle de la couche est constante, on obtient alors l'intensité totale en fonction de x :

$$I = I_T \cdot \frac{1 + \operatorname{erf}(\sqrt{a} \cdot (x-x_0)/\Delta)}{2} \quad \text{II.3}$$

où x_0 la position de la limite entre le substrat et la couche, I_T est l'intensité maximum de luminescence (quand le spot laser n'éclaire que la couche) et $\operatorname{erf}(x)$ est la fonction erreur qui est définie de la façon suivante :

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^x \exp(-x^2) \cdot dx$$

Le diamètre du faisceau laser mesuré expérimentalement vaut donc $\approx 5 \mu\text{m}$ au point de focalisation avec agrandisseur et $\approx 13 \mu\text{m}$ sans agrandisseur. Nous avons vérifié que le diamètre du faisceau laser ne dépend pas de la puissance émise.

II-2-2) Cryogénie :

Le cryostat est un polycryostat SMC TBT à bain cryogénique (Azote ou Hélium) et à température réglable de 2 K à 4,2 K par pompage, et de 4,2 K à 300 K en chauffant le flux d'hélium gazeux. Ses fenêtres optiques sont en saphir. La mise en place de l'échantillon est assurée par une canne porte échantillon qui permet des changements rapides sans aucune modification de la température du cryostat. Cette canne est faite en INVAR, qui a un coefficient de dilatation très faible, pour éviter toute dilatation thermique de la canne porte échantillon lors de très longues cartographies. Elle comprend des guides pour diminuer le plus possible les problèmes liés à d'éventuelles vibrations mécaniques et pour éviter tout déplacement de l'échantillon. D'autre part, un capteur de température au silicium est placé tout près de l'échantillon, et permet de mesurer la température avec une précision de 0,5 K. L'échantillon est monté librement sur la canne (sans aucun collage ni contraintes de quelque nature que ce soit).

II-2-3) Détection et analyse de la luminescence :

La luminescence émise par l'échantillon est collectée par deux lentilles. La lentille de collection mobile en Y et Z, est la lentille de focalisation du laser. La deuxième est une lentille fixe, qui sert à focaliser la luminescence sur l'entrée d'un monochromateur Jobin Yvon THR 1000, de distance focale un mètre, équipé d'un réseau gravé à 600 traits/mm. Un jeu de filtres permet d'éliminer les transitions indésirables (par exemple laser) et d'éviter la superposition possible des différents ordres du réseau. Le monochromateur est doté d'une entrée et de deux sorties commandées par manipulation manuelle d'un miroir de renvoi.

Un photomultiplicateur et un détecteur germanium sont montés en permanence sur les deux sorties du monochromateur. Le photomultiplicateur est utilisé pour le domaine de longueur d'onde allant de 0,16 μm (U.V.) jusqu'à 0,89 μm (I.R proche). Le détecteur germanium contient une photodiode à base de germanium et un préamplificateur solidaire de la diode. Le tout se trouve dans une enceinte refroidie à l'azote liquide pour diminuer le bruit de la diode et du préamplificateur. Il est sensible à des longueurs d'onde allant jusqu'à 1,77 μm . Le photomultiplicateur est beaucoup plus sensible que le détecteur germanium dans la gamme de longueurs d'onde commune. Le signal des deux détecteurs est amplifié et mesuré par une détection synchrone.

Un ordinateur de type P.C., commande le tout. Il enregistre les mesures et les corrige de la courbe de réponse de la chaîne de mesure. Cette courbe de réponse a été préalablement déterminée à l'aide d'une lampe tungstène dont le spectre d'émission est proche de celui du corps noir. Différents sous programmes permettent le traitement numérique du spectre (calcul d'aire du spectre, modélisation par une fonction gaussienne,).

II-3- CARACTERISATION DES ECHANTILLONS AVANT LA DEGRADATION :

Avant d'étudier des échantillons dégradés, il est essentiel de connaître toutes les bandes de luminescence présentes dans les échantillons. A haute température ($T \gg 77$ K), les impuretés sont pour la plupart ionisées. On ne détecte alors que les transitions interbandes et des excitons libres. A basses températures, la luminescence est dominée par les recombinaisons bande-impuretés ou excitons liés (à un défaut ou une impureté), plutôt que par les recombinaisons bande à bande. Les spectres de photoluminescence correspondants fournissent donc beaucoup plus de renseignements sur la nature des impuretés. De plus, l'élargissement des spectres de luminescence dû aux processus vibroniques est considérablement réduit à basse température. Nous détaillons maintenant les différents spectres de photoluminescence mesurés dans la couche active GaAs et dans la couche supérieure GaAlAs pour les différents échantillons étudiés.

II-3-1) GaAs :

Tous les spectres de photoluminescence ont été mesurés avec une excitation laser de longueur d'onde $\lambda = 0,647 \mu\text{m}$ (1,92 eV). Dans tout ce qui suit, nous parlons de bandes et de pics de luminescence suivant la convention : une bande peut comporter plusieurs pics qui se recouvrent partiellement, alors qu'il n'y a aucun recouvrement entre deux bandes.

II-3-1-a- type p :

La couche active GaAs de l'échantillon B est non intentionnellement dopée. A la température de l'hélium liquide, elle présente trois bandes de luminescence situées à 1,514 eV, 1,492 eV et 1,452 eV. La première bande de luminescence comprend deux pics. On n'arrive à les séparer qu'à très basse température (de l'ordre de 2 K) et pour de très faibles densités d'excitation. Ils sont situés à 1,5142 eV et à 1,5136 eV, et ont des largeurs à mi-hauteur respectivement 0,8 meV et 1,1 meV (figure II.8). Le pic de luminescence situé à 1,5142 eV est associé à la recombinaison d'excitons liés à un donneur neutre (D^0, X) (Sell et al. 1973, Heim et Hiesinger 1974, Yu et al. 1987, Van der Ziel et al. 1989), alors que le

pic de luminescence situé à 1,5136 eV est dû aux recombinaisons d'excitons liés à un donneur ionisé (D^+,X) (Bogardus et Bebb 1968, Sell et al. 1973). Le pic associé à la recombinaison des excitons libres (X), situé à 1,515 eV est observé quand on augmente la densité d'excitation.

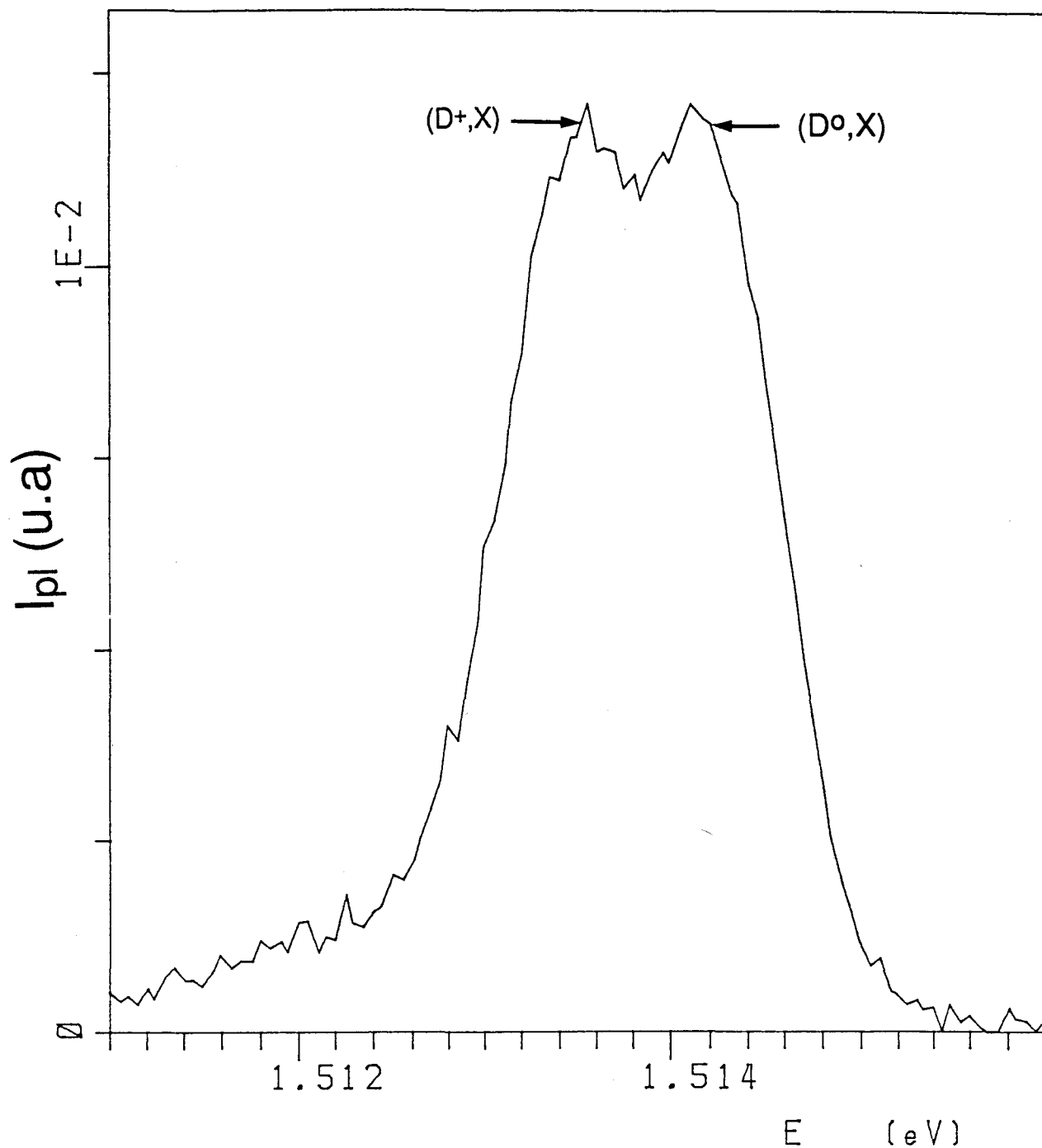


Figure II.8 : Spectre de photoluminescence de GaAs de l'échantillon B à 2 K, pics associés à (D^0,X) et (D^+,X) ($\phi=0,1 \text{ kW/cm}^2$).

Une augmentation de la densité d'excitation ne change pas la position de la bande (D^0, X), mais elle fait croître la largeur à mi-hauteur d'une façon systématique (figure II.9). Cette bande de luminescence a été mesurée en fonction de la température. Elle se décale vers les basses énergies en s'élargissant quand la température augmente (figure II.10). Remarquons que le déplacement de cette bande vers les basses énergies est plus faible que prévu d'après la dépendance de la bande interdite avec la température (voir la formule $E_g(T)$ dans la paragraphe I-2-1). Cela traduit sans doute un changement des recombinaisons dominantes (D^0, X) aux basses températures par des transitions interbandes et excitons libres aux hautes températures.

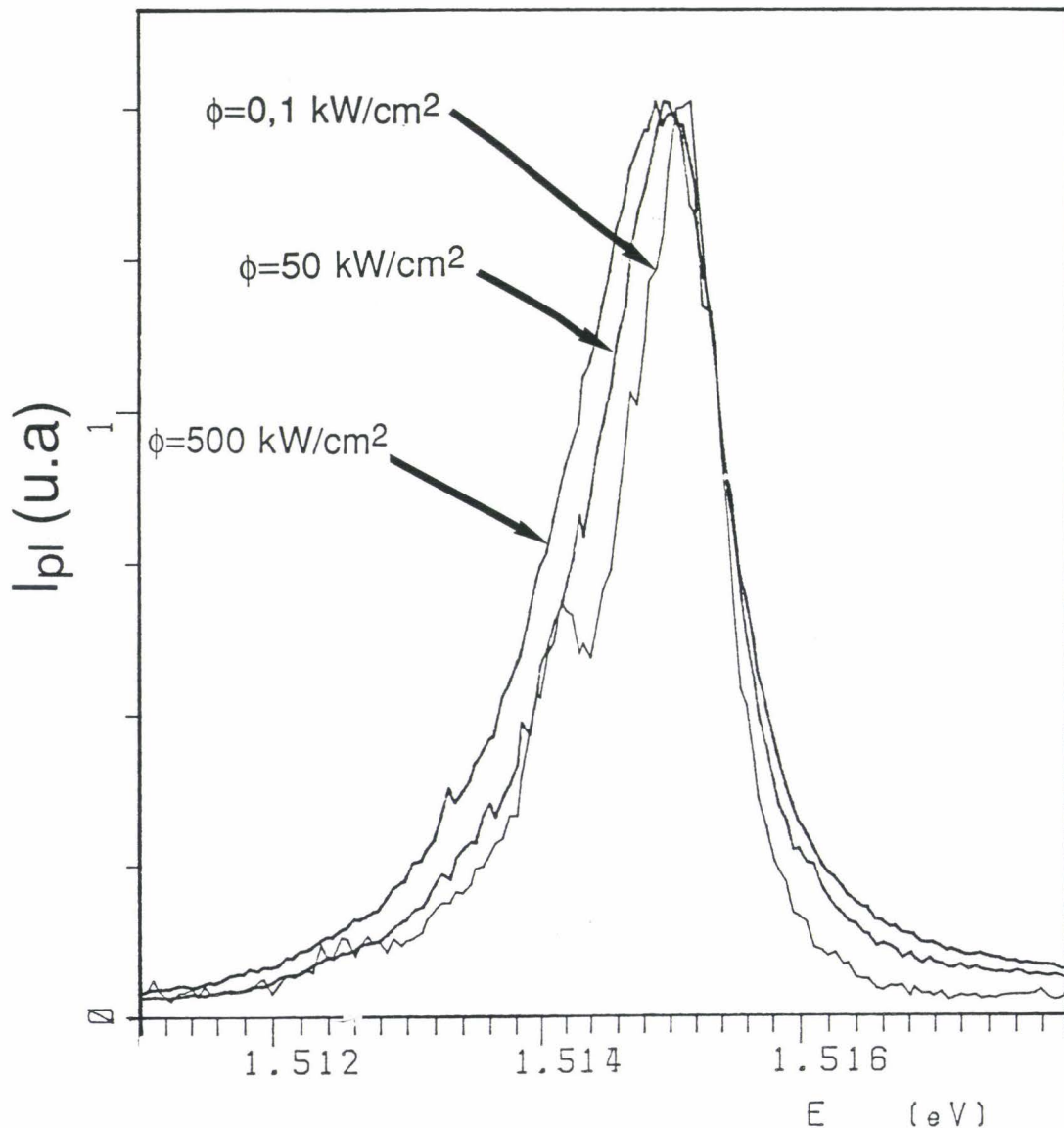


Figure II.9: Variation du pic (D^0, X) de GaAs (échantillon B) en fonction de la densité d'excitation à 2,6 K.

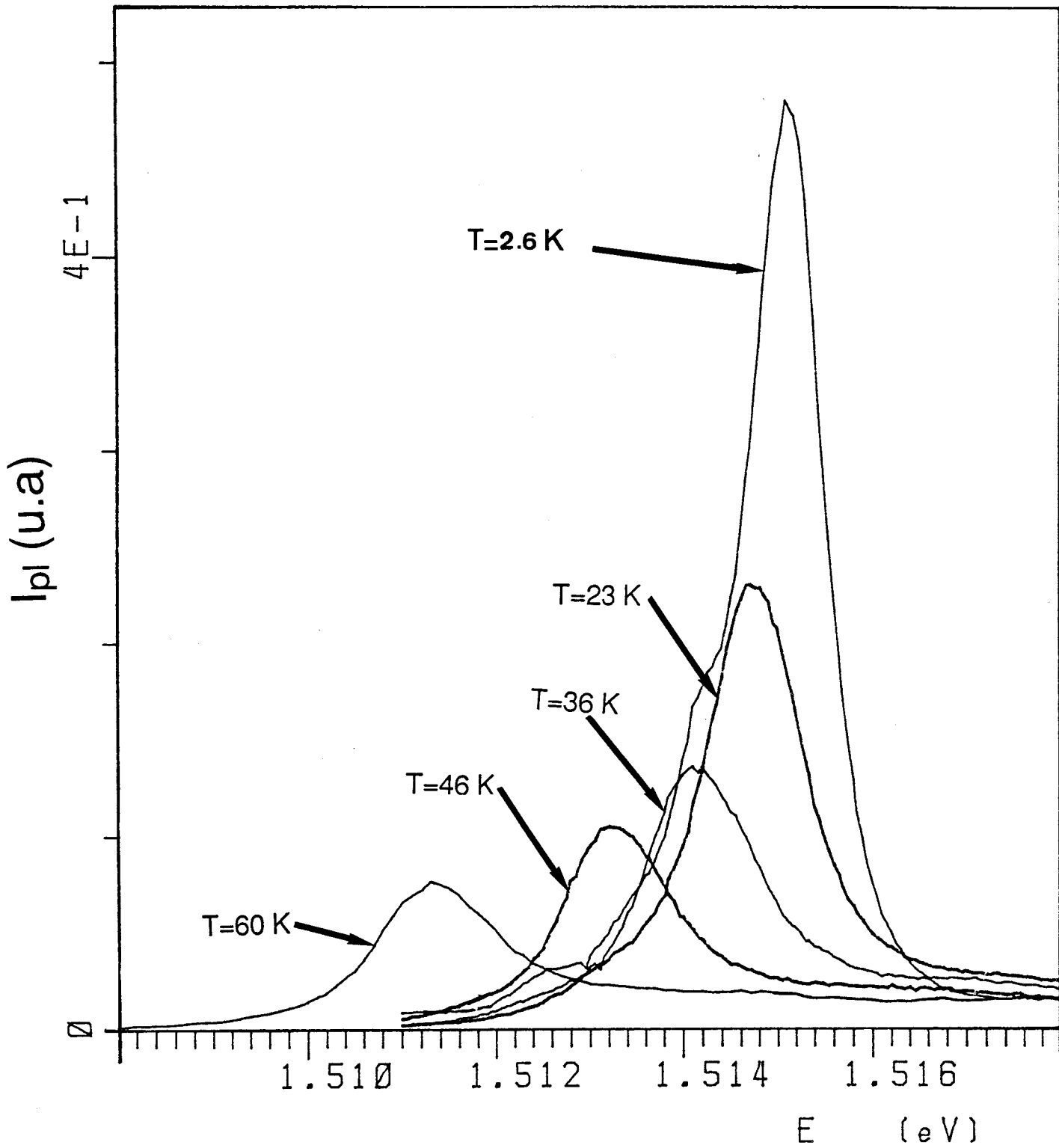


Figure II.10: Variation du pic (D^0, X) de GaAs (échantillon B) en fonction de la température ($\Phi=0,5$ kW/cm²).

La deuxième bande de luminescence comprend aussi deux pics de photoluminescence à 1,492 eV et à 1,488 eV (figure II.11), de largeur à mi-hauteur ≈ 4 meV et ≈ 8 meV respectivement. Le pic 1,492 eV est dû principalement à une recombinaison de type électron-accepteur neutre (e, A^0). La position du pic de luminescence suggère que l'accepteur en question, est le carbone en site arsenic (C_{As}), ce qui semble cohérent puisque l'impureté dominante dans les échantillons épitaxiés par jets moléculaires est le carbone. Le pic 1,488 eV est associé à la recombinaison donneur-accepteur (D, C_{As}) (Dingle 1969, Rossi et al. 1970, Weber et al. 1986, Yu et al. 1987, Freundlich et al. 1988, Wang et al. 1992). Nous n'avons pas pu identifier la nature chimique du donneur résiduel.

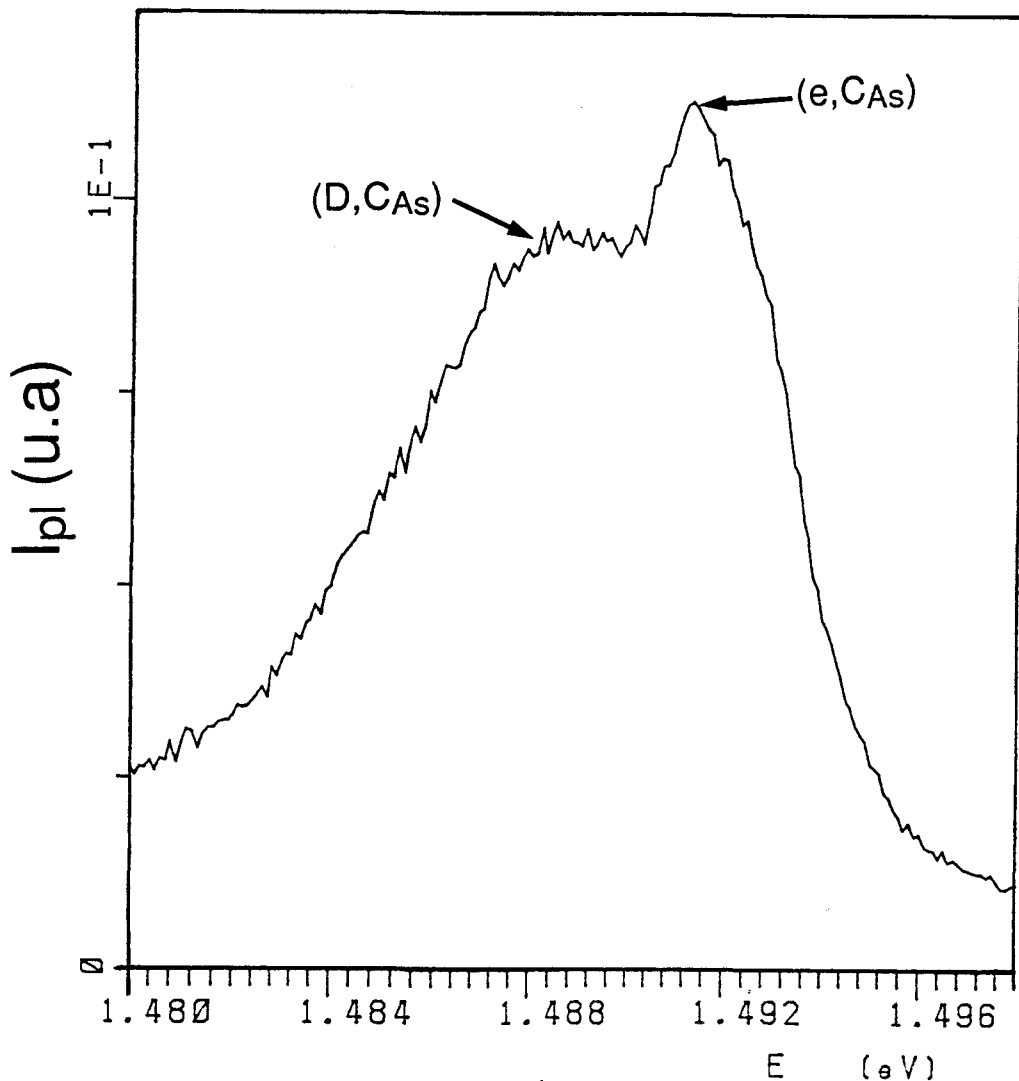


Figure II.11 : Spectre de photoluminescence de GaAs de l'échantillon B à 2 K ($\Phi=1$ kW/cm²).

Les deux bandes sont très proches, ce qui rend difficile toute étude d'un décalage éventuel lorsqu'on augmente soit la densité d'excitation (figure II.12), soit la température (figure II.13).

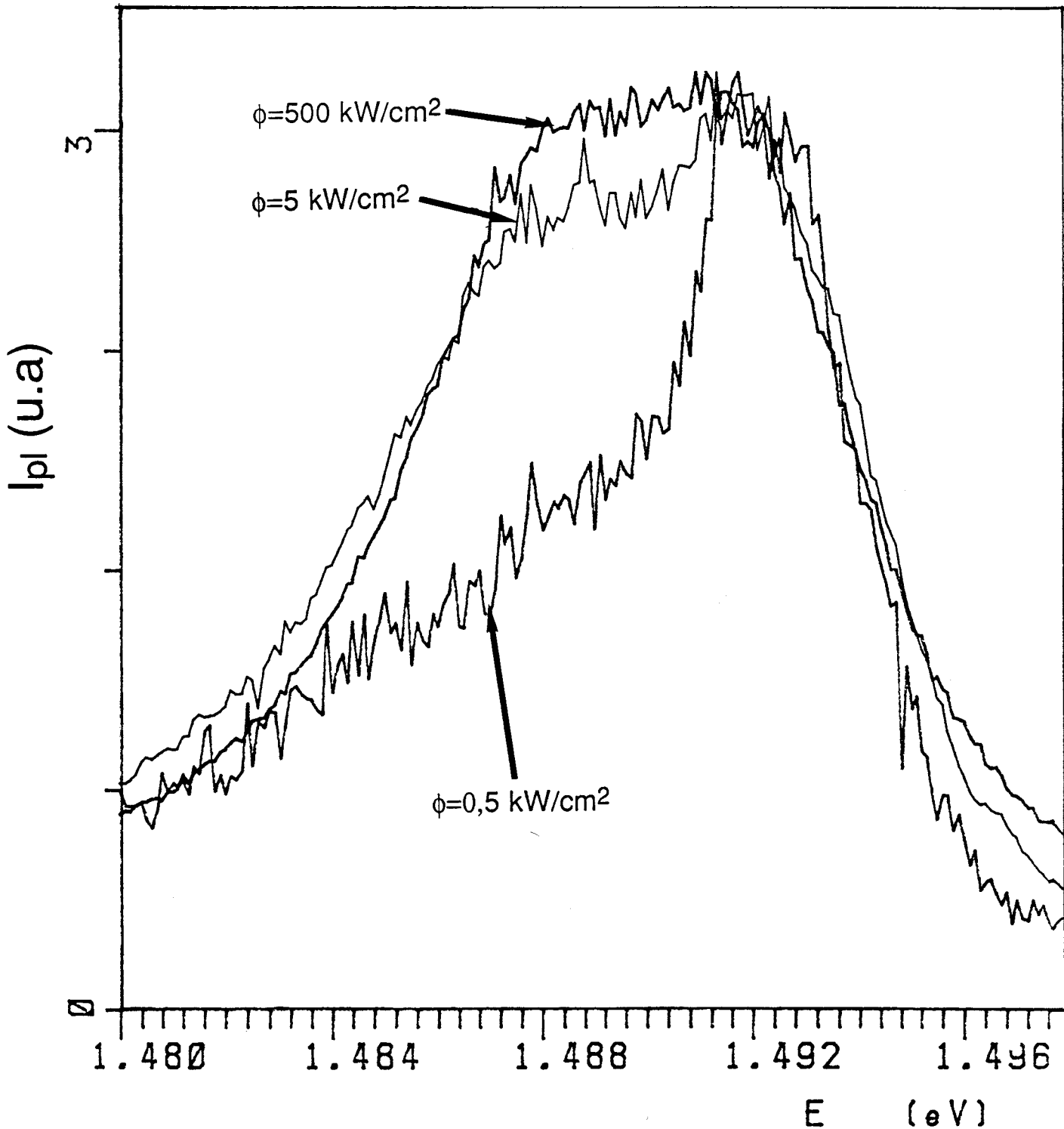


Figure II.12: Variation des pics (e,CA_s) et (D,CA_s) de GaAs (échantillon B) en fonction de la densité d'excitation à 2,6 K.

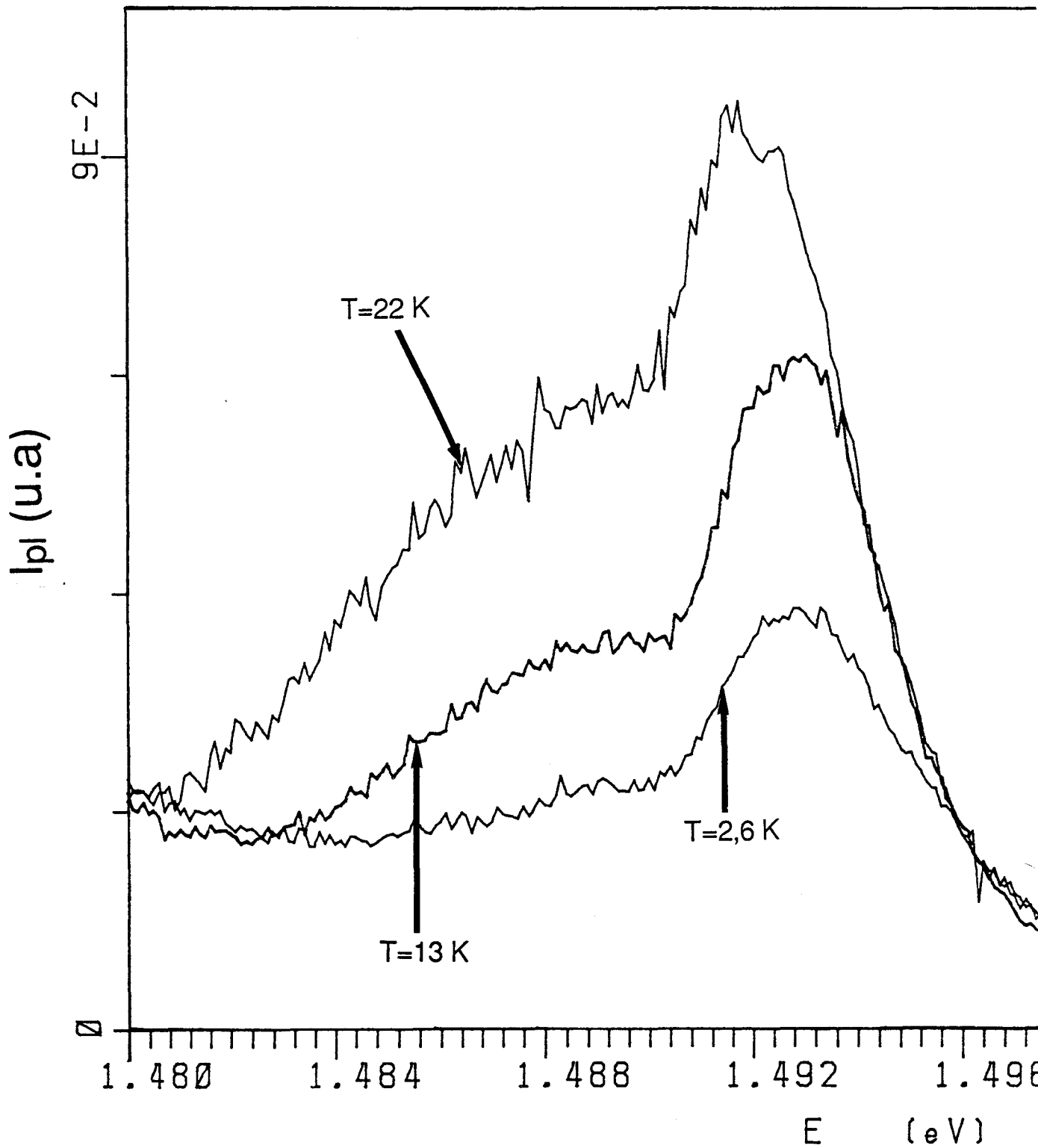


Figure II.13: Variation des pics ($e, C_{\mathcal{A}s}$) et ($D, C_{\mathcal{A}s}$) de GaAs (échantillon B) en fonction de la température ($\Phi=1 \text{ kW/cm}^2$).

La troisième bande de luminescence est située à 1,452 eV. Elle se comporte d'une façon identique à la bande de luminescence (D,C_{As}). La différence d'énergie séparant ces deux bandes étant de l'ordre de 36 meV (énergie des phonons optiques dans GaAs), cela suggère que cette bande est due à une réplique phonon des recombinaisons donneur-accepteur (D,C_{As}). L'étude de cette bande n'apporte aucune information nouvelle par rapport à la bande 1,492 eV et la bande 1,488 eV, mais sa présence confirme le caractère donneur-accepteur de la bande 1,488 eV. En effet, les transitions donneur-accepteur, fortement localisées, interagissent fortement avec le réseau d'où la présence d'une réplique phonon.

Les autres échantillons non dopés (C et D, voir tableau II.1), présentent les mêmes bandes de luminescence que l'échantillon B.

Un échantillon F de référence a également été étudié. Il est composé d'une couche GaAs épaisse ($d=3\ \mu\text{m}$) non intentionnellement dopée épitaxiée sur un substrat GaAs. Cette couche est donc identique aux couches actives des échantillons B, C et D. Nous l'avons étudiée pour vérifier les positions des maxima des émissions (D⁰,X), (e,C_{As}) et (D,C_{As}), en l'absence de toute contrainte que la présence des couches GaAlAs pourrait induire dans les hétérostructures B, C et D. La couche GaAs de référence comprend les mêmes bandes de luminescence que celles détectées dans les couches GaAs des autres échantillons de type p et elles se comportent de façon identique dans les échantillons B, C et D. Les contraintes résiduelles dans la couche GaAs, si elles existent, sont suffisamment faibles pour n'avoir aucun effet sur la position du maximum des différents pics de photoluminescence.

Tous les spectres de photoluminescence ont également été mesurés à la température de l'azote liquide 77 K et à la température ambiante 300 K. La couche active GaAs de l'échantillon B présente une seule bande de luminescence à 1,508 eV (à 77 K et de largeur à mi-hauteur de 1,9 meV) (figure II.14) et 1,427 eV (à 300 K et de largeur à mi-hauteur de 46 meV) (figure II.15). Cette bande de luminescence est dissymétrique à 77 K et peut être partiellement modélisée suivant la formule donnée dans la paragraphe (I-3-1-a). Ceci suggère que l'on a affaire à des transitions bande à bande auxquelles se superposent la bande symétrique des transitions excitoniques. A température ambiante, seules les transitions interbandes sont observées.

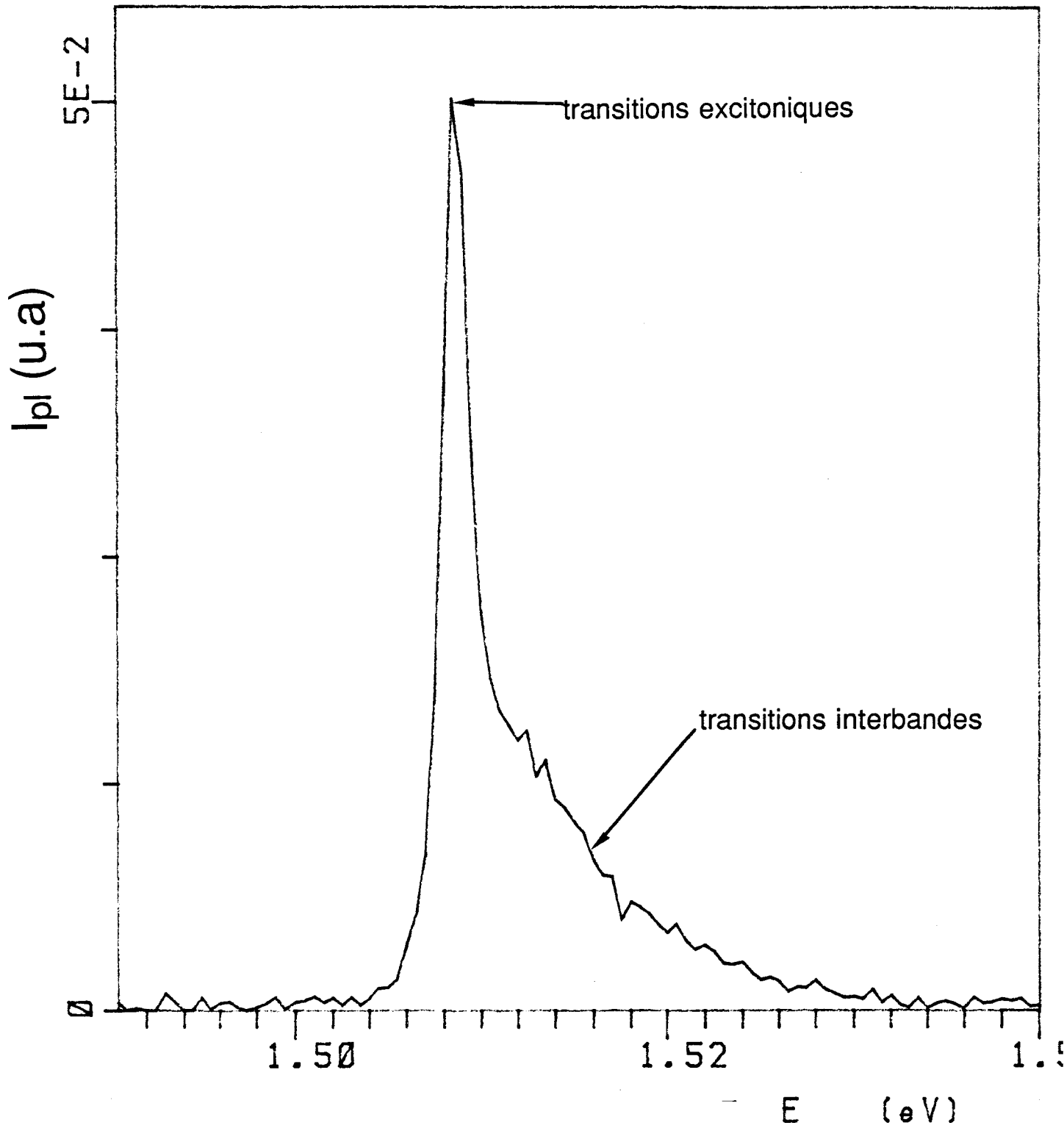


Figure II.14 : Spectre de photoluminescence de la couche GaAs de l'échantillon B à 77 K ($\Phi=0,1 \text{ kW/cm}^2$).

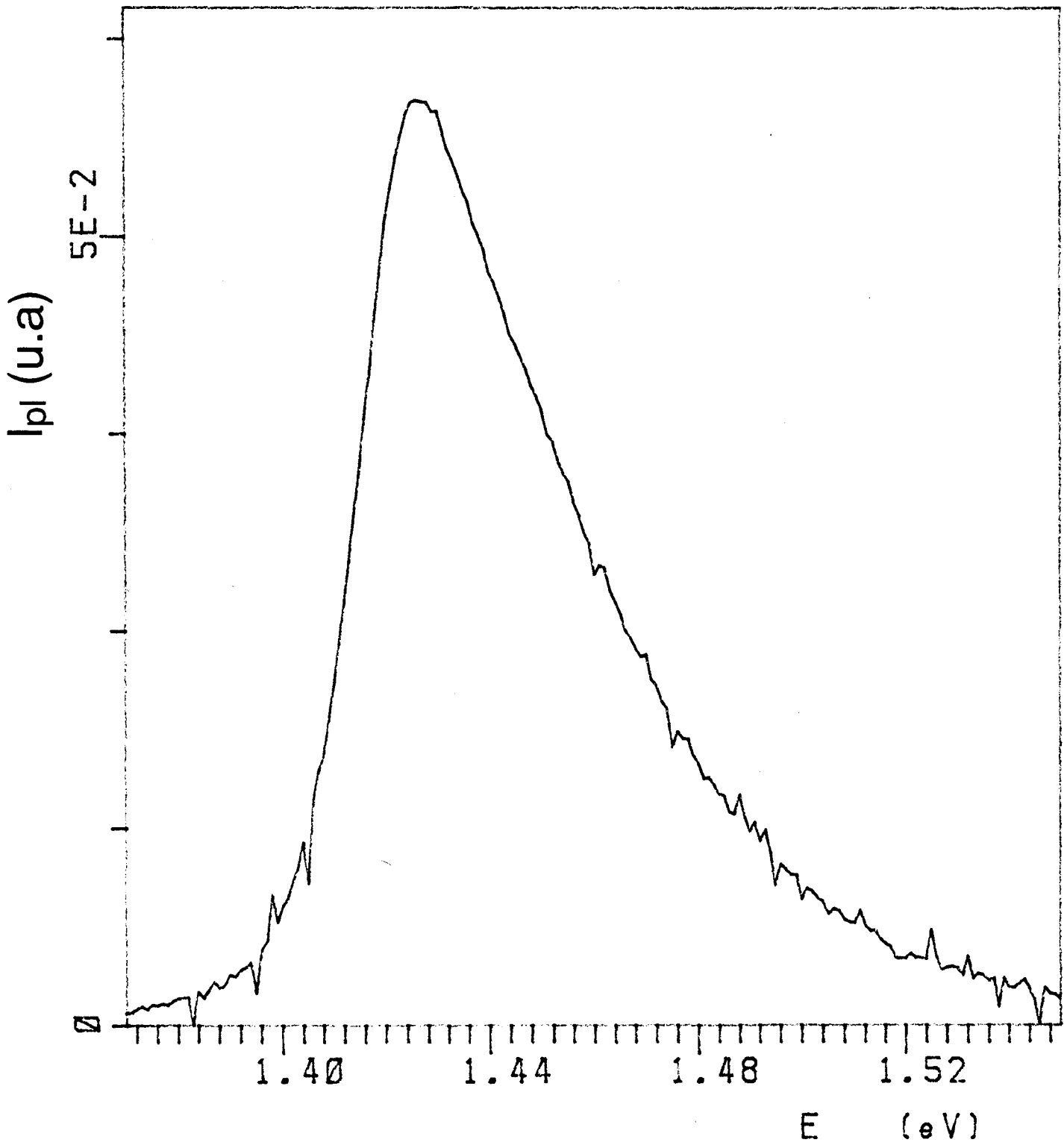


Figure II.15 : Spectre de photoluminescence de la couche GaAs de l'échantillon B à 300 K ($\phi = 5 \text{ kW/cm}^2$).

II-3-1-b- type n :

La couche active de l'échantillon A est dopée Si. A la température de l'hélium liquide, elle présente trois bandes de luminescence situées à 1,514 eV, 1,484 eV et 1,448 eV. La première bande (à 1,514 eV) a une largeur à mi-hauteur de 0,8 meV (figure II.16) et elle n'est pas symétrique. Cette bande est due aux recombinaisons d'excitons liés à un donneur neutre (D^0, X). La dissymétrie suggère que cette bande résulte de la superposition de plusieurs pics de luminescence, mais il ne nous a pas été possible de les séparer (les transitions (D^+, X) ou (h, D^0) sont attendues à des énergies entre 1,508 eV et 1,513 eV). Une augmentation de la densité d'excitation ne change pas la position de la bande, mais la largeur à mi-hauteur augmente de 1,2 meV (pour un éclairage de $1,3 \cdot 10^2 \text{ W/cm}^2$) à 5 meV (pour un éclairage de $5 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$) (figure II.17). De même, une augmentation de la température déplace le maximum de la bande vers les basses énergies en élargissant la bande de luminescence (figure II.18).

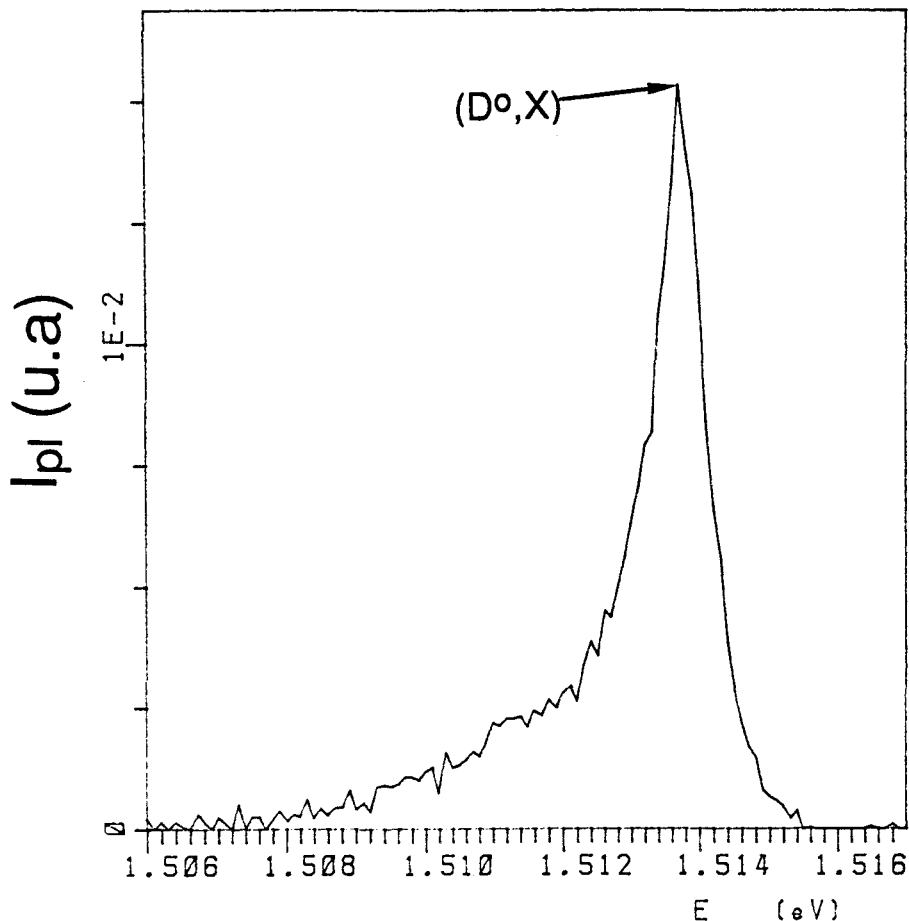


Figure II.16 : Spectre de photoluminescence de GaAs de l'échantillon A à 2 K ($\Phi = 0,1 \text{ kW/cm}^2$).

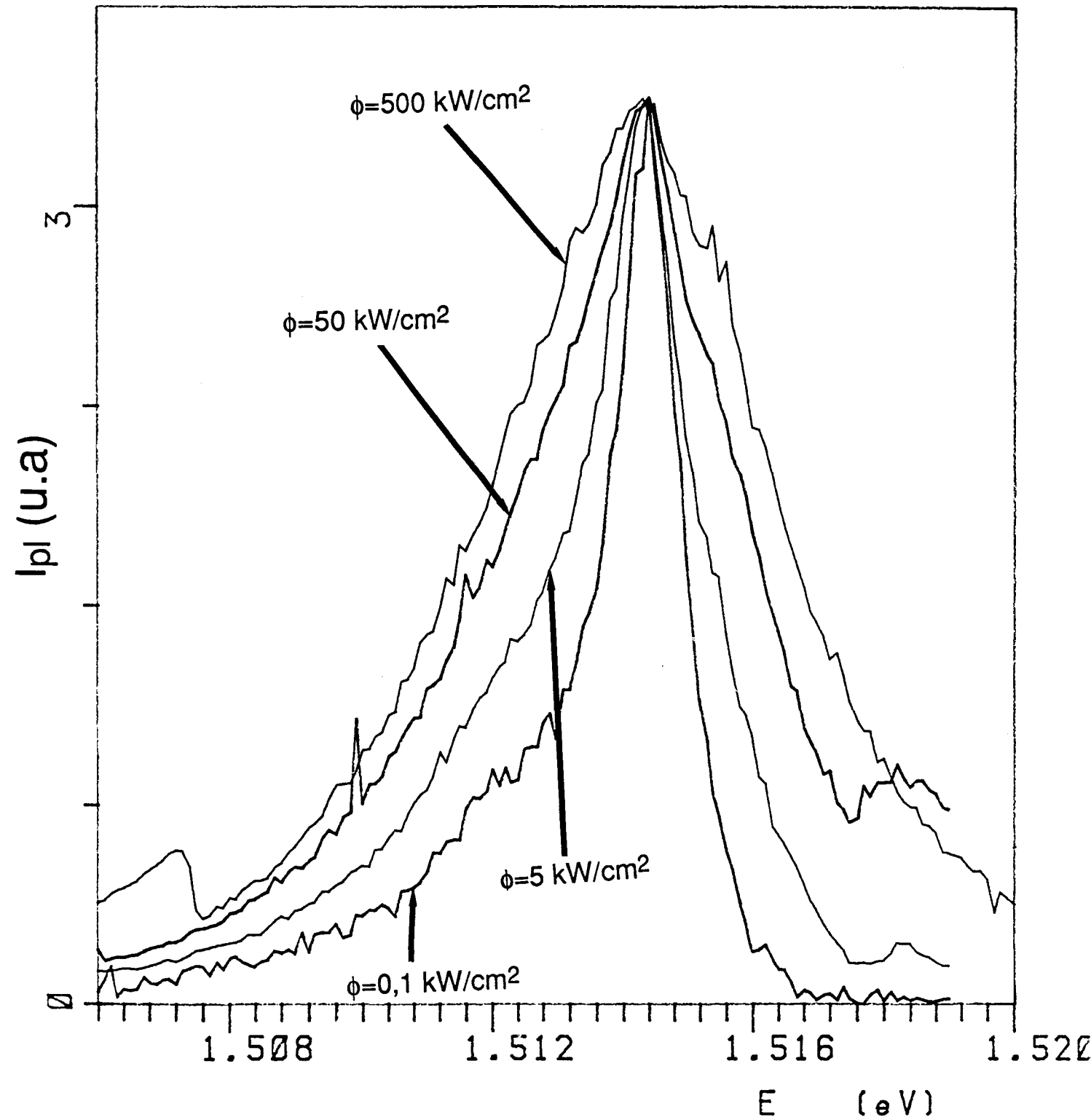


Figure II.17 : Variation du pic (D^0, X) de GaAs de l'échantillon A en fonction de la densité d'excitation à 2,6 K ($\phi = 0,1 \text{ kW/cm}^2$).

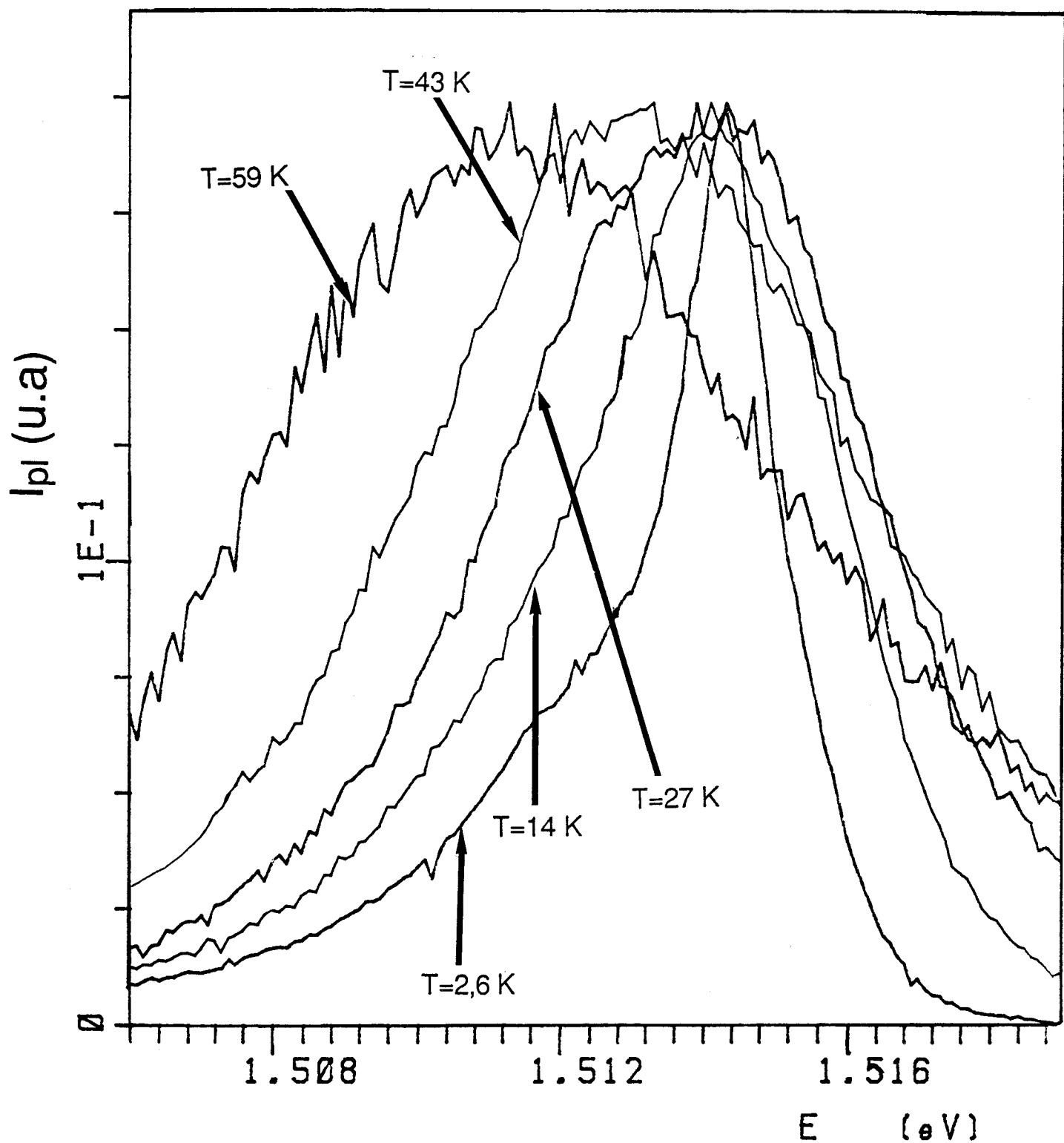


Figure II.18 : Variation du pic (D^0, X) de GaAs de l'échantillon A en fonction de la température ($\phi = 0,1 \text{ kW/cm}^2$).

La deuxième bande de luminescence est située à 1,484 eV. Elle est légèrement dissymétrique, et a une largeur à mi-hauteur égale à 3,7 meV (figure II.19). Cette bande est principalement due à des recombinaisons (e, A^0) (Künzel et Ploog 1980, Erickson et al. 1984, Van de Ven et al. 1986 et Weber et al. 1986). En effet, le silicium est incorporé préférentiellement en site donneur gallium Si_{Ga} (puisque la conductivité est de type n), mais également en site accepteur arsenic Si_{As} , responsable de la transition à 1,484 eV. Les recombinaisons de type (D^0-A^0) ne sont pas observées. En effet, suivant les travaux menés par Ashen et al. (1975) et Stringfellow et Linnebach (1980), les recombinaisons (e, A^0) et (D^0, A^0) ne sont détectées séparément, dans un échantillon de type n, que si la concentration des donneurs est inférieure à 10^{15} cm^{-3} . Seules les recombinaisons de type (e, A^0) sont observées quand la concentration des donneurs est supérieure à 10^{15} cm^{-3} . Ceci est dû à l'élargissement du niveau donneur en une bande d'énergie en résonance avec la bande de conduction quand la densité de centres donneurs excède $\approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Dans l'échantillon A, la concentration de Si est de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} , et seule la bande (e, A^0) est détectée. La position du maximum en intensité de cette bande se déplace très faiblement vers les hautes énergies lorsqu'on augmente la densité d'excitation (figure II.20) ou la température (figure II.21).

La troisième bande de luminescence est située à 1,448 eV. Elle se comporte de façon identique à la bande de luminescence (e, Si_{As}). La différence d'énergie séparant ces deux bandes étant de l'ordre de 36 meV, ceci suggère qu'elle est une réplique phonon de la recombinaison bande-accepteur (e, Si_{As}).

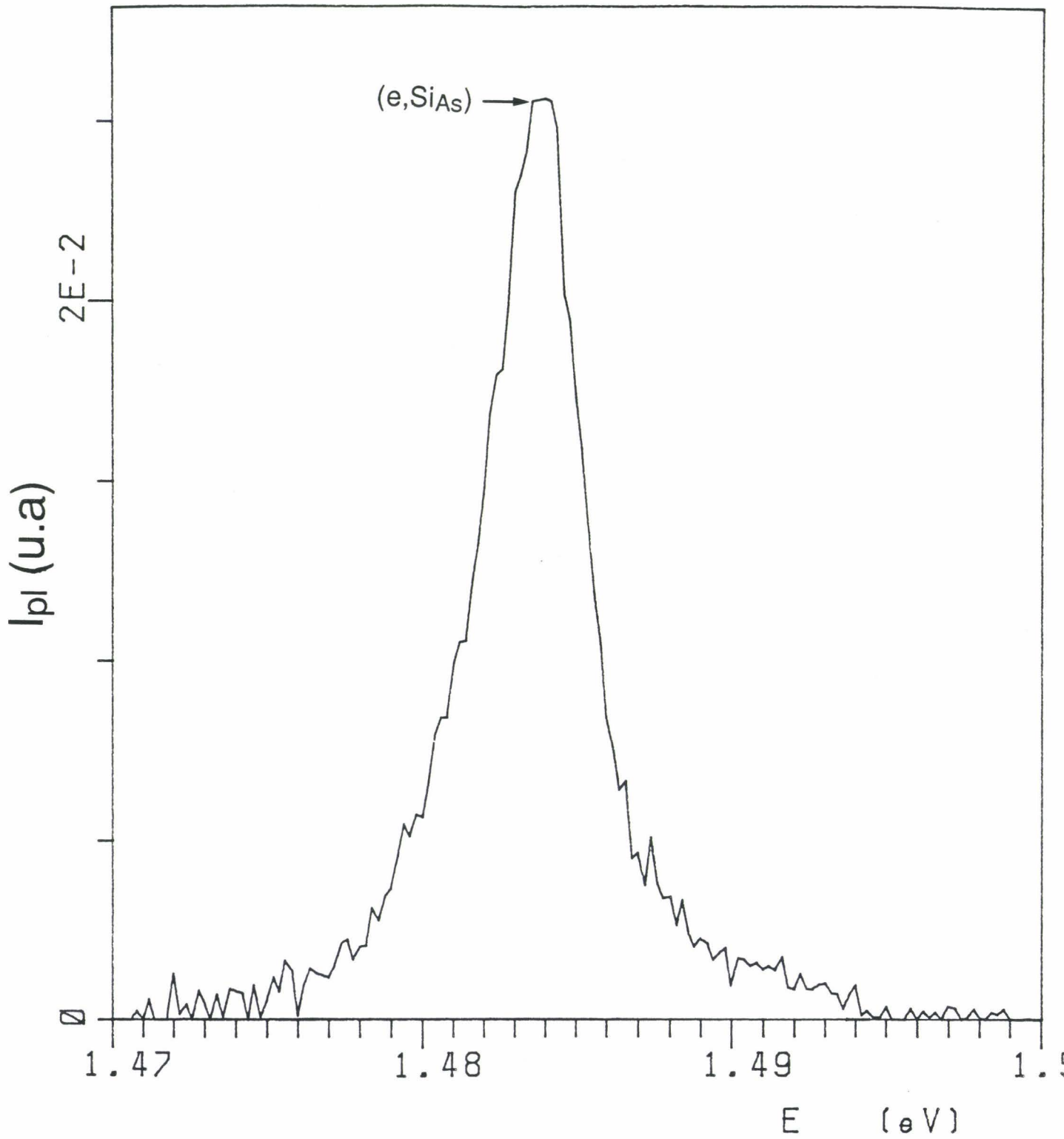


Figure II.19 : *Spectre de photoluminescence de GaAs de l'échantillon A à 2 K ($\Phi = 0,1 \text{ kW/cm}^2$).*

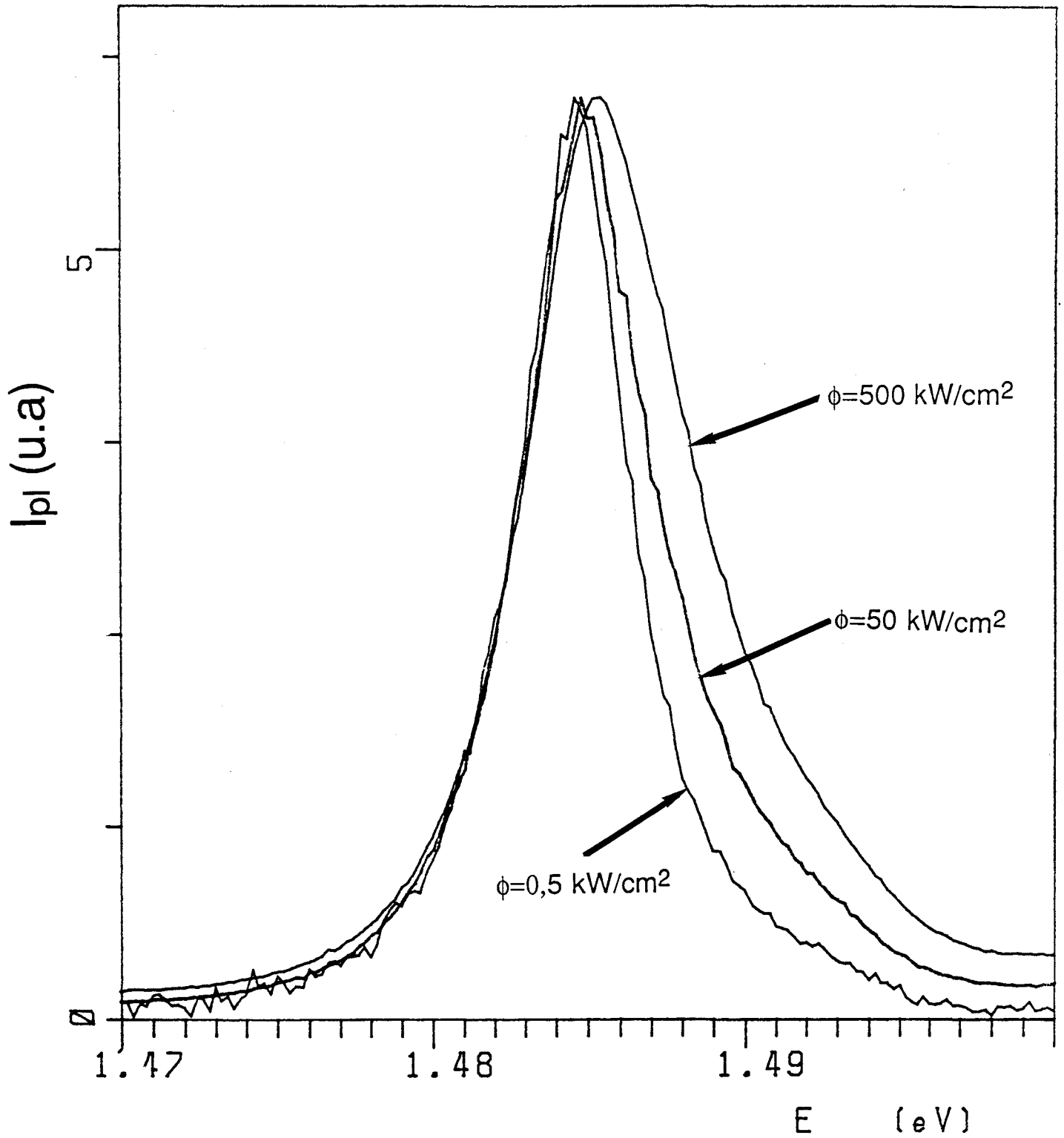


Figure II.20 : Variation du pic (e, Si_{As}) de GaAs de l'échantillon A en fonction de la densité d'excitation à 2,6 K.

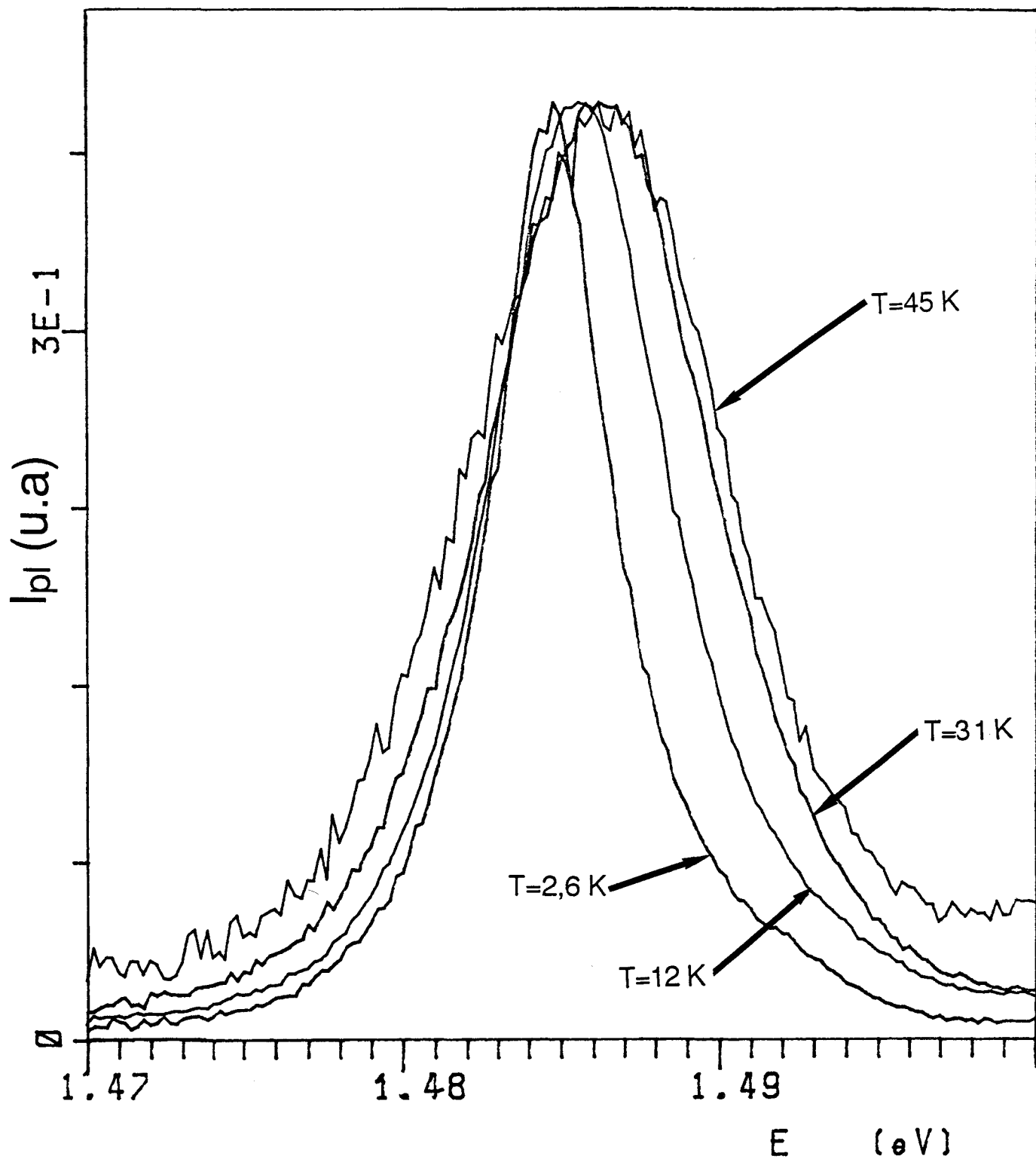


Figure II.21 : Variation du pic (e, Si_{As}) de GaAs de l'échantillon A en fonction de la température ($\Phi = 0,5 \text{ kW/cm}^2$).

La luminescence à plus haute température de la couche active GaAs de l'échantillon A est analogue à ce qu'on a observé dans la couche active GaAs de l'échantillon B. Elle présente une bande dissymétrique située à 1,508 eV (à 77 K et de largeur à mi-hauteur 9 meV) (figure II.22) et 1,426 eV (à 300 K et de largeur à mi-hauteur 33 meV) (figure II.23). Comme dans l'échantillon B, on a affaire à des transitions bande à bande auxquelles se superposent des transitions excitoniques.

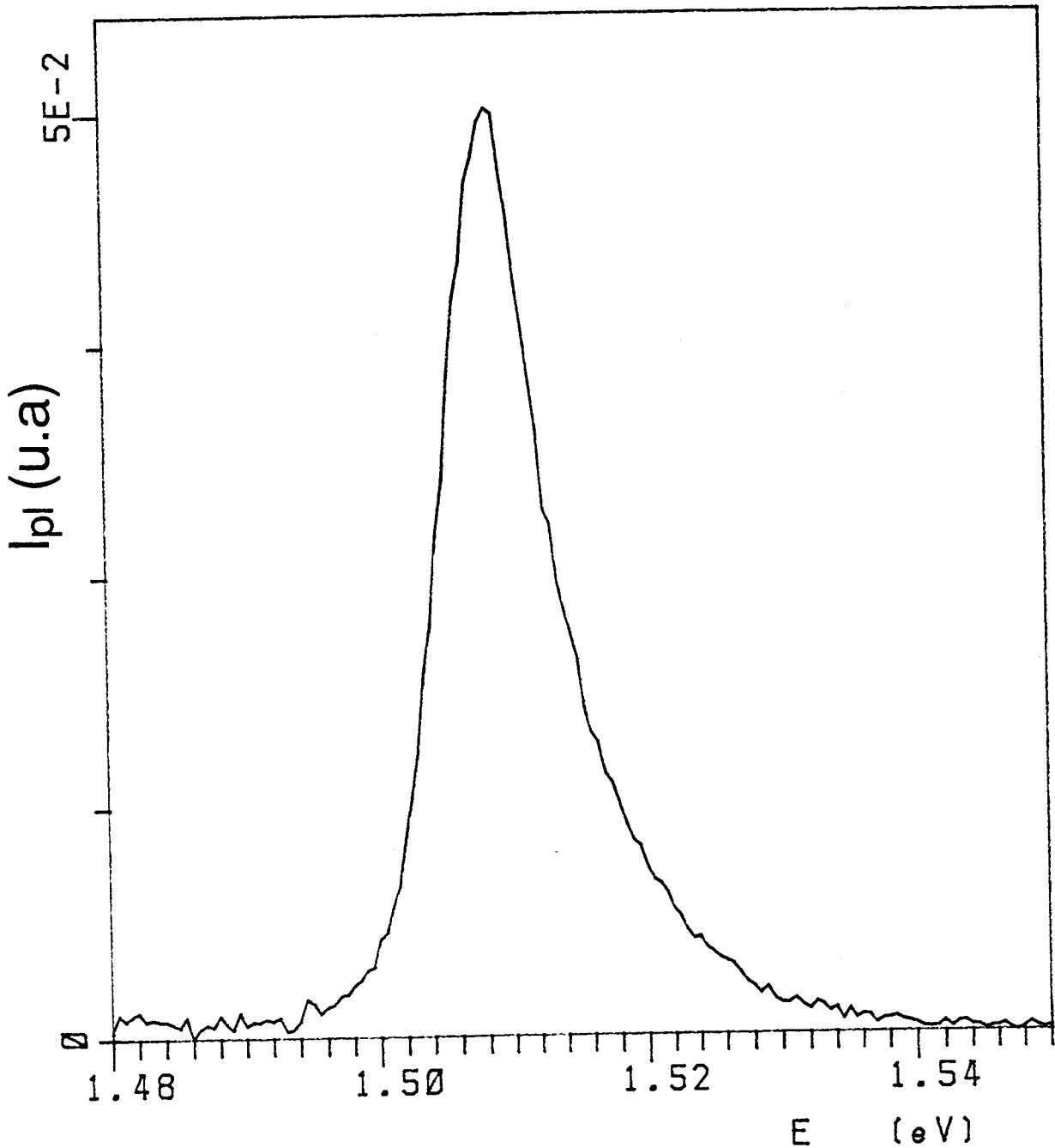


Figure II. 22 : Spectre de photoluminescence de la couche GaAs de l'échantillon A à 77 K ($\Phi = 0,1 \text{ kW/cm}^2$).

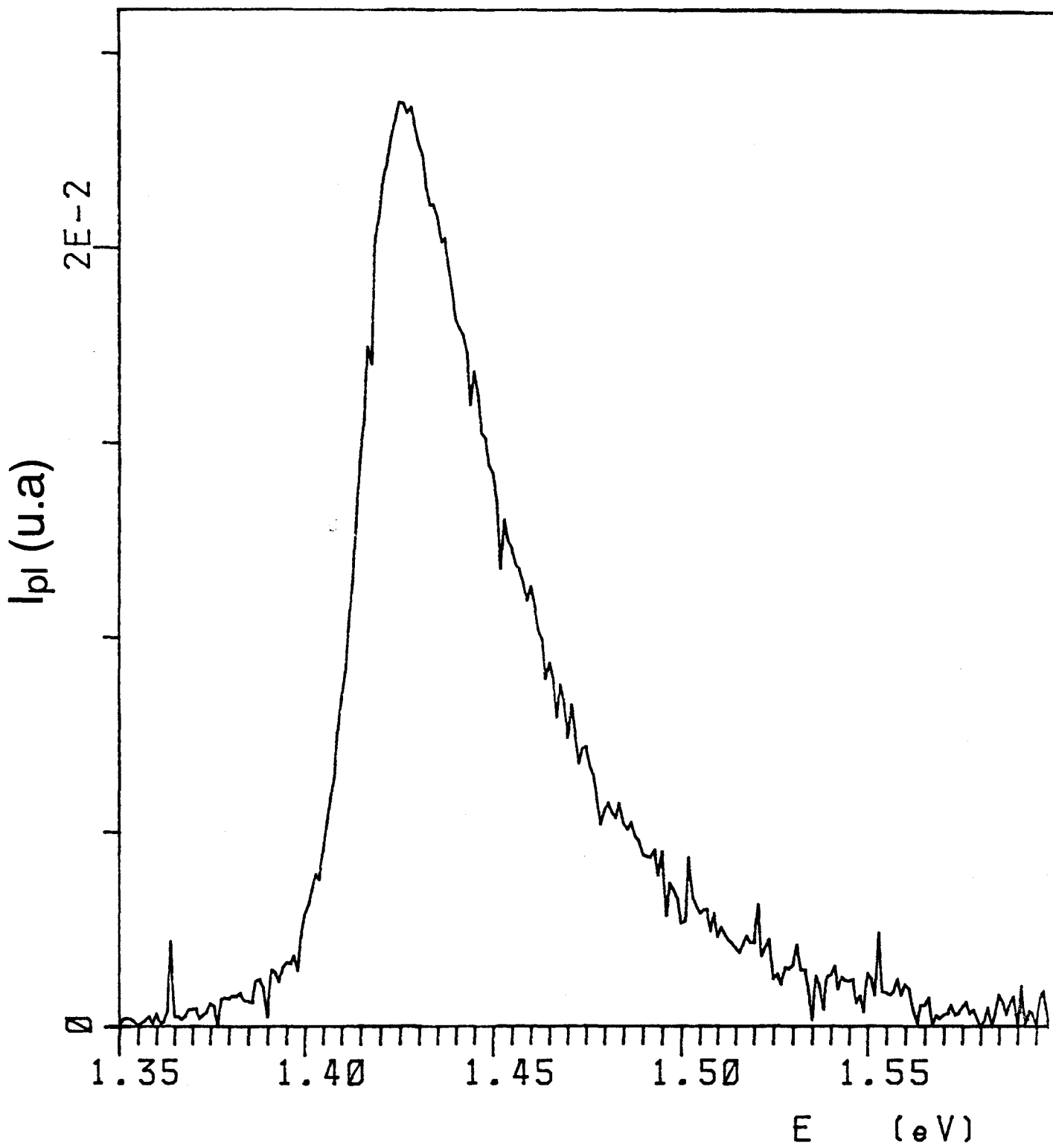


Figure II.23: Spectre de photoluminescence de la couche GaAs de l'échantillon A à 300 K ($\phi = 5 \text{ kW/cm}^2$).

II-3-2) GaAlAs :

Toutes les bandes de luminescence détectées dans les couches GaAlAs, ont été mesurées avec une excitation laser de longueur d'onde $\lambda=0,531 \mu\text{m}$ (2,33 eV). Le rayonnement laser est complètement absorbé par la couche supérieure GaAlAs et par la couche active GaAs. Cela rend impossible toute caractérisation de la couche GaAlAs la plus profonde. Les incertitudes sur la composition exacte de l'alliage ternaire et l'élargissement des bandes par effet d'alliage, rendent plus difficile l'identification des impuretés résiduelles dans la couche GaAlAs que dans la couche GaAs.

II-3-2-a- Bande interdite directe :

Les couches GaAlAs des échantillons B de type p sont non intentionnellement dopées (dopage par impuretés résiduelles où le carbone est l'accepteur résiduel dominant). Le spectre de photoluminescence de la couche GaAlAs de l'échantillon B comprend deux bandes situées à 2,0404 eV et à $\approx 1,99$ eV. Par analogie à ce que nous avons observé dans GaAs, la première bande de luminescence (à 2,0404 eV) est associée aux recombinaisons (D^0, X) (figure II.24). Elle ne change pas de position lorsqu'on augmente la densité d'excitation (figure II.25). Elle est plus large que les transitions identiques dans GaAs (4 meV au lieu de 0,8 meV), sans doute du fait de l'effet d'alliage (fluctuation de composition locale). Cette bande correspond à une composition en aluminium de $x=0,36$ (voir le paragraphe I-2-2), alors que les mesures par double diffraction des rayons X ont données $x=0,38$ (voir tableau II.1).

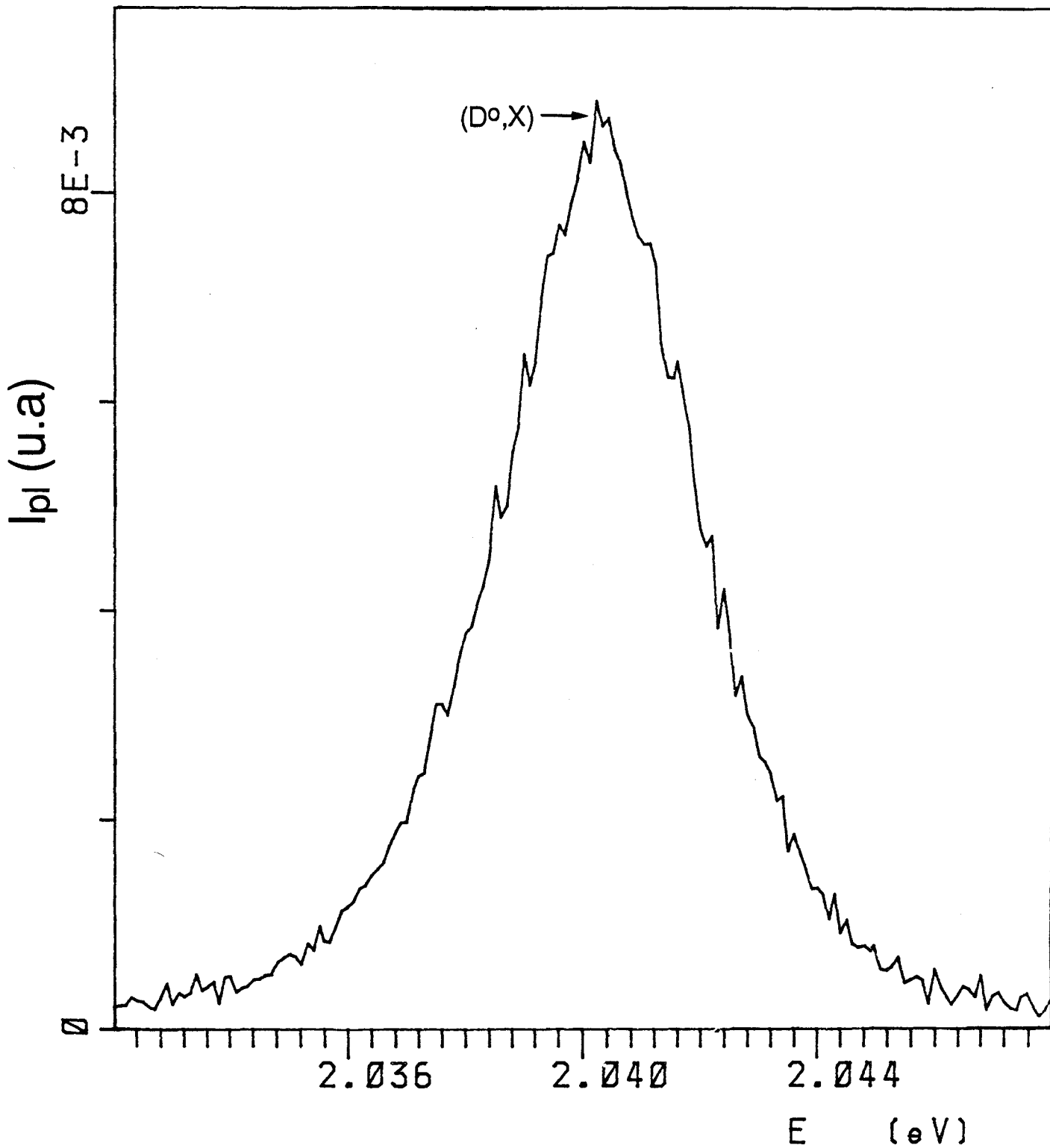


Figure II.24 : Bande de luminescence (D^0, X) de la couche de surface GaAlAs de l'échantillon B à 2,6 K ($\Phi = 1 \text{ kW/cm}^2$).

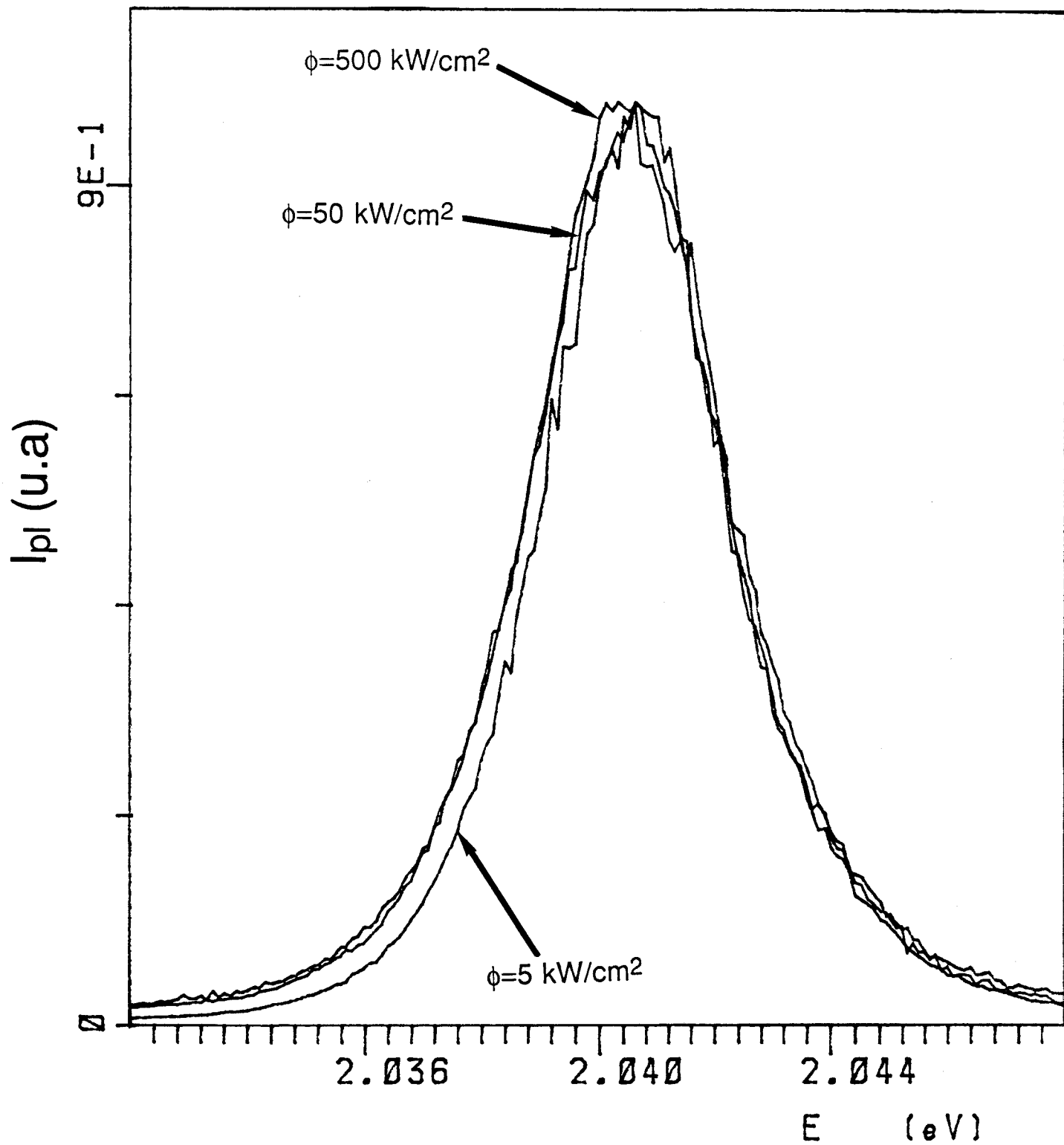


Figure II.25: Variation de la bande (D^0, X) détectée dans la couche de surface GaAs de l'échantillon B, en fonction de la densité d'excitation à $2,6 \text{ K}$.

La seconde bande de luminescence se comporte de façon similaire à celle associée aux transitions (e,A^0) et (D^0,A^0) observée dans la couche GaAs également non dopée. Elle comprend deux pics à $\approx 1,99$ eV et à $\approx 1,94$ eV (figure II.26). Ainsi, le premier pic (à 1,99 eV) a une largeur à mi hauteur de 40 meV, et serait associé à des recombinaisons bande-accepteur (e,A^0) , l'accepteur le plus probable étant le carbone. Le pic à 1,94 eV résulterait de recombinaisons donneur-accepteur (D^0,A^0) . Dans les deux cas, l'accepteur serait le carbone en site arsenic C_{As} . Cependant, la différence d'énergie entre les transitions (e,A^0) et (D^0,X) est de l'ordre de 50 meV et n'est pas compatible avec l'énergie d'ionisation du carbone (32 meV) mesurée par Heilman et al. (1990) (voir figure (I.17)). Il n'existe pour le moment aucune explication satisfaisante de ce désaccord.

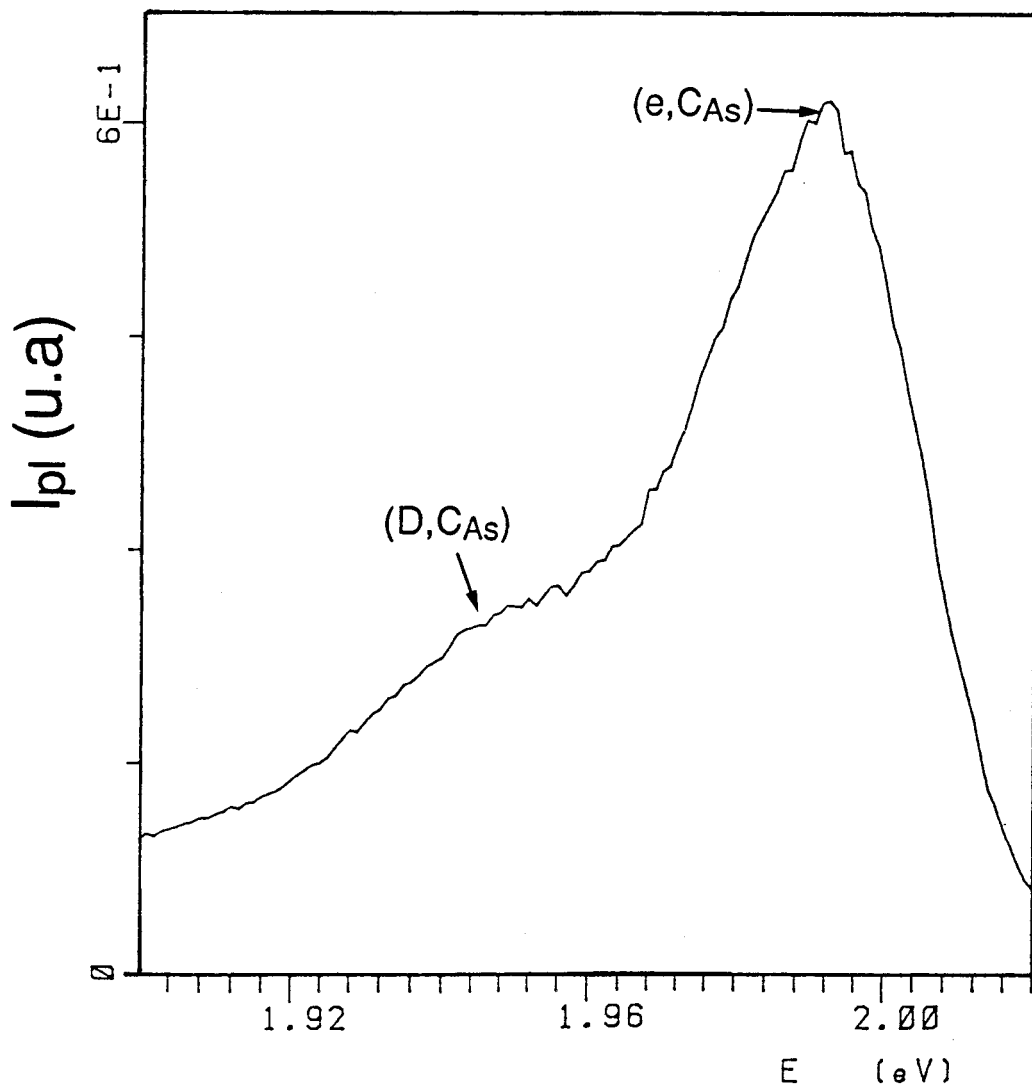


Figure II.26 : *Pics de photoluminescence détectés dans la couche de surface GaAlAs de l'échantillon B à 2,6 K ($\Phi = 5 \text{ kW/cm}^2$).*

II-3-2-b- Bande interdite indirecte :

D'après les mesures de double diffraction des rayons X, la composition x en aluminium dans la couche supérieure GaAlAs des échantillons A, C et D est supérieure à 0,44 (voir tableau II.1). Cela signifie que ces échantillons présentent des bandes interdites indirectes. Ainsi, les spectres de photoluminescence révèlent deux pics à 2,048 eV (peu intense) et à $\approx 1,99$ eV dans la couche GaAlAs dopée Si de l'échantillon A (figure II.27). Le pic à 2,048 eV pourrait être associé à des recombinaisons (D^0, X), puisque sa position ne change pas lorsqu'on augmente la densité d'excitation. Cependant, ce pic est très large (17 meV), en tout cas beaucoup plus que ce que l'on a observé dans l'échantillon B à bande interdite directe (4 meV): son origine exacte reste indéterminée. Ce pic n'est plus observé lorsqu'on augmente la température (à ≈ 20 K). La deuxième bande de luminescence est située à $\approx 1,99$ eV et a une largeur à mi-hauteur de 32 meV. Cette transition met sans doute en jeu des accepteurs (Si_{As} ?) sans qu'il soit possible de donner plus de précision.

Le spectre de photoluminescence de l'échantillon D contient deux pics de luminescence situés respectivement à 2,01 eV et à 1,96 eV (figure II.28). Les spectres des échantillons A et D sont qualitativement similaires (le spectre de l'échantillon A est seulement décalé de ≈ 30 meV vers les grandes énergies). Cependant, ce décalage est dans le sens opposé à ce que l'on pourrait attendre étant données les compositions mesurées par DDX ($x \approx 0,44$ pour A et $x \approx 0,45$ pour D). Cette contradiction illustre bien la difficulté qu'il y a à utiliser la position d'une bande de luminescence pour obtenir des informations sur la composition exacte d'une couche de GaAlAs à bande interdite indirecte. Aux incertitudes quant à l'identification exacte des bandes de luminescence détectées (possibilité de détecter simultanément des transitions directes et indirectes, Oelgart et al. 1987) s'ajoute la très faible variation de la largeur de la bande interdite avec la composition (voir figure II.29). Le spectre de photoluminescence de la couche GaAlAs de l'échantillon C comprend quatre pics de luminescence (figure II.30). Sa complexité rend difficile toute tentative d'interprétation précise, qui n'apporterait sans doute pas de renseignements essentiels pour la compréhension du problème posé.

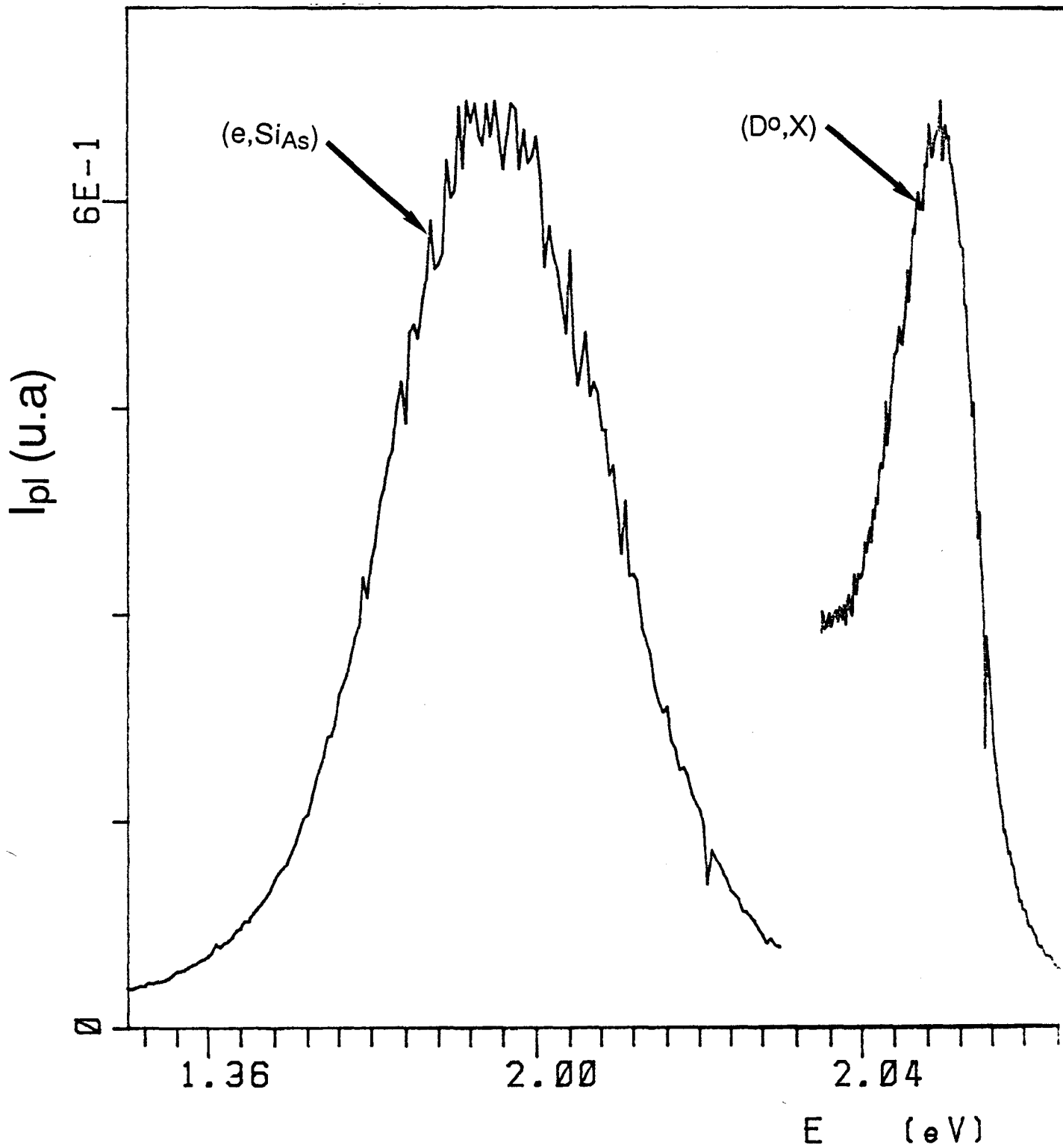


Figure II.27 : *spectre de luminescence observé dans la couche de surface GaAlAs de l'échantillon A à 2,6 K ($\Phi = 5 \text{ kW/cm}^2$)*

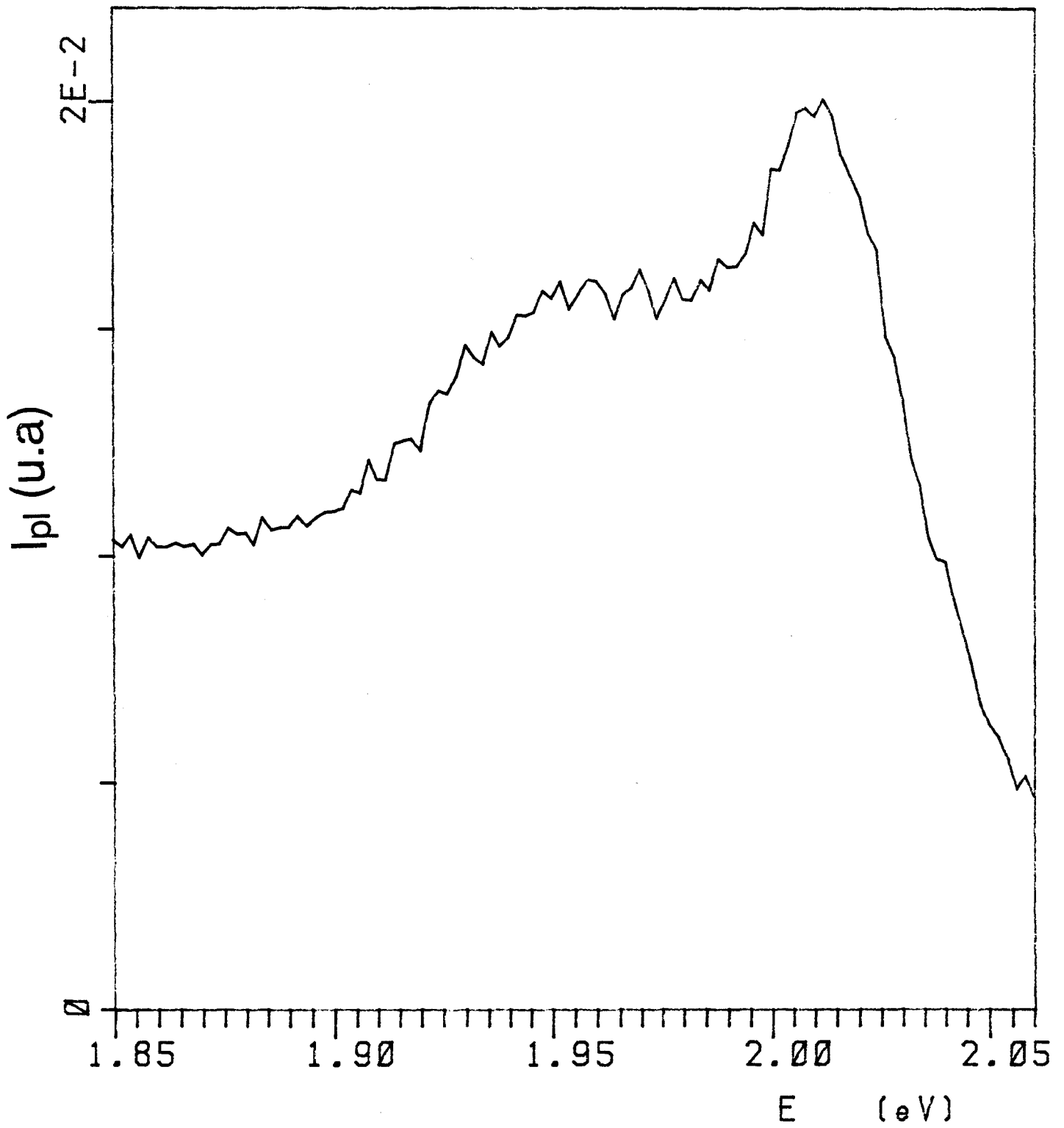


Figure II.28 : Spectre de photoluminescence de la couche de surface GaAlAs de l'échantillon D à 2,6 K ($\Phi = 5 \text{ kW/cm}^2$).

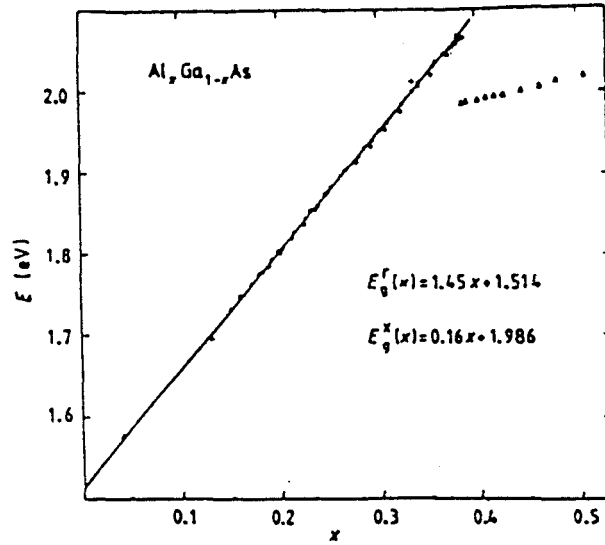


Figure II.29 : *Largeur de la bande interdite de l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ en fonction de x dans le cas d'une bande interdite directe et indirecte (Oelgart et al. 1987).*

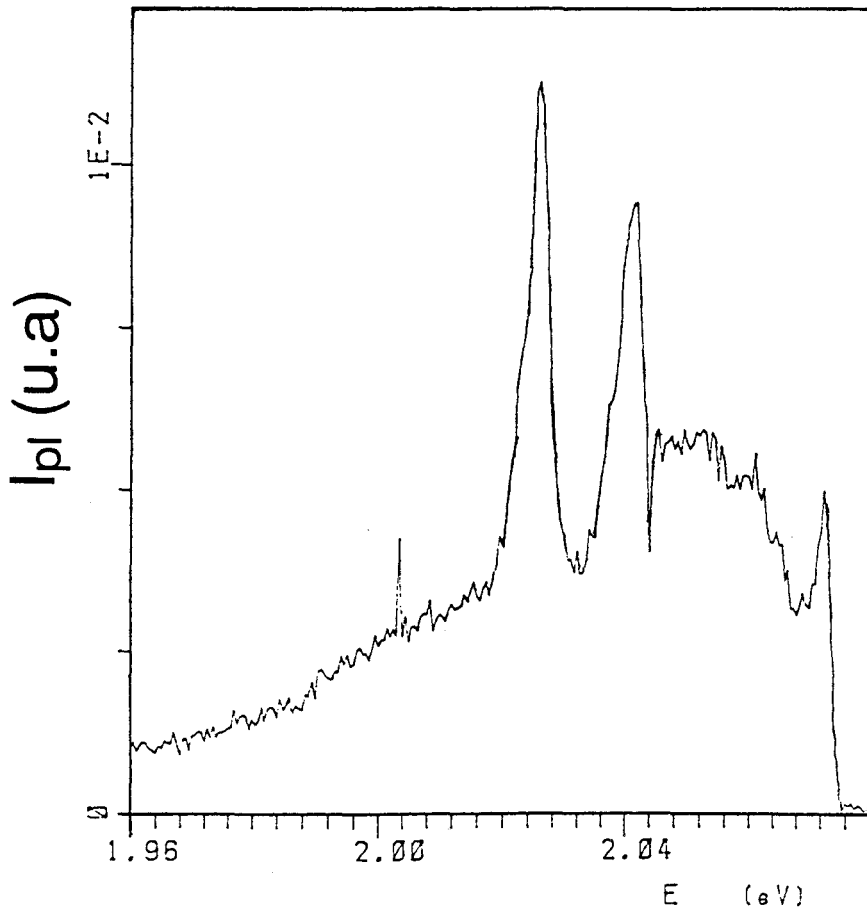


Figure II.30 : *Spectre de photoluminescence de la couche de surface GaAlAs de l'échantillon C à 2,6 K ($\Phi = 5 \text{ kW/cm}^2$).*

La couche mince de GaAs (300 Å) de l'échantillon E, se comporte comme un puits de potentiel bidimensionnel. Si les matériaux ne sont pas dopés (c'est notre cas), les courbures de bandes sont nulles, et les puits quantiques sont carrés, de même que les barrières qui les séparent (figure II.31). L'énergie des états quantifiés des électrons et des trous, dépend de la largeur du puits de potentiel et par conséquent l'énergie des photons émis par recombinaison de paires électron-trou en dépend aussi.

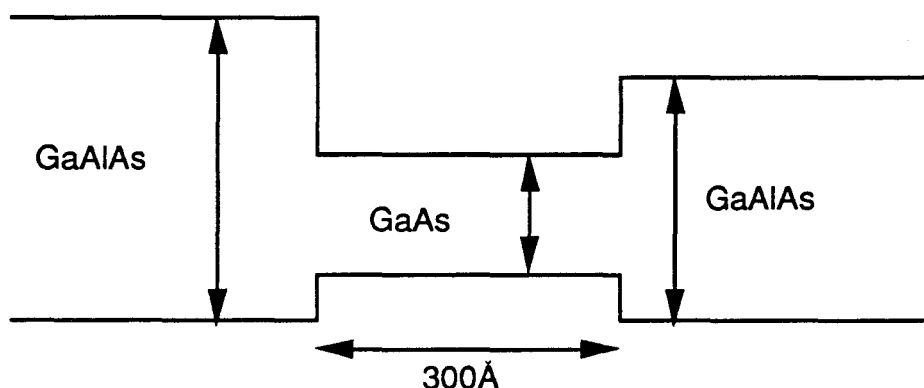


Figure II.31 : Structure d'un puits quantique dans une hétérostructure GaAs-GaAlAs.

La couche active GaAs de l'échantillon E comprend deux bandes de luminescence à 1,5187 eV et à 1,505 eV à la température d'hélium liquide. La première bande située à 1,5187 eV, de largeur à mi-hauteur 3,6 meV, est associée à la recombinaison des excitons libres (X) (E_1 -hh₁ où hh sont les trous lourds) (figure II.32). Cette bande ne change pas de position lorsqu'on augmente la densité d'excitation, mais on constate un élargissement de la bande de l'ordre d'un meV. La deuxième bande de luminescence est située à une énergie de 1,505 eV. Cette bande est peu intense, et a une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 23 meV. Lorsqu'on augmente la densité d'excitation, l'intensité de luminescence de cette bande croît moins vite que celle de la bande à 1,5187 eV et on n'observe pratiquement plus que celle-ci (figure II.33). Ceci suggère que le pic 1,505 eV pourrait être dû à la recombinaison d'excitons liés à une impureté dans le puits quantique (A^0, X), où l'accepteur résiduel serait le carbone.

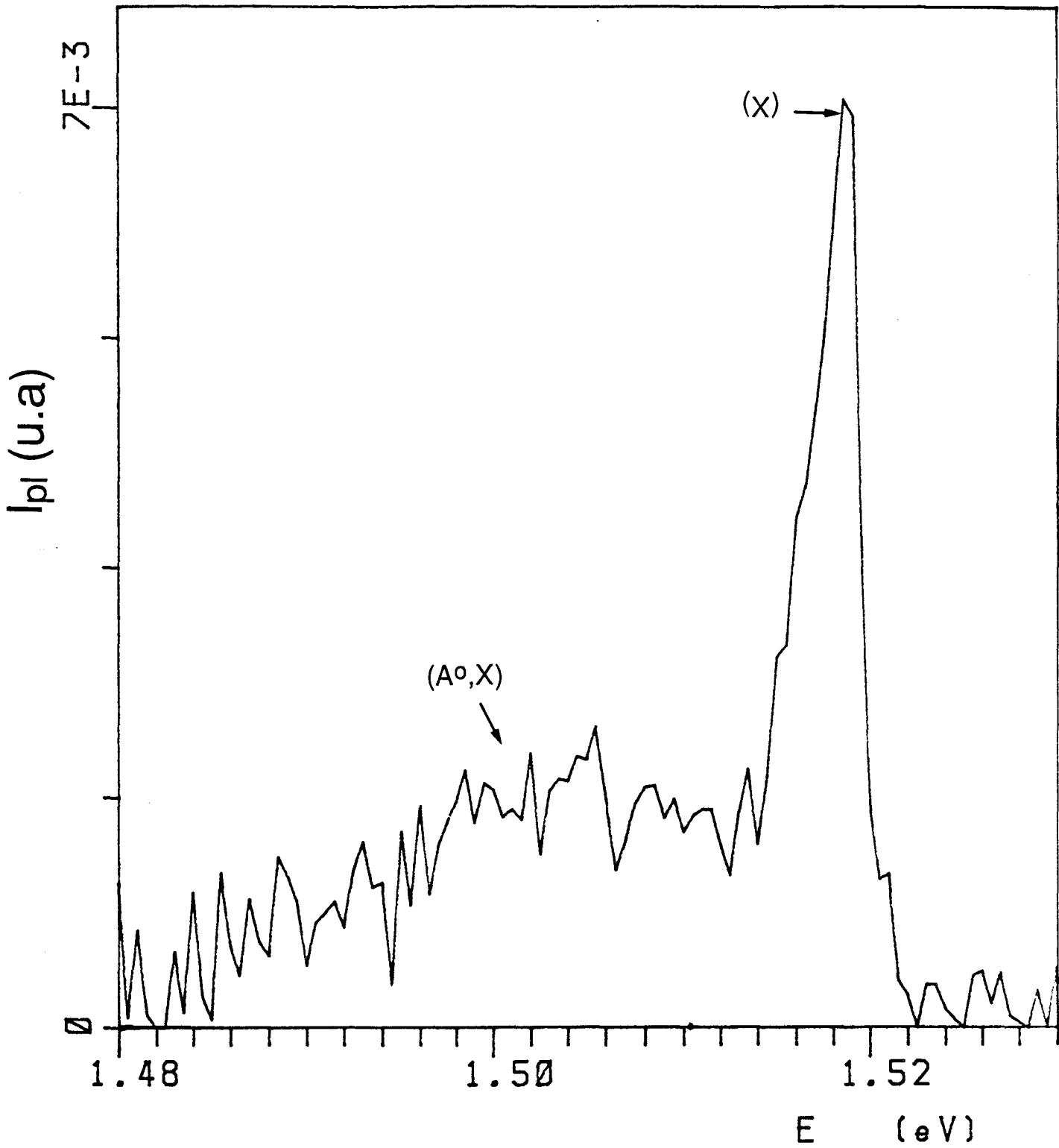


Figure II.32 : Pics de photoluminescence (X) et (A^0, X) de GaAs détectés dans l'échantillon E à 2 K ($\Phi=0,1 \text{ kW/cm}^2$).

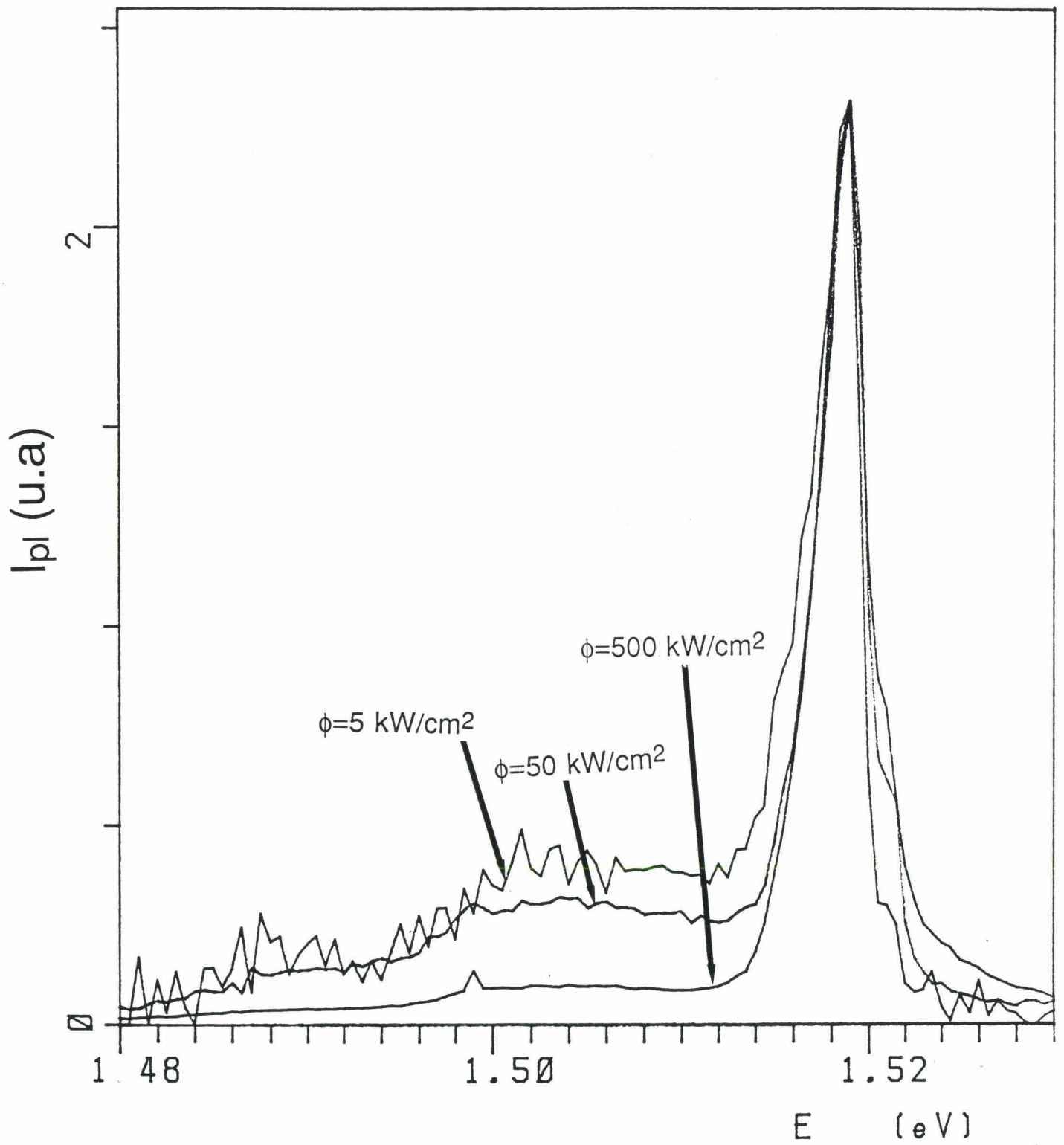


Figure II.33 : Variation des pics (X) et (A^0, X) en fonction de la densité d'excitation (GaAs, échantillon E) à 2,6 K.

Le spectre de photoluminescence à la température d'hélium liquide de la couche GaAlAs, comprend deux pics à 2,053 eV et à 2,02 eV (figure II.34). Le premier pic situé à 2,053 eV, a une largeur à mi-hauteur de 12 meV. Il est sans doute dû à des recombinaisons (D^0, X). Remarquons que les mesures de DDX donnent une composition $x \approx 0,4$: on est donc à la limite de la transition entre bande interdite directe et indirecte. Le second pic situé à 2,02 eV, a une largeur à mi-hauteur de 41 meV. Il est probablement dû à des recombinaisons bande-accepteur (e, C_{As}). La bande de luminescence de la couche $Ga_{0,76}Al_{0,24}As$ ($x=0,24$ visée) située à 1,826 eV, a également été détectée. Il nous a cependant été impossible d'effectuer des études plus précises à cause de sa très faible intensité.

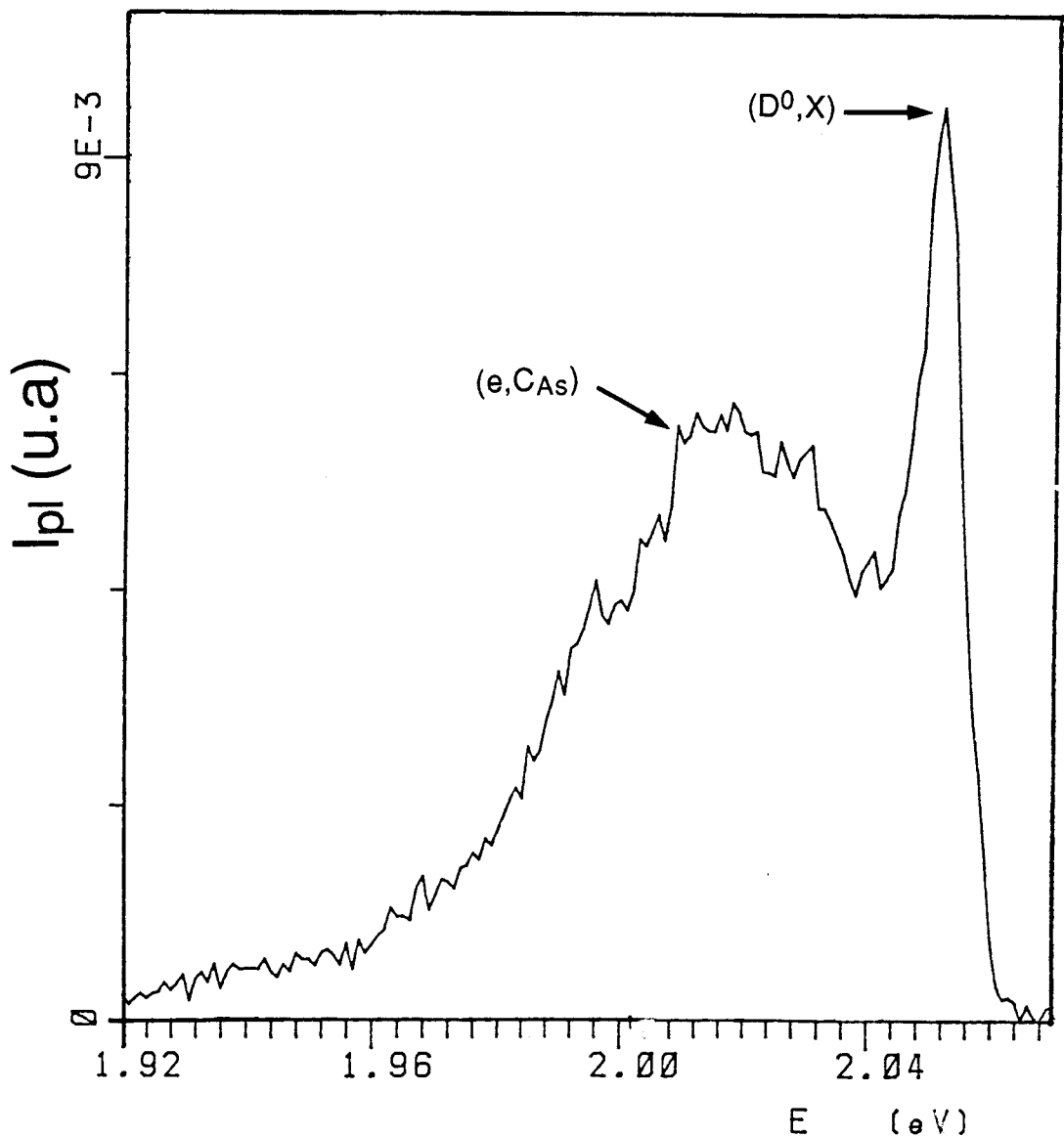


Figure II.34 : Spectre de photoluminescence dans la couche de surface GaAlAs de l'échantillon E à 2,6 K ($\Phi = 1 \text{ kW/cm}^2$).

II-4- DEGRADATION :

Petroff et Hartman (1973) ont montré qu'il était possible de créer les défauts caractéristiques de la dégradation dans des hétérostructures GaAs-GaAlAs en les irradiant avec un faisceau laser extérieur d'éclairement lumineux supérieur à quelques kW/cm². Nous avons ainsi dégradé des échantillons à 300 K à l'aide d'un laser krypton de longueur d'onde $\lambda=0,647 \mu\text{m}$, l'éclairement maximum disponible étant $\approx 1 \text{ MW/cm}^2$ (pour un diamètre du faisceau laser de $5 \mu\text{m}$ et une puissance émise de 500 mW). La couche supérieure GaAlAs est transparente au rayonnement laser qui est uniquement absorbé par la couche GaAs "active": les zones soumises au plus grand éclairement sont donc à l'interface entre la couche 'active' de GaAs et la couche de GaAlAs de surface. Tous les échantillons utilisés dans l'étude de la dégradation contiennent des indentations, qui permettent de repérer les zones dégradées lors des études en cathodoluminescence, en photoluminescence résolue spatialement et en double diffraction des rayons X (figure II.35). Les indentations, qui n'ont qu'un rôle de repérage dans notre cas, ont été appliquées avec une force de 50 g sur la face (001).

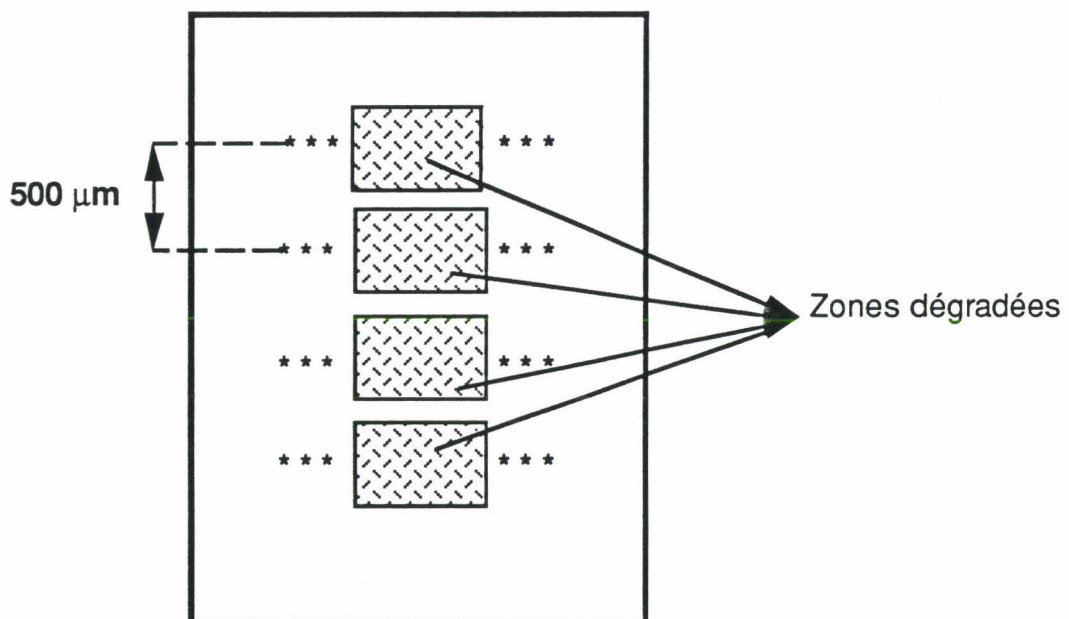


Figure II.35 : *Motif d'indentation pour le repérage des zones dégradées.*

II-4-1) Type p :

Des photographies en mode cathodoluminescence des zones dégradées ont été prises avant et après la dégradation à 300 K. En comparant ces photographies, on remarque que les défauts qui sont apparus pendant la dégradation ont été créés dans des zones ne contenant aucun défaut préexistant visible en cathodoluminescence. Après la dégradation de l'échantillon B (échantillon utilisé par Depraetère et al. 1990), on observe bien (en vérifiant le modèle de Depraetère et al. 1990) les phases successives de glissement suivant $\langle 110 \rangle$ (figure II.36) et de la montée suivant $\langle 100 \rangle$ (figure II.37).

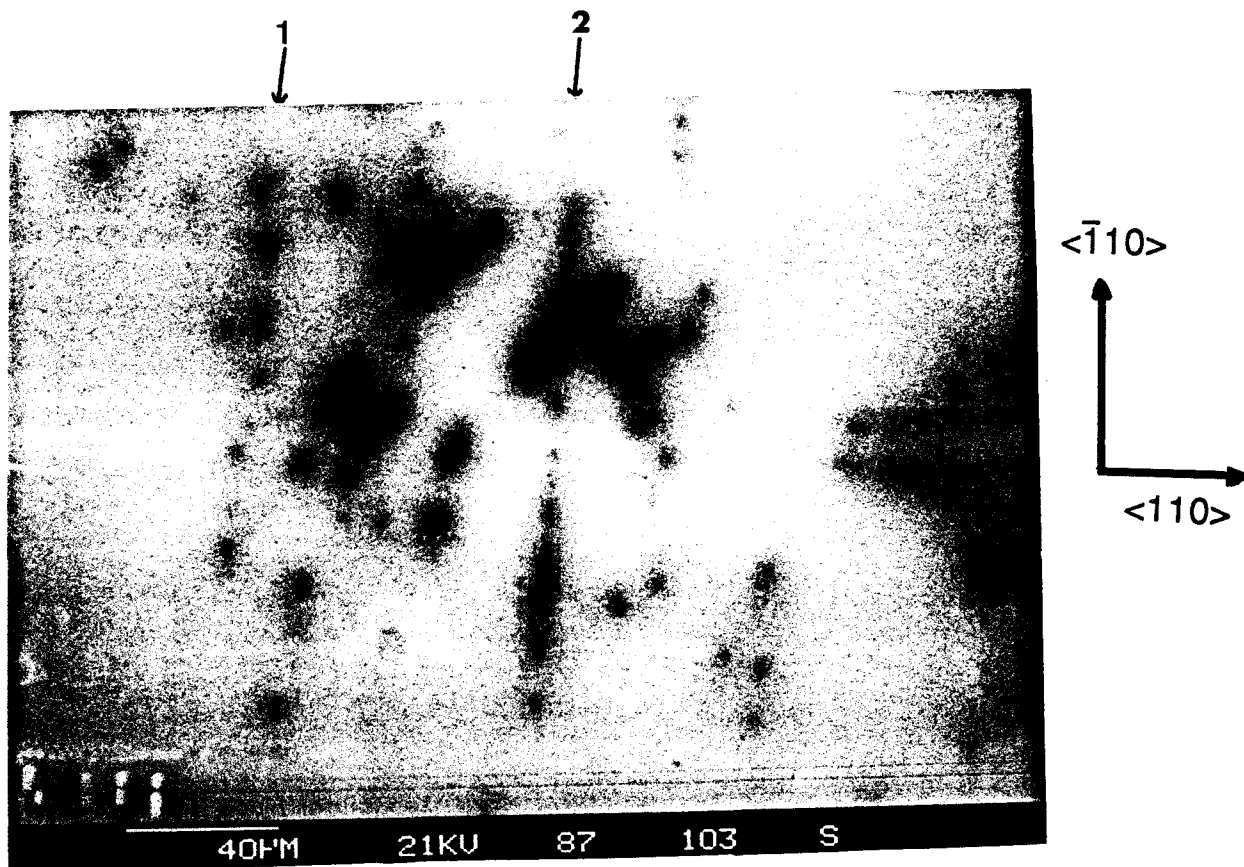


Figure II.36 : Alignements (1 et 2) de points noirs dans la direction $\langle 110 \rangle$ observés par cathodoluminescence dans l'échantillon B après dégradation.

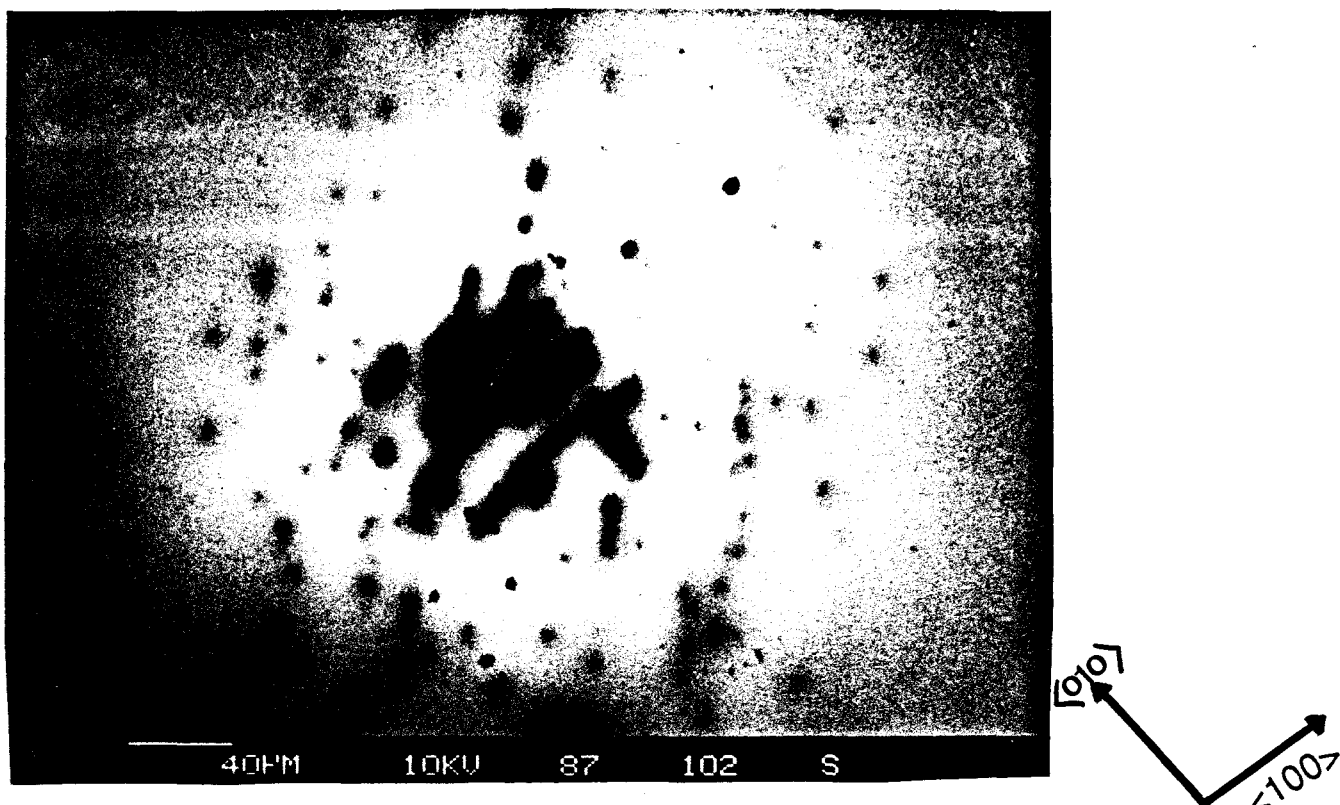


Figure II.37 : *Lignes noires suivant les deux directions $\langle 100 \rangle$ observées par cathodoluminescence dans l'échantillon B après dégradation.*

Dans les échantillons C et E, on n'observe que la deuxième phase de la dégradation, c'est à dire la montée des dislocations selon $\langle 100 \rangle$ (par formation des lignes noires selon $\langle 100 \rangle$), mais jamais du glissement selon $\langle 110 \rangle$. En fait le glissement n'a jamais été observé ailleurs que dans l'échantillon B. Nous avons essayé de dégrader l'échantillon D de type p sans succès: cet échantillon semble indégradable. Les échantillons B et C se dégradent facilement : toutes les zones essayées se dégradent. Par contre l'échantillon E est très difficile à dégrader : une seule zone a développé des défauts caractéristiques de la dégradation.

La caractérisation par photoluminescence résolue spatialement des zones dégradées des échantillons B, C et E, montre qu'il n'y a ni apparition, ni disparition d'aucune bande de luminescence dans la couche active GaAs et cela dans la gamme d'énergie allant de 0,7 eV jusqu'à 1,52 eV (bande interdite). En comparant les bandes de luminescence (D^0, X) de l'échantillon B, pris à très basse température sur une zone dégradée et en dehors des zones dégradées (dans les mêmes conditions), on remarque qu'il y a une forte diminution d'intensité de luminescence et

une diminution de la largeur à mi-hauteur de l'ordre de 0,3 meV (figure II.38), mais aucun déplacement de la bande. De même pour le pic de luminescence (D, C_{As}), on observe une forte diminution d'intensité de luminescence après la dégradation, alors que le pic (e, C_{As}) semble moins affecté par la dégradation (figure II.39).

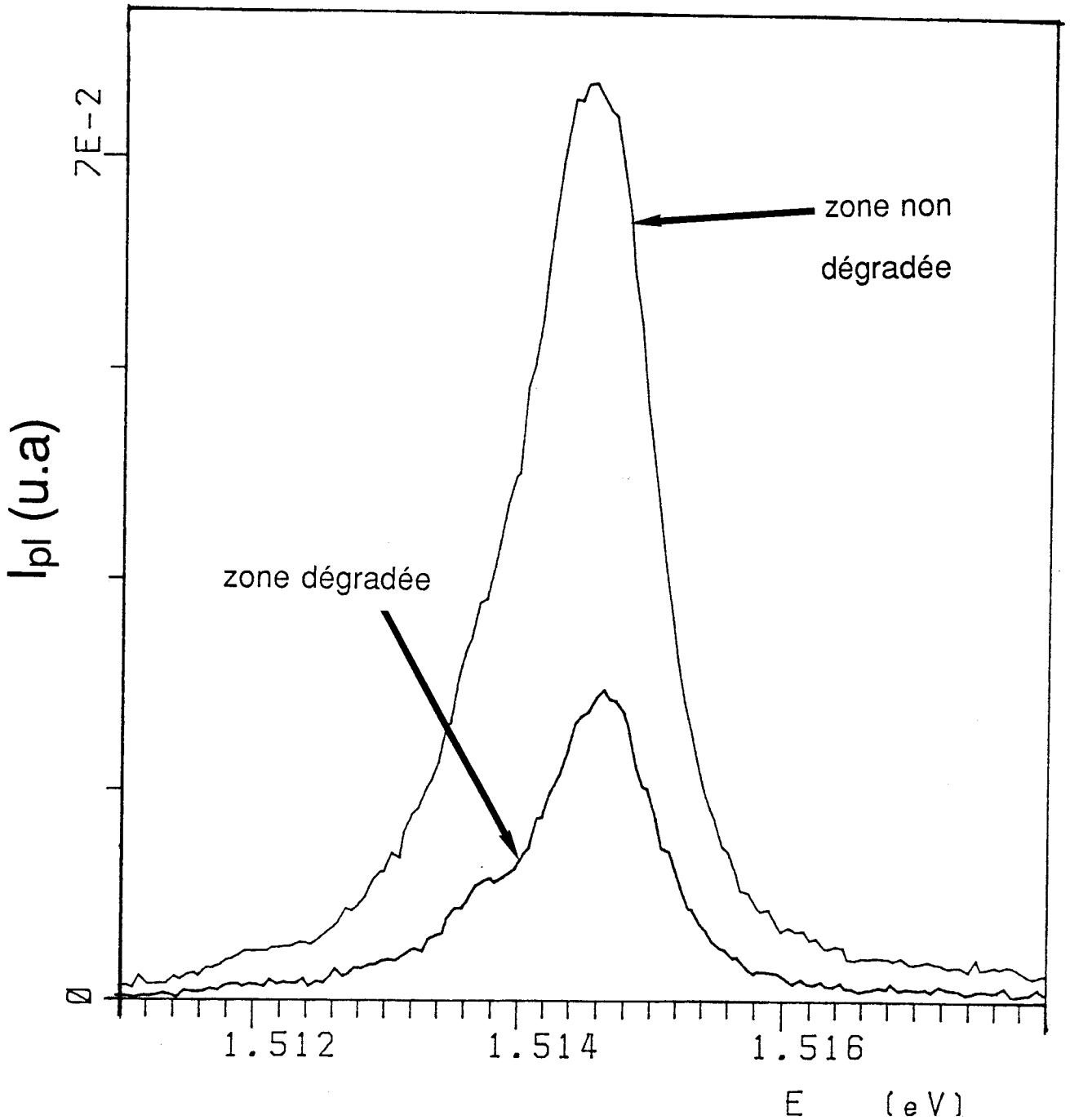


Figure II.38 : Bande de luminescence (D^0, X) mesurée dans GaAs de l'échantillon B sur des zones dégradées ou non ($T=3,6$ K et $\Phi=1$ kW/cm²).

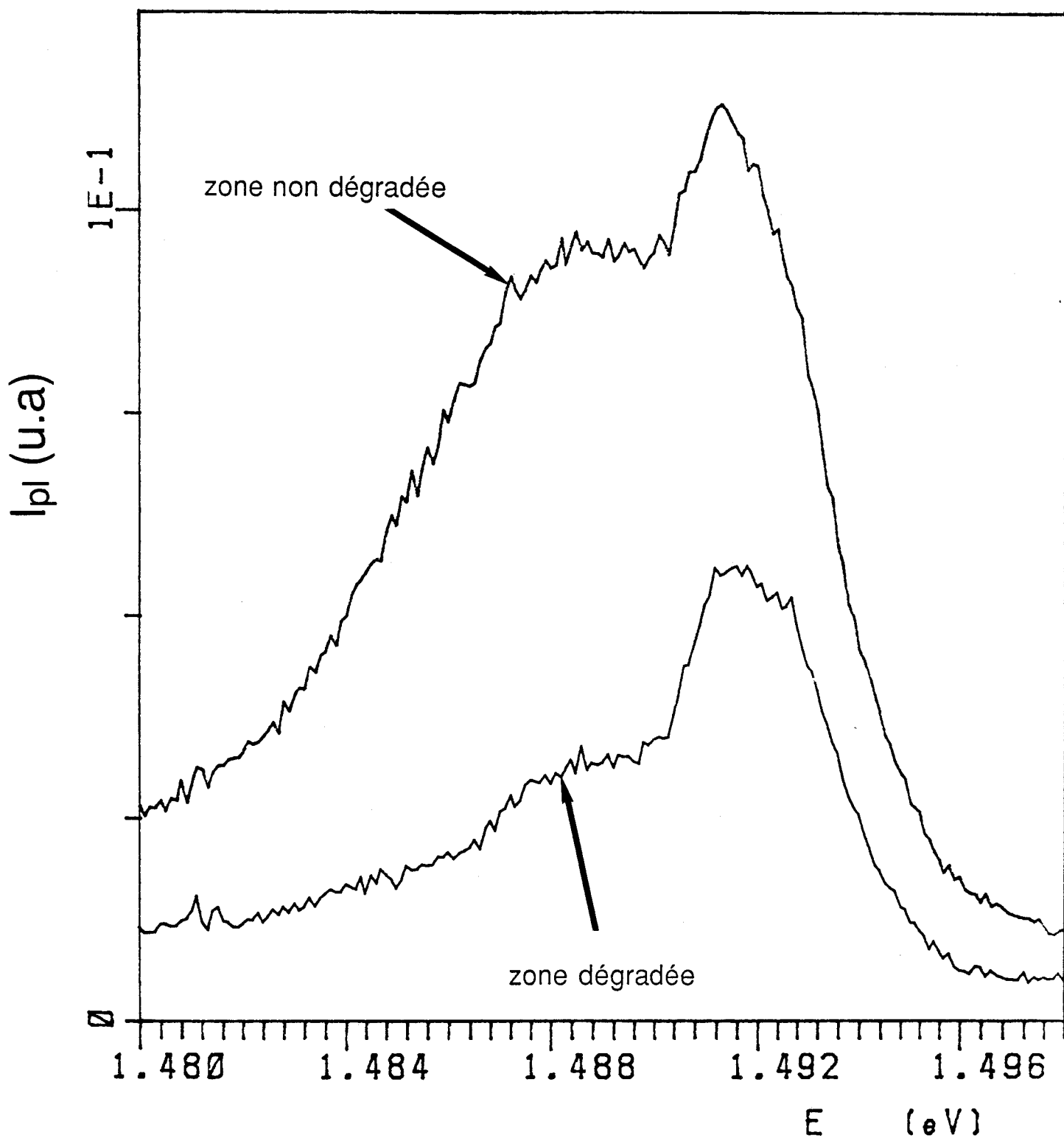


Figure II.39 : Pics (e, C_{As}) et (D, C_{As}) mesurées dans GaAs de l'échantillon B sur des zones dégradées ou non ($T=3,6$ K et $\Phi=1$ kW/cm²).

Les figures (II.37) et (II.40) montrent un même défaut observé par cathodoluminescence et par photoluminescence résolue. La résolution spatiale est moins bonne en photoluminescence, où les lignes noires ne sont pas résolues individuellement comme en cathodoluminescence. Différentes cartographies ont été obtenues en calant le spectromètre sur les maxima d'émission des transitions (D^0, X), (e, C_{As}) et (D, C_{As}). Remarquons que les transitions (e, C_{As}) et (D, C_{As}) ne sont pas très séparées énergétiquement (la différence d'énergie entre leurs maxima est de l'ordre de 4 meV, à comparer avec leurs largeurs à mi-hauteur de 4 et 8 meV). On observe une tache noire (regroupant toutes les lignes noires observées en cathodoluminescence) avec un contraste très fort sur les cartes relatives respectivement aux émissions (D^0, X) (voir figure II.40) et (D, C_{As}) (figure II.41), alors que la tache apparaît avec un contraste plus faible sur la carte relative à l'émission (e, C_{As}) (figure II.42). La figure (II.43) montre trois profils d'intensité de luminescence mesurés le long de la ligne AA' (passant par la zone dégradée), le spectromètre étant réglé aux énergies correspondant aux émissions (D^0, X), (e, C_{As}) et (D, C_{As}). Ces profils rendent compte des variations relatives d'intensité de luminescence dans les zones dégradées. Les transitions mettant en jeu les donneurs ((D^0, X) et (D, C_{As})) semblent plus affectées par la dégradation que les autres (e, C_{As}).

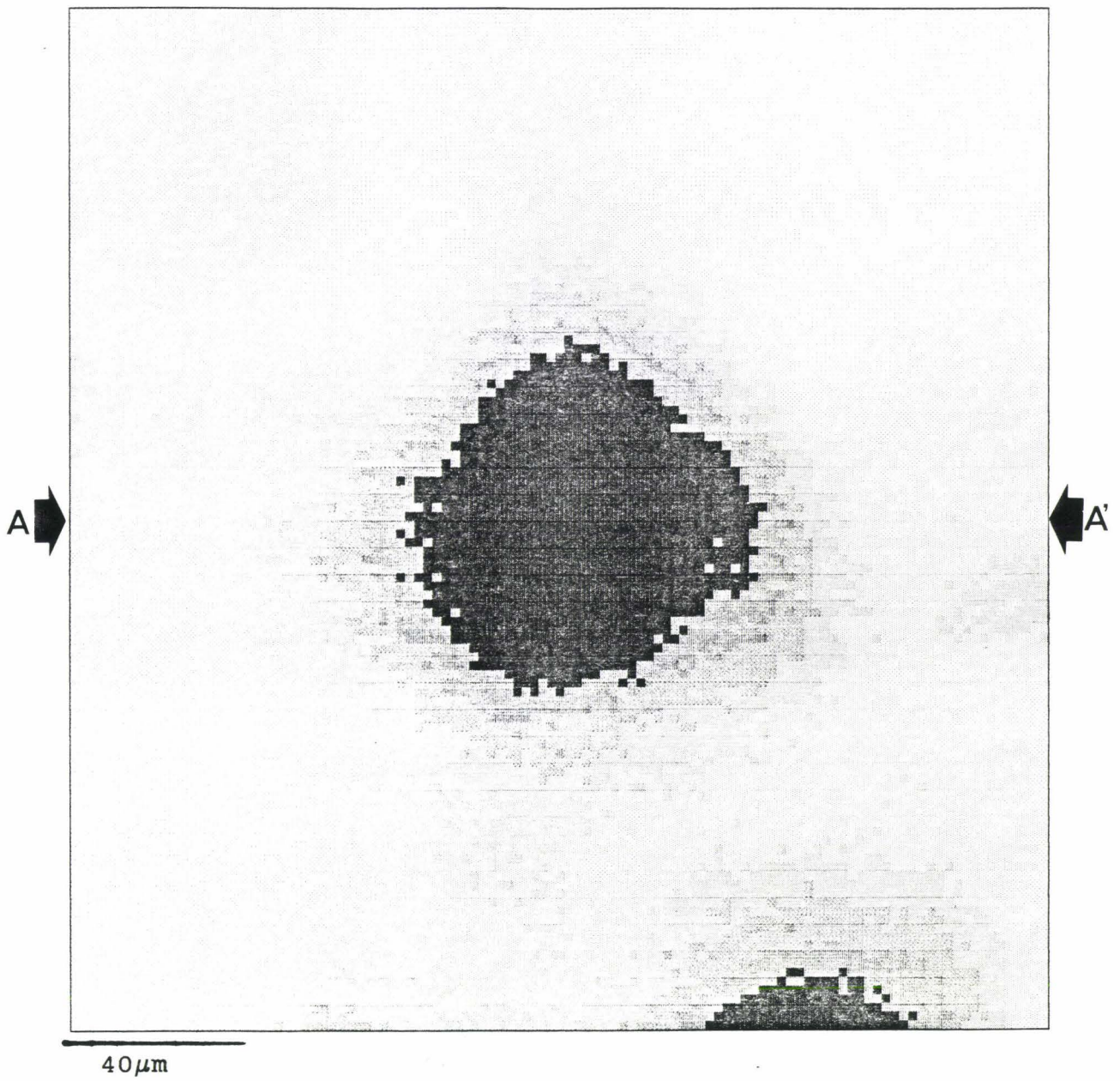


Figure II.40 : *Topographie d'intensité de luminescence à 3,6 K d'une zone dégradée de l'échantillon B ($h\nu=1,514\ \text{eV}$, (D^0, X)).*

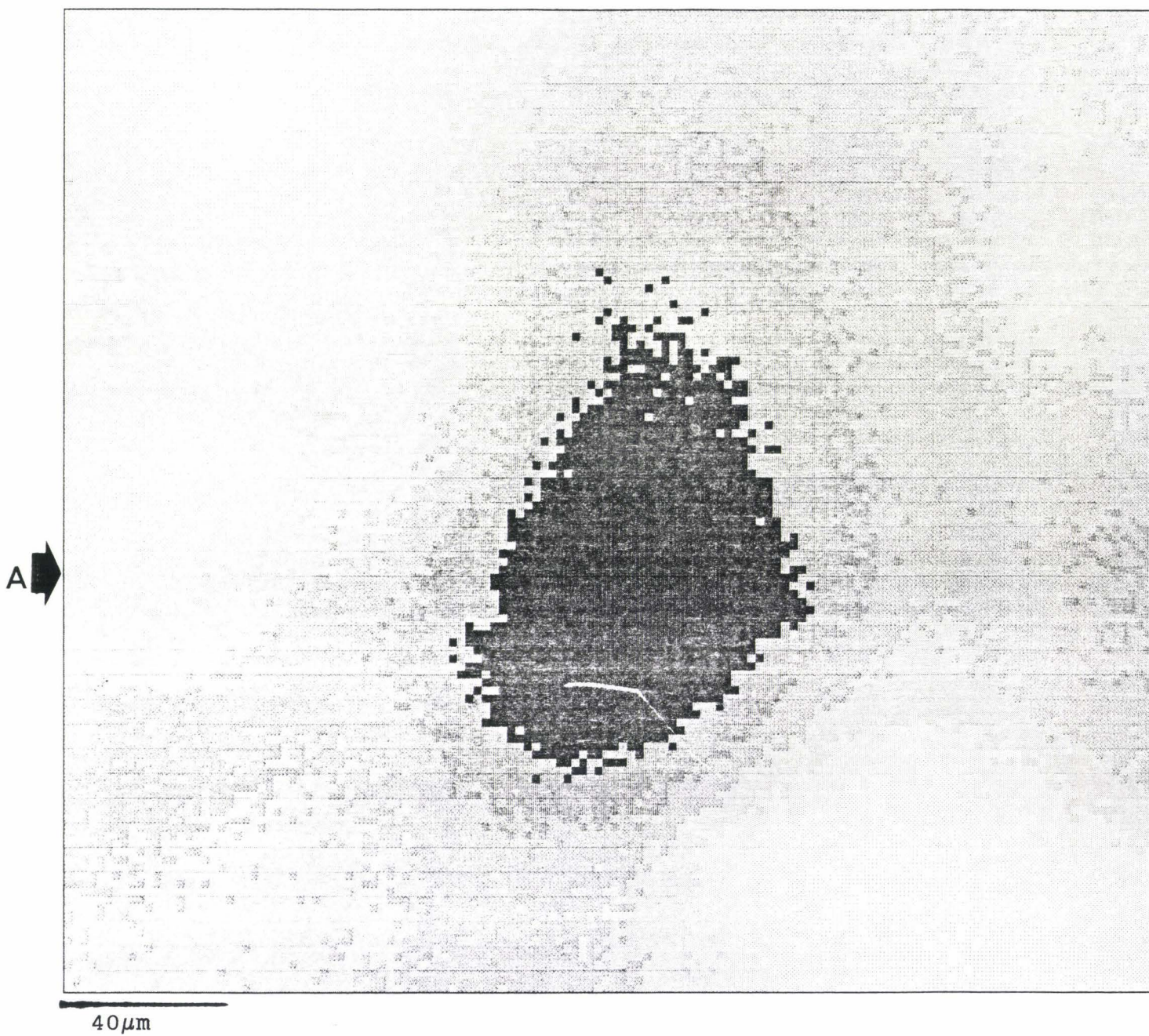


Figure II.41 : *Topographie d'intensité de luminescence à 3,6 K d'une zone dégradée de l'échantillon B ($h\nu=1,488$ eV, (D,CAs)).*

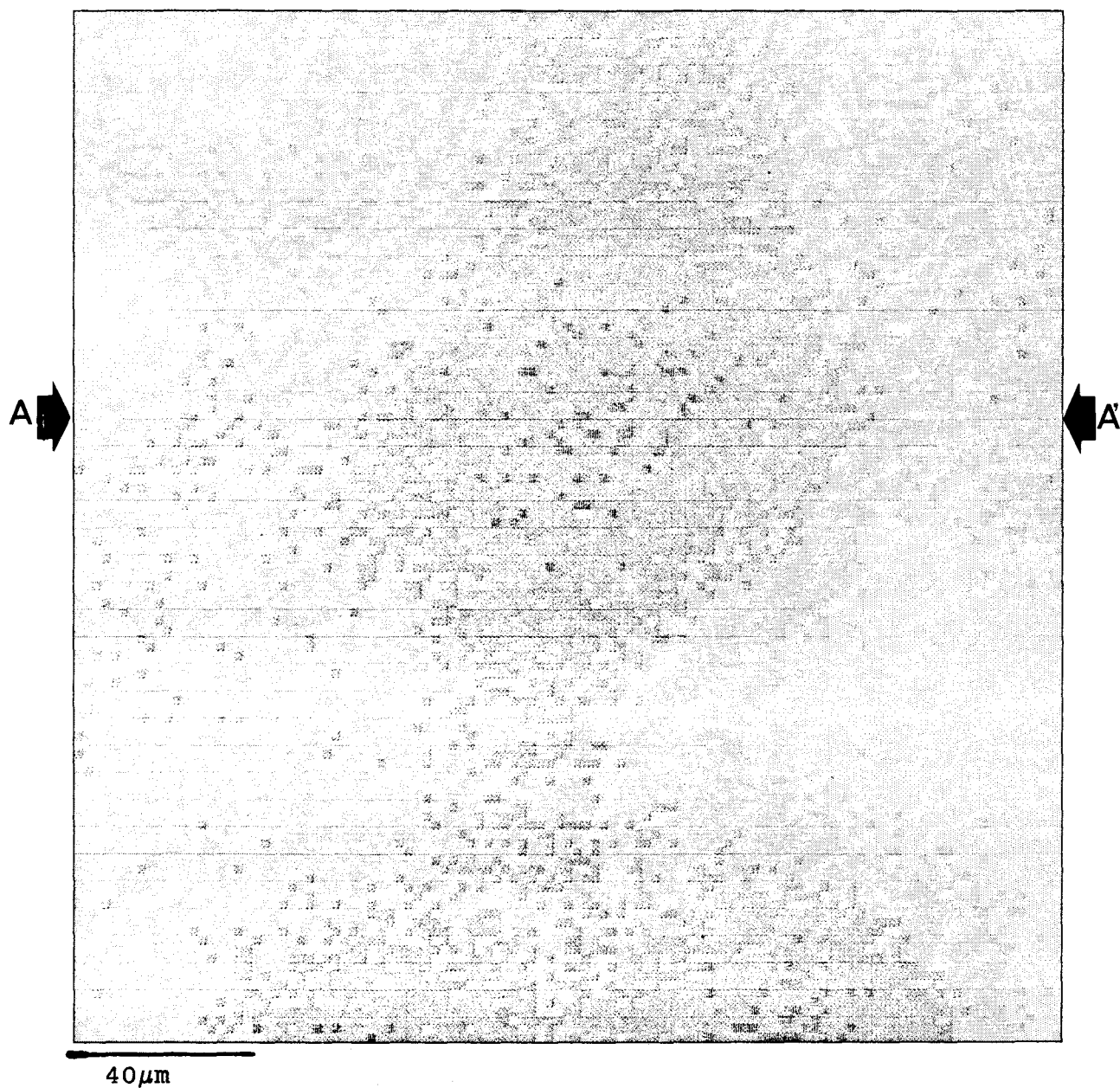


Figure II.42 : *Topographie d'intensité de luminescence à 3,6 K d'une zone dégradée de l'échantillon B ($h\nu=1,492$ eV, (e,CAs)).*

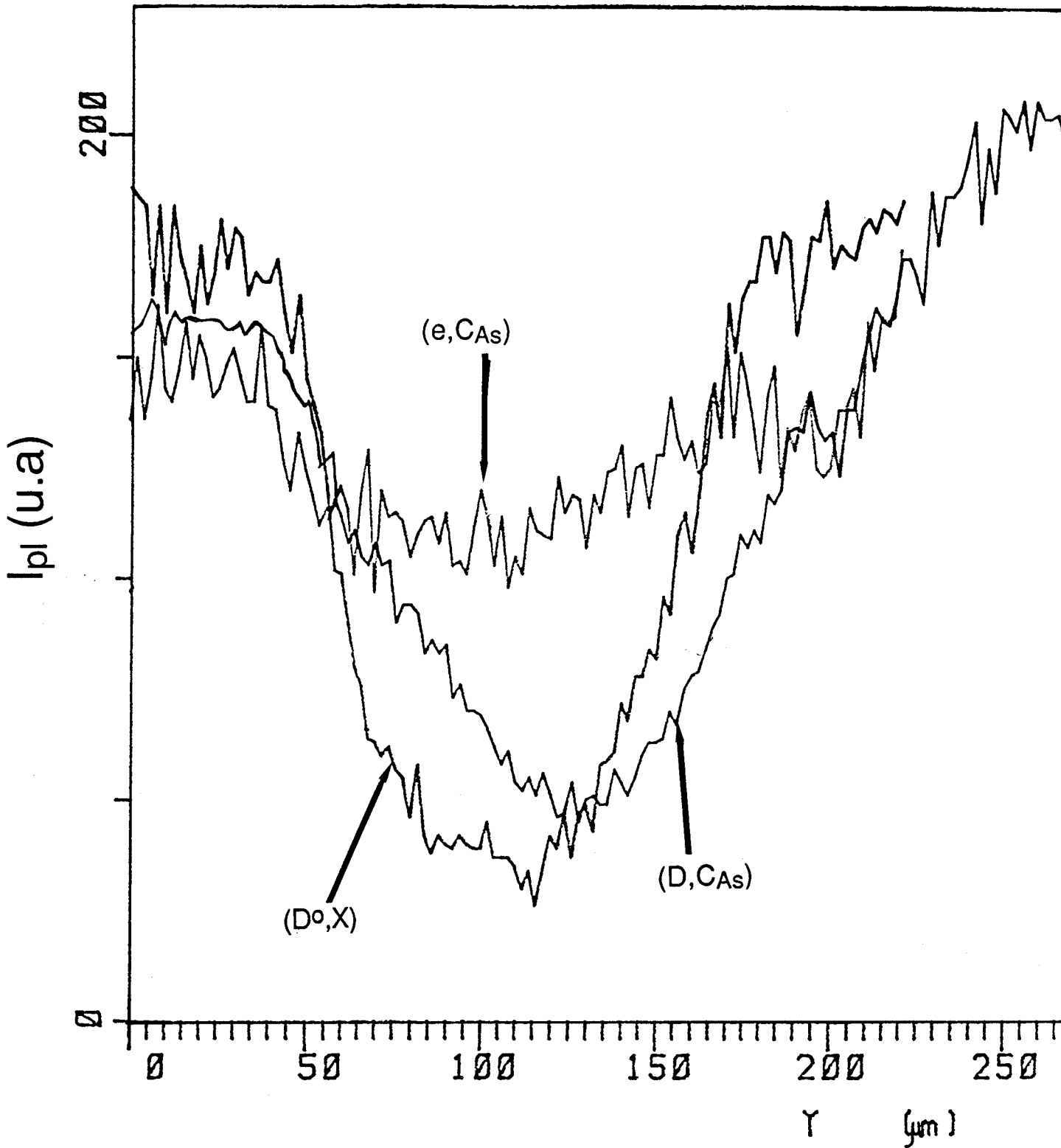


Figure II.43 : Profils d'intensité de luminescence le long de la ligne $\mathcal{A}\mathcal{A}'$ (voir fig II.40 à II.42) de la couche GaAs de l'échantillon B mesurés à 3,6 K sur une zone dégradée.

L'étude des bandes de luminescence de l'échantillon B à 77 K et à 300 K révèle une forte diminution de l'intensité de luminescence et une diminution de la largeur à mi-hauteur d'environ 2 meV (à 77 K) (figure II.44) et 6 meV (à 300 K) (figure II.45) dans les zones dégradées. De plus le maximum d'émission se décale d'environ 1 meV (à 77 K) et de 2 meV (à 300 K) après la dégradation.

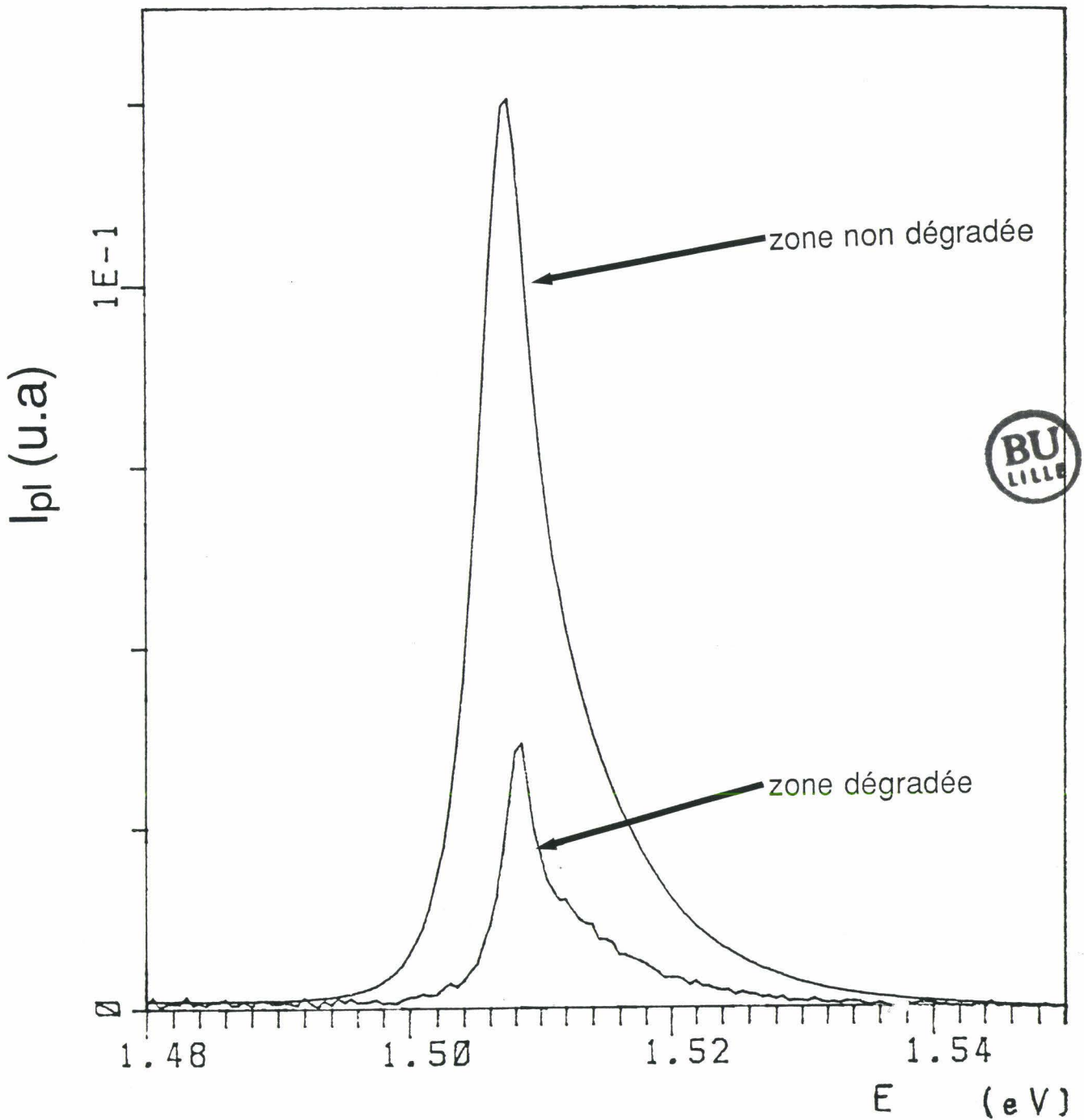


Figure II.44 : Spectres de luminescence à 77 K de GaAs de l'échantillon B mesurés sur des zones dégradées ou non ($\Phi = 5 \text{ kW/cm}^2$).

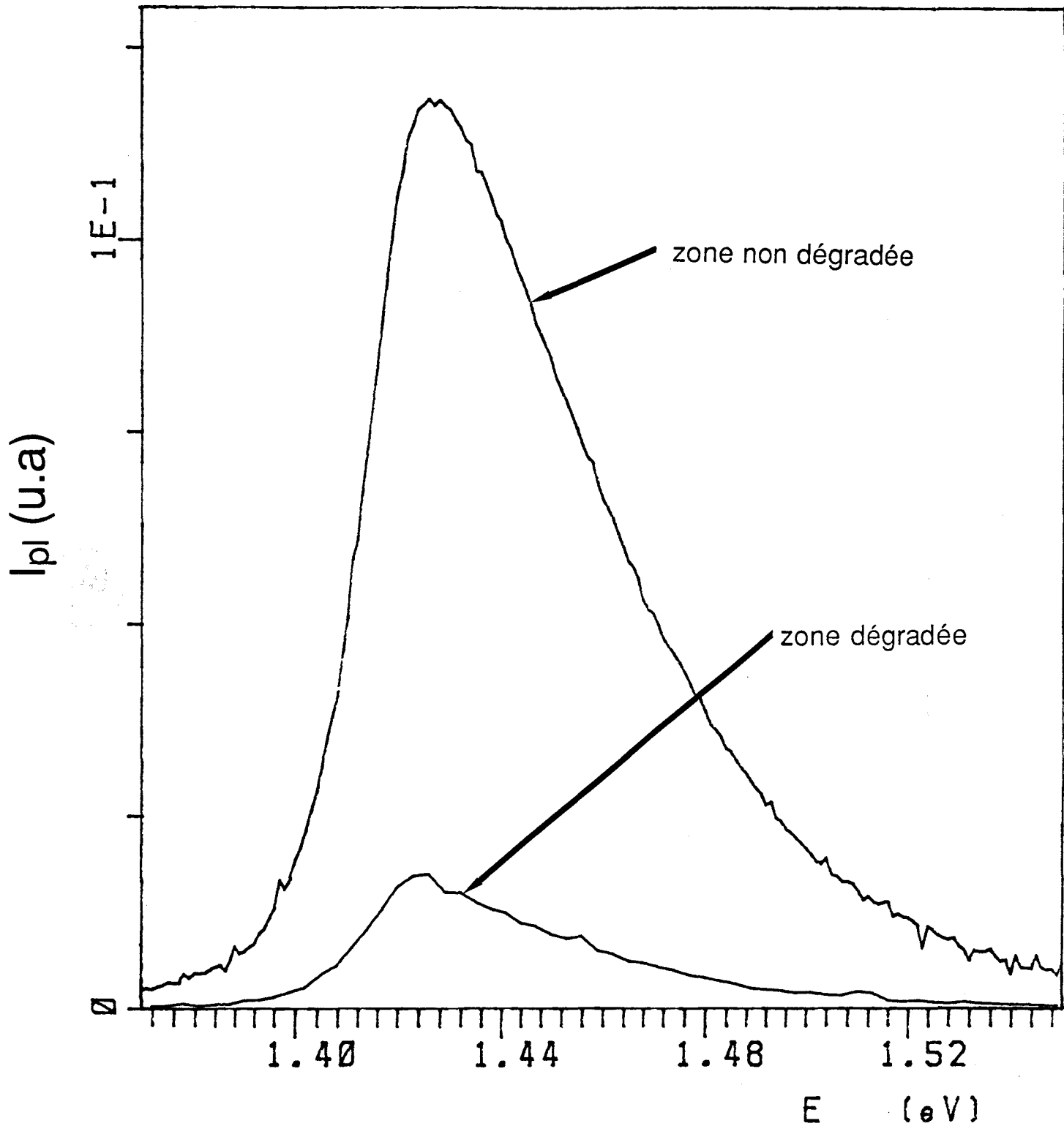


Figure II.45 : Spectres de luminescence à 300 K de GaAs de l'échantillon B mesurées sur des zones dégradées ou non ($\Phi = 50 \text{ kW/cm}^2$).

Aucun changement n'est observé dans les spectres de photoluminescence de la couche GaAlAs après la dégradation (même pas de diminution de l'intensité de luminescence). Ceci est confirmé par les cartographies d'intensité de luminescence obtenues pour les différentes émissions détectées dans les couches GaAlAs de tous les échantillons de type p (figure II.46): on n'observe aucun contraste spécifique, caractéristique de la dégradation. En fait, il est impossible de repérer les zones dégradées si le monochromateur est calé sur une bande de luminescence de GaAlAs. Pour effectuer une cartographie telle celle représentée sur la figure (II.46), il faut d'abord régler le monochromateur sur la luminescence de GaAs afin de repérer sur une zone dégradée, puis déplacer le monochromateur à la position désirée. Les défauts sont donc totalement confinés dans la couche active GaAs et ne se propagent pas dans la couche GaAlAs supérieure. Ceci confirme les observations publiées par Depraetère et al. (1990), obtenues de façon plus indirecte, quand au confinement des zones dégradées dans la couche GaAs. Ceci confirme également que les zones dégradées ne peuvent s'étendre que là où il y a injection de porteurs.

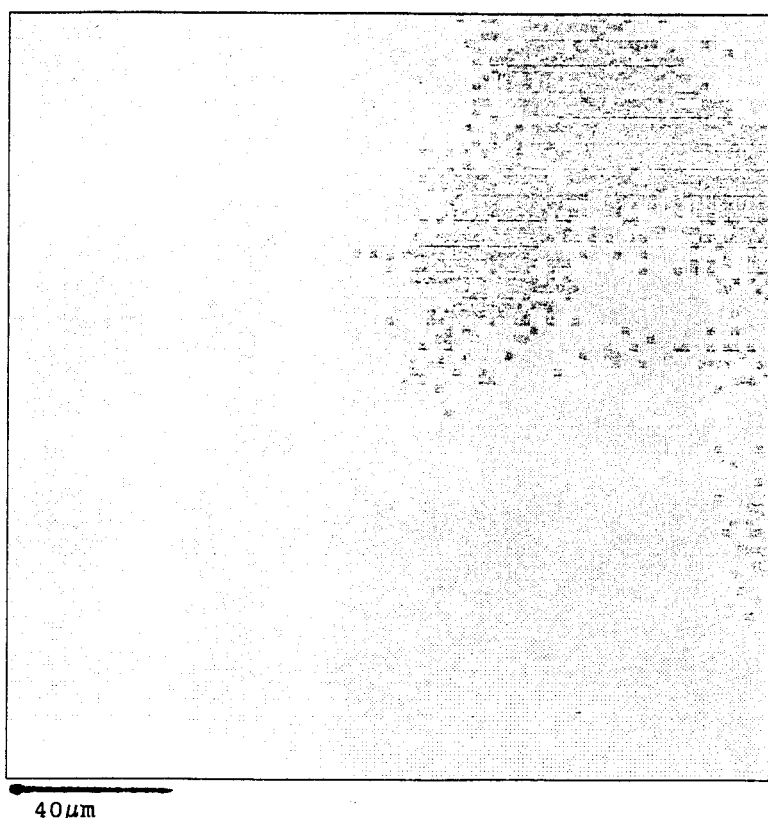


Figure II.46 : *Cartographie d'intensité de luminescence à 3,6 K (2,0404 eV, (D⁰,X)) dans GaAlAs de l'échantillon B, pour la même zone dégradée qu'aux figures (II.40, II.41 et II.42).*

II-4-2) Type n :

Pour l'échantillon A dont la couche active est dopée Si, il existe des zones peu sensibles au rayonnement lumineux quelle que soit la durée d'irradiation. Des photographies en mode cathodoluminescence des zones dégradées ont été prises avant et après la dégradation à la température ambiante. Encore une fois, seule la phase d'extension par montée des dislocations suivant les directions $\langle 100 \rangle$ est observée dans l'échantillon A (figure II.47).

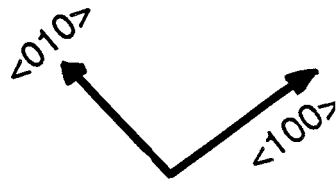
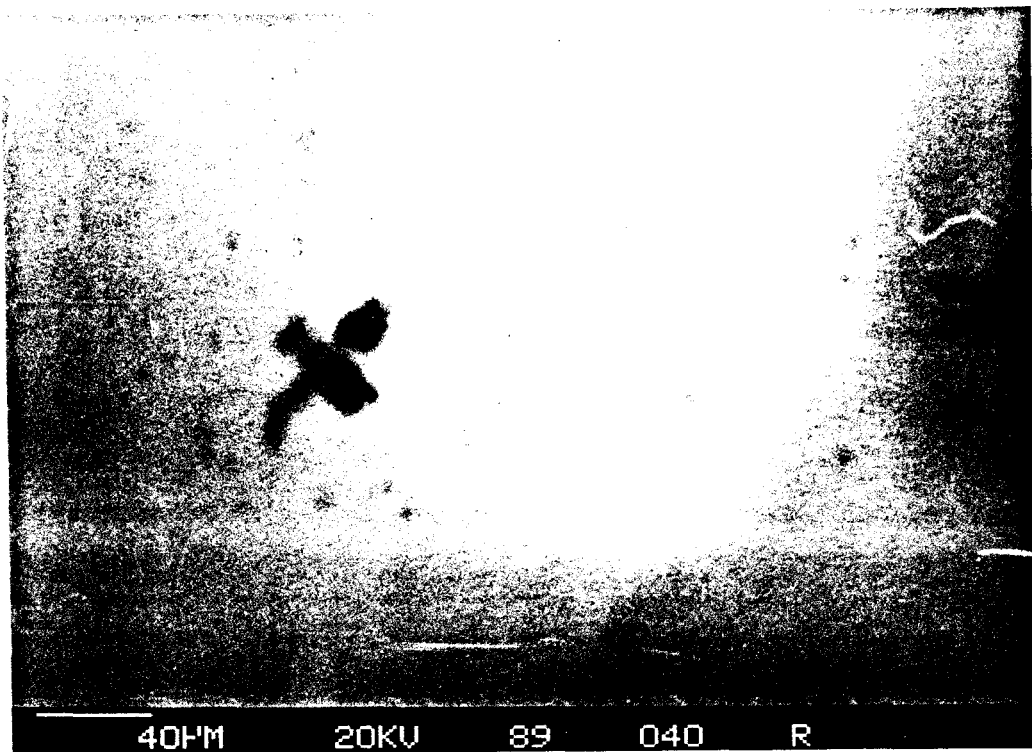


Figure II.47 : *Lignes noires orientées selon $\langle 100 \rangle$ observées par cathodoluminescence après dégradation de l'échantillon A.*

Au cours de la dégradation de l'échantillon A, des points noirs isolés apparaissent. On observe parfois des traînées grises diffuses (le contraste en cathodoluminescence est alors très faible) qui semblent se développer à partir de ces points noirs isolés (figure II.48).

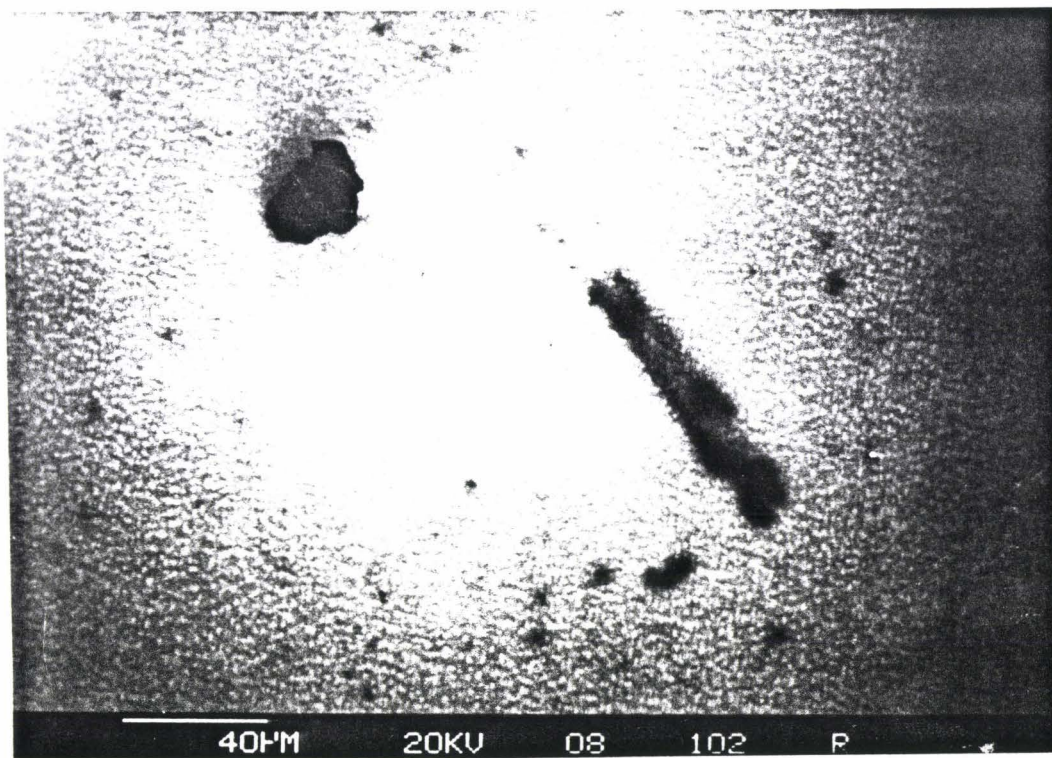


Figure II.48 : *Trainée grise diffuse après la dégradation.*

L'étude par photoluminescence résolue spatialement des zones dégradées conduit à des résultats très proches de ce que l'on a obtenu dans les échantillons de type p. Il n'y a ni apparition, ni disparition d'aucune bande de luminescence dans GaAs dans la gamme d'énergie allant de 0,7 eV jusqu'à 1,52 eV. Il y a une forte diminution de l'intensité et une faible diminution de la largeur à mi-hauteur (de l'ordre de 0,5 meV) pour les transitions (D^0, X) dans les zones dégradées. D'autre part, en comparant les pics de photoluminescence associés à la recombinaison (e, Si_{As}) pris sur une zone dégradée et en dehors des zones dégradées, on n'observe qu'une légère diminution d'intensité de luminescence après la dégradation (figure II.49).

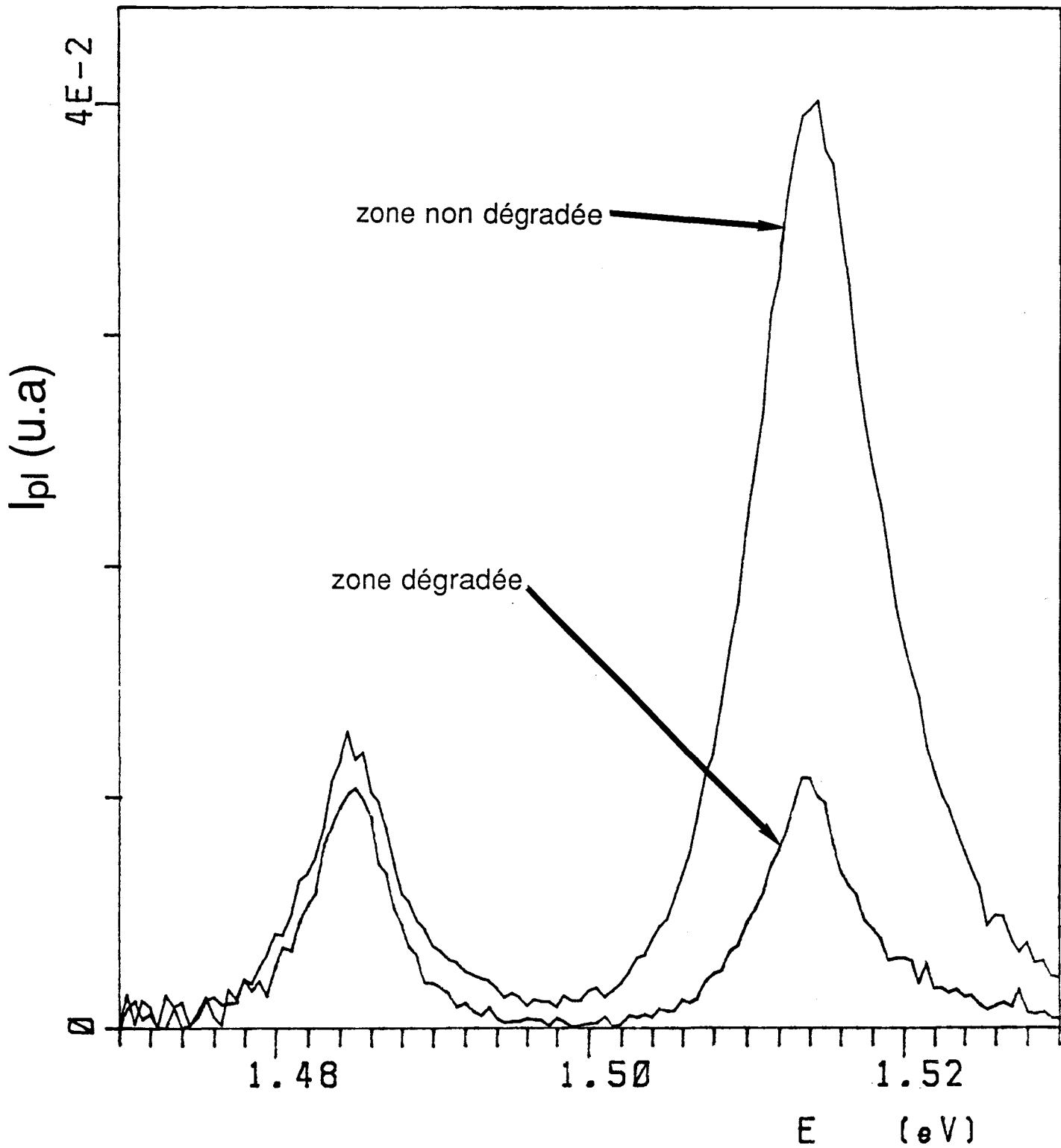


Figure II.49 : Pics de luminescence (D^0, X) et (e, Si_{As}) de GaAs de l'échantillon A mesurés à 3,6K sur des zones dégradées ou non ($\Phi = 5 \text{ kW/cm}^2$).

Des cartographies obtenues en calant le spectromètre sur le maximum d'émission (D^0, X) puis sur le maximum d'émission (e, Si_{As}) sont présentées respectivement sur la figure (II.50) et la figure (II.51). On observe un fort contraste dû aux défauts créés pendant la dégradation sur la carte relative à la recombinaison (D^0, X). Par contre, les mêmes défauts apparaissent sur la carte relative à la recombinaison (e, Si_{As}) avec un très faible contraste. Les profils d'intensité de luminescence mesurés le long de la ligne AA' passant par le défaut, respectivement sur les cartes relatives à (D^0, X) et à (e, Si_{As}) rendent compte des variations de contraste absolu suivant la transition considérée (figure II.52). Comme dans l'échantillon B, les transitions mettant en jeu les donneurs sont plus affectées par la dégradation que les autres transitions.

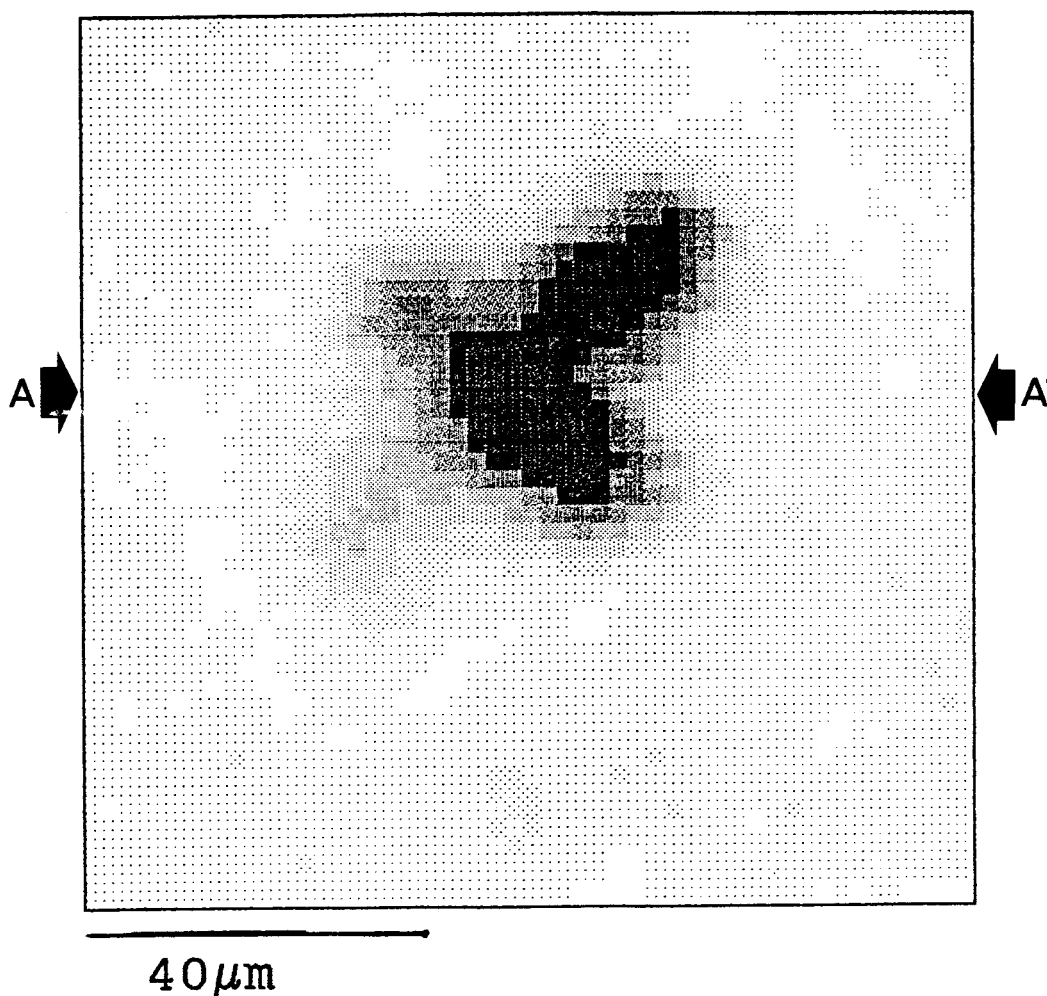


Figure II.50: *Topographie d'intensité de luminescence à 3,6 K d'une zone dégradée de l'échantillon A ($h\nu = 1,5138$ eV, (D^0, X)).*

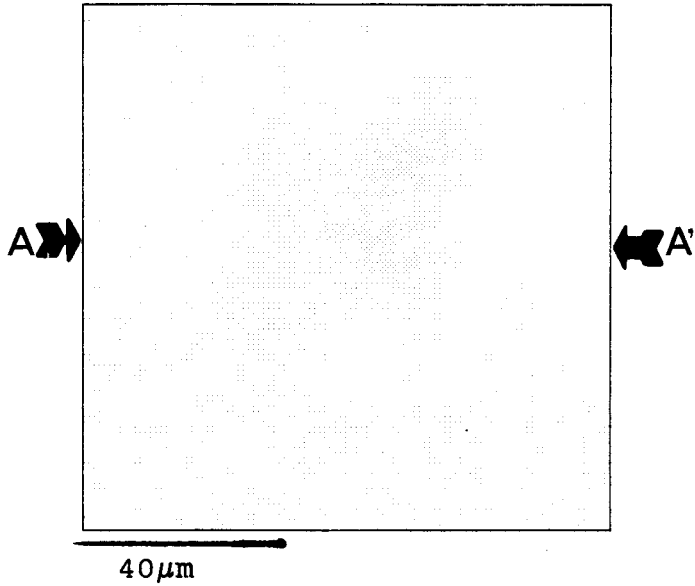


Figure II.51 : Topographie d'intensité de luminescence à 3,6 K d'une zone dégradée de l'échantillon A ($h\nu=1,484$ eV, (e,SiAs)).

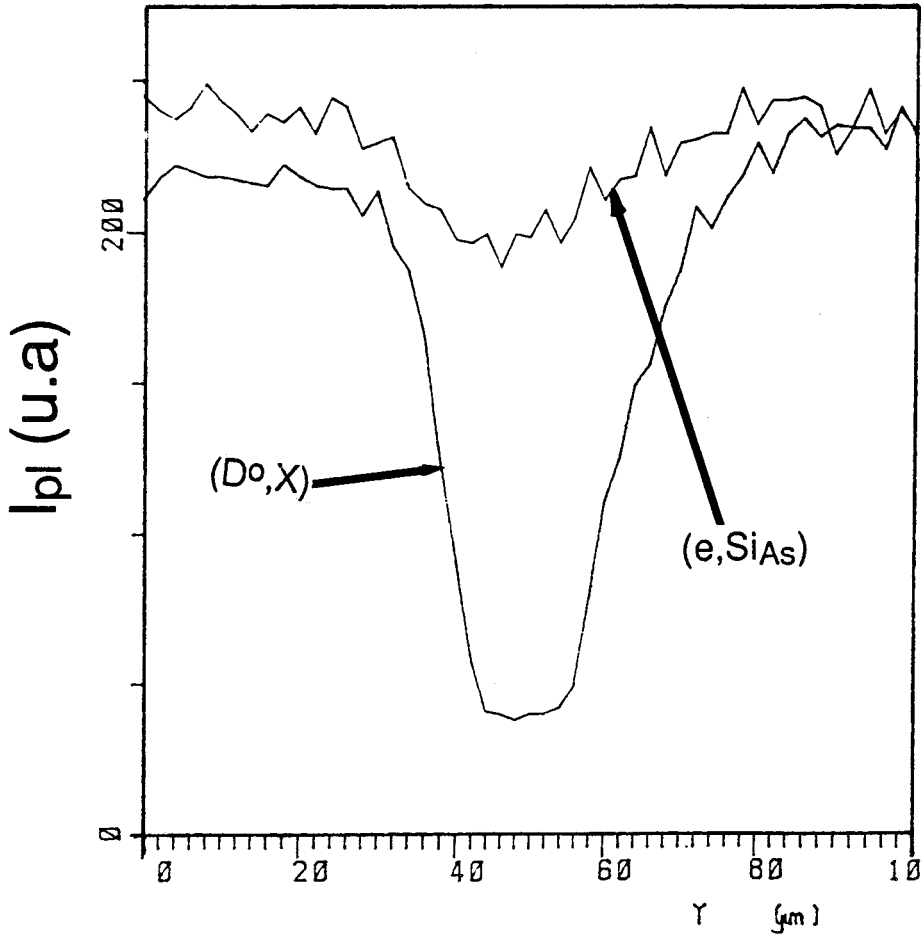


Figure II.52 : Profils d'intensité de luminescence le long de la ligne A A' (voir fig II.50 et II.51) de la couche GaAs de l'échantillon A mesurés à 3,6 K sur une zone dégradée.

En comparant les bandes de luminescence détectées dans la couche active GaAs de l'échantillon A, on observe à 77 K une très forte diminution de l'intensité de luminescence et une très faible diminution de la largeur à mi-hauteur d'environ 0,3 meV (figure II.53), mais pas de déplacement du maximum de la bande. A 300 K, on observe un décalage du maximum de la bande vers les basses énergies de l'ordre de 2 meV et une diminution importante de la largeur à mi-hauteur d'environ 15 meV (figure II.54).

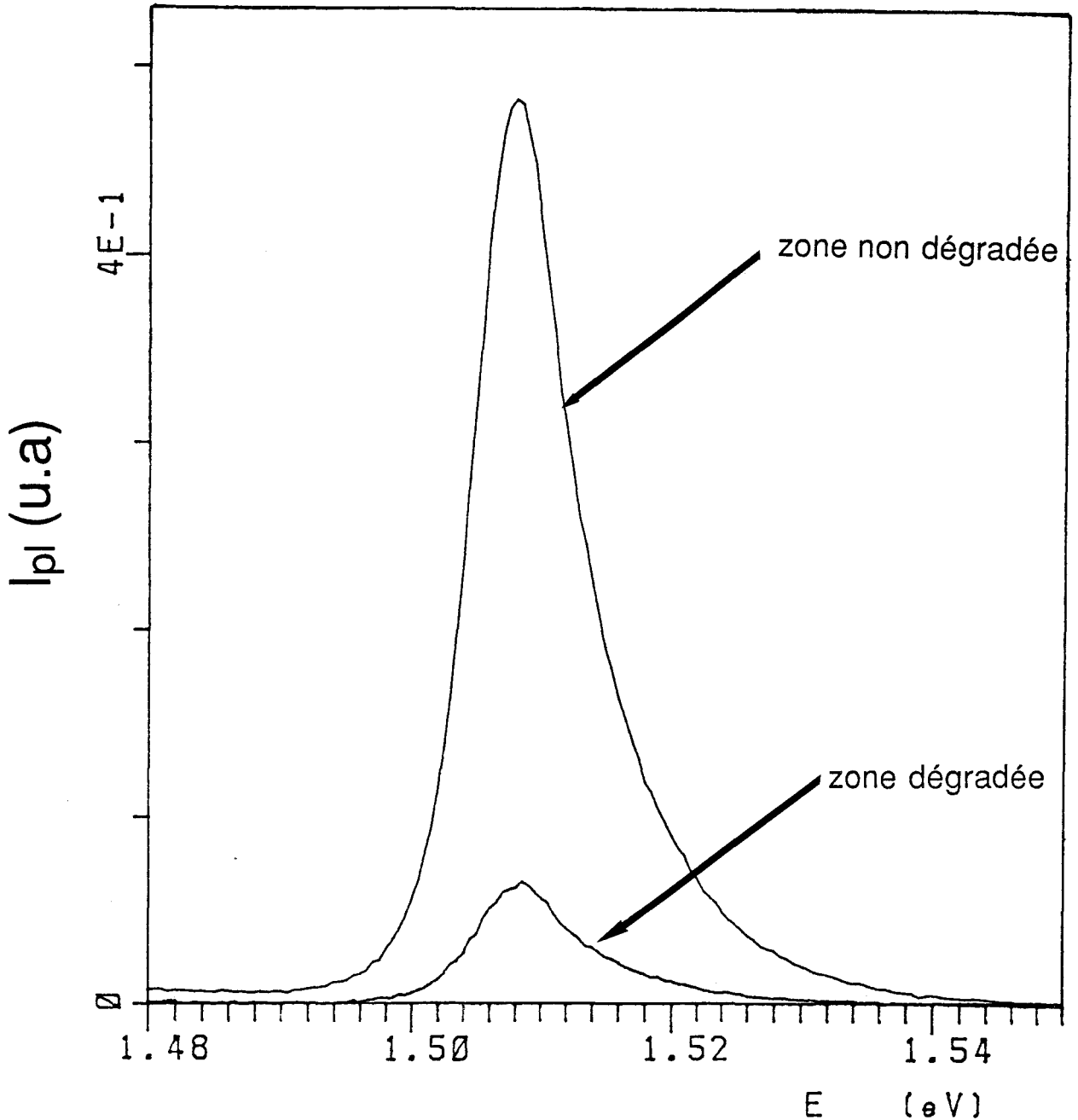


Figure II.53 : Spectres de luminescence de GaAs de l'échantillon A mesurés à 77 K sur des zones dégradées ou non ($\Phi = 1 \text{ kW/cm}^2$).

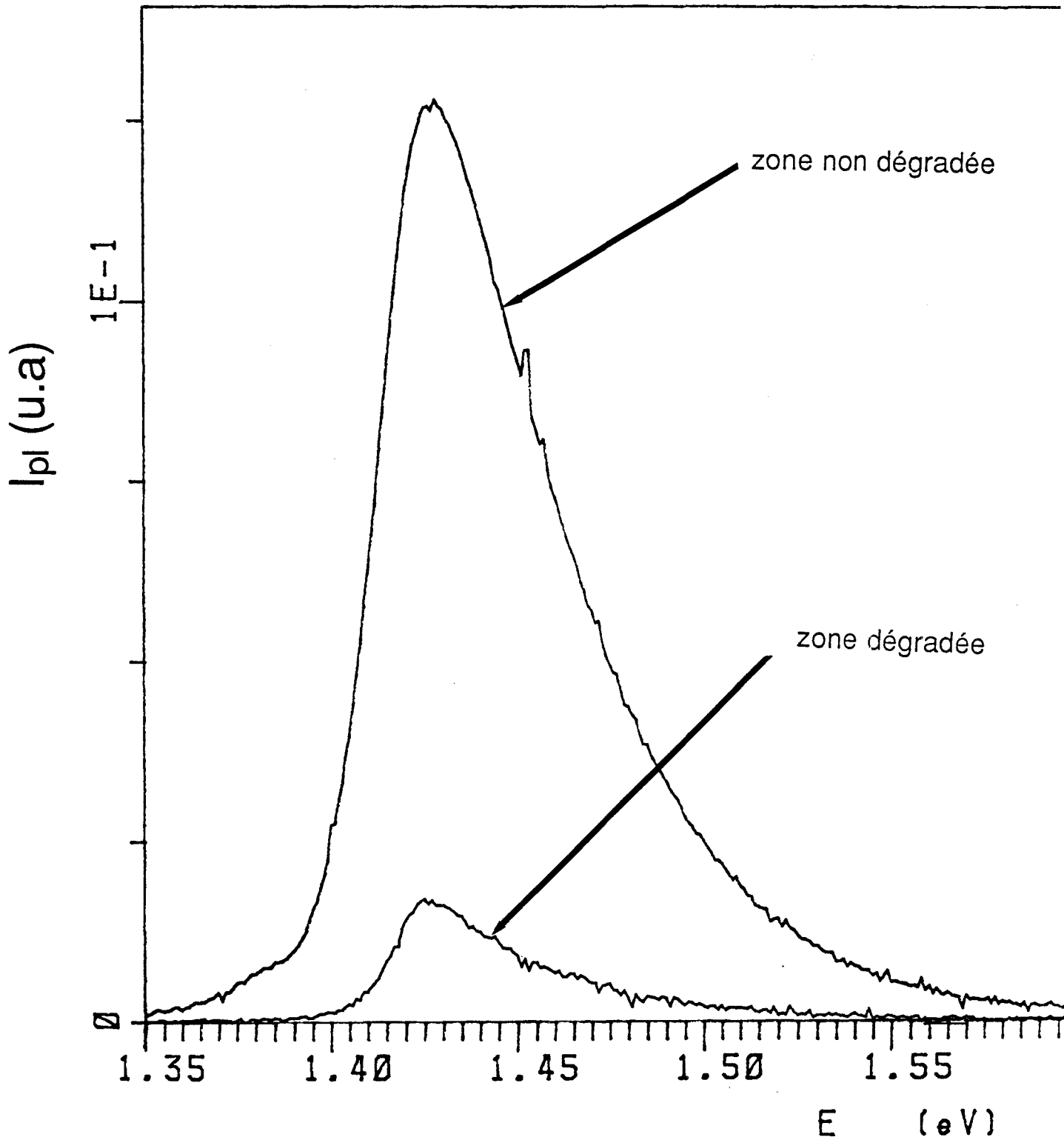


Figure II.54: Spectres de luminescence de GaAs de l'échantillon A mesurés à 300 K sur des zones dégradées ou non ($\phi = 50 \text{ kW/cm}^2$).

Comme dans les différents échantillons de type p, on n'a observé aucun changement du spectre de photoluminescence de la couche GaAlAs de l'échantillon A après la dégradation. Cela confirme que les lignes noires créées pendant la dégradation sont confinées dans la couche active GaAs (ou à l'interface GaAlAs-GaAs) et qu'elles ne se propagent pas dans la couche GaAlAs supérieure.

La réduction de l'intensité de luminescence observée après la dégradation ne peut s'expliquer par la seule création de centres non radiatifs. Dans cette hypothèse, toutes les transitions seraient affectées de la même façon, ce qui n'est pas observé. Les transitions mettant en jeu les donneurs semblent toujours plus affectées par la dégradation. Nous discutons ces résultats en détails, et nous proposons un modèle dans le chapitre suivant.

II-5- CARACTERISATION PAR TOPOGRAPHIES EN RAYONS X :

Nous avons utilisé les techniques de diffraction des rayons X en mode réflexion afin de détecter la présence éventuelle des dislocations de désadaptation de réseau et d'étudier leur contribution à la dégradation. Des essais similaires en cathodoluminescence sur les mêmes échantillons ne permettent pas de mettre en évidence systématiquement les dislocations de désadaptation de réseau observées par topographies de rayons X, et ceci quelle que soit la profondeur de pénétration choisie. La cathodoluminescence ne paraît donc pas adaptée à l'étude de la corrélation entre dégradation et dislocations de désadaptation de réseau.

II-5-1) Rappel sur la simple diffraction et la double diffraction des rayons X :

Les techniques de rayons X sont non destructives et ne nécessitent pas une préparation particulière des couches épitaxiées. Leur principe découle de l'application de la loi de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \varphi$$

II.4

où φ est l'angle de Bragg et d_{hkl} est la distance réticulaire. La source des rayons X est formée d'un doublet des raies Ka_1 (1,540562 Å) et Ka_2 (1,544439 Å) du cuivre, de longueurs d'onde légèrement différentes.

II-5-1-a- simple diffraction :

En simple diffraction, le faisceau n'est ni parallèle ni parfaitement monochromatique. Les réflexions {224} et {404} sont utilisées pour la topographie, car elles présentent deux avantages :

- +une incidence rasante, d'où une grande zone imagée.
- +une grande valeur du facteur de structure, d'où un temps de pose réduit.

Ces photographies en pose fixe ont été obtenues sur des plaques nucléaires dont l'émulsion sensible a une épaisseur de 10 μm .

II-5-1-b- double diffraction:

La double diffraction des rayons X (DDX) diffère de la simple diffraction par l'utilisation d'un faisceau parallèle et monochromatique. Ceci procure à la double diffraction l'avantage d'une meilleure résolution par rapport à la simple diffraction. Les spectres de la double diffraction des rayons X ainsi que les topographies par rayons X, ont été réalisés par Vignaud et Di Persio (1993), à l'aide d'un diffractomètre automatisé BEDE modèle M2000. Les réflexions {224}, {113} et {404} en incidence rasante sont utilisées pour la topographie.

II-5-2) Résultats expérimentaux :

La figure (II.55) illustre les profils de diffraction X des échantillons A et B (voir tableau II.1) dans le cas d'une réflexion (004). Les spectres contiennent trois pics séparés. Les pics les plus intenses correspondent à la couche active GaAs (et au substrat), de largeur à mi hauteur de l'ordre de 20-28 arc sec. Les deux autres pics correspondent aux deux couches GaAlAs. Le pic de la couche $\text{Ga}_{0,62}\text{Al}_{0,38}\text{As}$ de l'échantillon B est très large par rapport aux autres pics. Il a une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 50 arc sec. L'élargissement est expliqué essentiellement par la présence d'une forte densité de dislocations dans cet échantillon B et en particulier dans la couche supérieure $\text{Ga}_{0,62}\text{Al}_{0,38}\text{As}$.

Les topographies sur les échantillons B et C révèlent des dislocations de désadaptation de réseau dans les deux directions $[110]$ et $[\bar{1}10]$. Les alignements de trois taches blanches qui apparaissent sur toutes les topographies sont les indentations de repérage. Les deux familles de dislocations observées dans l'échantillon C, sont des dislocations de type coin pur (figure II.56). Dans l'échantillon B, les dislocations parallèles à la direction $[110]$ sont des dislocations de type coin pur, tandis que les dislocations parallèles à $[\bar{1}10]$ seraient des dislocations de type 60° (figure II.57). Ces dislocations sont toutes confinées dans un plan parallèle au plan d'interface (001).

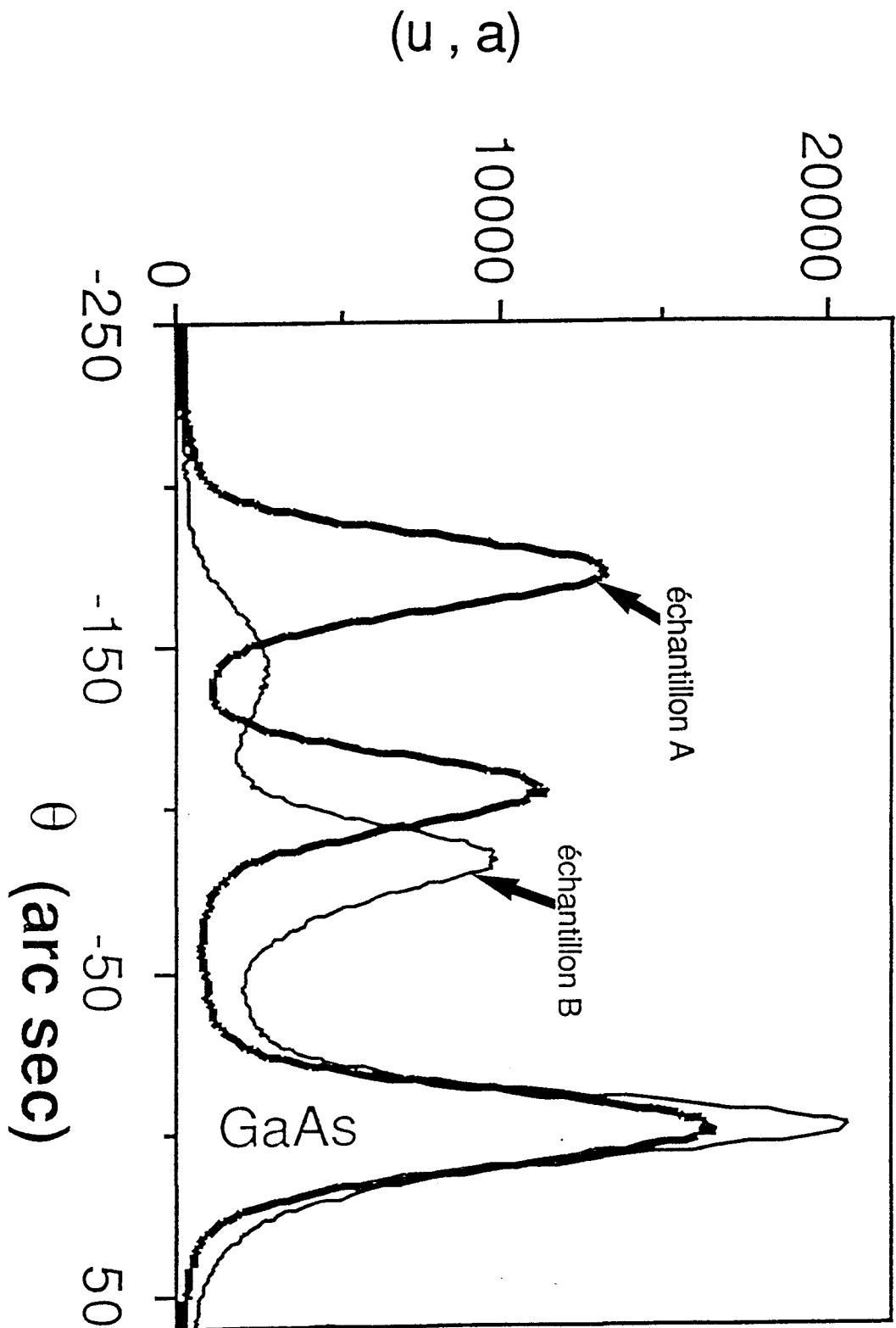


Figure II.55 : *Profils de diffraction X des échantillons A et B pour une réflexion (004) (Vignaud et Di Persio 1993).*

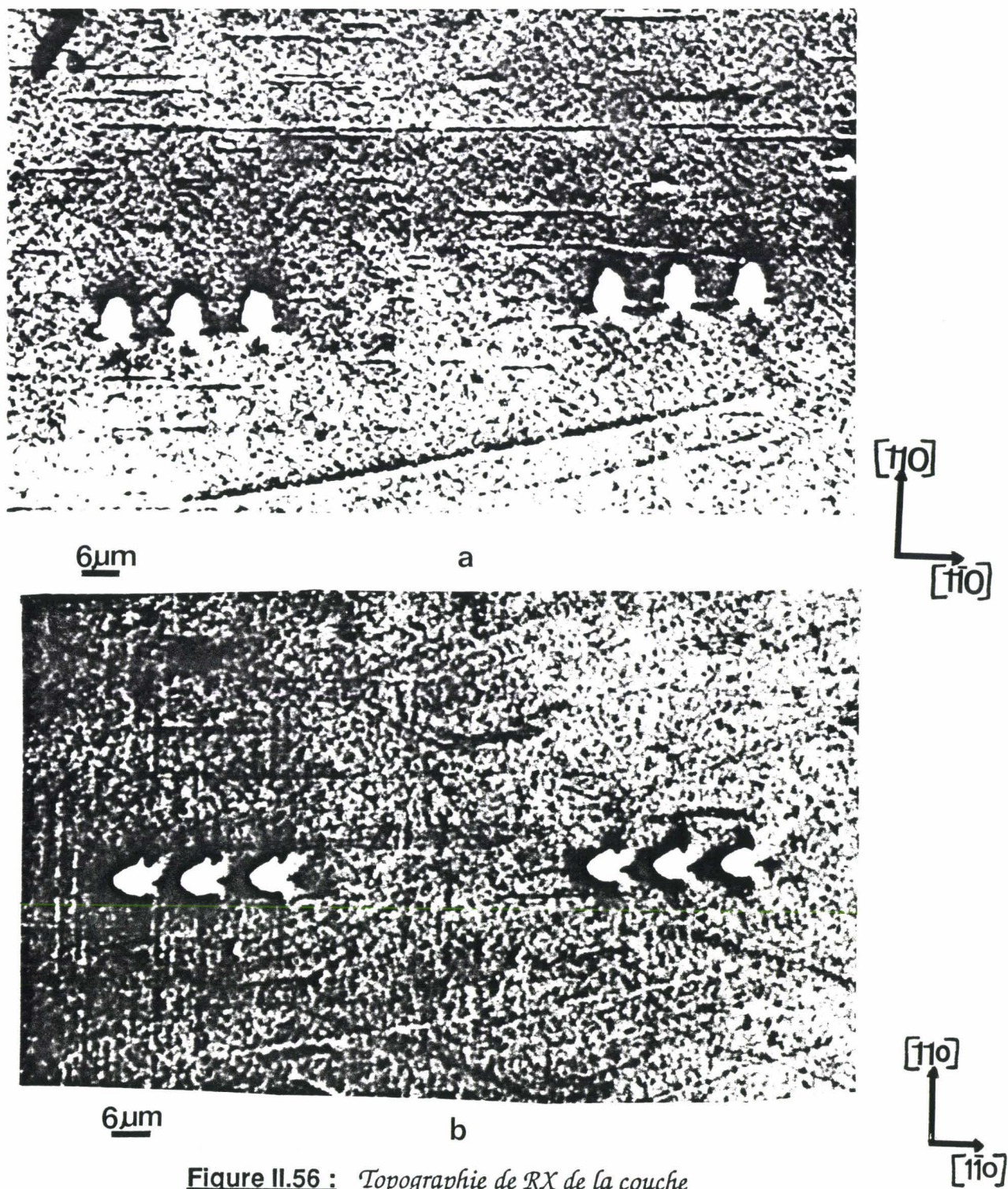
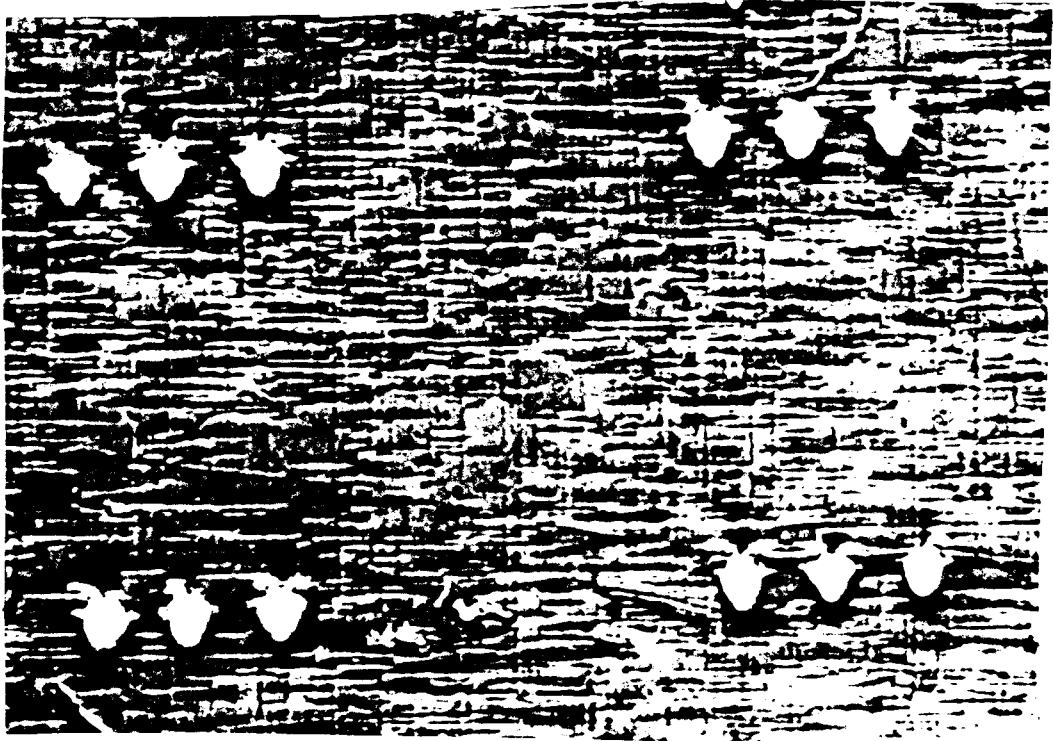


Figure II.56 : *Topographie de RX de la couche GaAs de l'échantillon C (Vignaud et Di Persio 1993).*

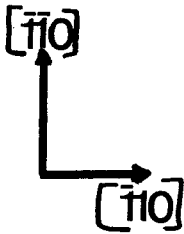
a: réflexion $\{224\}$

b: réflexion $\{2\bar{2}4\}$



6 μm

Figure II.57 : *Topographie de RX de la couche GaAs de l'échantillon B (réflexion {224}) (Vignaud et Di Persio 1993).*



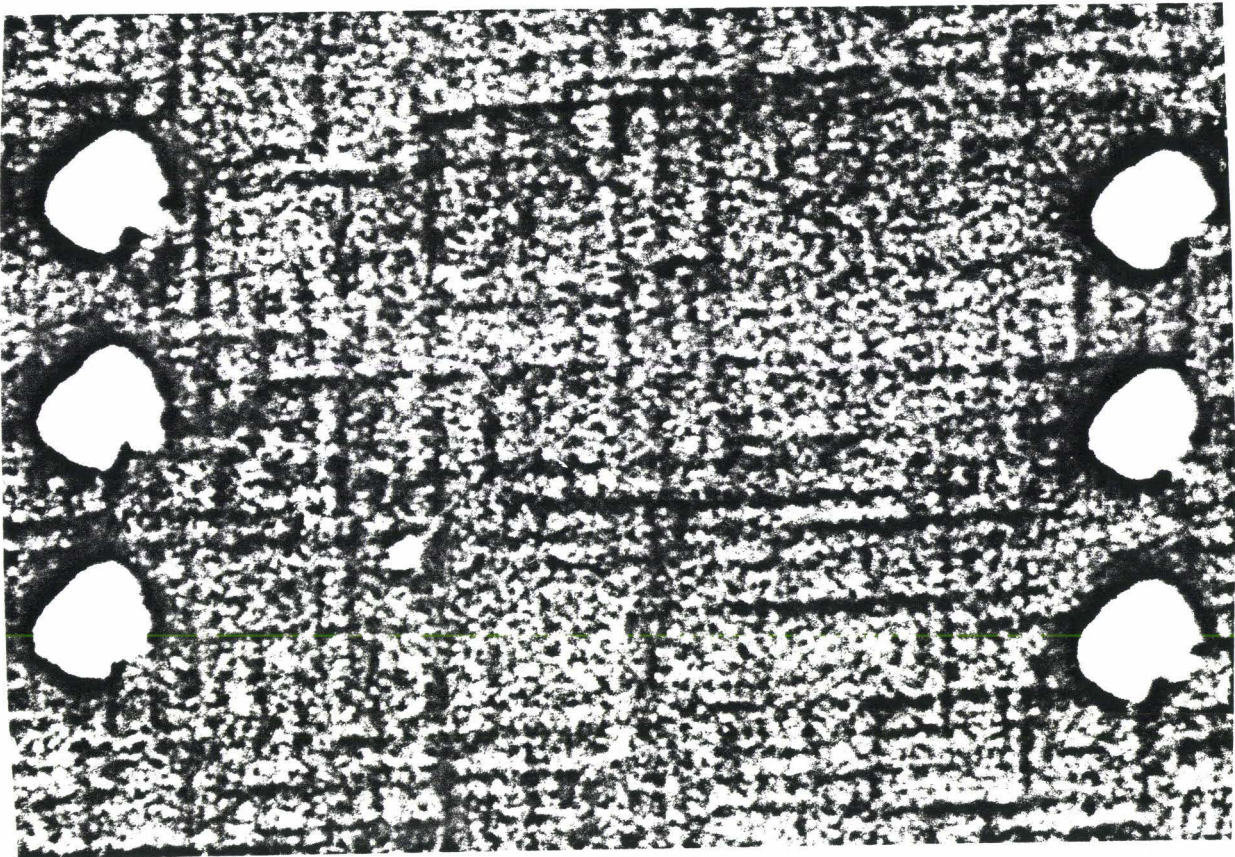
Les topographies réalisées sur les différentes couches des échantillons A, D et E ne révèlent pas la moindre trace de dislocations de désadaptation de réseau.

II-5-3) Corrélation entre dislocations de désadaptation de réseau et la dégradation ?

La figure (II.58) illustre une topographie réalisée par simple diffraction des rayons X sur l'échantillon B. On a repéré sur cette topographie des zones pratiquement exemptes de dislocations de désadaptation de réseau, afin de les dégrader. Toutes ces zones se dégradent facilement (comme toutes les zones de cet échantillon) et les défauts créés sont identiques à ce qu'on obtient dans des zones très disloquées. Cependant, la résolution spatiale en simple et en double diffraction ne permet pas de dire si les dislocations de désadaptation de réseau ont servi de source pour la dégradation. Parmi les échantillons qui se dégradent par

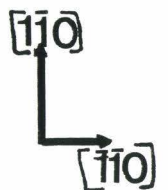
montée, certains contiennent peu de dislocations de désadaptation de réseau (échantillon C) ou pas du tout (échantillon A). La phase de montée ne semble donc pas liée à la présence de dislocations de désadaptation de réseau.

Signalons enfin que l'échantillon B est le seul contenant beaucoup de dislocations de désadaptation de réseau (réparties de façon assez hétérogène) et présentant la phase initiale de dégradation par glissement des dislocations. Ceci suggère l'existence de contraintes internes dans ce seul échantillon, suffisantes pour générer des dislocations de désadaptation de réseau pendant la croissance, mais insuffisamment relaxées de façon à favoriser le glissement de dislocations dès que les conditions d'injection rendent efficaces les mécanismes de glissement de dislocations assistés par des recombinaisons.



50 μm

Figure II.58 : *Topographie de rayons X de l'échantillon B avant la dégradation (réflexion {404}).*



II-6- ETUDE D'HOMOGENEITE DE COMPOSITION :

II-6-1) introduction :

L'existence de contraintes internes dues à la désadaptation des paramètres de réseau (Yonezu et al. 1974) ou à des fluctuations de composition (Sieber et al. 1992) semble favoriser la dégradation. Ainsi, Sieber et al. (1992) ont récemment mis en évidence l'existence de fluctuations de composition d'aluminium dans le même échantillon A que celui que nous avons étudié (voir tableau II.1), par des mesures de cathodoluminescence résolue spectralement dans un microscope électronique en transmission. Ils ont mesuré un déplacement du maximum de la bande de luminescence dans la couche GaAlAs de surface de ≈ 8 meV entre zones dégradée ou non. Ils interprètent ce décalage comme résultant de fluctuations de composition d'aluminium de l'ordre de 0,4%. Il en résulte des fluctuations locales de contraintes de l'ordre de 1 MPa (comparée à la contrainte moyenne de désadaptation de réseau de ≈ 60 MPa), capable de favoriser le glissement de dislocations à température ambiante et donc la dégradation (Sieber et al. 1992).

II-6-2) résultats expérimentaux :

Nous avons essayé de reproduire ces résultats par des mesures de photoluminescence résolue spatialement sur les différents échantillons disponibles, qu'ils soient dégradables ou non, afin de corréliser des fluctuations éventuelles de composition avec l'aptitude à la dégradation. Deux méthodes ont été employées dans ce but. La première, utilisable seulement sur les échantillons dégradés, consiste à enregistrer des spectres de photoluminescence en éloignant de plus en plus le point analysé d'une zone dégradée. La deuxième méthode, valable pour toutes les couches, consiste à réaliser une cartographie de photoluminescence sur une zone quelconque. On enregistre ensuite les spectres de luminescence en se plaçant aux points d'intensité maximum et minimum, plus quelques points intermédiaires. Les figures (II.59) et (II.60) illustrent la première méthode de mesure, alors qu'un exemple de la deuxième méthode est représenté sur les figures (II.61) et (II.62). Quelle que soit la méthode utilisée ou l'échantillon étudié, aucun déplacement significatif des bandes de luminescence n'a pu être révélé que ce soit dans la couche GaAs ou dans la couche de surface GaAlAs, malgré le grand nombre de spectres expérimentaux mesurés. Notons que des déplacements des maxima, toujours inférieurs à 1 meV ont parfois été observés (comparés à un déplacement de 8 meV mesuré par Sieber et al. 1992).

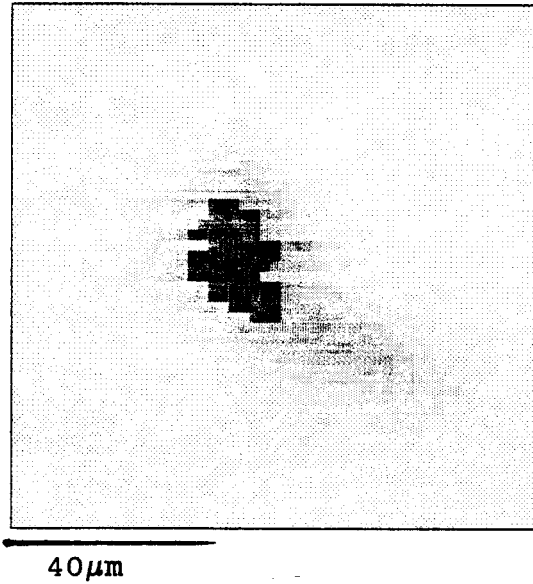


Figure II.59 : Topographie d'intensité de luminescence sur une zone dégradée dans GaAs (échantillon A, $h\nu=1,5138\text{ eV}$, $T=3,6\text{ K}$).

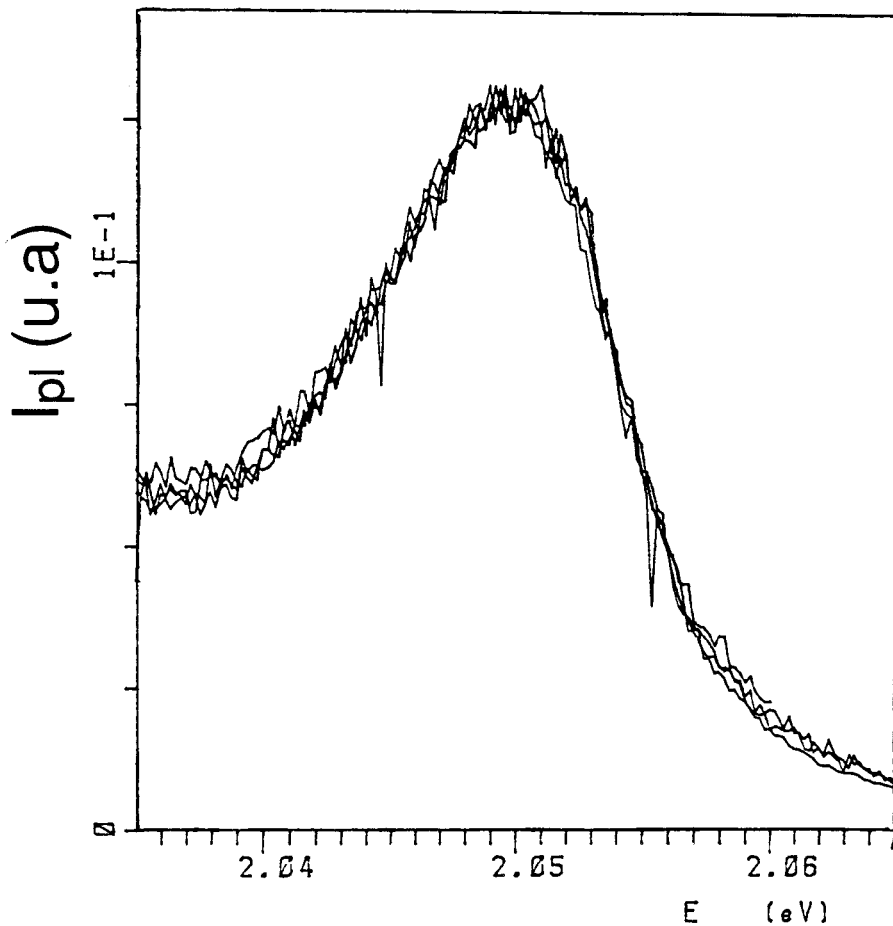


Figure II.60 : Pics de luminescence de GaAs de l'échantillon A (normalisés au maximum) enregistrés sur les points d'intensités de luminescence différentes de la carte II.59 ($h\nu=2,048\text{ eV}$, $T=3,6\text{ K}$).

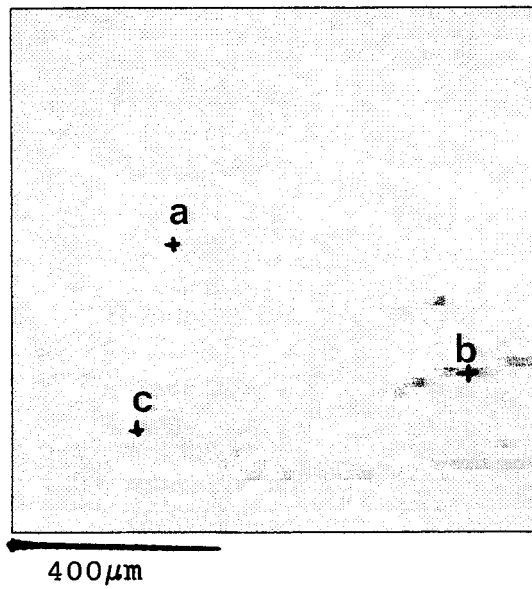


Figure II.61: *Topographie d'intensité de luminescence sur une zone non dégradée dans GaAlAs (échantillon A, $h\nu=2,048$ eV, $T=3,6$ K).*

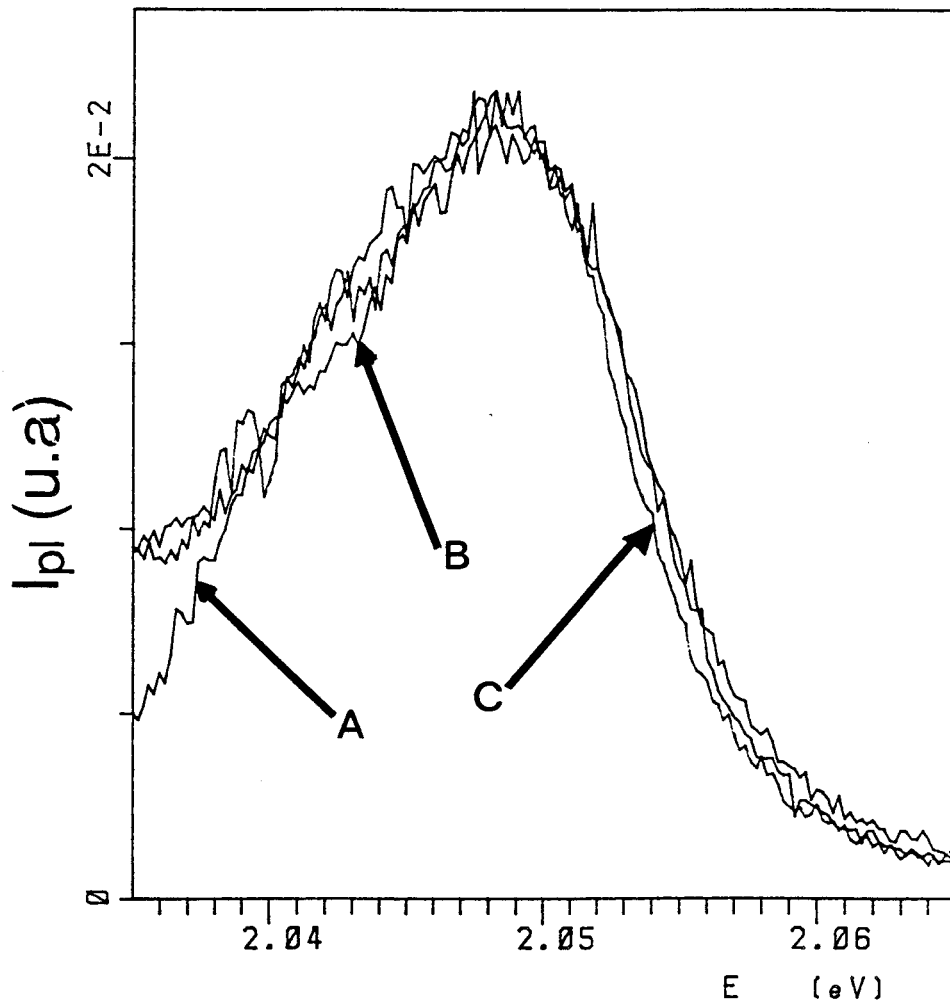


Figure II.62: *Pics de luminescence de GaAlAs de l'échantillon A (normalisés au maximum) enregistrés sur les points d'intensités de luminescence différentes de la carte II.61 ($h\nu=2,048$ eV, $T=3,6$ K).*

II-6-3) discussion :

Il y a une contradiction apparente entre les résultats publiés par Sieber et al. (1992) et nos propres observations. Cependant, ce désaccord semble pouvoir être résolu si l'on considère les résolutions spatiales des deux méthodes employées. La figure (II.63) compare les profils de génération en photoluminescence résolue spatialement et en cathodoluminescence. En mode cathodoluminescence, nous avons utilisé la fonction de génération proposée par Akamatsu et al. (1989), établie après des simulations de trajectoire par calcul Monte-Carlo. La fonction de génération en photoluminescence est donnée par:

$$I_{PL} = I_{max} \cdot \exp(-\alpha z) \cdot \exp\left(-4 \ln 2 \cdot \frac{r^2}{\Delta^2}\right) \quad \text{II.5}$$

où I_{max} est l'intensité maximum de photoluminescence et α est le coefficient d'absorption du matériau à la longueur d'onde utilisée. Comparant ces deux profils, on remarque que la zone analysée en photoluminescence est beaucoup plus étendue latéralement qu'en cathodoluminescence. Si des fluctuations latérales de composition existent à l'échelle du micron, elles devraient être détectées en cathodoluminescence mais pas en photoluminescence, où la taille du spot aurait pour effet de moyennner le signal sur une zone plus large que les fluctuations. Si tel était le cas, la largeur à mi-hauteur des pics de luminescence devrait être plus grande en photoluminescence qu'en cathodoluminescence. Or, Sieber et al. (1992) ont mesurés des fluctuations sur un seul pic à ≈ 2 eV, de largeur à mi-hauteur 23-35 meV. Nos mesures à 3,6 K sur le même échantillon donnent une largeur à mi-hauteur de 30-40 meV pour le pic dont le maximum vaut 1,995 eV, et 15-17 meV pour celui à 2,048 eV. Remarquons que les mesures de cathodoluminescence ont été effectuées à 30 K, température à laquelle un seul pic de luminescence est observé: les pics à ≈ 2 eV et 1,995 eV sont un seul et même pic, celui à 2,048 eV n'étant plus observé pour $T \geq 20$ K. L'observation de largeurs à mi-hauteur plus faibles en photoluminescence qu'en cathodoluminescence semble donc écarter l'idée de fluctuations de contraintes à l'échelle du micron.

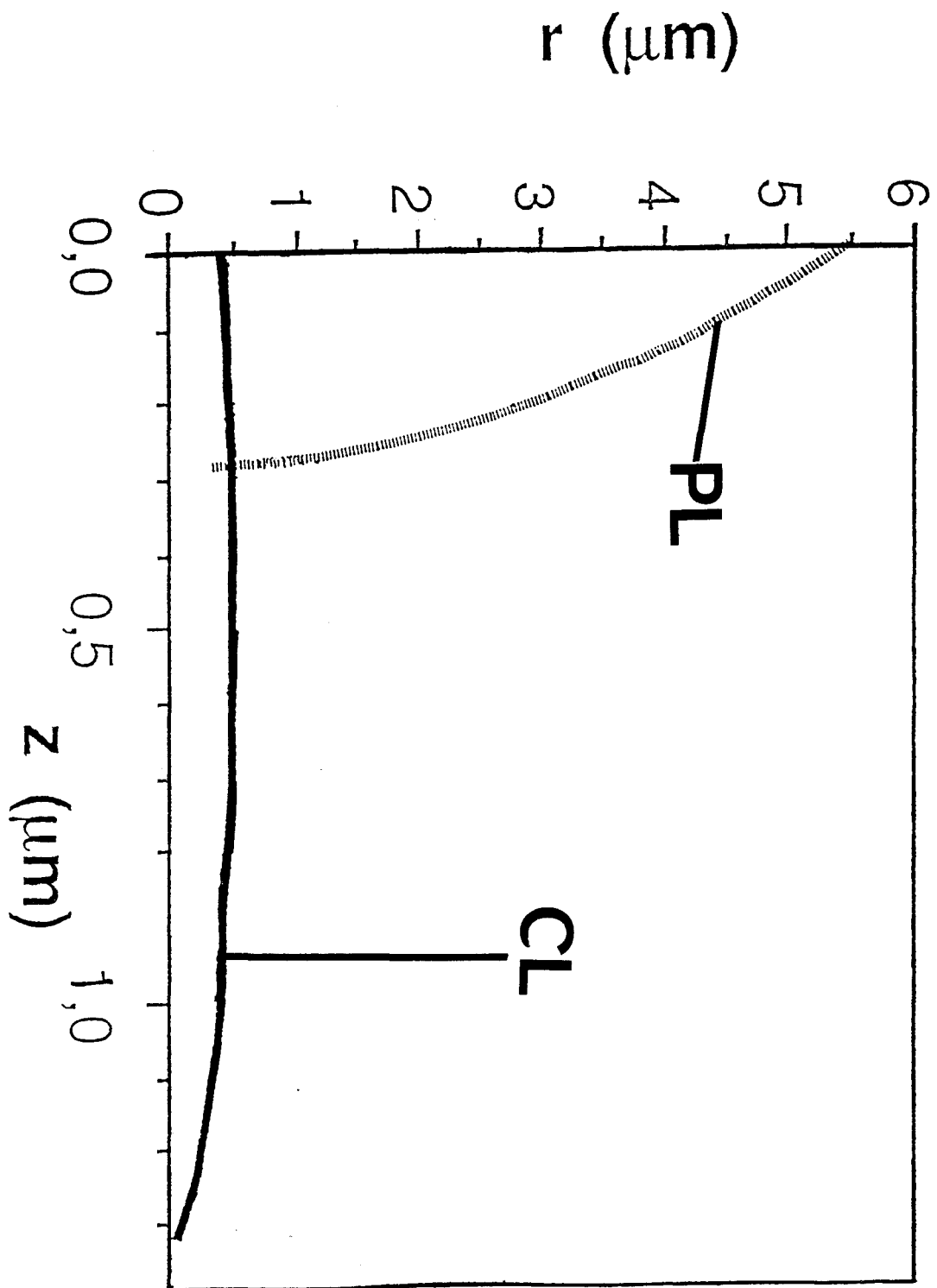


Figure II.63 : Profils de génération en mode cathodoluminescence ($E=40 \text{ kV}$) et photoluminescence ($r=5 \mu\text{m}$ et $\alpha= 8 \cdot 10^4/\text{cm}$)

Une dernière remarque conduit à reconsidérer les conclusions de Sieber et al. (1992). Les mesures de DDX effectuées sur l'échantillon A indiquent une composition $x \approx 0,44$, pour laquelle la bande interdite est indirecte. Dans ce cas, la position du maximum d'intensité de luminescence dépend bien sûr de la composition, mais la dépendance est beaucoup plus faible ($\Delta E_G \leq 0,2 \cdot \Delta x$) que dans le cas d'une bande interdite directe ($\Delta E_G \approx 1,5 \cdot \Delta x$). Par contre, d'autres paramètres, tels la densité d'excitation ou les densités de défauts, affectent également la position des bandes de luminescence, qui sont par ailleurs plus larges du fait de l'interaction avec le réseau. La comparaison des échantillons A et D, tous deux à bande interdite indirecte, est significative à ce sujet: la composition en aluminium mesurée par DDX est plus forte dans l'échantillon D ($x \approx 0,45$) que dans le A ($x \approx 0,44$), alors que les maxima de luminescence sont ≈ 30 meV plus élevés dans le A que dans le D. Extraire une valeur de composition, ou une fluctuation relative de composition, à partir de mesures de luminescence est donc beaucoup plus délicat dans un matériau à bande interdite indirecte que dans un matériau à bande interdite directe. Au vu de ces nouvelles informations, il n'existe pas pour le moment d'évidence de l'existence de fluctuations de contraintes corrélées avec la dégradation, que ce soit dans l'échantillon pour lequel les phases de glissement et de montée sont observées (échantillon B), dans ceux pour lesquels seule la phase de montée est présente (échantillon A, C et E) ou ceux qui ne se dégradent pas (échantillon D).

Chapitre III :

**RECOMBINAISONS RADIATIVES ET
NON RADIATIVES DANS LES
HETEROSTRUCTURES DEGRADEES:
DISCUSSION**

Deux avis valent mieux qu'un

Nécessité est mère d'industrie

III-1- Introduction :

Les résultats exposés au chapitre précédent montrent que l'effet de la dégradation ne peut se réduire à la création de centres de recombinaisons non radiatives. Ainsi, les transitions bande-accepteur (e, Si_{As}) ne sont pratiquement pas affectées par la dégradation dans l'échantillon A alors que celles associées à des excitons liés à des donneurs (Si_{Ga}, X) sont fortement réduites dans les zones dégradées. Ceci implique une diminution de la densité de donneurs Si_{Ga} . De façon similaire, Martins et al. (1991) ont observé une diminution de l'activité électronique des impuretés de type donneur (Si) dans des hétérostructures lasers. Deux hypothèses peuvent expliquer ces effets: i) formation de défauts complexes ((Si_{Ga}, D) , centres non radiatifs) ou ii) conversion accepteur-donneur des atomes de Si ($Si_{Ga} \rightarrow Si_{As}$).

Dans ce chapitre, nous présentons une analyse détaillée des mesures de luminescence. Nous discutons d'abord l'effet de diminution de la largeur à mi-hauteur observée après la dégradation. Nous présentons en suite un modèle basé sur la résolution des équations d'évolution, qui est alors utilisé pour l'analyse du processus de dégradation des lasers et permet d'établir les rôles respectifs des différents mécanismes de recombinaisons, radiatives ou non.

III-2- Diminution de la largeur à mi-hauteur après la dégradation :

L'étude par photoluminescence résolue spatialement des zones dégradées montre qu'il y a une diminution de la largeur à mi-hauteur des transitions de photoluminescence issues de la couche GaAs, dans tous les échantillons étudiés et quelle que soit la température de mesure. Les figures (III.1) et (III.2) (à 77 K) et (III.3) et (III.4) (à 3,6 K) montrent la dépendance de la largeur à mi-hauteur en fonction de la puissance incidente pour les échantillons A et B. Aux basses températures ($T=3,6$ K), cette diminution est faible et n'est observée que pour les pics dont la largeur avant dégradation est faible, c'est à dire les transitions excitoniques (D^0, X ou X).

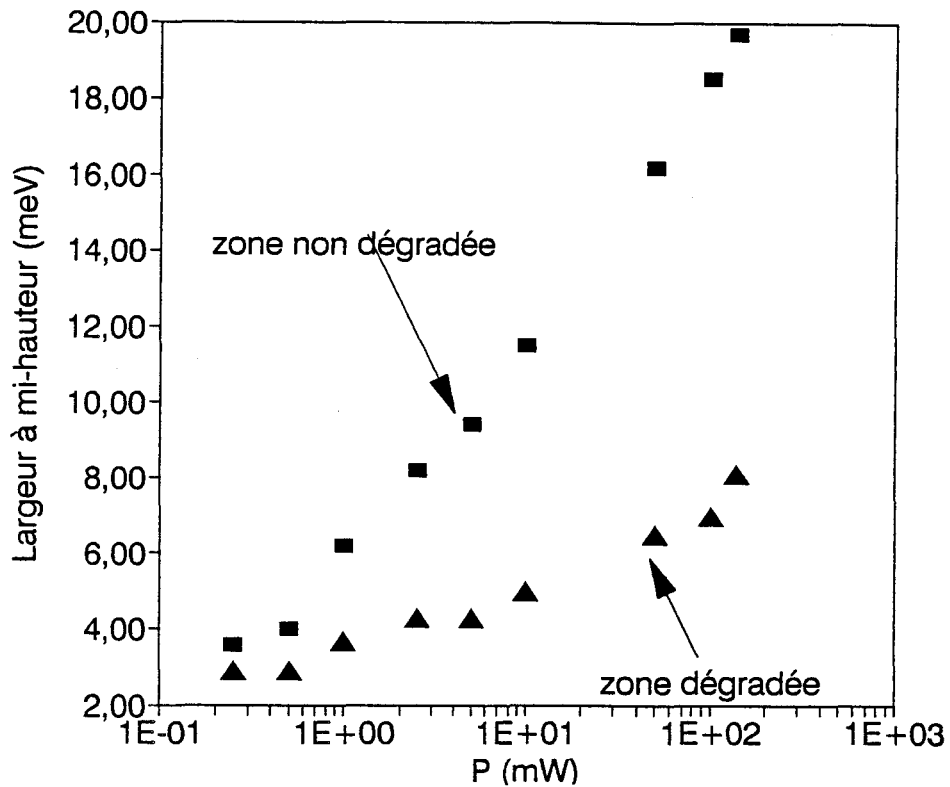


Figure III.1: La largeur à mi-hauteur du pic de GaAs ($h\nu=1,508$ eV) de l'échantillon B en fonction de la puissance incidente (à 77 K).

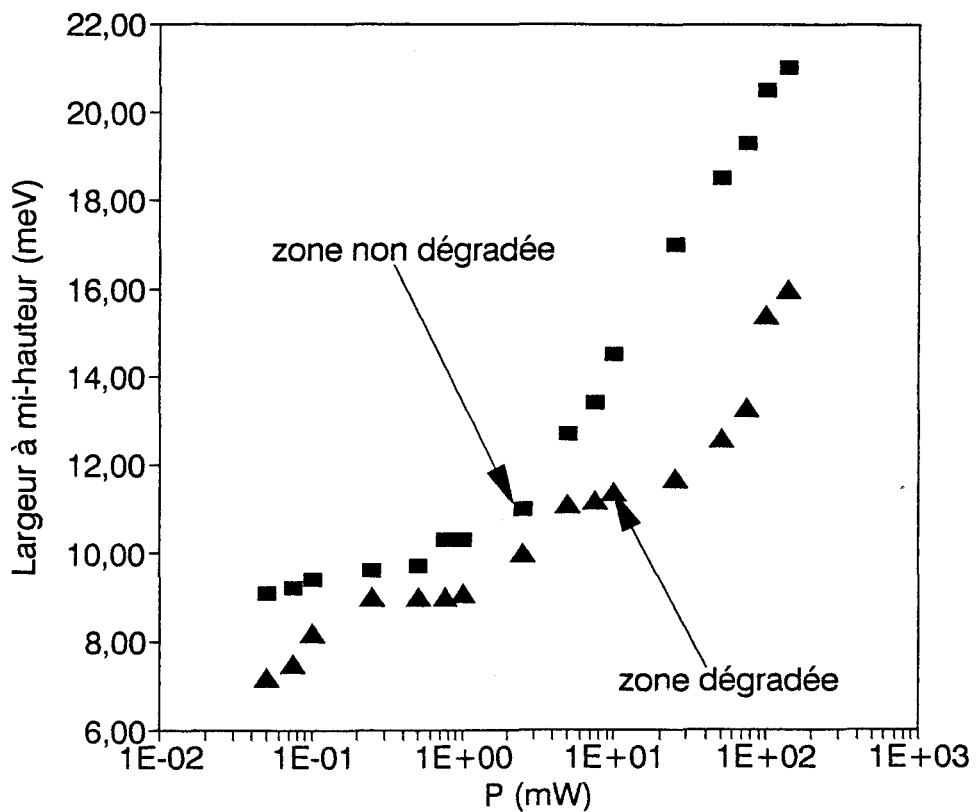


Figure III.2: La largeur à mi-hauteur du pic de GaAs ($h\nu=1,508$ eV) de l'échantillon A en fonction de la puissance incidente (à 77 K).

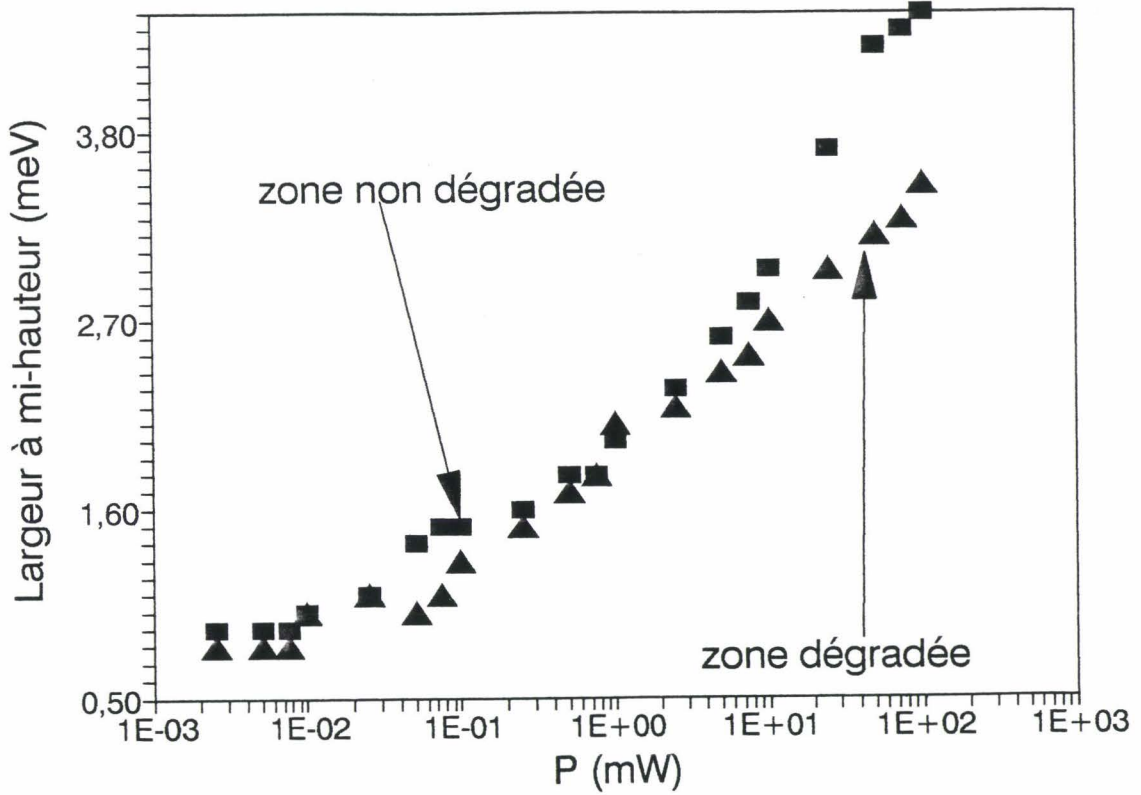


Figure III.3: La largeur à mi-hauteur du pic de GaAs ($\hbar\omega=1,514$ eV) de l'échantillon B en fonction de la puissance incidente (à 3,6 K).

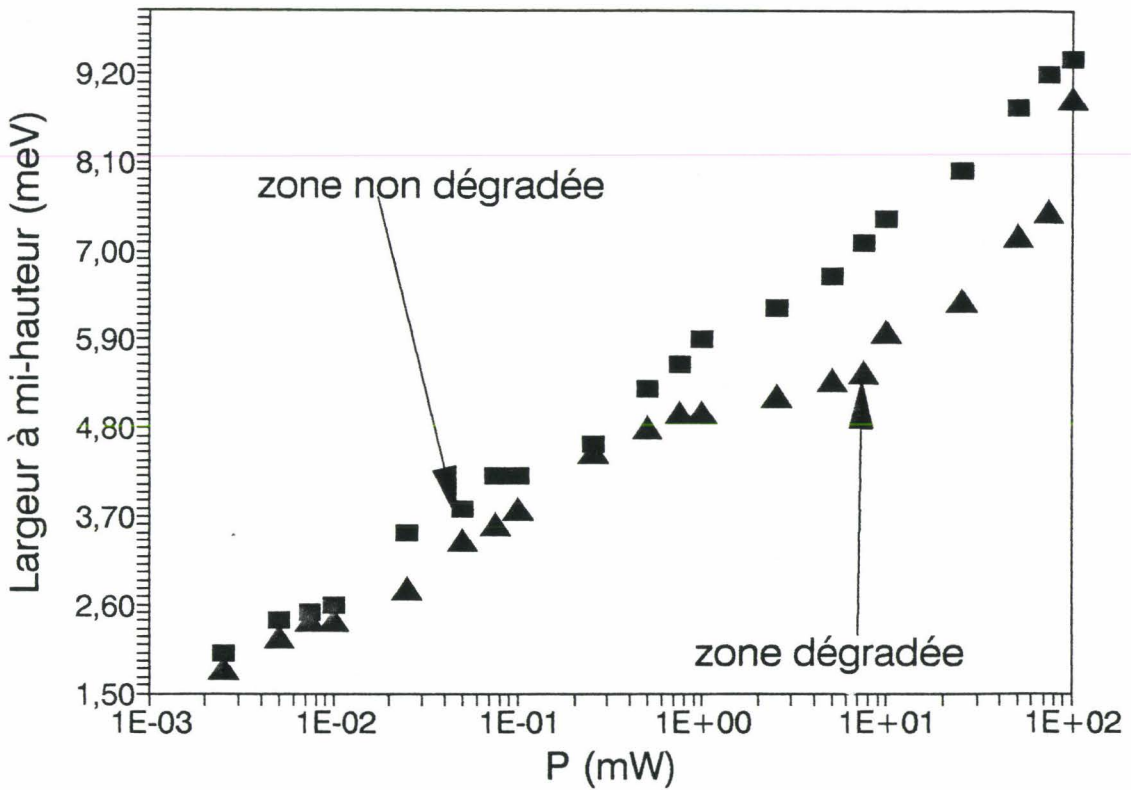


Figure III.4: La largeur à mi-hauteur du pic de GaAs ($\hbar\omega=1,5138$ eV) de l'échantillon A en fonction de la puissance incidente (à 3,6 K).

On remarque sur ces figures (III.1 à III.4) que la largeur à mi-hauteur augmente systématiquement avec l'injection, dans les zones dégradées ou non. Cet effet traduit un remplissage des bandes de conduction et de valence d'autant plus important que l'on injecte plus de porteurs. Or la concentration des porteurs injectés est de la forme :

$$n = \tau_n \cdot G \quad \text{III.1}$$

où τ_n est leur durée de vie (qui peut dépendre de l'injection) et G la génération. Une équation équivalente peut être écrite pour les trous. La diminution de la largeur à mi-hauteur observée après la dégradation implique donc, soit une diminution de la concentration moyenne de porteurs injectés (à injection G identique), ce qui signifie en fait une diminution de la durée de vie moyenne dans les zones dégradées, soit une diminution de l'injection efficace.

Dans la première hypothèse, la durée de vie τ_n est décrite par la formule :

$$\frac{1}{\tau_n} = \sum_i \frac{1}{\tau_{ri}} + \frac{1}{\tau_{nri}} \quad \text{III.2}$$

où les τ_{ri} et τ_{nri} représentent les durées de vie associées respectivement à chaque mécanisme de recombinaison radiatif (τ_{ri}) ou non (τ_{nri}). Une diminution de la durée de vie totale dans les zones dégradées implique qu'un mécanisme supplémentaire de recombinaison existe dans ces zones (ou que l'un de ceux initialement présent a été augmenté). Puisqu'aucune nouvelle transition n'a été observée, il y aurait bien création de centres non-radiatifs dans les zones dégradées, efficaces même à basse température.

La deuxième hypothèse (réduction de l'injection dans les zones dégradées) implique en fait une réduction du rendement quantique η . Rappelons que le rendement quantique mesure le rapport entre le nombre de paires électron-trous créées et le nombre de photons incidents. Ce rendement vaut normalement un quand tout photon incident crée une paire électron-trou. Ces deux hypothèses peuvent être simultanément valables, ou avoir des poids respectifs fonction de la température. Ce point sera discuté dans le paragraphe (III.4).

III-3- Equations d'évolution : résolution

Nous avons observé dans le chapitre précédent (par exemple Figure II.18), que les spectres de photoluminescence dépendent de la puissance injectée. De plus, l'intensité de luminescence d'une transition quelconque ne croît pas linéairement avec l'injection. Nous présentons et discutons dans ce sous-chapitre un modèle basé sur la résolution des équations d'évolution sous injection .

III-3-1) Modèle :

Dans un semi-conducteur, une excitation externe dont le taux de génération de porteurs est G , ajoute à la concentration locale de porteurs en équilibre (n_0, p_0), une concentration de porteurs en excès $\Delta n, \Delta p$. La génération G est décrite par la formule suivante :

$$G = \eta \frac{P a}{p r^2 h\nu} (1-\mathcal{R}) = 8,32 \cdot 10^{29} \cdot \eta P (1-\mathcal{R}) \quad \text{III.3}$$

où P est la puissance incidente sur l'échantillon, a le coefficient d'absorption des photons d'énergie $h\nu$ du faisceau laser utilisé, \mathcal{R} coefficient de réflexion et r le rayon du faisceau laser. Cette équation n'est valable que pour des photons d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite. Une valeur numérique est indiquée pour GaAs ($\alpha=5 \cdot 10^4$ /cm pour des photons d'énergie 1,91 eV, focalisés dans un rayon de $2,5 \mu\text{m}$). Remarquons que la formule (III.3) implique une excitation homogène dans un disque de rayon r et nulle à l'extérieure, ce qui ne constitue bien sûr qu'une approximation de la réalité, pour laquelle le faisceau laser possède un profil d'intensité gaussien.

En réponse à l'excitation, il y a recombinaison R des porteurs hors d'équilibre. L'équation d'évolution pour les électrons s'écrit alors :

$$\frac{dn}{dt} = G - R_e \quad \text{III.4}$$

Une équation similaire peut être écrite pour les trous :

$$\frac{dp}{dt} = G - R_h$$

III.5

Les taux de recombinaisons $R_{e,h}$ se présentent comme une somme des recombinaisons à deux porteurs et à un porteur. Les premières, parfois appelées bimoléculaires, correspondent à la recombinaison simultanée d'un électron et d'un trou (transitions bande à bande et transitions excitoniques libres ou liées à des impuretés). Les secondes correspondent à la recombinaison d'un seul porteur (transitions bande-impuretés). La figure (III.5) schématise les différentes transitions considérées.

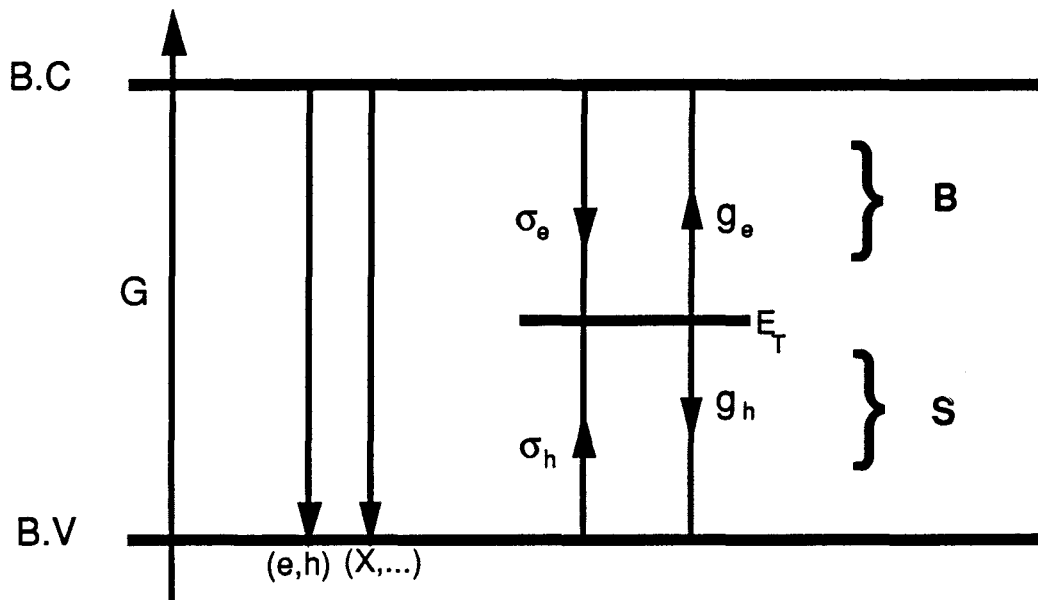
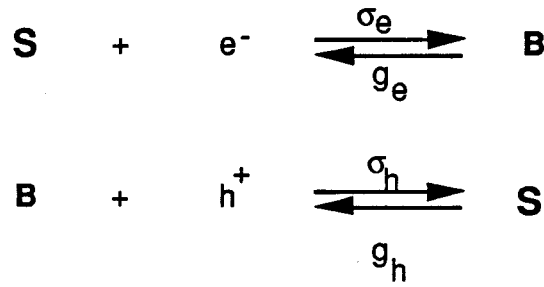


Figure III.5 : Schéma indiquant les différentes transitions considérées (génération et recombinaisons), avec notation des sections de capture et taux de génération pour les centres donneurs et accepteurs.

Un nombre quelconque de centres de recombinaisons à un porteur, donneurs D ou accepteurs A, peut être pris en compte dans les équations d'évolution. Toutes les transitions associées à un centre donné peuvent être schématisées par les équations suivantes (voir également la figure (III.5)):



Ces équations décrivent les mécanismes de recombinaison, caractérisés par une section de capture $\sigma_{e/h}$, et les mécanismes de génération représentés par leur taux de génération $g_{e/h}$. Pour un centre donneur (respectivement accepteur), l'état S est l'état ionisé (neutre) et l'état B l'état neutre (ionisé). Ces taux de génération et de capture ne sont pas indépendants. Ecrivant qu'en l'absence d'injection, les taux de recombinaisons et de génération sont égaux, on obtient (Bourgoin et Lannoo 1983) :

$$g_e = \sigma_e V_e \gamma N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_T}{KT}\right) \quad \text{III.6}$$

$$g_h = \frac{\sigma_h V_h}{\gamma} N_V \exp\left(\frac{E_V - E_T}{KT}\right) \quad \text{III.7}$$

où E_T est la position du niveau correspondant dans la bande interdite, V_e et V_h sont respectivement les vitesses thermiques des électrons et des trous ($V_i = \sqrt{3KT/m_i}$), N_C et N_V les densités d'états dans les bandes de conduction et de valence et γ est le coefficient de dégénérescence, choisi égal à 1/2 dans le cas des centres donneurs et égal à 4 pour des accepteurs. Les contributions $R_{e,i}$ et $R_{h,i}$ du défaut i aux recombinaisons d'électrons et de trous s'écrivent alors:

$$R_{e,i} = n V_e \sigma_{ei} S_i - g_{ei} B_i \quad \text{III.8}$$

$$R_{h,i} = p V_h \sigma_{hi} B_i - g_{hi} S_i \quad \text{III.9}$$

Remarquons que les recombinaisons décrites par ces deux équations (transitions bande-impureté) peuvent être radiatives ou non.

Le terme de recombinaison à deux porteurs s'écrit comme le produit des concentrations de trous et d'électrons par un coefficient b :

$R = b n p$

III.10

Ce terme est identique pour les électrons et pour les trous. Il représente à la fois les recombinaisons directes d'un électron et d'un trou, mais également toutes les contributions des recombinaisons excitoniques (excitons libres ou liés à des impuretés). Ce choix de décrire toutes les recombinaisons à deux porteurs par un seul terme nous est suggéré par l'expérience: il est en fait très difficile de séparer de façon fiable les contributions de chaque mécanisme (excitoniques et interbandes) dans les spectres expérimentaux. A haute température (température ambiante pour GaAs), les recombinaisons interbandes sont dominantes et la valeur du coefficient b est à peu près connue ($b \approx 2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ pour GaAs). Cependant, cette valeur dépend de la température et de la densité de porteurs minoritaires (Stern 1976). Aux basses températures, les recombinaisons excitoniques sont majoritaires, mais les données sont beaucoup plus rares dans la littérature quant aux valeurs de b possibles. Nous avons choisi dans un premier temps de garder une valeur de b identique à toute température, afin de résoudre les équations d'évolution dans des cas simples. Les conséquences de cette simplification seront discutées par la suite.

Tenant compte des mécanismes de recombinaison à un ou deux porteurs (et des mécanismes de génération correspondants), les équations d'évolution (III.4) et (III.5) s'écrivent :

$$\frac{dn}{dt} = G - b (np - n_0 p_0) - n V_e \sum_{i=D,A} \sigma_{ei} S_i + \sum_{i=D,A} g_{ei} B_i \quad \text{III.11}$$

$$\frac{dp}{dt} = G - b (np - n_0 p_0) - p V_h \sum_{j=D,A} \sigma_{hj} B_j + \sum_{j=D,A} g_{hj} S_j \quad \text{III.12}$$

où les sommations se font sur tous les centres de recombinaisons, donneurs ou accepteurs. Une équation identique peut être écrite pour chaque centre de recombinaison :

$$\frac{dB_i}{dt} = - \frac{dS_i}{dt} = (n V_e \sigma_{ei} + g_{hi}) S_i - (p V_h \sigma_{hi} + g_{ei}) B_i \quad \text{III.13}$$

Cette dernière équation implique que l'état d'ionisation à l'équilibre (sous injection) dépend de l'injection: il peut y avoir transfert de charges. La complexité des

équations différentielles obtenues nous a conduit à rechercher des solutions numériques, décrites dans la partie suivante.

Signalons qu'il serait également nécessaire de tenir compte de mécanismes à trois porteurs (un électron et un trou plus un électron ou un trou) afin de décrire les mécanismes de recombinaisons de type Auger. Le taux de recombinaison correspondant s'écrit alors de façon simplifiée :

$$R_{\text{Auger}} = c_1 n^2 p + c_2 n p^2 \quad \text{III.14}$$

où les coefficients c_i valent $\approx 10^{-30}$ cm⁶/s pour GaAs. Cependant, ces mécanismes sont négligeables en général (Strauss et al. 1993), sauf à très forte injection, et nous ne les avons pas pris en compte dans les simulations.

Des effets de recyclage de photons ont également été mentionnés dans la littérature (Ahrenkiel et al. 1992): un photon émis du fait de la recombinaison d'une paire électron-trou est réabsorbé, générant ainsi une nouvelle paire électron-trou. Si l'on appelle C_r le coefficient de recyclage des photons ($0 \leq C_r \leq 1$), les équations d'évolution se réécrivent alors:

$$\frac{dn}{dt} = G - b (1 - C_r) (np - n_0 p_0) - n V_e \sum_{i=D,A} \sigma_{ei} S_i + \sum_{i=D,A} g_{ei} B_i \quad \text{III-15}$$

ce qui revient en fait à remplacer le coefficient bimoléculaire b par $b(1-C_r)$, donc à diminuer l'influence des recombinaisons à deux porteurs au profit de tous les autres mécanismes de recombinaisons.

Les mécanismes de recombinaisons aux interfaces peuvent également avoir leur importance étant donnée la structure des échantillons étudiés (AlGaAs/GaAs/AlGaAs, soit deux interfaces entourant la zone active). Supposant que les vitesses de recombinaisons aux deux interfaces sont identiques, les recombinaisons électroniques s'écrivent (voir par exemple Ehrhardt et al. 1991):

$$R_{\text{interfaces}} = \frac{2 S n}{d_2} \quad \text{III.16}$$

$$\text{si } \frac{Sd_2}{D} \ll 2$$

III.17

où S est la vitesse de recombinaison à chaque interface, D le coefficient de diffusion et d_2 l'épaisseur de la couche active de GaAs. La condition (III.17) est en général vérifiée pour les matériaux et épaisseurs étudiés. Ces recombinaisons ont essentiellement le même rôle que des recombinaisons à un porteur ($R_{\text{interfaces}} \% n$) et nous ne les avons pas prises en compte dans les simulations afin de ne pas multiplier inutilement le nombre de paramètres ajustables.

III-3-2) Résolution:

Deux méthodes ont été employées dans ce but. La première est la méthode à l'équilibre, tandis que la deuxième est celle des dérivées.

III-3-2-a- méthode à l'équilibre :

A l'équilibre (sous injection), toutes les dérivées par rapport au temps $\frac{dB_i}{dt}$, $\frac{dS_i}{dt}$, $\frac{dn}{dt}$ et $\frac{dp}{dt}$ sont nulles. L'équation (III.13) s'écrit alors :

$$(n V_e \sigma_{ei} + g_{hi}) S_i = (p V_h \sigma_{hi} + g_{ei}) B_i \quad \text{III.18}$$

Chaque défaut étant soit dans l'état neutre, soit dans l'état ionisé, la densité totale N_i du défaut i s'écrit :

$$S_i + B_i = N_i \quad \text{III.19}$$

Combinant (III.18) et (III.19), on peut calculer pour chaque centre l'état d'ionisation S_i et B_i sous réserve de connaître n et p :

$$B_i = \frac{1}{1+Z} N_i \quad \text{et} \quad S_i = \frac{Z}{1+Z} N_i$$

$$\text{avec } Z = \frac{p V_h \sigma_{hi} + g_{ei}}{n V_e \sigma_{ei} + g_{hi}}$$

On peut alors recalculer la concentration d'électrons en remplaçant S_i et B_i dans l'équation d'évolution (III.11), qui devient à l'équilibre :

$$G - b (np - n_0 p_0) = n V_e \sum_{i=D,A} \sigma_{ei} S_i - \sum_{i=D,A} g_{ei} B_i \quad \text{III.20}$$

Remplaçant p dans l'équation (III.20) par la valeur obtenue à partir de l'équation de neutralité:

$$p = n + \sum_i (A_i^- - D_i^+) \quad \text{III.21}$$

on obtient une équation du second degré dont la solution est :

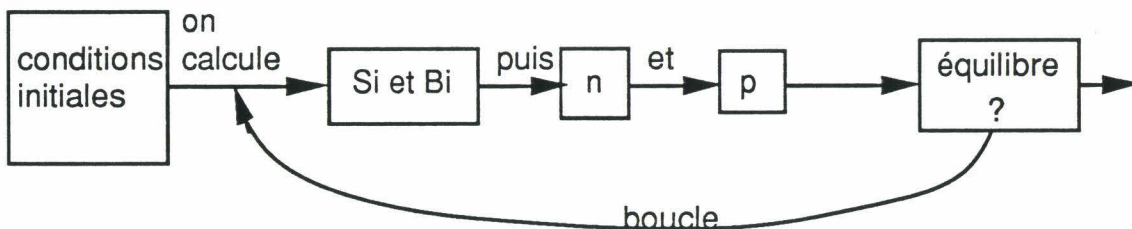
$$n = \frac{-X + \sqrt{X^2 - 4Yb}}{2b}$$

$$\text{où } X = V_e \sum_{i=D,A} \sigma_{ei} S_i + b \sum_i (A_i^- - D_i^+) - b n_0 p_0$$

et

$$Y = -G - \sum_{i=D,A} g_{ei} B_i$$

La concentration de trous p est alors simplement obtenue en remplaçant les valeurs de n , S_i et B_i dans l'équation de neutralité (III.21). Les nouvelles valeurs de n et p sont alors réutilisées pour recalculer les S_i et les B_i , et ainsi de suite. Le calcul s'arrête quand toutes ces valeurs convergent. Il est schématisé comme suit:



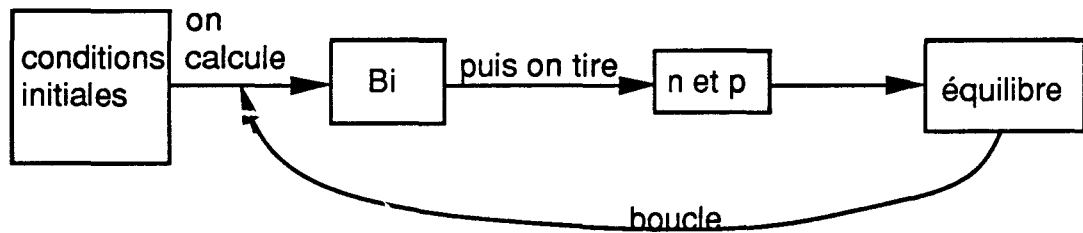
Cette méthode de calcul est assez rapide, mais conduit parfois à des solutions absurdes ou ne converge jamais. Ceci nous a conduit à développer une autre méthode, décrite maintenant.

III-3-2-b- méthode des dérivées:

Cette méthode consiste à calculer complètement par itération l'évolution des différentes quantités n , p et B_i (ou S_i) en fonction du temps, en prenant comme valeurs initiales les valeurs calculées à l'équilibre sans injection:

$$X(t + dt) = X(t) + \frac{dX}{dt} \cdot dt$$

où X représente indifféremment les quantités n , p et B_i . Les dérivées temporelles sont calculées à partir des équations d'évolution (III.11), (III.12) et (III.13). On calcule d'abord les concentrations B_i , puis les nouvelles valeurs de n et p . Le calcul est schématisé comme suit :



Le choix du pas temporel (dt) est important: une valeur trop petite entraîne des temps de calculs prohibitifs, mais une valeur trop grande donne des résultats aléatoires. Cette méthode de calcul est au mieux aussi rapide que la méthode à l'équilibre: nous avons donc choisi d'utiliser en priorité celle-ci, sauf si le résultat ainsi obtenu est aberrant, dans quels cas le calcul par dérivées est utilisé. Nous avons également vérifié que les deux méthodes donnent des résultats identiques quand elles sont toutes les deux applicables.

III-3-3) Quelques exemples de simulations :

Des simulations ont été réalisées en introduisant les paramètres caractéristiques des résultats expérimentaux ($h\nu = 1,91$ eV, $T = 3,6$ ou 77 K). Dans toutes ces simulations, nous avons fait le choix de ne prendre en compte que deux familles de centres donneurs et deux familles de centres accepteurs. Dans chaque cas, l'un des centres est proche de la bande d'énergie correspondante et l'autre est un défaut profond. Rappelons que les centres de recombinaisons à un porteur peuvent indifféremment représenter des centres radiatifs ou non radiatifs. Cependant, au vu de nos résultats expérimentaux, il semble plus naturel d'associer les centres proches à des transitions radiatives (e, A^0 ou D^0, h) et les centres profonds à des transitions non radiatives. Ces calculs nécessitent la connaissance des sections de capture d'électrons et de trous pour chaque centre de recombinaison, valeurs qui sont généralement inconnues. Sauf mention contraire, nous avons en général utilisé une même valeur dans tous les calculs ($\sigma_e = \sigma_h = 10^{-16}/\text{cm}^2$).

Le tableau (III.1) rassemble les valeurs numériques de certains paramètres calculés: concentration des porteurs et durée de vie, ainsi que l'intensité de luminescence des recombinaisons bimoléculaires (notées I_{plX}).

P	W	n /cm3	p /cm3	τ_n s	τ_p s	$I_{pl} X$
1.0E-13		2.09E+10	2.53E+15	2.5E-07	2.9E-07	1.1E+16
1.0E-12		2.09E+11	2.53E+15	2.5E-07	2.8E-07	1.1E+17
1.0E-11		2.09E+12	2.53E+15	2.5E-07	2.8E-07	1.1E+18
1.0E-10		2.09E+13	2.56E+15	2.5E-07	2.8E-07	1.1E+19
1.0E-09		2.08E+14	2.76E+15	2.5E-07	2.8E-07	1.2E+20
1.0E-08		1.96E+15	4.66E+15	2.4E-07	2.6E-07	1.8E+21
1.0E-07		1.29E+16	1.60E+16	1.6E-07	1.6E-07	4.1E+22
1.0E-06		5.53E+16	5.87E+16	6.6E-08	6.7E-08	6.5E+23
1.0E-05		1.94E+17	1.98E+17	2.3E-08	2.3E-08	7.7E+24
1.0E-04		6.35E+17	6.39E+17	7.6E-09	7.6E-09	8.1E+25
1.0E-03		2.03E+18	2.03E+18	2.4E-09	2.4E-09	8.3E+26
1.0E-02		6.44E+18	6.44E+18	7.7E-10	7.7E-10	8.3E+27
1.0E-01		2.04E+19	2.04E+19	2.4E-10	2.5E-10	8.3E+28
1.0E+00		6.45E+19	6.45E+19	7.7E-11	7.7E-11	8.3E+29

Tableau III.1: *Un exemple de simulation: densités de porteurs n et p , durées de vie correspondantes τ_n et τ_p et intensité de luminescence en fonction de la puissance injectée (GaAs, 77 K, $N_{a1}=5.10^{15}/\text{cm}^3$, $E_{a1}=28$ meV)*

Les figures (III.6) à 77 K et (III.7) à 3,6 K illustrent l'évolution simulée de l'intensité de luminescence I_{pIX} en fonction de la puissance injectée dans un matériau de type p pour différentes densités de centres accepteurs, profonds ou non. La figure (III.8) montre l'évolution simulée des durées de vie en fonction de l'injection. Les différents régimes de recombinaisons dominantes sont clairement illustrés sur ces figures. A 77 K, on est en injection faible ($n_0 \ll \Delta n \approx \Delta p \ll p_0$) pour des faibles puissances injectées et en injection forte ($n_0 \ll p_0 \ll \Delta n = \Delta p$) pour des grandes puissances injectées. Sous injection faible, les recombinaisons à un porteur sont dominantes et la durée de vie des porteurs injectés est constante: on a alors $I_{pIX} \propto G$. Sous injection forte, les recombinaisons bimoléculaires sont dominantes et les durées de vie décroissent avec l'injection: on a également $I_{pIX} \propto G$. Entre ces deux régimes limites, il existe une gamme de puissances intermédiaires pour lesquelles aucun mécanisme n'est franchement dominant: les simulations donnent alors $I_{pIX} \propto G^n$ (avec $1 \leq n \leq 2$). Ces régimes de fonctionnement sous injection faible et forte se retrouvent facilement en simplifiant les équations d'évolution (III.11) et (III.12):

+injection faible

$$n = \frac{G + \sum_{i=D,A} g_{ei} B_i}{v_e \sum_{i=D,A} \sigma_{ei} S_i} \propto G \quad \text{III.22}$$

$$\Delta p \ll p_0 = p$$

$$I_{pIX} = b n p \propto G \quad \text{III.23}$$

+ injection forte

$$n = p \gg p_0 \gg n_0$$

$$np = n^2 = \frac{G}{b} + n_0 p_0 \propto G \quad \text{III.24}$$

$$I_{pIX} = b n p \propto G \quad \text{III.25}$$

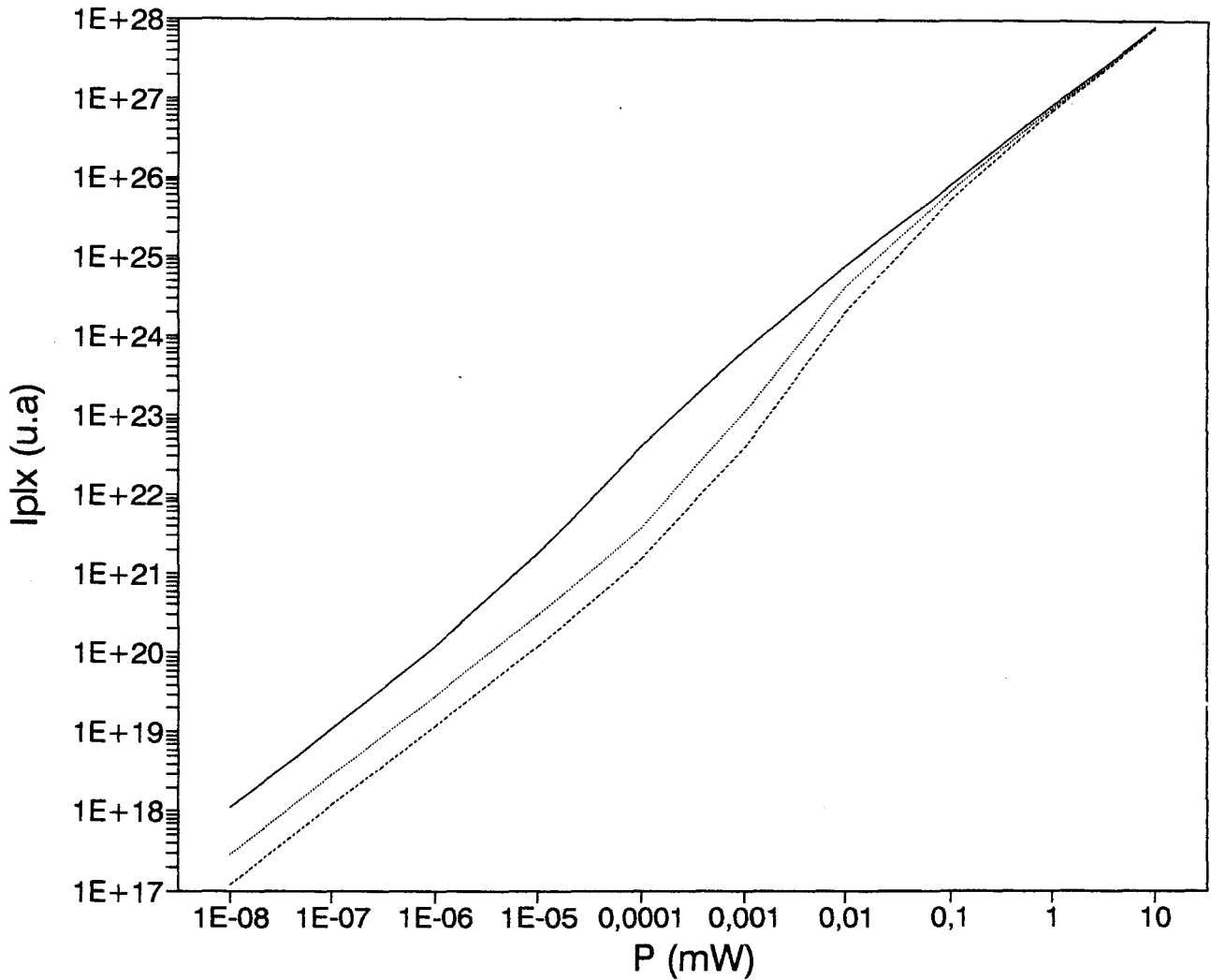


Figure III.6: Evolution simulée de l'intensité de luminescence en fonction de la puissance dans un échantillon GaAs de type p à 77 K ($E_{a1}=28$ meV et $E_{a2}=760$ meV).

— $\left\{ \begin{array}{l} Na1=5e15/cm3 \\ Na2=1e13/cm3 \end{array} \right.$

--- $\left\{ \begin{array}{l} Na1=5e16/cm3 \\ Na2=1e13/cm3 \end{array} \right.$

..... $\left\{ \begin{array}{l} Na1=5e16/cm3 \\ Na2=5e16/cm3 \end{array} \right.$

Aux basses températures ($T = 3,6 \text{ K}$) dans un matériau GaAs de type p, il n'y a pas de porteurs: on est toujours en injection forte ($n_0 \ll \Delta n$ et $p_0 \ll \Delta p$). Les recombinaisons à un porteur sont dominantes pour des faibles puissances injectées ($I_{pIX} \propto G^2$) et les recombinaisons à deux porteurs dominant pour des puissances grandes: $I_{pIX} \propto G$. Les équations d'évolution (III.11) et (III.12) simplifiées s'écrivent alors:

+ **G faible**

$$n = \frac{G + \sum_{i=D,A} g_{ei} B_i}{V_e \sum_{i=D,A} \sigma_{ei} S_i} \propto G \quad \text{III.22}$$

de même, on a $p \propto G$

$$I_{pIX} = b n p \propto G^2 \quad \text{III.26}$$

Pour de grandes puissances injectées, les équations s'écrivent comme précédemment à 77K en régime d'injection forte (voir équations III.24 et III.25).

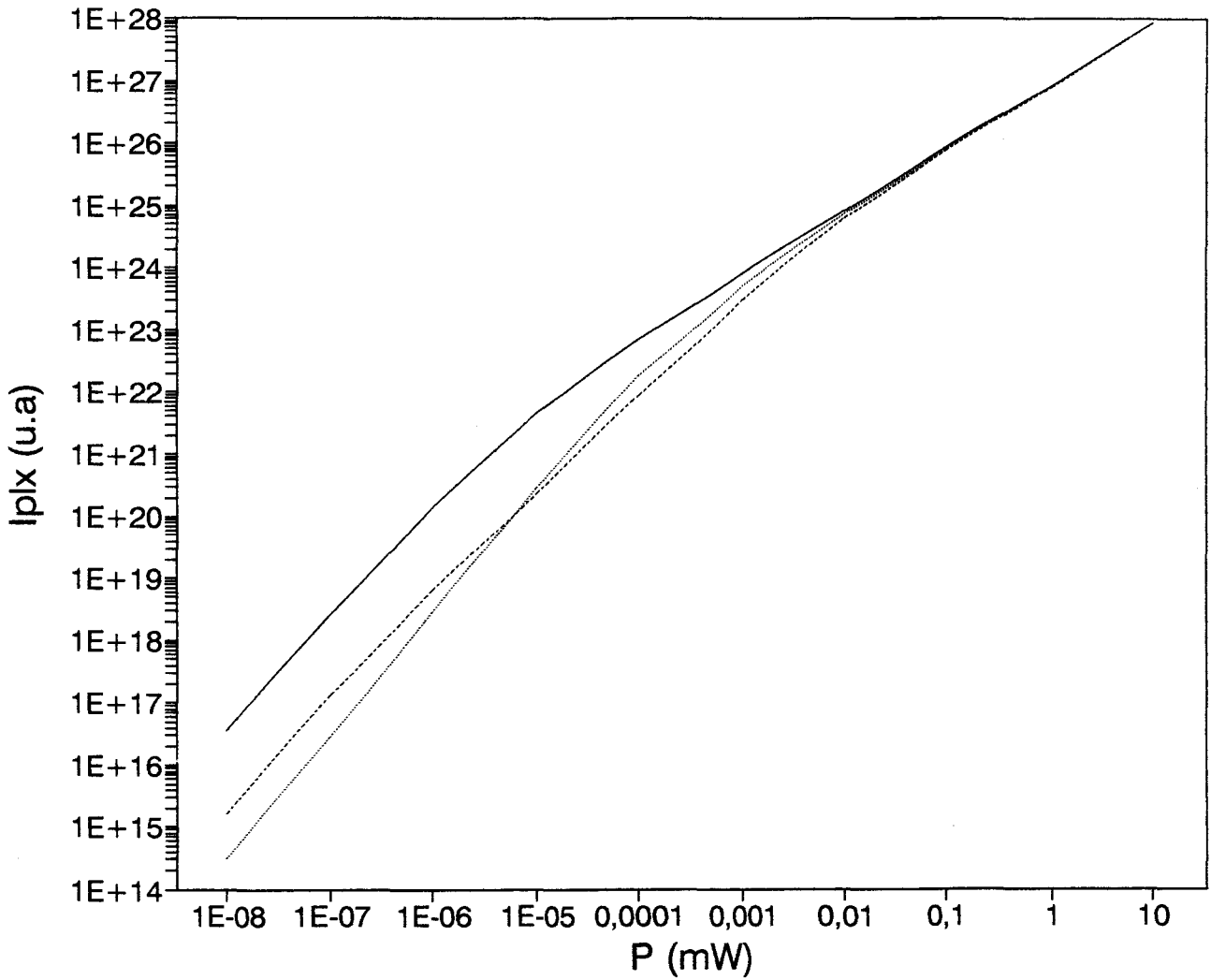


Figure III.7: Evolution simulée de l'intensité de luminescence en fonction de la puissance injectée dans un échantillon GaAs de type p à 3,6K ($E_{a1}=28$ meV et $E_{a2}=760$ meV).

— { $Na_1=5e15/cm^3$
 $Na_2=1e13/cm^3$

--- { $Na_1=5e16/cm^3$
 $Na_2=1e13/cm^3$

..... { $Na_1=5e16/cm^3$
 $Na_2=5e16/cm^3$

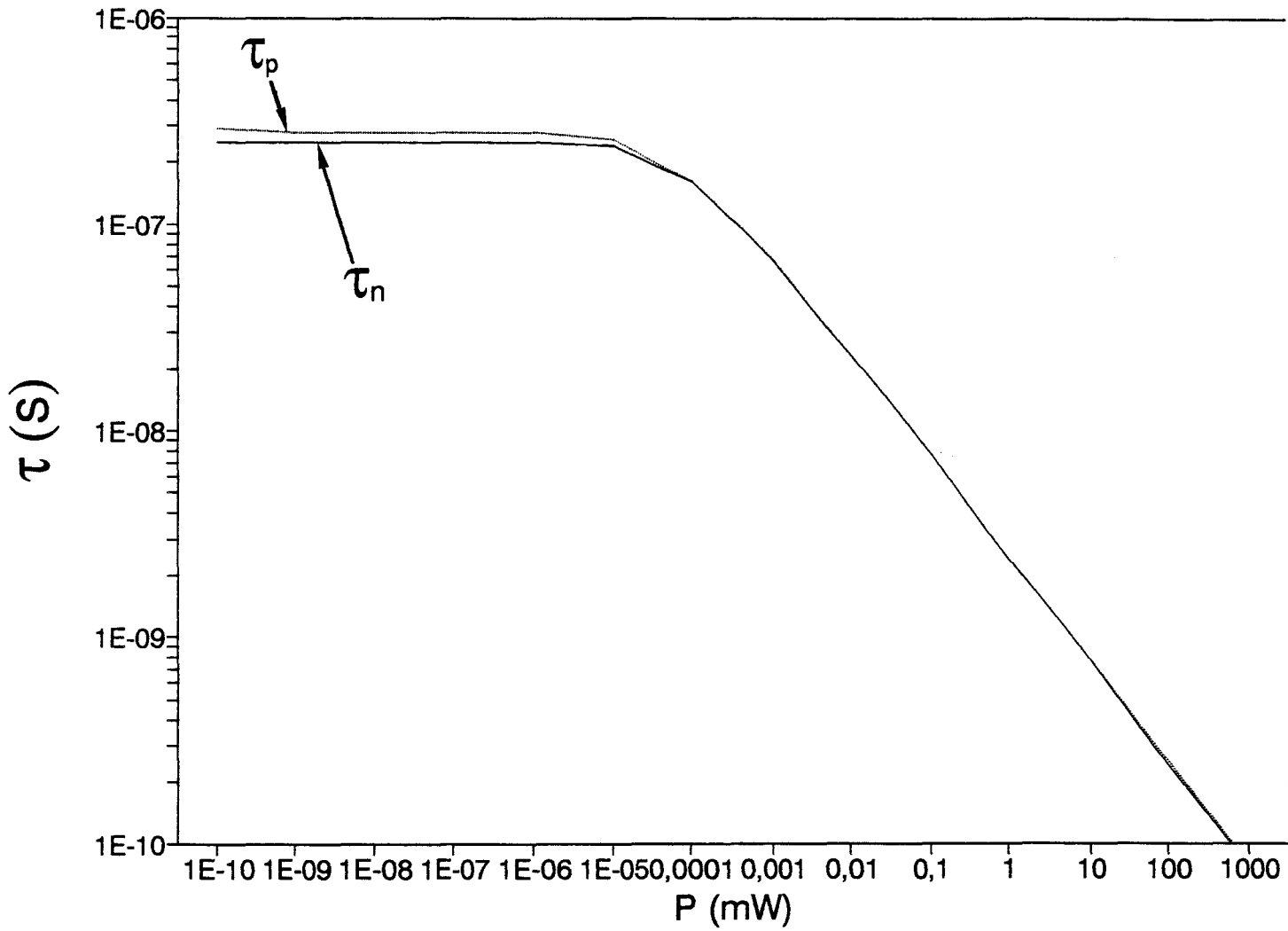


Figure III.8: Evolution simulée des durées de vie en fonction de la puissance injectée dans un échantillon GaAs de type p à 77K.

On remarque que les différentes courbes tracées sur les figures (III.6) et (III.7) sont qualitativement similaires. Ceci traduit simplement le fait que la transition entre recombinaisons à un porteur ou à deux porteurs dominantes dépend de la densité de centres considérés. Modifier les sections de captures d'électrons et de trous des centres de recombinaisons dominantes a le même effet que modifier les valeurs de leurs densités. Augmenter ou diminuer la valeur du taux de recombinaisons radiatives b aurait également le même effet. Remarquons également que d'après ce modèle (où les recombinaisons de type Auger sont négligées), l'intensité de luminescence I_{PIX} ne dépend plus des densités de défauts donneurs ou accepteurs pour de fortes puissances injectées: $I_{PIX} \approx G$. Signalons également que des lois du type $I_{PIX} \propto G^n$ ne sont applicables sur un domaine étendu de puissances injectées que pour les valeurs $n=1$ ou $n=2$: toutes les autres valeurs sont en fait des valeurs de transition entre ces deux valeurs. Le comportement simulé du matériau de type n à toutes températures est identique à celui de type p à hautes températures: on ne retrouve pas le régime $I_{PIX} \propto G^2$ car il y a toujours des porteurs libres du fait des faibles énergies d'ionisation des centres donneurs. La figure (III.9) montre l'intensité de luminescence d'une transition (e, A^0) I_{e-A} en fonction de l'injection dans un matériau de type n . On observe bien les deux régimes où cette intensité est proportionnelle à l'injection (quand celle-ci est faible) ou à la racine carrée de l'injection (forte injection).

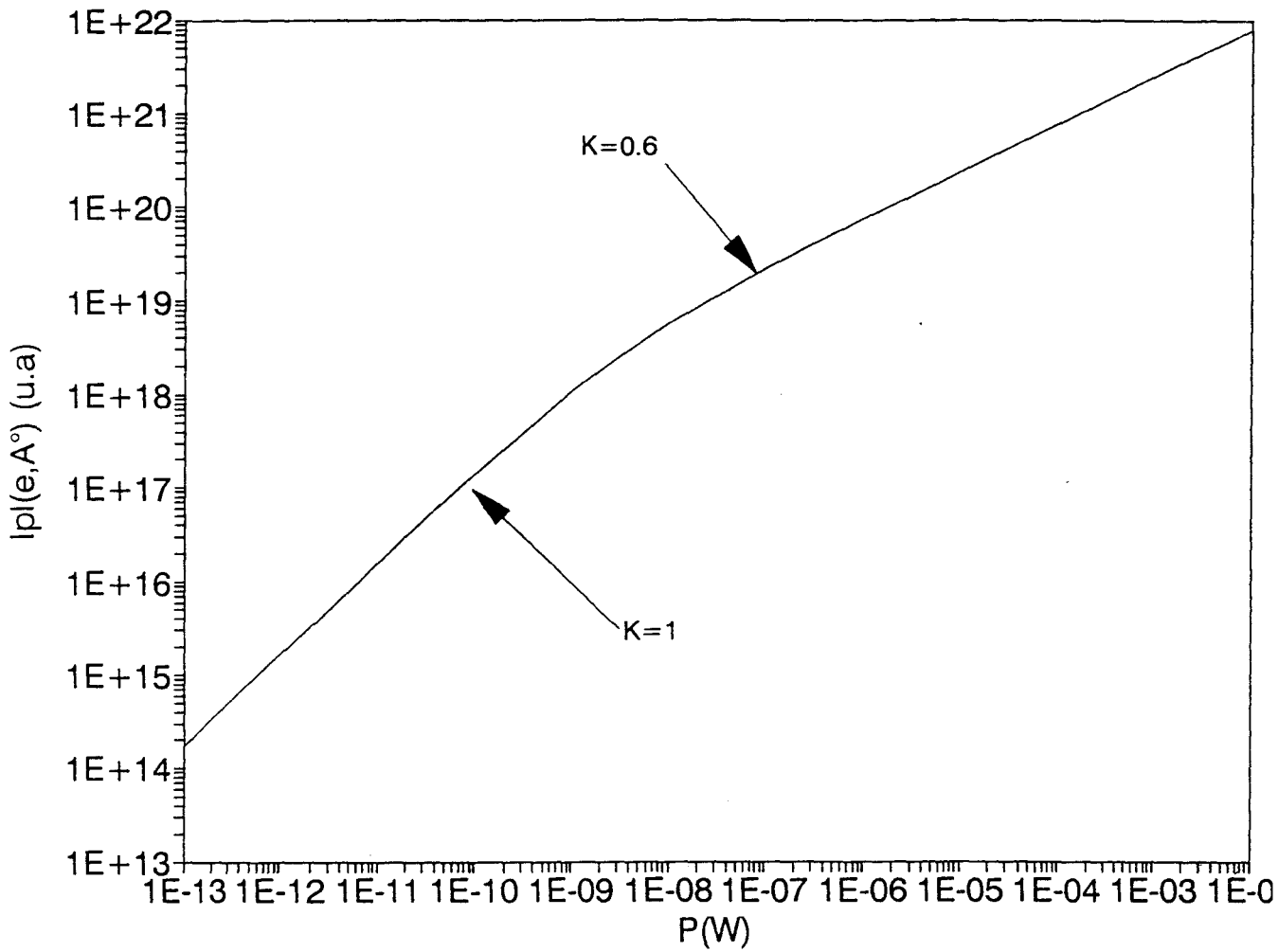


Figure III.9: Evolution simulée de l'intensité de luminescence d'une transition (e, A°) en fonction de la puissance injectée dans un échantillon GaAs de type n à 3,6K, ($N_{d1}=5.10^{15}/cm^3$, $E_{d1}=1$ meV et $E_{d2}=760$ meV)

Enfin, la figure (III.10) illustre une simulation pour laquelle les centres les plus nombreux ($N_{a1} = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), qui imposent le type de conductivité du matériau (p), possèdent des sections de captures plus faibles ($\sigma_e = \sigma_h = 10^{-16} / \text{cm}^2$) que des centres donneurs résiduels ($N_{d1} = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $\sigma_e = \sigma_h = 10^{-14} / \text{cm}^2$). Les recombinaisons sur les donneurs résiduels sont alors dominantes pour de faibles puissances injectées, et l'intensité de luminescence n'est plus proportionnelle au carré de l'injection, mais suit une loi $I_{pl} \propto G^n$ (avec $1 \leq n \leq 2$).

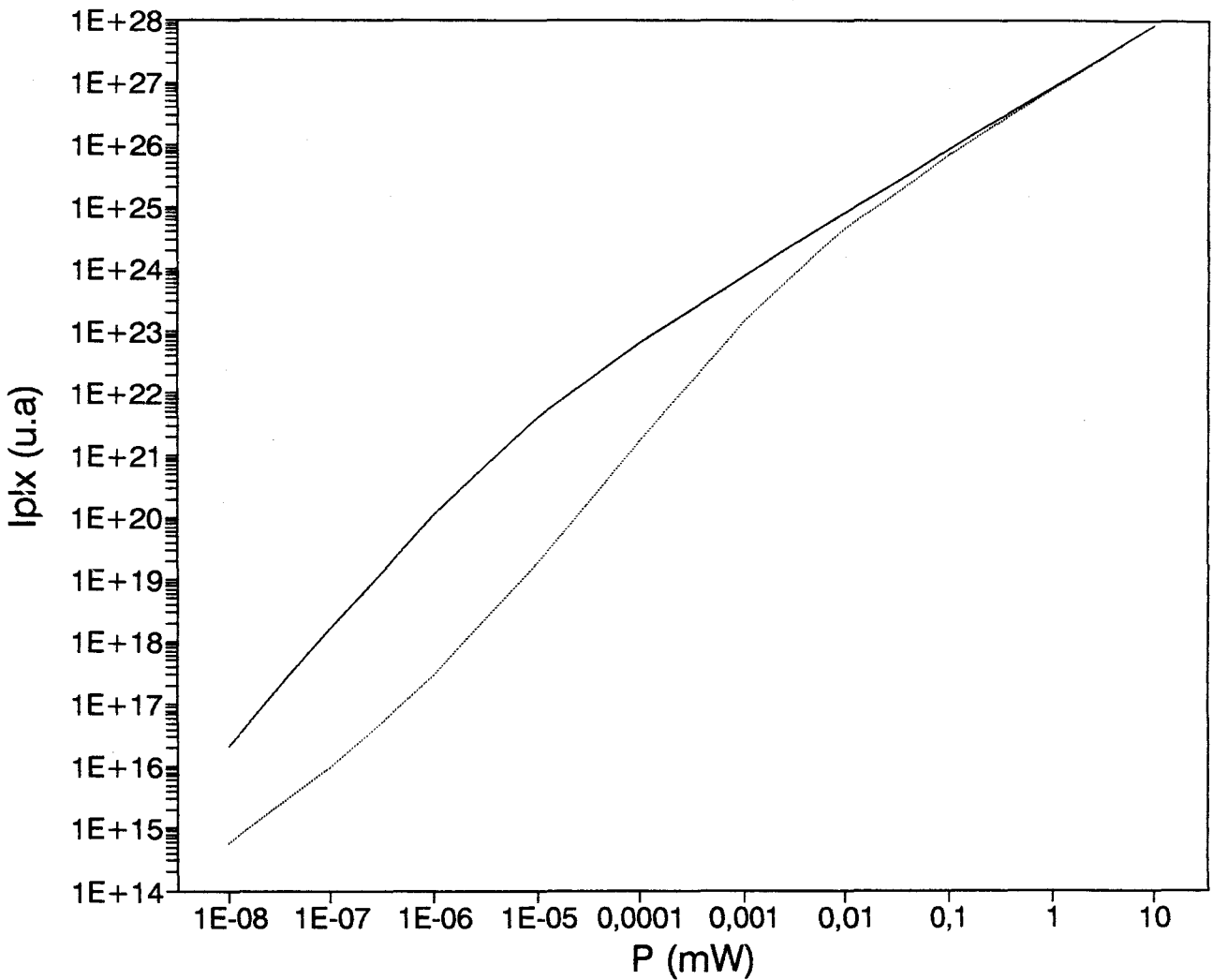


Figure III.10: Evolution simulée de l'intensité de luminescence en fonction de la puissance dans un échantillon GaAs de type p à 3,6 K, ($N_{d1} = 2 \cdot 10^{15} / \text{cm}^3$, $\sigma_{ed1} = \sigma_{ed2} = 10^{-14} / \text{cm}^2$ et $N_{a1} = 5 \cdot 10^{15} / \text{cm}^3$, $\sigma_{ea1} = \sigma_{ea2} = 10^{-16} / \text{cm}^2$)

III-4- Comparaison entre simulations et résultats expérimentaux

III-4-1) Mesures expérimentales :

Nous avons mesuré expérimentalement l'évolution de l'intensité de luminescence en fonction de la puissance injectée. Les mesures ont été effectuées sur des zones vierges ou dégradées des échantillons A et B, pour les températures 3,6 K, 77 K et 300 K. A 77 K, le spectre de photoluminescence de GaAs provient de recombinaisons excitoniques et de recombinaisons interbandes: il est alors difficile de séparer ces différentes contributions. Par contre, la luminescence résulte essentiellement de recombinaisons interbandes à 300 K et de recombinaisons excitoniques liées à des impuretés (D^0, X) à 3,6 K. Dans tous les cas, l'aire totale du spectre de luminescence a été tracée en fonction de la puissance injectée: on intègre ainsi toutes les recombinaisons associées à une transition donnée, quelle que soit la largeur à mi-hauteur de la transition correspondante et sa variation avec l'injection. Cependant, si différentes transitions très proches existent, on obtient ainsi la somme de leurs contributions respectives.

La gamme de puissance utilisée lors de ces mesures est limitée à faible injection par la nécessité d'obtenir un signal suffisamment intense et à forte injection par la puissance fournie par le laser. A 3,6 K et 77 K, du fait de la luminescence intense, cette gamme s'étend typiquement de 10^{-3} mW à 10^2 mW (soit cinq ordres de grandeur). Elle est beaucoup plus réduite à 300 K (de 1 à 10^2 mW) car la luminescence est plus faible. Rappelons qu'une puissance incidente de 1 mW correspond à un éclairement de $\approx 5 \cdot 10^3$ W/cm² étant donnée la valeur du diamètre de faisceau.

III-4-2) Mesures à 77 K: discussion

Les figures (III.11) et (III.12) illustrent respectivement l'évolution expérimentale de l'intensité de luminescence, en fonction de la puissance injectée, des échantillons B et A sur des zones dégradées ou non. Les différents régimes de recombinaisons dominantes sont illustrés sur ces figures (I_{pl} % P^k).

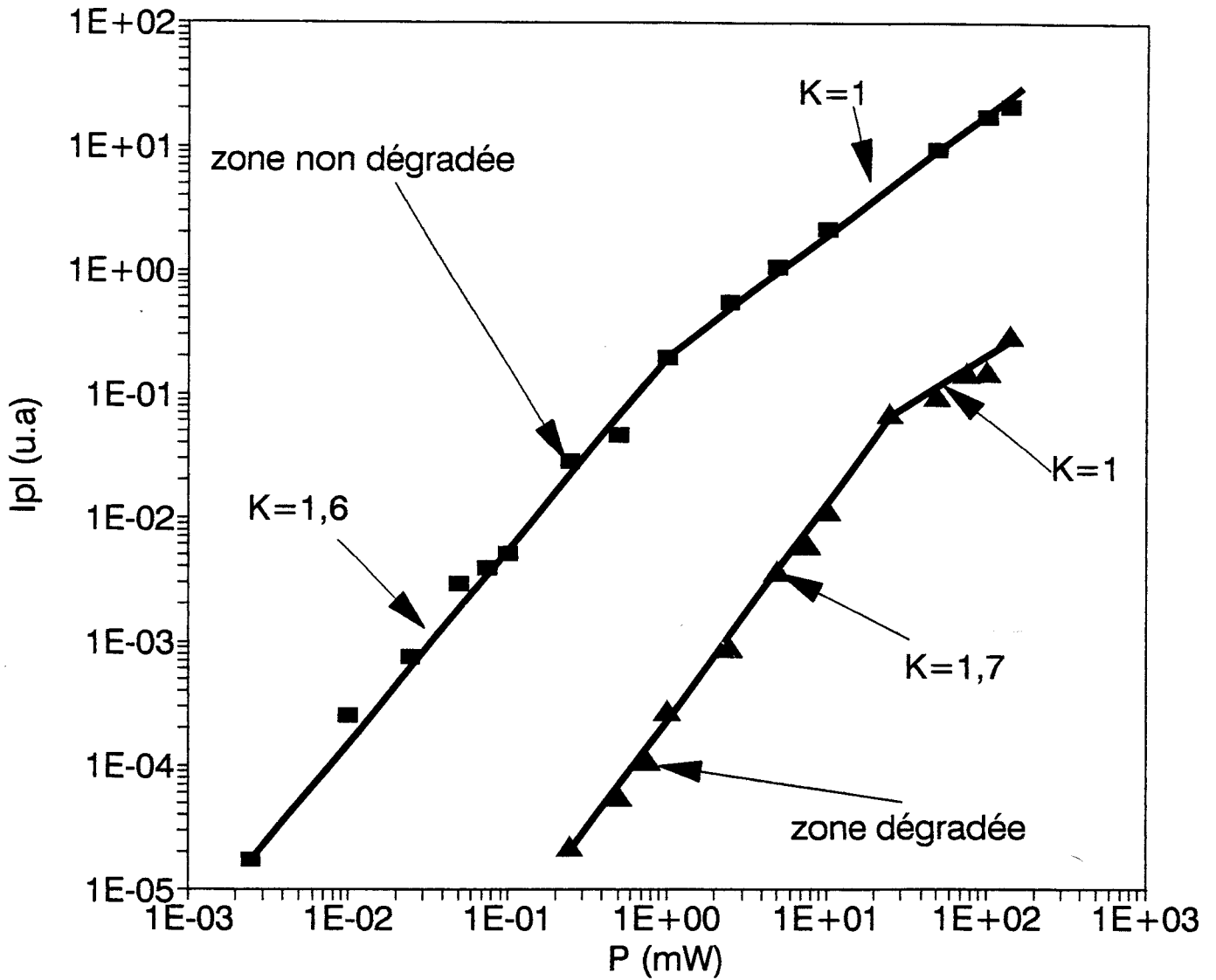


Figure III.11: Evolution expérimentale de l'intensité de luminescence en fonction de la puissance injectée (GaAs de l'échantillon B à 77 K). La pente K est notée dans chaque domaine où une loi $I \propto P^K$ est applicable

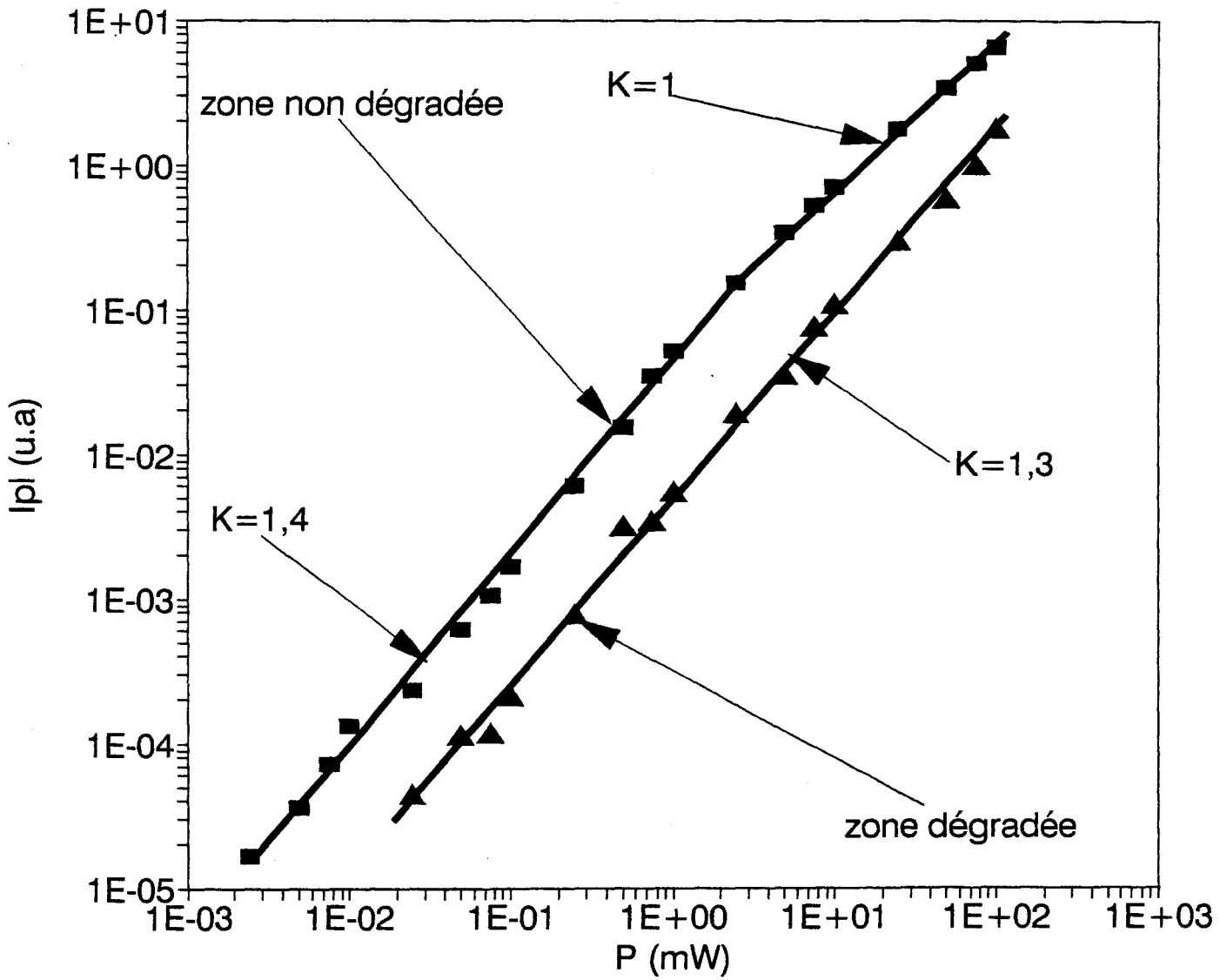


Figure III.12: Evolution expérimentale de l'intensité de luminescence en fonction de la puissance injectée (GaAs de l'échantillon A à 77 K).

Hors des zones dégradées, on obtient un bon accord entre les résultats expérimentaux et les simulations quel que soit l'échantillon. Pour des grandes puissances injectées, les recombinaisons bimoléculaires sont dominantes: on a $I_{pl} \propto P$. Pour de faibles puissances injectées, aucun mécanisme n'est franchement dominant: on mesure alors $I_{pl} \propto P^k$, avec $k \approx 1,6$ dans l'échantillon B et $k \approx 1,4$ dans l'échantillon A.

Les mesures sur les zones dégradées de l'échantillon B présentent un comportement qualitativement identique à celui obtenu pour les zones vierges. On remarque cependant un décalage horizontal de la courbe "dégradée" vers les grandes puissances et une modification de la pente k à faible injection. Ceci traduit bien une augmentation de la densité de centres de recombinaisons à un porteur dans les zones dégradées. Les recombinaisons correspondantes doivent être non radiatives, puisqu'aucune bande de luminescence nouvelle n'est observée après dégradation.

Dans l'échantillon A, on mesure $I_{pl} \propto P^k$ (avec $k \approx 1,3$) sur toute la gamme de puissance étudiée pour les zones dégradées. Le régime de recombinaisons à deux porteurs dominantes n'est pas observé (limitation probablement due à la puissance laser maximum disponible). Néanmoins, comme pour l'échantillon B, il y a encore un décalage horizontal des courbes "dégradées" vers les plus grandes injections, ce qui conduit à une conclusion identique: il y a bien création de centres de recombinaisons non radiatifs dans les zones dégradées.

Quand les recombinaisons bimoléculaires sont très dominantes, sous injection forte ($I_{pl} \propto P$), les centres de recombinaisons à un porteur (radiatives ou non radiatives) n'ont plus d'influence sur l'intensité de luminescence I_{pl} d'après nos simulations (voir par exemple figures III.6 et III.7). Tous les porteurs générés se recombinent par les transitions bimoléculaires et on devrait mesurer $I_{pl} = \beta G$ indifféremment dans les zones vierges ou dégradées, où β représente la fraction de photons émis qui est effectivement collectée et mesurée (donc indépendante de l'échantillon). Suivant ce modèle, on ne devrait pas observer de différence entre les zones vierges et dégradées à forte injection. En fait, on remarque sur la figure (III.11) que la luminescence est réduite dans les zones dégradées dans le domaine où I_{pl} est proportionnel à P , quand les recombinaisons extrinsèques (à un porteur) deviennent négligeables. Puisque l'injection est identique, ceci suggère que le rendement quantique η est réduit du fait de la dégradation. L'effet de la dégradation

à 77 K est donc double: création de centres non radiatifs et réduction du rendement quantique.

III-4-3) Mesures à 300 K: discussion

La gamme de puissance utilisée est moins large qu'à 77 K à cause d'une plus faible luminescence. Les figures (III.13) et (III.14) illustrent respectivement les mesures d'intensité de luminescence en fonction de la puissance injectée des échantillons B et A sur des zones dégradées ou non.

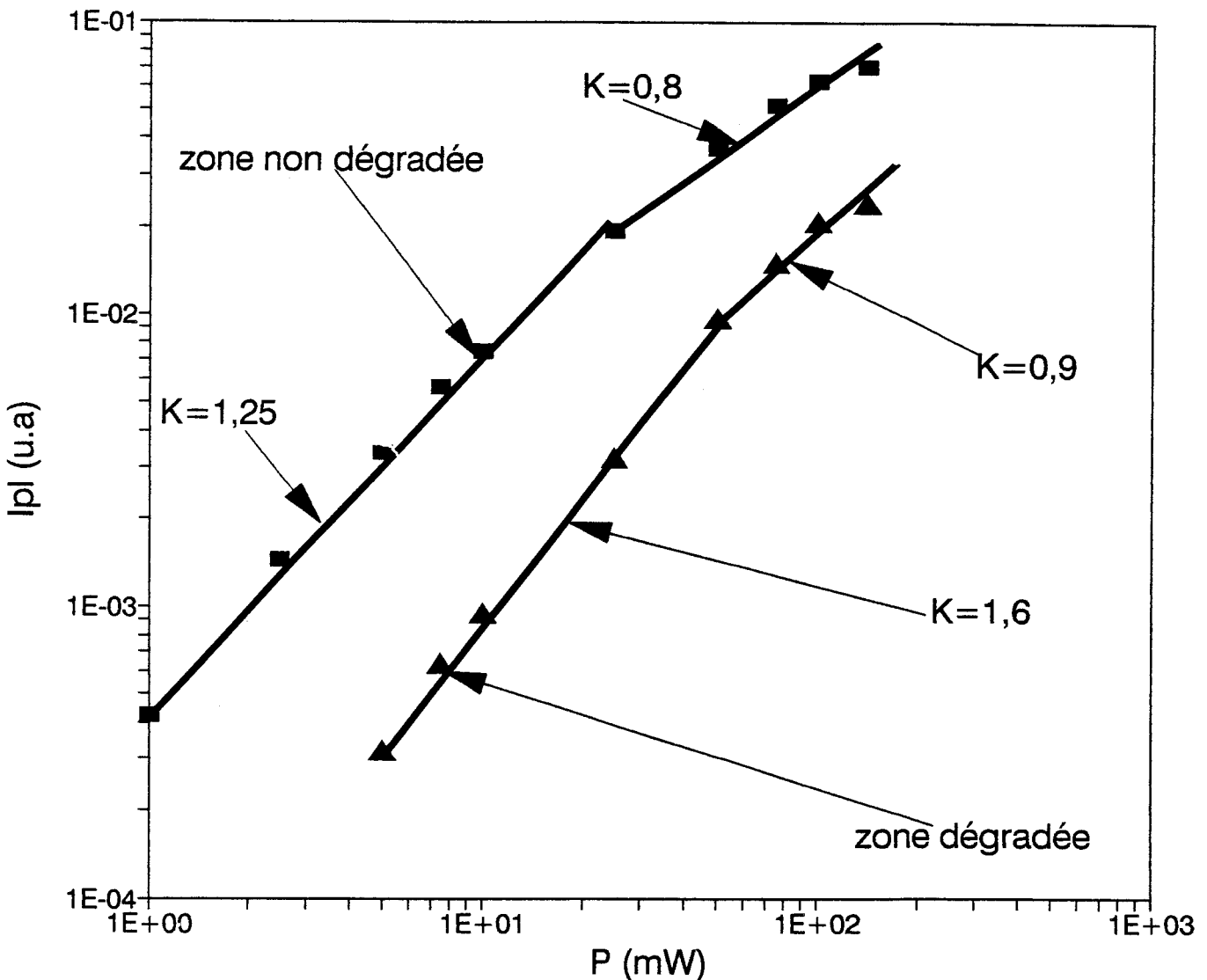


Figure III.13: Evolution expérimentale de l'intensité de luminescence en fonction de la puissance injectée (GaAs de l'échantillon B à 300 K).

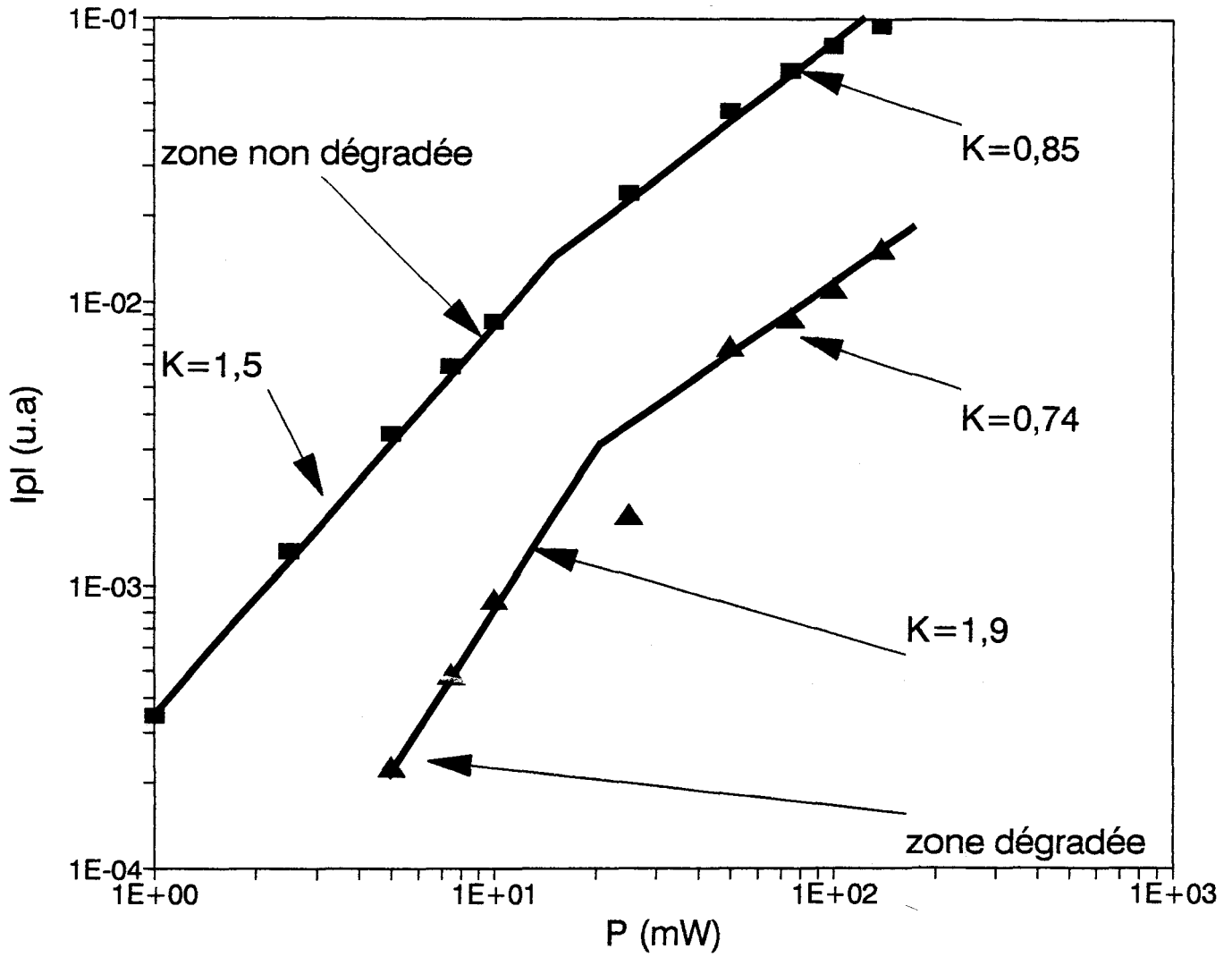


Figure III.14: Evolution expérimentale de l'intensité de luminescence en fonction de la puissance injectée (GaAs de l'échantillon A à 300 K).

Les conclusions des mesures à 77 K sont également applicables aux résultats obtenus à 300 K. La seule différence de comportement concerne le domaine des grandes puissances injectées, pour lequel les résultats expérimentaux donnent $I_{pl} \propto P^k$ avec $k \approx 0,8$ pour l'échantillon B et $k \approx 0,85$ pour l'échantillon A. Ces valeurs de k inférieures à 1 suggèrent que des recombinaisons de type Auger jouent un rôle significatif. En effet supposant $n \approx p$, on obtient pour des recombinaisons Auger dominantes:

$$R_{Auger} = C n^3 \approx G \quad \text{d'où} \quad n \propto G^{1/3}$$

$$I_{pl} = b n p \propto G^{2/3}$$

Les valeurs mesurées ($k \approx 0,8-0,85$) montrent donc que, sous forte injection à 300 K, on tend vers un régime où les recombinaisons Auger sont dominantes.

III-4-4) Mesures à 3,6 K: discussion

A 3,6 K, les échantillons sont généralement très luminescents. De plus, contrairement aux plus hautes températures, au moins deux transitions différentes peuvent être étudiées séparément: transitions excitoniques et transitions bande de conduction-accepteurs (e, A^0). Les figures (III.15) et (III.16) illustrent l'évolution mesurée de l'intensité de luminescence des transitions excitoniques dans les échantillons B et A. L'évolution de la transition (e, A^0) dans l'échantillon A est tracée sur la figure (III.17). La difficulté de séparer les contributions respectives des recombinaisons (e, A^0) et donneurs-accepteurs (D, A^0) dans l'échantillon B rend impossible toute mesure fiable de l'évolution des recombinaisons (e, A^0) en fonction de l'injection.

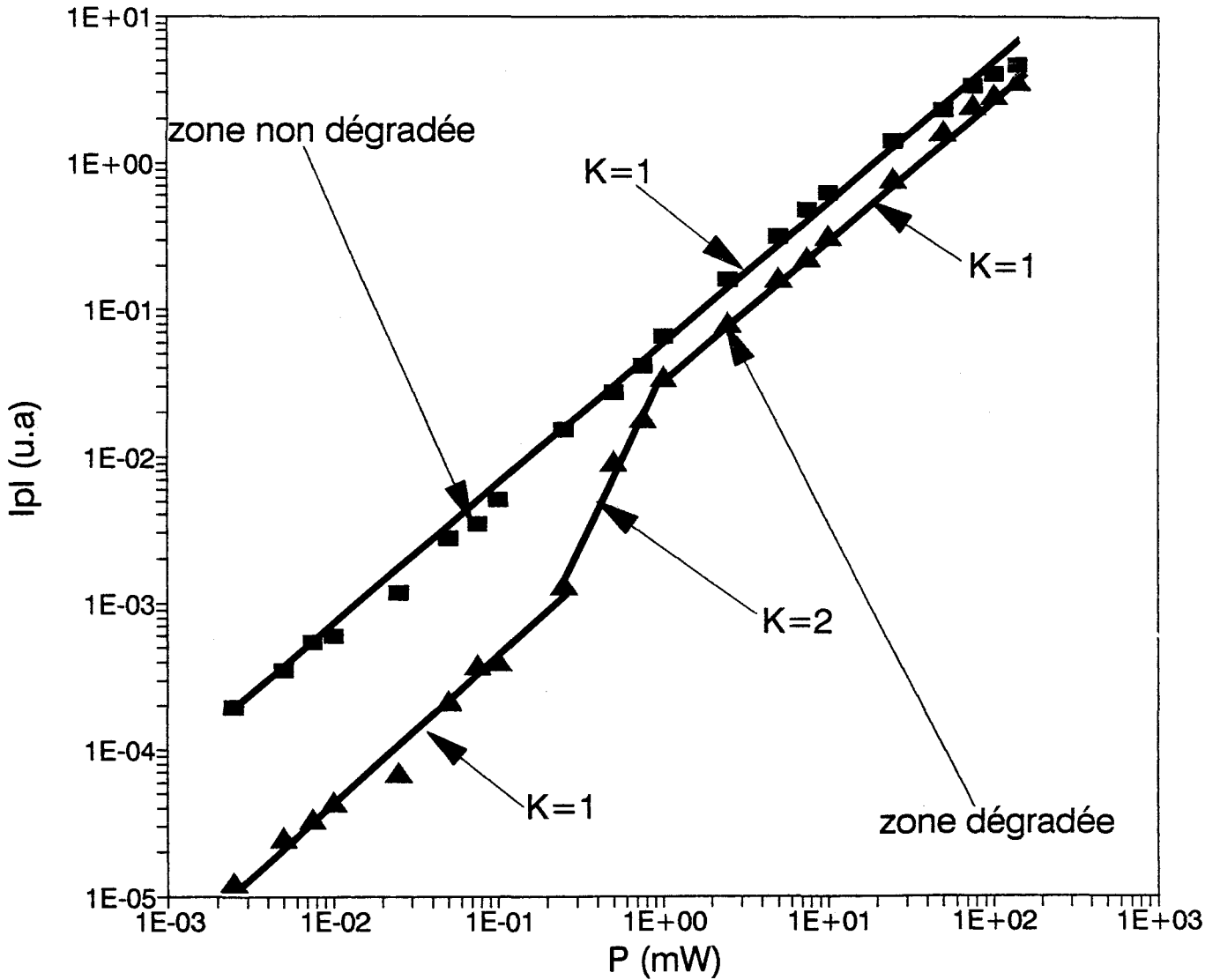


Figure III.15: Evolution expérimentale de l'intensité de luminescence (transition excitonique) en fonction de la puissance injectée (GaAs de l'échantillon B à 3,6 K).

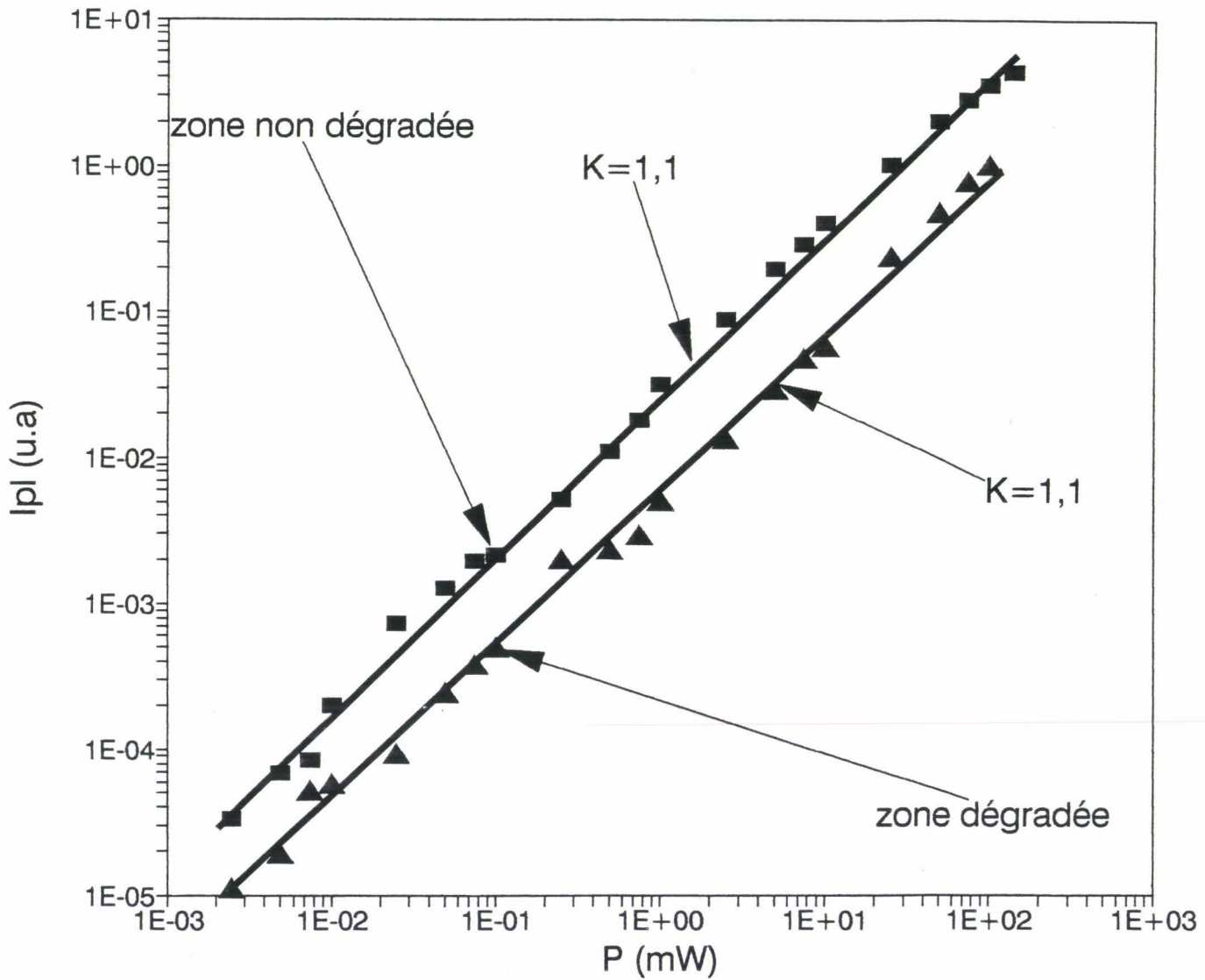


Figure III.16: Evolution expérimentale de l'intensité de luminescence (transition excitonique) en fonction de la puissance injectée (GaAs de l'échantillon A à 3,6 K).

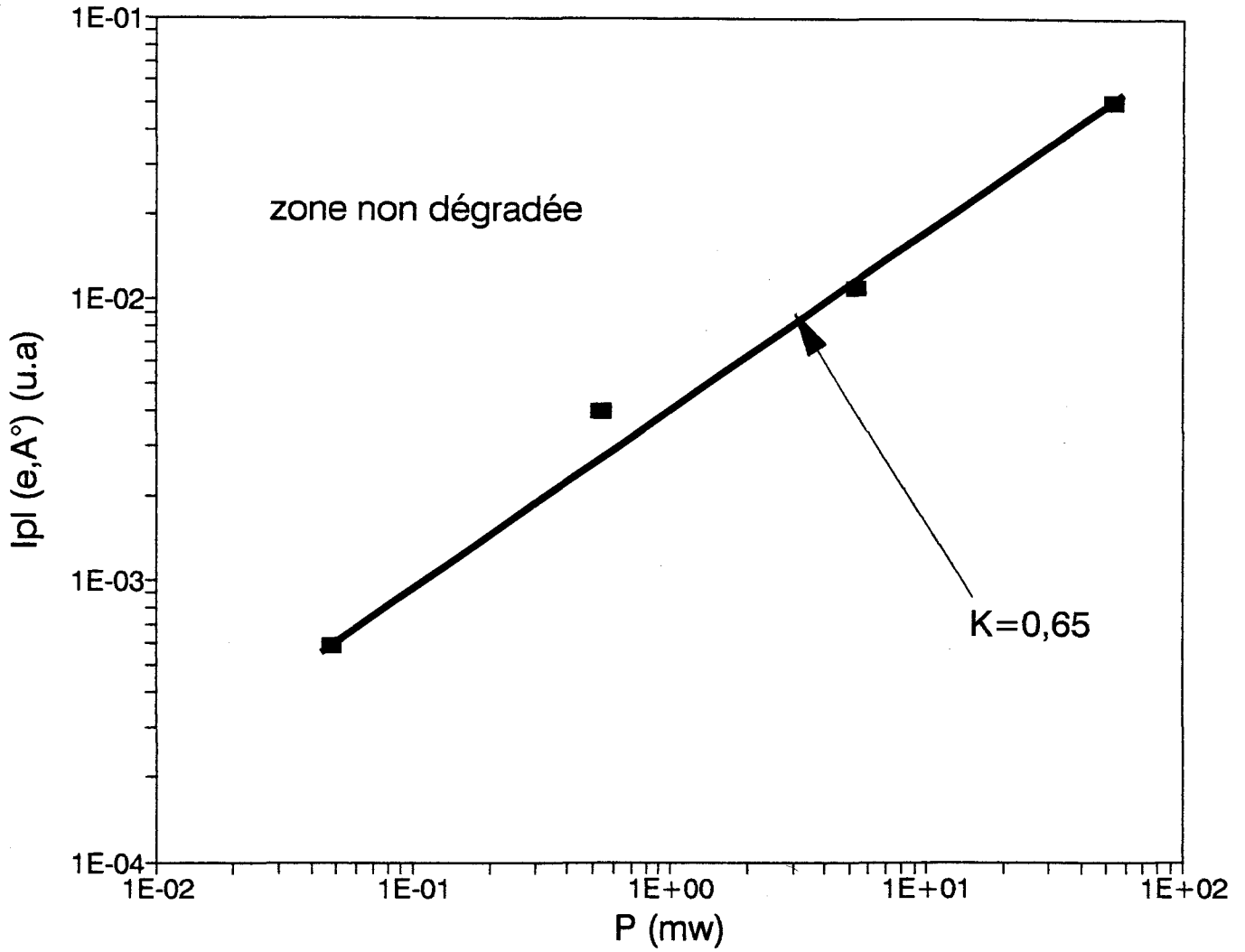


Figure III.17: Evolution expérimentale de l'intensité de luminescence en fonction de la puissance injectée (transition (e, A^0) détectée dans GaAs de l'échantillon A à 3,6 K).

Avant dégradation, les transitions dominantes dans les deux cas sont les recombinaisons radiatives excitoniques. On observe en effet $I_{pl} \propto P^k$, avec $k=1$ dans l'échantillon B et $k \approx 1,1$ dans l'échantillon A, pour les transitions excitoniques et $k \approx 0,6$ pour les transitions (e, A^0) . Ces dernières dépendent essentiellement de la densité électronique n , cette figure suggère que n est proportionnelle à $G^{0,5}$, et que la densité d'accepteur neutres croît (faiblement) avec l'injection dans l'échantillon A de type n (voir simulations présentées à la figure III.9). Le rôle des recombinaisons à un porteur, radiatives ou non, est donc minoritaire à basse température.

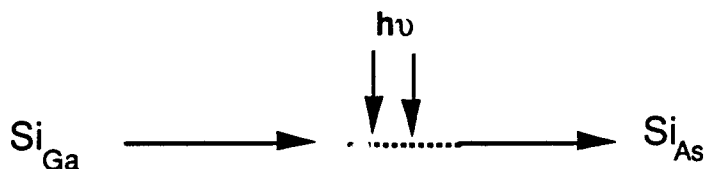
Après dégradation, on n'observe qu'une réduction globale de l'intensité de luminescence dans l'échantillon A. Ceci montre qu'à cette température, seul le rendement quantique est affecté (réduit) par la dégradation: il n'existe aucune évidence que des centres de recombinaisons non radiatives soient efficaces à cette température. Par contre, les mesures effectuées sur les zones dégradées dans l'échantillon B montre une réduction du rendement quantique et une modification du régime de transitions dominantes à faible injection. Bien qu'il soit difficile d'expliquer complètement ces mesures dans le cadre du modèle que nous avons présenté précédemment, les simulations les plus proches (voir figure III.10) indiquent qu'il faut supposer la création (du fait de la dégradation) de centres donneurs possédant des sections de capture suffisamment grandes pour être aussi efficaces que les transitions bimoléculaires. L'importance plus grande des centres non radiatifs dans l'échantillon B pourrait traduire la moindre qualité du matériau initial (hétérogénéités de contraintes notamment) et son aptitude à la dégradation.

III-5- Conclusion

Nous avons présenté et discuté dans ce chapitre un modèle basé sur la résolution des équations d'évolution sous injection. A l'aide de ce modèle, nous avons pu analyser et mettre en évidence les recombinaisons dominantes en fonction de la température et de l'injection dans les différents matériaux avant dégradation: sous forte injection, ce sont toujours les transitions bimoléculaires sauf à température ambiante où des recombinaisons Auger deviennent importantes. En faible injection, les recombinaisons à un porteur (recombinaisons extrinsèques) et les recombinaisons bimoléculaires ont des poids comparables et l'on observe des lois de variation du type $I_{pl} \propto P^k$ (avec $1,3 \leq k \leq 2$), sauf aux basses températures où les recombinaisons à deux porteurs sont les plus efficaces.

Dans les zones dégradées, on observe à toutes températures une diminution du rendement quantique (efficacité de création de paires électron-trou par les photons incidents) et une augmentation de la concentration de centres non radiatifs. Ces derniers ne semblent pas efficaces à basse température, sauf dans un échantillon (B), qui s'était avéré par ailleurs assez hétérogène.

Dans le précédent chapitre, nous avons montré que, à 3,6K dans l'échantillon A de type n, les transitions (e, A^0) n'étaient pratiquement pas affectées par la dégradation alors que celles résultant de recombinaisons excitoniques (D^0, X) étaient fortement réduites. Puisque le rendement quantique est significativement réduit à cette température, ceci suggère qu'il y a augmentation de la densité de centres accepteurs (Si_{As}) au détriment de la concentration de centres donneurs (Si_{Ga}) , ce qui peut être schématisé par la réaction suivante:



Cette réaction implique un saut d'un site du cristal à un site voisin pendant la dégradation, ce qui nécessite a priori une grande énergie. Celle-ci serait fournie par

des recombinaisons non radiatives, mais rappelons que cette réaction ne fait apparaître que les étapes initiales et finales, mais ignorent toutes les situations intermédiaires qui pourraient mettre en jeu la migration de défauts (par exemple, des lacunes).

CONCLUSION

Ce qui est dit est dit

La fin justifie les moyens

Nous avons présenté dans ce mémoire une étude par photoluminescence de la dégradation de la luminescence émise par des hétérostructures GaAlAs/GaAs/GaAlAs. L'objectif de cette étude était double: i) caractérisation des conditions nécessaires à la dégradation (problème des sources) et ii) étude du matériau après dégradation. Ce travail est la suite de la thèse d'E. Depraetère.

Des travaux antérieurs avaient suggéré que des gradients de composition dans la couche supérieure GaAlAs, induisant des gradients de contraintes (notamment dans la couche active GaAs) pouvaient être à l'origine de la dégradation. Après une étude approfondie dans des conditions très voisines, nous avons pu montrer qu'il n'existait pas de gradients de composition dans les hétérostructures étudiées, au moins à l'échelle de la résolution spatiale disponible ($\approx 5\mu\text{m}$). Il est cependant clair que nos travaux ne montrent pas l'inexistence de gradients de composition ni que ceux-ci ne peuvent jouer un rôle dans les processus de dégradation: ils montrent seulement que la sonde nécessaire à ce genre d'étude devrait avoir une taille nanométrique et non pas micrométrique. Nous avons également pu montrer que la phase initiale de dégradation par glissement de dislocations, non observée généralement, nécessitait la présence de contraintes dont l'origine n'est pas connue pour le moment.

La dégradation rapide de la luminescence dans les hétérostructures GaAs-GaAlAs, associée à la croissance des lignes noires, a été étudiée de façon intensive par photoluminescence résolue spatialement et spectralement. Nous avons présenté les différents spectres de photoluminescence mesurés à plusieurs températures ($T \geq 2$ K) dans la couche active GaAs et dans la couche GaAlAs de surface. Cette étude nous a permis de confirmer de façon définitive que les lignes noires sont confinées dans la couche active GaAs et ne se propagent pas en dehors de celle-ci. Il n'y a ni apparition, ni disparition d'aucune bande de luminescence dans les zones dégradées. Si une diminution de l'intensité de luminescence est généralement observée, nous avons pu montrer que les transitions mettant en jeu des donneurs sont systématiquement plus affectées par la dégradation que les transitions nécessitant des accepteurs. Ces mesures suggèrent ainsi une réduction de l'activation électronique des atomes donneurs, soit par formation de défauts complexes, soit par réduction de la densité d'atomes sur sites donneurs.

Nous avons ensuite présenté une analyse des différents processus de recombinaisons radiatives dans ces hétérostructures à l'aide d'un modèle basé sur la

résolution des équations d'évolution sous injection. Bien que ce modèle dépende d'un certain nombre de paramètres pas toujours bien connus, il permet de mieux comprendre les différents mécanismes de recombinaisons radiatives et non radiatives. Nous avons ainsi pu montrer que l'effet de la dégradation consistait en la création de centres de recombinaisons non radiatifs et en une diminution du rendement quantique interne du matériau. Dans le matériau de type n, nos différents résultats suggèrent une conversion des atomes de Si d'un site donneur Si_{Ga} vers un site accepteur Si_{As} du fait de la dégradation: il serait intéressant de pouvoir vérifier ce point sous réserve de disposer d'une technique suffisamment sensible et résolue spatialement (microRaman ?).

Bibliographie

- Adachi S. J. Appl. Phys. **53**, 8775 (1982)
 "Material parameters of InGaAs and related binary"
- Adachi S. J. Appl. Phys. **58**, R1 (1985)
 "GaAs, AlAs and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$: Material parameters for use in research and device applications"
- Ahrenkiel R.K., Keyes B.M., Lish G.B., Melloch M.R., Lundstrom M.S. and MacMillan H.F. J. Vac. Sci. Technol. **A10**, 990 (1992)
 "Minority-carrier lifetime and photon recycling in n-GaAs"
- Ashen D.J., Dean P.J., Hurle D.T.J., Mullin J.B. and White A.M. J. Phys. Chem. Sol. **36**, 1041 (1975)
 "The incorporation and characterisation of acceptors in epitaxial GaAs"
- Bafleur M., Munoz-Yague A., Castano J.L. and Piqueras J. J. Appl. Phys. **54**, 2630 (1983)
 "Photoluminescence of molecular beam epitaxially grown Ge-doped GaAs"
- Bafleur M., Munoz-Yague A., Lauret N. and Brabant J.C. J. Cryst. Growth. **66**, 472 (1984)
 "Spatially resolved photoluminescence at oval defects in molecular beam epitaxial GaAs layers"
- Bagduev E.G. and Shikhsaidov M.Sh. Sov. Phys. sol. Stat. **30**, 85 (1988)
 "Influence of dislocations on optical and photoelectric properties of gallium arsenide"
- Bebb B.H. and Williams E.W. "semiconductors and semi metals" Ed by Willardson and Beer **8**, 321 (Academic, New York, 1972)
- Bishop S.G., Shanabrook B.V. and Moore W.J. J. Appl. Phys. **56**, 1785 (1984)
 "Photoluminescence and infrared spectroscopy of acceptors in GaAs"
- Bogardus E.H. and Bebb B.H. Phys. Rev. **176**, 993 (1968)
 "Bound-exciton, free-exciton, bound-acceptor, donor-acceptor, and Auger recombination in GaAs"
- Bosio C., Staehli J.L., Guzzi M., Burri G. and Logan R.A. Phys. Rev. **38**, 3263 (1988)
 "Direct-energy-gap dependence on Al concentration in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ "
- Chang K.H., Lee C.P., Wu J.S., Liu D.G. and Liou D.C. J. Appl. Phys. **70**, 4877 (1991)
 "Precise determination of aluminium content in AlGaAs"

- Chelicowsky R.J. and Cohen M.L. Phys. Rev. B14, 556 (1976)
 "Non local pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semi-conductors"
- Chen A.B. and Sher A. Phys. rev. B23, 5360 (1980)
 "Electronic structure of pseudobinary semi-conductor alloys $Al_xGa_{1-x}As$, GaP_xAs_{1-x} and $Ga_xIn_{1-x}P$ "
- Chin A.K., Keramidas V.G., Johnston W.D.Jr., Mahajan S. and Roccasecca D.D.
 J. Appl. Phys. 51, 978 (1980)
 "Evolution of defects and degradation in GaAs-GaAlAs wafers using transmission cathodoluminescence"
- Choi S.K. and Mihara M. J. Phys. Soc. Jap. 32, (1972)
- Depraetère E., Vignaud D., Farvacque J.L., Sieber B. and Lefebvre A. Phil. Mag. A61, 893. (1990)
 "The photoplastic effect in GaAs, a model for device degradation phenomena"
- Dingle R. Phys. Rev. 184, 788 (1969)
 "Radiative lifetimes of donor-acceptor pairs in p-type gallium arsenide"
- Duncan W.M., Lee J.W., Matyi R.J. and Liu H.Y. J. Appl. Phys. 56, 2161 (1986)
 "Photoluminescence and X-ray properties of heteroepitaxial gallium arsenide on silicon"
- Ehrhardt A., Wetting W. and Bett A. Appl. Phys. A52, 123 (1991)
 "Transient photoluminescence decay study of minority carrier lifetime in GaAs heteroface solar cell structures"
- Erickson L.P., Mattord T.J., Carpenter G.L., Palmberg P.W., Pearah P.J., Klein M.V. and Morkoç H. J. Appl. Phys. 56, 2231 (1984)
 "Effect of substrate temperature on molecular beam epitaxial GaAs growth using As_2 "
- Figielski T. Phil. Mag. 57, 791 (1988)
 "Conservative climb of dislocation in crystals and its possible role in the processes of degradation of junction lasers"
- Freundlich A., Grenet J.C., Neu G., Leycuras A. and Verie C. Appl. Phys. Lett. 52, 1976 (1988)
 "Heteroepitaxy of GaAs on Si : the effect of in situ thermal annealing under AsH_3 "
- Gorodnichenko O.K. and Glushkov E.A. and Kovalenko V.F. Sov. Phys.sol. Stat. 25, 1476 (1983)
 "Influence of complex formation on plastic deformation of gallium arsenide"
- Gottschalk H., Patzer G. and Alexander H. Phys. Stat. sol. b45, 207 (1978)

- Guidotti D. and Hovel H.J. *Appl. phys. Lett.* **53**, 1411 (1988)
 "Model for degradation of band-gap photoluminescence in GaAs"
- Guzzi M., Grilli E., Oggioni S., Staehli J.L., Bosio C. and Pavesi L. *Phys. Rev.* **B45**, 10951 (1992)
 "Indirect-energy-gap dependence of Al concentration in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys"
- Hayashi I., Panish M.B., Foy P.W. and Sumski S. **17**, 109 (1970)
- Heiblum M., Mendez E.E. and Osterling L. *J. Appl. phys.* **54**, 6982 (1983)
 "Growth by MBE and characterization of high purity GaAs and GaAlAs"
- Heilman R. and Oelgart G. *Semi cond. Sci. Technol.* **5**, 1040 (1990)
 "Ionization energy of the carbon acceptor in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ "
- Heim U. and Hiesinger *Phys. Stat. Sol. b***66**, 461 (1974)
 "Luminescence and excitation spectra of exciton emission in GaAs"
- Herbeaux C. Thèse de doctorat Lille (1990)
 "Etude par microscopie électronique en transmission des défauts structuraux induits par les contraintes dans les hétérostructures $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As-InP}$ et $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As-GaAs}$ "
- Hopfield J.J. *Proc. 7th. Int. Conf. on the physics of semiconductors. Paris*
 (Academic Press, New York, 1964) 725
- Hornstra *J. Phys. Sol.* **5**, 129 (1958)
- Hutchinson P.W., Dobson P.S., O'Hara S. and Newman D.H. *Appl. Phys. Lett.* **26**, 250 (1975)
 "Defect structure of degraded heterojunction GaAlAs-GaAs lasers"
- Ikeda M., Ueda O., Komiya S. and Umebu I. *J. Appl. Phys.* **58**, 2448 (1985)
 "Thermal strain-induced degradation mechanism in the visible AlGaAs/GaAs laser"
- Imai H., Isozumi K. and Takusagawa M. *Appl. Phys. Lett.* **33**, 330 (1978)
 "Deep level associated with the slow degradation of GaAlAs DH laser diodes"
- Ishida K., Kamejima T. and Matsui J. *Appl. Phys. Lett.* **31**, 397 (1977)
 "Nature of <110> dark-line defects in degraded GaAlAs-GaAs double heterostructure lasers"
- Ito R., Nakashima H., Kishino S. and Nakad O. *IEEE of Quant. Electr.* **QE11**, 511 (1975)
 "Degradation sources in GaAs-GaAlAs double heterostructure lasers"
- Johnston W.D. and Miller B.I. *Appl. phys. Lett.* **23**, 192 (1973)
 "Degradation characteristics of cw optically pumped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ heterostructures lasers"
- Johnston W.D., Callahan W.M. and Miller B.I. *J. Appl. Phys.* **45**, 505 (1974)

- "Observation of dark line degradation sites in GaAlAs-GaAs double heterostructure laser material by etching and phase-contrast microscopy"
Kamejima T., Ishida K. and Matsui J. Jap. J. Appl. Phys. **16**, 233 (1977)
- "Injection-enhanced dislocation glide under uniaxial stress in GaAs-GaAlAs double heterostructure laser"
Karmouda M Thèse de doctorat Lille (1984)
- "Activation thermique du glissement dans les composés semi-conducteurs de type III-V InSb et GaAs faiblement dopés"
Kesteloot R. Thèse de doctorat Lille (1981)
- "Etude topographique par rayons X du comportement préplastique des dislocations dans un composé semi-conducteurs de type III-V : l'antimoniure d'indium"
Kishino S., Nakashima H., Ito R. and Nakad O. Appl. Phys. Lett. **27**, 207 (1975)
- "X ray topographic study of dark-spot defects in GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs"
Kobayashi T., Kawakami T. and Furukawa Y. Jap. J. Appl. Phys. **14**, 508 (1975)
- "Thermal diagnosis of dark lines in degraded GaAs-GaAlAs double-heterostructure lasers"
Kressel H., Dunse U.J., Nelson H. and Hawrylo F.Z. J. Appl. Phys. **39**, 2006 (1968)
- "Luminescence in Silicon-doped GaAs grown by liquid-phase epitaxy"
Kuech T.F., Wofford D.J., Potemski R., Bradley J.A. and Kelleher K.H. Appl. Phys. Lett. **51**, 505 (1987)
- "Dependence of the Al_xGa_{1-x}As band edge on alloy composition based on the absolute measurement of x"
Künzel H. and Ploog K. Appl. Phys. Lett. **37**, 416 (1980)
- "The effect of As₂ and As₄ molecular beam species on photoluminescence of molecular epitaxially grown GaAs"
Lang D.V. and Kimerling L.C. Phys. Rev. Lett. **33**, 489 (1974)
- "Observation of recombination enhanced defect reaction in semiconductors"
Lee H.J., Juravel L.Y., Woolley J.C. and Spring Thorpe A.J. Phys. Rev. **B21**, 659 (1980)
- "Electron transport and band structure of Ga_{1-x}Al_xAs alloys"
Leite R.C.C. and Digiovanni A.E. Phys. Rev. **153**, 841 (1967)
- "Frequency shift with temperature as evidence for donor-acceptor pair recombination in relatively pure n-type GaAs"
Levin E.R. and Ladany I. J. Appl. Phys. **49**, 3025 (1978)
- "Cathodoluminescence of Al_xGa_{1-x}As grown by liquid-phase epitaxy"
Leyral P. Thèse de doctorat Lyon (1984)

- Louchet F. and Thibault-Desseaux J. *Rev. Phys. Appl.* **22**, 207 (1987)
 "Dislocation cores in semiconductors. From the «shuffle or glide» dispute to the «glide and shuffle» partnership"
- Madelon R., Ajroudi M. and Fortini A. *Semi cond. Sci. Technol.* **6**, 810 (1991)
 "DLDs related near band gap photoluminescence peak in current degraded GaAlAs Leds"
- Madhava-Menon E.C., Pettroff P.M. and Waters R.G. *J. Appl. Phys.* **54**, 2683 (1989)
 "Degradation kinetics of GaAs quantum well lasers"
- Maeda K. *Univers. Tokyo Press* 425 (1985)
 "Dislocation in solids" Yamada Science foundation
- Maguire J., Murray R., Newman R.C., Beall R.B. and Harris J.J. *Appl. Phys. Lett.* **50**, 516 (1987)
 "Mechanism of compensation in heavily silicon-doped gallium arsenide grown by molecular beam epitaxy"
- Martins R.B., Henoc P., Akamatsu B. and Palmier J.F. *J. Appl. Phys.* **70**, 554 (1991)
 "A model of the degradation of GaAlAs single quantum-well lasers"
- Matsui J., Ishida K. and Nannichi Y. *Jap. J. Appl. Phys.* **14**, 1555 (1975)
 "Rapid degradation in double heterostructure lasers. I) Proposal of a new model for the directional growth of dislocation networks"
- Matthews *Academic. Press. New York.* Part B. chap 8. (1975)
 "epitaxial growth"
- Nelson R.J., Williams J.S., Leamy H.J., Miller B., Casey H.C., Parkinson B.A. and Heller A. *Appl. Phys. Lett.* **36**, 76 (1980)
 "Reduction of GaAs surface recombination velocity by chemical treatment"
- Ninomiya T. *J. de Phys.* **40**, C6 143 (1979)
 "Velocities and internal friction of dislocations in III-V compounds"
- Nojima S. *J. Appl. Phys.* **53**, 7602 (1982)
 "Diffusion coefficient for the $\approx 1,35$ eV emission center in annealed GaAs"
- O'Hara S., Hutchinson P.W. and Dobson P.S. *Appl. Phys. Lett.* **30**, 368 (1977)
 "The origin of dislocation climb during laser operation"
- Oelgart G., Schwabe R., Heider M. and Jacobs B. *SemiCond. Sci. Technol.* **2**, 468 (1987)
 "Photoluminescence of $Al_xGa_{1-x}As$ near the G-X crossover"
- Oelgart G., Lippold G., Proctor M., Martin D. and Reinhart F.K. *SemiCond. Sci. Technol.* **6**, 1120 (1991)
 "Ionisation energy of the Si acceptor in $Al_xGa_{1-x}As$ "

- Olsthoorn S.M., Driessen J.M.F.A. and Gilling L.J. *Appl. phys. Lett.* **58**, 1274 (1991)
 "Excitonic photoluminescence spectra of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ grown by metalorganic vapor phase epitaxy"
- Petroff P., Johnston W.D. and Hartman R.L. *Appl. Phys. Lett.* **25**, 226 (1974)
 "Nature of optically induced defects in $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ -GaAs double-heterojunction laser structures"
- Petroff P. and Hartman R.L. *J. Appl. Phys.* **45**, 3899 (1974)
 "Rapid degradation phenomenon in heterojunction GaAlAs-GaAs lasers"
- Petroff P. and Kimerling L.C. *Appl. Phys. Lett.* **29**, 461 (1976)
 "Dislocation climb model in compound semiconductors with Zinc blend structure"
- Philips J.C. *Acad. press. New York/London* (1973)
 "Bonds and bands in semiconductors"
- Raja H.Y.A., Brueck S.R.J., Osinski M. and Meluerney J. *Appl. Phys. Lett.* **52**, 625 (1988)
 "Laser-induced degradation of GaAs photoluminescence"
- Rao E.V.K., Duhamel N., Favennec P.N. and L'Haridon H. *J. Appl. Phys.* **49**, 3898 (1978)
 "Investigation of compensation in implanted n-GaAs"
- Rossi J.A., Wolfe C.M. and Dimmock J.O. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1614 (1970)
 "Acceptor luminescence in high-purity n-type GaAs"
- Saxena A.K. *Phys. Stat. Solid. b* **105**, 777 (1981)
 "Non -I⁻ deep levels and the conduction band structure of $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ alloys"
- Schwartz B.D. *J. Appl. Phys.* **58**, 677 (1985)
 "Dark line defect growth in optically pumped $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ laser material"
- Sell D.D., Stokowski S.E., Dingle R. and D'Allorenzo J.V. *Phys. Rev.* **b7**, 4568 (1973)
 "Polariton reflectance and photoluminescence in high-purity GaAs"
- Sharma R.R. and Rodriguez S. *Phys. Rev.* **153**, 823 (1967)
 "Theory of excitons bound to ionized impurities in semiconductors"
- Sharma R.R. and Rodriguez S. *Phys. Rev.* **159**, 649 (1967)
 "Exciton-donor complexes in semiconductors"
- Sieber B., Farvacque J.L., Wang I. and Steeds J.W. *Appl. phys. Lett.* **60**, 2654 (1992)
 "Possible origin of degradation mechanism in GaAs-GaAlAs laserlike structure"
- Sobiesierski Z., Woolf D.A., Westwood D.I. and Williams R.H. *Appl. phys. Lett.* **58**, 628 (1991)

"Photoluminescence measurements for GaAs grown on Si (100) and Si (111) by molecular epitaxy"

Stern F. J. Appl. phys. **47**, 5382 (1976)

"Calculated spectral dependence of gain in excited GaAs"

Strauss U., Rühle W.W. and Köhler K. Appl. Phys. Lett. **62**, 55 (1993)

"Auger recombination in intrinsic GaAs"

Stringfellow G.B. and Linnebach R. J. Appl. phys. **51**, 2212 (1980)

"Photoluminescence of shallow acceptors in epitaxial $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ "

Sturge M.D. Phys. Rev. **127**, 768 (1962)

"Optical absorption of gallium arsenide between 0,6 and 2,75 eV"

Thomas D.G., Gershenson M. and Trumbore F.A. Phys. Rev. **133**, A269 (1964)

"Pair spectra and edge emission in gallium phosphide"

Thurmond C.D. J. Electrochem. Soc. **122**, 1133 (1975)

"The standart thermodynamic functions for the formation of electrons and holes in Ge, Si, GaAs and GaP"

Ueda O., Isozumi S., Yamakashi S. and Kotani T. J. Appl. phys. **50**, 765 (1979)

"Defect structure of degraded $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ double-heterostructure light-emitting diodes"

Ueda O. J. Electrochem. Soc. **135**, 11C (1988)

"Degradation of III-V optoelectronic devices"

Ueda O. Mat. res. Soc. Symp. Proc. **184**, 125 (1990)

"Device-degradation in III-V semiconductor lasers and leds-influence of defects on the degradation"

Uji T., Suzuki T. and Kamejima T. Appl. Phys. Lett. **36**, 655 (1980)

"Deep-levels changes in (Al,Ga)As double heterostructure lasers degraded during accelerated aging at high temperatures"

Van de Ven J., Hartmann W.J.A.M. and Gilling L.J. J. Appl. Phys. **60**, 3735 (1986)

"Photoluminescence studies of defects and impurities in annealed GaAs"

Van der Ziel J.P., Chand N. and Weiner J.S. J. Appl. Phys. **66**, 1195 (1989)

"Elimination of thermally induced biaxial stress in GaAs on Si layers by post-growth patterning"

Vignaud D. and Di Persio J. Phil. Mag. (1994) à paraître

"Strain relaxation by edge dislocations in GaAs-GaAlAs double heterostructures"

Wakefield B. J. Appl. Phys. **50**, 7914 (1979)

"Strain-enhanced luminescence degradation in GaAs/GaAlAs double heterostructure lasers revealed by photoluminescence"

- Weber J., Pearton S.J. and Dautremont-Smith W.C. *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1181 (1986)
"Photoluminescence study of the shallow donor neutralization in GaAs (Si) by atomic hydrogen"
- Weeks J.D., Tully J.C. and Kimerling L.C. *Phys. Rev.* **B12**, 3286 (1975)
"Theory of recombination-enhanced defect reactions in semiconductors"
- Wang Z.M., As D.J., Windscheif J., Bachem K.H. and Jantz W. *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1609 (1992)
"Photoluminescence topography of shallow impurities in GaAs epilayers grown by metalorganic vapor phase epitaxy"
- Yonezu H., Sakuma I., Kamejima T., Ueno M., Nishid K., Nannichi Y. and Hayashi I. *Appl. Phys. Lett.* **24**, 18 (1974)
"Degradation mechanism of (AlGa)As double-heterostructure laser diodes"
- Yu P.W. and Reynolds D.C. *J. Appl. Phys.* **53**, 1263 (1982)
"Photoluminescence identification of ≈ 77 meV deep acceptor in GaAs"
- Yu P.W., Look D.C. and Ford W. *J. Appl. Phys.* **62**, 2960 (1987)
"Photoluminescence in electrically reversible (semiconducting to semi-insulating) bulk GaAs"
- Zaeschmar G. and Speer R.S. *J. Appl. Phys.* **50**, 5686 (1979)
"Mechanical-stress-induced degradation in homojunction GaAs led's"

Notations et abréviations utilisées dans le texte

a =	paramètre de maille
E_g =	largeur de la bande interdite
x =	lconcentration d'aluminium
hc =	épaisseur critique
λ =	longueur d'onde
hν =	énergie de photon
BC =	bande de conduction
BV =	bande de valence
E_{nx} =	énergie de liaison
E_A =	énergie d'ionisation du centre accepteur
E_D =	énergie d'ionisation du centre donneur
(D⁺,X) =	exciton lié à un donneur ionisé
(D⁰,X) =	exciton lié à un donneur neutre
(A⁻,X) =	exciton lié à un accepteur ionisé
(A⁰,X) =	exciton lié à un accepteur neutre
(D⁰,h) =	recombinaison d'un électron sur un niveau donneur avec un trou de la bande de valence
(e,A⁰) =	recombinaison d'un trou sur un niveau accepteur avec un électron de la bande de conduction
EPVOM =	épitaxie en phase vapeur par organométallique
E.J.M =	épitaxie par jets moléculaires
MEB =	microscopie électronique à balayage
PL =	photoluminescence
CL =	cathodoluminescence
D.L.D =	dark lines défaut (lignes noires)
EBIC =	courant induit
RHEED =	diffraction d'électrons en incidence rasante
α =	coefficient d'absorption
Φ =	éclairage
DDX =	double diffraction des rayons X
V_{Ga} =	lacune de gallium
V_{As} =	lacune de arsenic

I_{As} =	atome d'arsenic interstitiel
I_{Ga} =	atome de gallium interstitiel
AS_{Ga} =	atome d'arsenic en site gallium
Ga_{As} =	atome de gallium en site arsenic
E_v =	énergie du maximum de la bande de valence
E_c =	énergie du maximum de la bande de conduction
E_f =	niveau de Fermi
I_{plx} =	intensité de luminescence des recombinaisons bimoléculaires

Résumé

L'intensité de luminescence émise par les diodes lasers à base d'hétérostructures GaAs-GaAlAs diminue en cours de fonctionnement à cause de l'apparition sous injection de défauts non radiatifs. Ce travail présente une étude par photoluminescence résolue spatialement et spectralement de la dégradation de la luminescence émise par des hétérostructures GaAs-GaAlAs. L'objectif était double : i) caractérisation des conditions nécessaires à la dégradation et ii) étude du matériau après la dégradation.

Nous montrons qu'il n'existe pas de gradients de composition dans les hétérostructures étudiées (dégradables), au moins à l'échelle de la résolution spatiale disponible ($\approx 5\mu\text{m}$). La présence de dislocations de désadaptation de réseau ne semble pas non plus corrélée avec la dégradation. D'autre part, nos travaux montrent que la phase de dégradation par glissement de dislocations, qui est parfois rencontrée, nécessite la présence de fortes contraintes internes.

L'étude de la photoluminescence révèle qu'il n'y a ni apparition ni disparition d'aucune bande de luminescence dans les zones dégradées. Cependant, nos résultats suggèrent une réduction de l'activation électronique des atomes donneurs, soit par formation de défauts complexes, soit par réduction de la densité d'atomes sur sites donneurs. Nous confirmons également, et de façon définitive, que les lignes noires créées après la dégradation sont confinées dans la couche active GaAs et ne se propagent pas en dehors de celle-ci.

Une analyse des différents processus de recombinaisons radiatives et non radiatives dans les hétérostructures est enfin présentée, fondée sur la résolution des équations d'évolution sous injection. Utilisant ce modèle, nous montrons que la dégradation consiste en la création de centres de recombinaisons non radiatives et en une diminution du rendement quantique interne du matériau GaAs.

Mots Clés :

- * Photoluminescence
- * Hétérostructures GaAs-GaAlAs
- * Dégradation
- * Recombinaisons radiatives et non radiatives
- * Rendement quantique

