

USTL Université des Sciences et Technologies de Lille

Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide

N° d'ordre:

THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
DE LILLE FLANDRES-ARTOIS**

pour l'obtention du grade de

Docteur de L'Université

Spécialité: Sciences des matériaux

par

François CLETON



**Origine des fluctuations de luminescence du
système en tension $Ga_xIn_{1-x}P/InP$.**

Soutenance prévue le 29 septembre 1995 à l'Université des Sciences et Technologies de Lille devant la Commission d'Examen.

Président:	M. Constant E.	Professeur U.S.T.L. Flandres-Artois.
Rapporteurs:	M. Hollinger G.	Professeur Ecole Centrale de Lyon.
	M. Ganière J.D.	Maître de conférences E. P. F. Lausanne.
Directeur de Thèse:	M ^{me} Sieber B.	Chargée de Recherche C.N.R.S. U.S.T.L. Flandres-Artois.
Examineur:	M. Mariette H.	Directeur de Recherche C.N.R.S. Grenoble.

SOMMAIRE

Introduction

CHAPITRE I

Caractéristiques et élaboration des homojonctions InP/InP et des hétérojonctions Ga_xIn_{1-x}P/InP.

I - Homostructures InP/InP et hétérostructures GaInP/InP/InP:

- I-1 Intérêt des composants à base de phosphore d'indium.
- I-2 Limites actuelles des composants à base d'InP.
- I-3 Hétérostructures GaInP/InP/InP.

II - Propriétés cristallographiques et optiques du phosphore d'indium:

- II-1 Propriétés cristallines des semiconducteurs III-V.
- II-2 Dislocations.
- II-3 Propriétés optiques de InP et GaP.

III - Elaboration des structures InP/InP et GaInP/InP/InP:

- III-1 Technique épitaxiale M.O.C.V.D..
- III-2 Elaboration des structures InP/InP et GaInP/InP/InP à basse pression.
- III-3 Caractéristiques des échantillons étudiés.

IV - Désaccord paramétrique des hétérostructures. Contrainte engendrée et relaxation.

- IV-1 Désaccord paramétrique.
- IV-2 Contrainte engendrée.
- IV-3 Relaxation plastique des structures semiconductrices. Notion d'épaisseur critique.
- IV-4 Spécificités structurales de la relaxation des systèmes en tension.
- IV-5 Niveaux électroniques introduits dans la bande interdite par les dislocations.

CHAPITRE II

Techniques expérimentales.

I - Cathodoluminescence dans les semiconducteurs.

- I-1 Interaction électron-matière.
- I-2 Principales applications de la cathodoluminescence à la caractérisation des matériaux.
 - I-2 a) *Etudes qualitatives.*
 - I-2 b) *Etudes semi-quantitatives.*
- I-3 Intensité de cathodoluminescence.
 - I-3 a) *Densité de porteurs minoritaires.*
 - I-3 b) *Intensité de cathodoluminescence dans un semiconducteur homogène.*
- I-4 Paramètres électriques locaux: longueur de diffusion des porteurs minoritaires, vitesses de recombinaison à la surface libre et aux interfaces.
- I-5 Etudes spectroscopiques, étude de la relaxation de contrainte, identification de la nature des impuretés.
- I-6 Recyclage de photons.
- I-7 Montages expérimentaux pour la collecte de la luminescence dans un Microscope Electronique à Balayage.

II - Microscopie Electronique en Transmission.

- II- 1 Préparation des lames minces.
 - II-1 a) *Par amincissement ionique.*
 - II-1 b) *Par amincissement chimique.*
- II- 2 Conditions d'observation et d'analyse des défauts cristallographiques.

III - Autres techniques utilisées: La Photoluminescence - L'A.F.M.

- III-1 La photoluminescence.
- III-2 La Microscopie à Force Atomique.

CHAPITRE III

Etude des mécanismes de relaxation de la contrainte dans les structures GaInP/InP.

I - Mise en évidence d'hétérogénéités de luminescence.

II - Nature et distribution des défauts cristallographiques.

II- 1 Structures faiblement désadaptées.

II- 2 Structures plus fortement désadaptées.

III - Variation spatiale du taux de relaxation.

III-1 Levée de dégénérescence de la bande de valence sous l'effet de la contrainte.

III-2 Analyse des couches semiconductrices faiblement désadaptées.

III-3 Analyse des couches semiconductrices fortement désadaptées.

CHAPITRE IV

Détermination des paramètres de diffusion et recombinaison des porteurs minoritaires dans les structures InP/InP (n⁺) et GaInP/InP/InP (n⁺) - Influence du recyclage de photons.

I - Modélisation de l'intensité de cathodoluminescence.

I-1 Densité des porteurs minoritaires.

I-2 Intensité de cathodoluminescence.

II - Détermination des paramètres électriques locaux dans le substrat InP (n⁺) et dans l'homojonction InP/InP (n⁺). Etude semi-quantitative et spectroscopique. Evidence du recyclage de photons.

II-1 Etude du substrat InP (n⁺).

II-2 Etude de l'homojonction InP/InP (n^+).

II-3 Détermination des paramètres de diffusion et de recombinaison. .

II-3 a) Valeur théorique de la longueur de diffusion associée à une recombinaison radiative bande à bande.

II-3 b) Substrat InP fortement dopé.

II-3 c) Homojonction InP/InP (n^+).

III - Etude semi-quantitative des hétérostructures GaInP/InP/InP.

III-1 Etude de l'échantillon CD21S.

III-2 Etude de l'échantillon CE84S.

IV - Conclusion.

Conclusion générale.

Annexe du chapitre II.

Annexe du chapitre III.

INTRODUCTION

Parmi les hétérostructures réalisés à base du Phosphore d'Indium, le système $Ga_xIn_{1-x}P/InP$ n'avait fait l'objet que de quelques études. Au delà des applications technologiques (Chen et al. 1990; Kakibayashi et Kazuhiro 1991; Bensaada et al. 1992) que peut présenter ce système, notre étude a été motivée par des raisons de recherche fondamentale.

En effet, la couche épitaxiale de ce système a la particularité d'être en tension et l'étude d'une telle hétérostructure avait notamment pour but d'approfondir les connaissances des mécanismes de relaxation relativement méconnus dans ce type de système (Marée et al. 1985, 1987; Wagner et al. 1989, Wagner et Paufler 1993).

L'objectif principal de ce travail a consisté à étudier les phénomènes de recombinaison des porteurs minoritaires dans un tel système afin de déterminer l'origine des fluctuations de luminescence qui y sont observées.

Afin de répondre précisément à cette question, nous avons choisi d'utiliser une technique permettant l'étude à l'échelle locale (μm^3) des propriétés opto-électroniques et structurales des couches semiconductrices de structure de bande directe: la cathodoluminescence. Nous avons alors entrepris une détermination, dans une telle structure, des paramètres physiques que sont la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et les vitesses de recombinaison de surface et d'interface. Une étude préliminaire des homojonctions $InP/InP(n^+)$ s'est révélée nécessaire afin de mieux appréhender les mécanismes régissant les recombinaisons dans les hétérostructures $Ga_xIn_{1-x}P/InP/InP(n^+)$. Nous avons alors pu étudier qualitativement et semi-quantitativement les fluctuations de luminescence observées suivant les trois dimensions.

Parallèlement, nous avons étudié le système $GaInP/InP$ par M.E.T. afin de déterminer la nature cristallographique des défauts de désadaptation.

Dans le premier chapitre, avant de rappeler les principales caractéristiques cristallines et optiques des matériaux III-V et plus particulièrement du phosphore d'indium (InP), nous présentons les avantages potentiels de ce matériau. La technique de croissance des homojonctions $InP/InP(n^+)$ et des hétérojonctions Ga_xIn_{1-x}

x P/InP/InP(n^+) que nous avons étudiées ainsi que leurs principales caractéristiques sont ensuite traitées.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les principales caractéristiques des deux techniques de microscopie électronique que nous avons utilisées. Nous nous sommes en particulier attaché à décrire la technique de cathodoluminescence qui est au coeur de cette étude.

Dans le troisième chapitre, la complémentarité de ces deux techniques a été utilisée afin d'appréhender les phénomènes de relaxation liés aux différents types défauts structuraux rencontrés dans ce système en tension.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons la détermination par cathodoluminescence des paramètres de diffusion-recombinaison (tels les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires et les vitesses de recombinaisons aux interfaces) dans les structures InP/InP(n^+) ou $Ga_xIn_{1-x}P/InP/InP(n^+)$.

REFERENCES INTRODUCTION

- Bensaada A., Chennouf A., Cochrane R.W., Leonelli R., Cova P. and Masut R.A., *J. Appl. Phys.*, Vol. **71**, 1737-1743 (1992).
- Chen J.F., Chen J.C., Lee Y.S., Choi Y.W., Xie K., Liu P.L., Anderson W.A. and Wie C.R.; *J. Appl. Phys.* Vol. **67**, 3711-3716 (1990).
- Kakibayashi H. and Kazuhiro I., *Jap. Journal of Appl. Phys.* Vol. **30**, L52-L55 (1991).
- Marée P.M.J., Olthof R.I.J., Van der Veen J.F., Bulle-Lieuwma C.W.T. , Vieggers M.P.A. and Zalm P.C., *J. Appl. Phys.* Vol.**58** , p.3097 (1985).
- Marée P.M.J., Babour J.C., Van der Veen J.F., Kavanagh K.L., Bulle-Lieuwma C.W.T. and Vieggers M.P.A., *J. Appl. Phys.* Vol.**62**, p.4413 (1987).
- Wagner G., Paufler P. and Rohde G., *Z. Kristall.* Vol.**189**, p.269 (1989).
- Wagner G. and Paufler P., *Phys. Stat. Sol.(a)* Vol.**138**, p.389 (1993).

CHAPITRE 1

**Caractéristiques et
élaboration des
homojonctions InP/InP et des
hétérojonctions
Ga_xIn_{1-x}P/InP**

CHAPITRE I

Caractéristiques et élaboration des homojonctions InP/InP et des hétérojonctions $Ga_xIn_{1-x}P/InP/InP$.

I - Homostructures InP/InP et hétérostructures GaInP/InP/InP.

I-1 Intérêt des composants à base de Phosphure d'Indium.

Grâce à un acquis technologique considérable et un faible coût de revient, le silicium est encore le matériau semiconducteur le plus utilisé dans le domaine de la micro-électronique. Mais depuis les années 1970, de nombreux projets de recherche se sont tournés vers les matériaux à base d'éléments III-V (InSb, GaAs, InP, GaN) ou II-VI (CdTe, CdSe, CdS, ZnSe, ZnS, ZnTe, ZnO) afin d'étudier et exploiter leurs propriétés. En effet, de part leur mobilité électronique élevée mais surtout leurs propriétés optiques, ces composés sont devenus des constituants privilégiés pour la réalisation de composants optoélectroniques performants. Ils ont notamment permis aux systèmes de télécommunication de se sophistication, et à l'ingénierie des lasers de se développer.

Parmi les matériaux III-V, l'arséniure de gallium et le phosphure d'indium sont les matériaux pour lesquels les substrats sont les plus reproductibles et ont une qualité cristalline permettant la réalisation de nombreux composants.

Les facilités d'élaboration des contacts Schottky par dépôt d'un métal sur GaAs et les progrès technologiques relativement rapides qui ont suivi, ont cependant permis un développement beaucoup plus conséquent de la filière arséniure de gallium par rapport à celle du phosphure d'indium (un exemple flagrant pourrait être l'utilisation accrue des Metal Semiconductor FET GaAs dans le domaine des micro-ondes). Les "inconvenients" de ces structures à base de GaAs sont toutefois les limites en fréquence et en puissance; ceci est principalement dû à la vitesse limitée des porteurs de charge sous la grille, et à la valeur de la tension maximale applicable entre le drain et la source avant claquage par avalanche.

Bien qu'il fût le premier des composés III-V à être synthétisé (Triel et Koelsch 1910), le phosphure d'indium n'a bénéficié en revanche, que d'un intérêt plus récent, et ce, malgré des atouts technologiques de tout premier choix tel que sa mobilité électronique élevée (de l'ordre de 1000 à 5000 cm²/Vs à 300K), sa structure de bande directe et sa haute efficacité de recombinaison radiative. Il fallut en effet, attendre l'expérience de Hilsum et Rees (1970) pour que de nouveaux champs d'investigation se développent.

Ainsi, par l'intermédiaire du composé quaternaire Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} adaptable structurellement à InP, il a été possible de réaliser des dispositifs optoelectroniques fonctionnant à des longueurs d'ondes relativement élevées (typiquement entre 1,3 μm et 1,6 μm) (Figure 1).

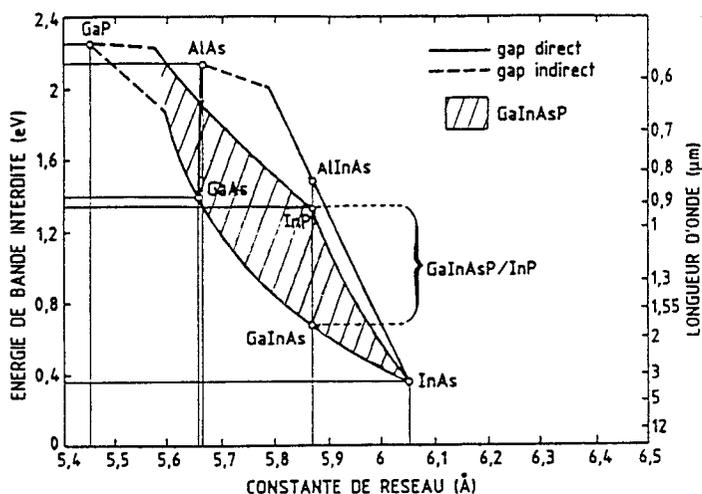


Figure 1: Largeur de la bande interdite en fonction du paramètre de maille des quaternaires Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}.

Cette gamme de longueurs d'ondes correspond au minimum de pertes par fibre optique et de surcroît au domaine d'application de nombreuses structures lasers. La mobilité élevée des porteurs de charge du phosphure d'indium peut donc être utilisée aussi bien pour l'ingénierie de la télécommunication optique que pour celle des lasers.

Des simulations théoriques ont également montré que le phosphure d'indium était mieux adapté que l'arséniure de gallium aux amplifications de puissance et aurait des performances fréquentielles bien meilleures (Barrera et al. 1975; Cappy et al.

1980). D'autres critères attractifs résulteraient de l'élaboration de composants à base d'InP, tel qu'une tension de pincement plus élevée pour les MESFET. En outre, le phosphure d'indium, qui présente généralement des densités d'état d'interface plus faibles que l'arséniure de gallium, apparaît plus adapté à l'élaboration de structures M.I.S. (Meiners et al. 1979; Pande et al. 1985).

Parmi les autres applications, épitaxié et adapté à un substrat GaAs par l'intermédiaire du composé ternaire GaInP, les couches à base de phosphure d'indium ont permis la réalisation de diodes émettant dans le proche infra-rouge avec une bonne efficacité (Hitchens et al. 1974; Iwamoto et al. 1984; Liang et al. 1995) ou de transistors bipolaires (Abernathy et al. 1992, Leroux et al. 1993). Ces composés sont notamment moins sensibles à l'effet d'oxydation que les structures AlGaAs/GaAs (Pearson et al. 1993). Les défauts créés par la désadaptation dans ce type d'hétérostructures ont également été largement étudiés (Stringfellow 1972; Olsen et al. 1978; Asai et Oe 1983; Kato et al. 1985; Yuan et al. 1986; Ozasa et al. 1990; Kuo et al. 1990; Hassine et al. 1994). Mais, de part la nature du substrat, on entre plutôt dans la filière de l'arséniure de gallium.

Certes, la croissance de ces couches GaInP a également été expérimentée sur InAlP en vue d'applications dans le domaine des structures laser émettant dans le visible (Takahashi et al. 1989; Hafich 1991). Mais, jusqu'à aujourd'hui peu de travaux ont concerné les hétérojonctions $Ga_xIn_{1-x}P/InP$.

I- 2 Limites actuelles des composants à base de phosphure d'indium.

Les perspectives qu'offrirait la fabrication de composants à base de phosphure d'indium sont entravées par des problèmes de réalisation de diodes Schottky. Ainsi, malgré le nombre important de matériaux investis en tant que grille, les hauteurs des barrières Schottky sur InP se sont révélées jusqu'à présent trop faibles pour présenter un caractère redresseur suffisant. De telles structures se heurtent de surcroît à des problèmes de courants de fuite élevés (Post et al. 1988).

Certes, compte-tenu des multiples études entreprises depuis les années 1970 à ce sujet, il est maintenant communément admis que la fabrication de telles structures est sensible à l'état de l'interface métal semi-conducteur. Il apparaît en effet, que ce sont bien ces états d'interface localisés sur plusieurs couches atomiques qui ancrent le niveau de Fermi (Palau and Dumas 1992; Zur et al. 1983) et permettent une augmentation de la hauteur de barrière. Cependant les origines de ces états d'interface sont encore mal

connues et la reproductibilité de l'élaboration de diodes performantes reste compromise. De nombreux types de structures ont été testés parmi lesquels Ag/Zn/InP (Palau and Dumas 1992) et Au/Insb/InP (100) (Bideux 1993; Robert et al. 1994) donnant lieu à des résultats mitigés. Les densités d'états à l'interface métal-semiconducteur se sont en effet révélées trop faibles pour induire un caractère redresseur satisfaisant.

I-3 Hétérostructures GaInP/InP/InP.

Si de nombreuses structures ont utilisé le phosphore d'indium en tant que substrat ou couche épitaxiale afin d'exploiter son principal atout qui est une mobilité électronique élevée; en revanche, peu de travaux ont concerné les hétérostructures GaInP/InP/InP.

Une telle structure permet cependant d'entrevoir des potentialités concernant l'élaboration de diodes Schottky à base de phosphore d'indium. En effet, l'idée de déposer une couche GaInP sur un substrat InP laisse envisager l'augmentation de la hauteur de barrière avec le concours d'une interface supplémentaire de qualité épitaxiale.

Des diodes Schottky (H.E.M.T.) d'excellentes qualités électriques ont ainsi pu être obtenues par l'intermédiaire de couches pseudomorphiques GaInP déposées sur un substrat InP de type n (Loualiche et al. 1989).

En revanche, des difficultés ont été rencontrées lorsque les couches épitaxiées présentaient des taux de désadaptation trop élevés (Chen et al. 1990; Bensaada et al. 1992). L'étude reportée dans ce mémoire a alors été motivée par le besoin de cerner les mécanismes structuraux et optoélectroniques liés à la désadaptation et suspectés être à l'origine des problèmes rencontrés.

II - Propriétés cristallographiques et optiques du phosphore d'indium.

Le développement des différentes filières énumérées dans le premier paragraphe a été fortement lié aux propriétés des cristaux semiconducteurs de mobilité électronique élevée ou de structure de bande directe telle que celle présentée par la plupart des composés III-V. C'est pourquoi nous allons nous intéresser plus en détail aux principales caractéristiques cristallographiques et optiques de ces matériaux semiconducteurs tout en portant un intérêt particulier au phosphore d'indium qui est à la base de notre étude.

II-1 Propriétés cristallines des semiconducteurs III-V.

Les matériaux III-V utilisés dans les domaines de la micro- et optoélectronique, c'est à dire principalement GaAs, InP et leurs alliages (ternaires et quaternaires), présentent une structure cristalline identique: celle-ci est de type Zinc-Blende encore appelée sphalérite (Figure 2). Cette structure ne diffère de celle du diamant que de par la nature différente des atomes qui composent le motif.

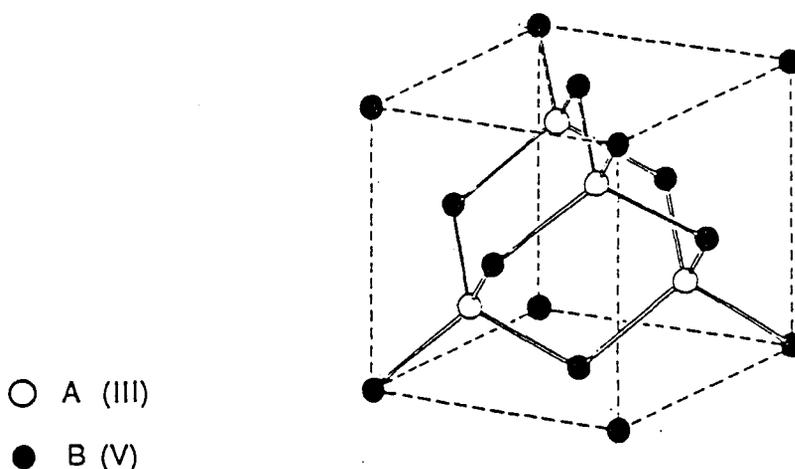


Figure 2: Maille élémentaire de la structure cristalline sphalérite.

Elle est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées, imbriqués l'un dans l'autre et décalés d'un quart de la diagonale $[111]$ de la maille cubique élémentaire. L'un de ces deux réseaux contient le ou les éléments III (Ga, In, Al...) tandis que l'autre contient le ou les éléments V (As, P, ...). Les éléments d'une même famille se partagent alors le site cristallographique concerné en fonction de leur composition. Le groupe d'espace de cette structure est $F\bar{4}3m$ et celle-ci ne comporte pas de centre de symétrie. De part cette non-centrosymétrie, on distinguera la nature cristallographique des plans (111) , $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(1\bar{1}\bar{1})$ et $(\bar{1}1\bar{1})$ de celle des plans $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(11\bar{1})$, $(\bar{1}11)$ et $(1\bar{1}1)$.

Les liaisons entre atomes sont essentiellement covalentes et résultent de la combinaison d'orbitales sp^3 . Néanmoins, compte tenu de la nature différente des atomes, ces liaisons possèdent également un caractère ionique. Dans le cas du phosphore d'indium, ce taux d'ionicité est de 42,1% (Van Vechten 1969). Il s'agit du plus fort taux d'ionicité rencontré parmi les matériaux III-V.

II-2 Dislocations.

Dans la structure sphalérite, les plans les plus denses de type $\{111\}$ correspondent aux plans de glissement des dislocations. Celles ci sont alignées suivant les directions denses encore appelées vallées de Peierls. Les plus petites translations du réseau (vecteurs de Burgers les plus probables) sont de type $a/2\langle 110 \rangle$; ainsi les systèmes de glissement sont $a/2\langle 110 \rangle \{111\}$, les dislocations parfaites glissiles sont donc soit:

- de caractère vis, lorsque la ligne de dislocation et son vecteur de Burgers sont parallèles.
- de caractère 60° , lorsque la ligne de dislocation et son vecteur de Burgers font un angle de 60° .

Tout autre type de dislocation pourra être représenté par une combinaison de ces deux types de dislocations.

Le caractère non centrosymétrique des composés III-V conduit à deux types de dislocations 60° . En effet, en projetant suivant la direction $[110]$ l'empilement de plans $\{111\}$ (Figure 3), si le cisaillement a lieu entre deux plans adjacents proches, le glissement est de type "glide"; Il sera de type "shuffle", s'il s'effectue entre deux plans adjacents éloignés.

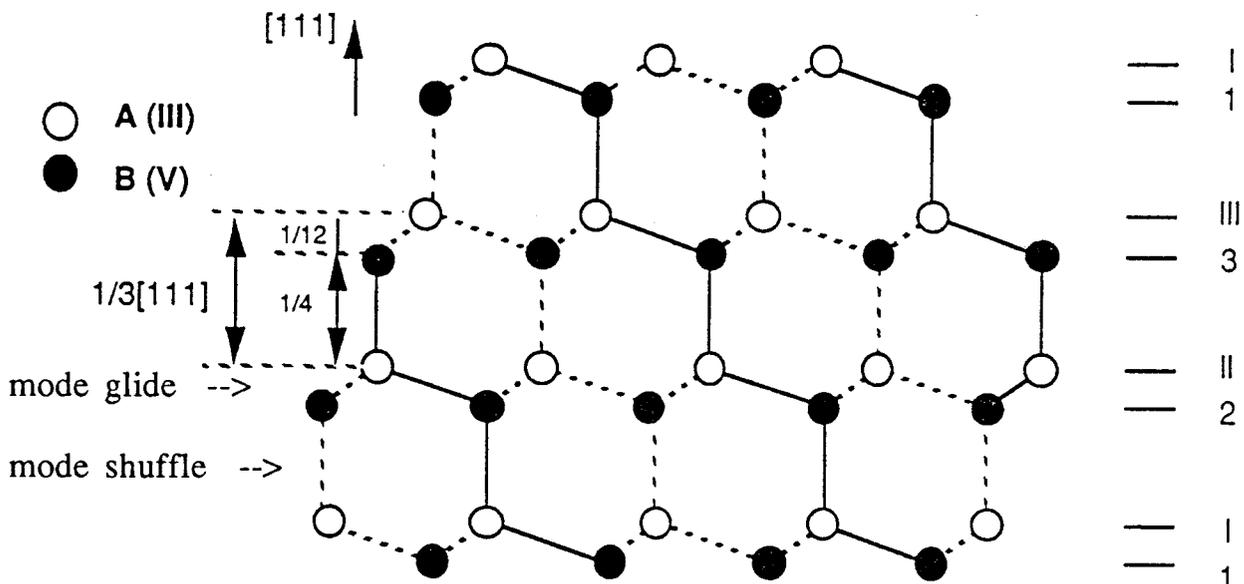


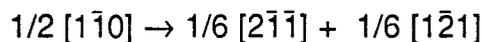
Figure 3: Empilement des plans $\{111\}$ dans la structure sphalérite, conduisant à un glissement de type "glide" ou de type "shuffle".

Deux types de dislocation 60° (α et β) se différencient alors suivant le signe de leur vecteur de Burgers et la nature des atomes bordant le demi-plan supplémentaire. Conformément à la convention de Hunfeld (1979), les dislocations de coeur shuffle dont le demi-plan supplémentaire est bordé d'atomes trivalents A(s) ou de coeur glide dont le demi-plan supplémentaire est bordé d'atomes pentavalents B(g) sont notées α . Elles seront dénotées β lorsque leur coeur est de type glide et le demi-plan supplémentaire est bordé d'atomes pentavalents A(g), ou lorsque leur coeur est de mode shuffle et le demi-plan supplémentaire est bordé d'atomes pentavalents B(s):

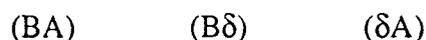
$$\begin{array}{ll} \alpha = A(s) = B(g) & \text{soit } \alpha = III(s) = V(g) \\ \beta = B(s) = A(g) & \beta = V(s) = III(g) \end{array}$$

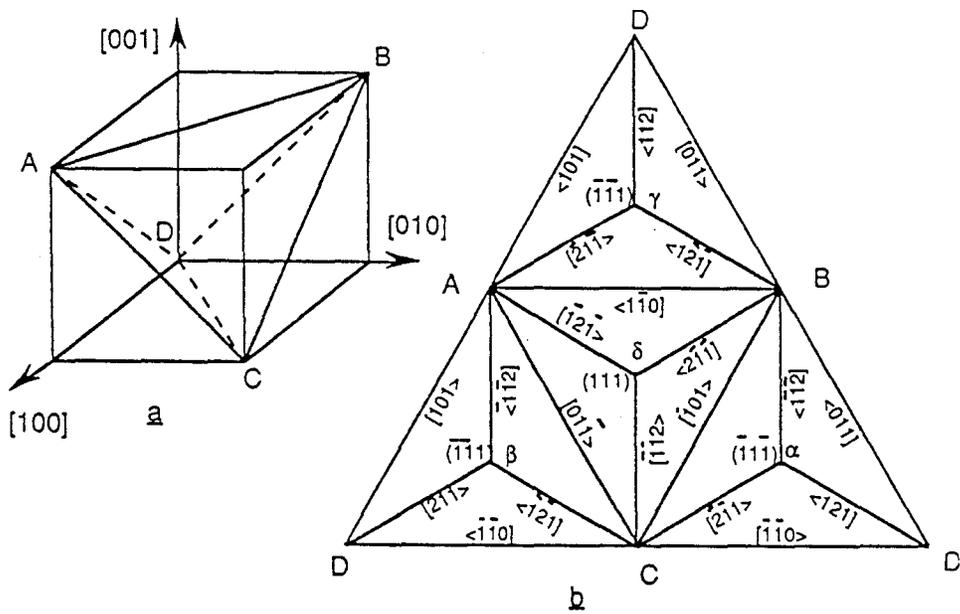
Notons que dans le cas de couches épitaxiées en compression, le demi-plan supplémentaire est situé du côté du substrat, ce qui confère aux dislocations orientées suivant les directions $[1\bar{1}0]$ et $[110]$ les caractères respectifs α et β . Cependant pour les couches épitaxiées en tension (GaInP/InP, par exemple), le demi-plan supplémentaire étant orienté du côté de la couche épitaxiée (Figure 9), les dislocations de caractères α sont alignées parallèlement à la direction $[110]$ et les dislocations β sont suivant la direction perpendiculaire $[1\bar{1}0]$.

Dans les semiconducteurs à base de composés III-V, il a été montré que les dislocations parfaites étaient toujours dissociées en dislocations partielles. Ceci laisse à penser qu'elles sont de type glide. Cette dissociation est parfois si faible, qu'elle ne peut être détectée que par Microscopie Electronique en Transmission en faisceau faible (Weak Beam). Ainsi la dislocation de vecteur de Burgers $1/2 [1\bar{1}0]$, peut par exemple se dissocier dans le plan (111) selon la réaction suivante:



Une telle réaction peut être écrite en utilisant la notation de Thompson, couramment utilisée dans les matériaux CFC:





Notation de Thompson

En effet, compte tenu de la faible énergie de faute dans les semiconducteurs III-V, une dislocation parfaite se dissocie facilement en deux dislocations partielles de type Shockley.

La figure 4 ci-dessous, représente les dislocations partielles issues de la dissociation d'une boucle de dislocation parfaite hexagonale.

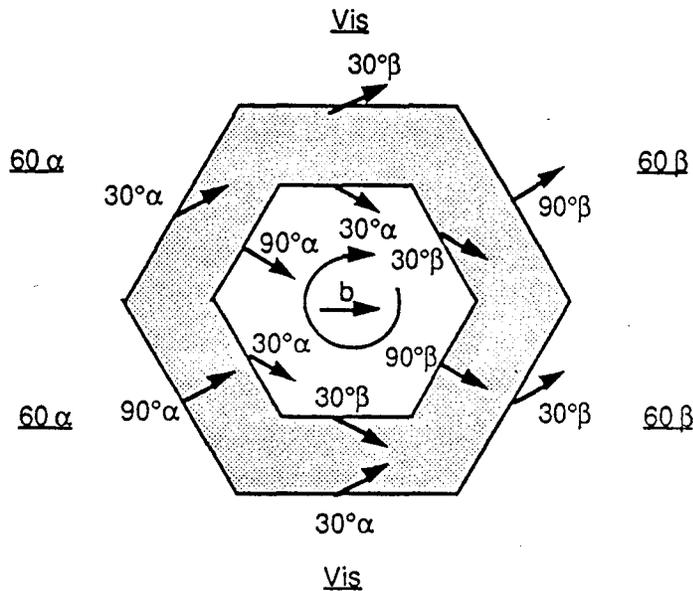


Figure 4 : Boucle de dislocation complète dissociée dans son plan de glissement (111). Les dislocations partielles sont séparées par un ruban de faute.

Dans la structure CFC, les fautes d'empilement correspondent à un défaut dans l'ordre d'empilement des plans {111} causé par le

passage d'une dislocation partielle. Une faute de caractère intrinsèque correspond à l'extraction d'un plan $\{111\}$ (Figure 5). Une faute de caractère extrinsèque correspond à l'adjonction d'un plan $\{111\}$ ou au retrait de deux de ces plans (Figure 6). Ces défauts ont pour vecteur déplacement: $\vec{R} = \pm \frac{a}{3} \langle 111 \rangle$.

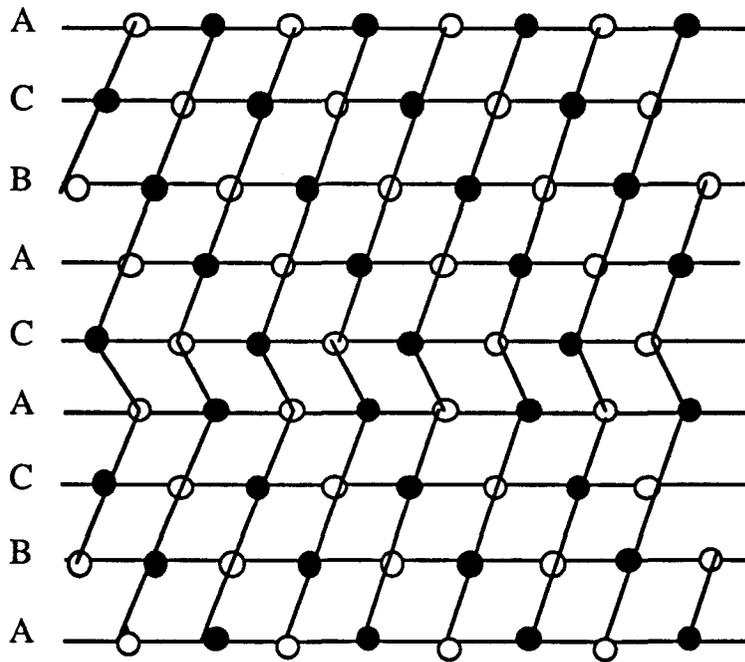


Figure 5: Défaut d'empilement intrinsèque dans la structure CFC.

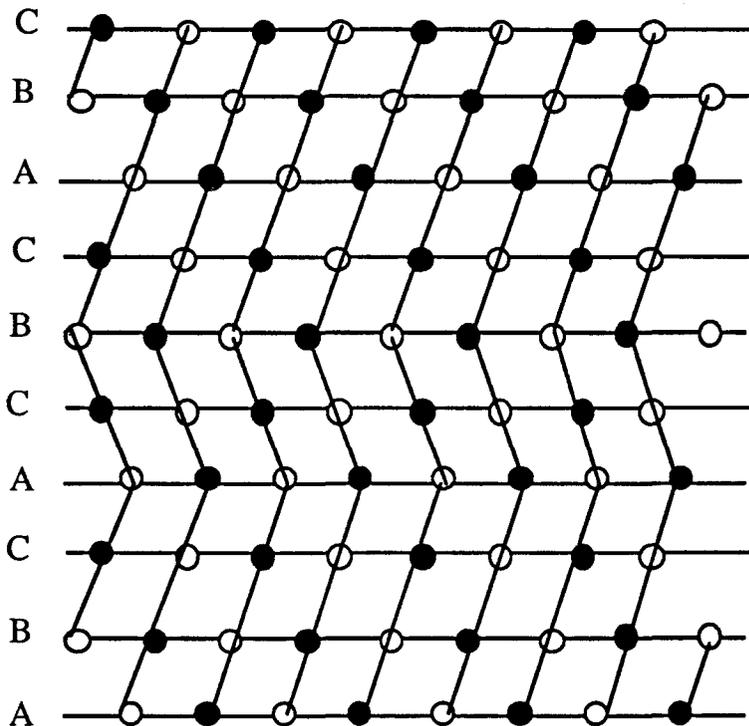


Figure 6: Défaut d'empilement extrinsèque dans la structure CFC.

Une macle est une partie du cristal qui est désorientée de façon particulière par rapport à la matrice environnante. Les deux régions accolées sont de même structure mais possèdent des orientations cristallines différentes. Dans la structure C.F.C. une macle (miroir) se décrit par la séquence de plans (111) A B C A B C A C B A C B A...où A est le plan de la macle (miroir). Par rapport à la matrice initiale, cette transformation correspond à une succession de plans fautés.

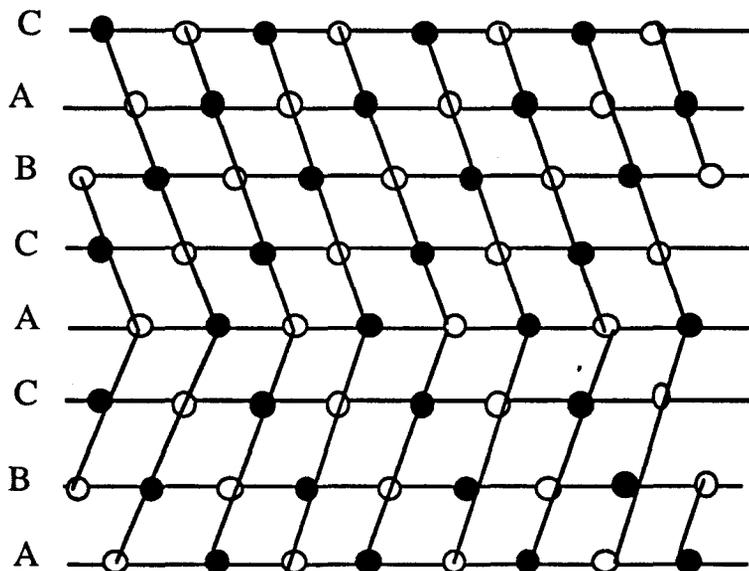


Figure 7: Macle dans la structure C.F.C.. La partie inférieure et la partie supérieure sont en position miroir par rapport au plan A.

Des différences très nettes de mobilité entre les dislocations α , β et vis ont été mises quantitativement en évidence par des études in-situ de Microscopie Electronique en Transmission sur des composés III-V (Caillard 1989): la vitesse de glissement des dislocations 60° de type α (à $\approx 350^\circ\text{C}$) apparaît 100 à 500 fois supérieure à celle des dislocations de type β dont la mobilité est comparable à celle des dislocations vis.

II- 3 Propriétés optiques de InP et GaP.

Compte-tenu de la parfaite périodicité cristalline précédemment explicitée, les fonctions d'ondes des électrons ne sont pas planes mais des ondes de Bloch, c'est à dire périodiques dans l'espace. L'énergie des électrons ne varie donc pas de façon continue mais respecte une structure de bandes permises entrecoupées de bandes interdites, propre à chaque direction cristallographique considérée.

La Figure 8 représente l'énergie des électrons des différentes bandes en fonction du vecteur d'onde k , pour le phosphore d'indium (structure de bande directe) et le phosphore de gallium (structure de bande indirecte).

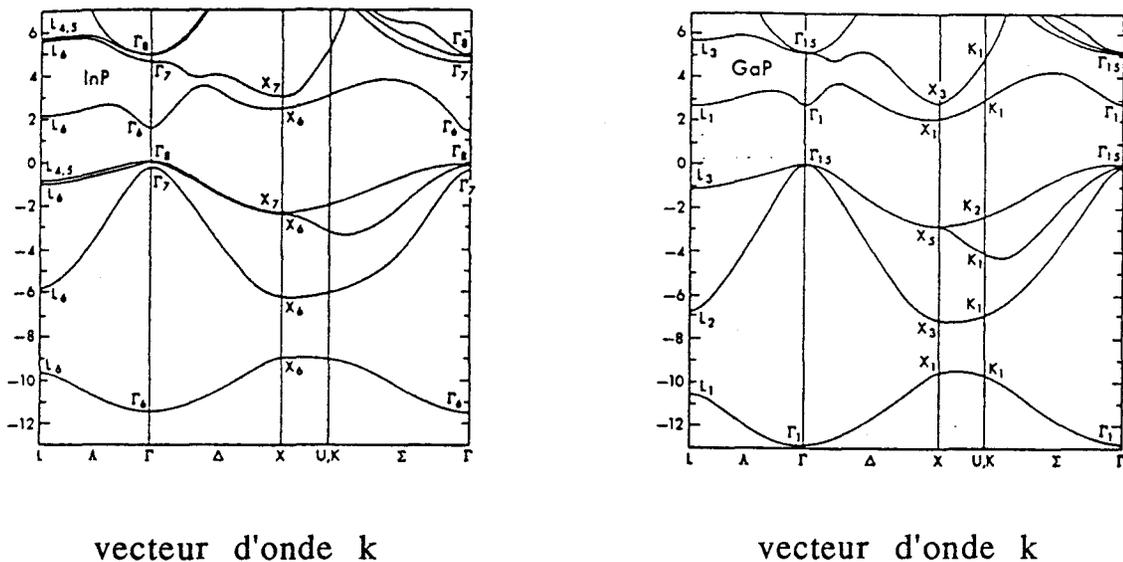


Figure 8: Energie des électrons des différentes bandes en fonction du vecteur d'onde k , pour le phosphore d'indium et le phosphore de gallium. (Chelikowski et Cohen 1976).

On s'intéressera principalement dans ce manuscrit à la bande de conduction la plus basse, la seule active, et aux trois premières bandes de valences: la bande de trous lourds, la bande de trous légers et la bande de couplage spin orbite. Les bandes de valence possèdent toutes un maximum unique en centre de zone Γ , c'est à dire situé à l'origine de l'espace des vecteurs d'onde k (vecteur d'onde associé à l'électron). Cependant, dans le cas d'un semiconducteur de structure de bande directe, le minimum de la bande de conduction se situe également en $k=0$ et coïncide donc avec le maximum de la bande de valence. Les transitions interbandes sont alors directes et les recombinaisons des porteurs de charge qui s'effectuent de façon radiative sont nombreuses. Le matériau peut alors être utilisé dans le domaine de l'optoélectronique (exemple: GaAs, InP). Concernant le composé ternaire GaInP, conformément à la Figure 1, les transitions sont directes pour des compositions en gallium inférieures à 70%.

Paramètres usuels	InP	
	300 K	77 K
Largeur de bande interdite E_g	1,35 eV	1,413 eV
mobilité des électrons	1000 à 5000 cm^2/Vs	40000 à 60000 cm^2/Vs
mobilité des trous	100 cm^2/Vs	1200 cm^2/Vs
Indice de Réfraction	3,4	3,4
Masses effectives réduites des électrons m_e/m_0	0,073	0,082
Masses effectives réduites des trous légers m_{lh}^*/m_0 (à 300K)	0,089	
Masses effectives réduites des trous lourds m_{hh}^*/m_0 (à 300K)	0,87	
Evolution de la largeur de bande interdite en fonction de la température	$E_g = 1,4539 - 0,0359 \left(1 + \frac{2}{e^{209/T} - 1}\right)$ (Pavesi et al. 1991)	
Δ (meV) (à 300K)	110	
Constante diélectrique statique (à 300K)	12,1	
Température de fusion (K)	1343	
Ionicité	42,1%	

Tableau 1: Principaux paramètres du phosphure d'indium.

Dans le tableau ci-dessus nous avons reporté les valeurs des principales caractéristiques liées à la structure de bande du phosphure d'indium.

III - Elaboration des structures InP/InP et GaInP/InP/InP.

Les propriétés des cristaux semiconducteurs n'auraient pu être exploitées sans la possibilité d'élaboration par épitaxie de couches semiconductrices de très bonne qualité.

III- 1 Technique épitaxiale M.O.C.V.D..

L'épitaxie, des racines grecques "epi" et "taxon" qui signifient "ordre" "sur", consiste à faire croître un film monocristallin, à partir d'un substrat également cristallin. Ce substrat, et la couche qui en résulte, peuvent être de même stoechiométrie (homoépitaxie) ou de stoechiométrie différente (hétéroépitaxie), avec éventuellement dans chaque cas des taux en impuretés différents. Ces épitaxies peuvent être réalisées à partir d'une phase liquide (E.P.L.), gazeuse (C.V.D.), ou sous ultravide (E.J.M.).

Basée sur le phénomène de précipitation à partir d'une phase liquide, l'Épitaxie en Phase Liquide, certainement la plus répandue dans le monde, a l'avantage d'être relativement simple et peu onéreuse. Les vitesses d'épitaxie sont relativement élevées (0,1 $\mu\text{m}/\text{min.}$ à 1 $\mu\text{m}/\text{min.}$). Les couches et interfaces obtenues sont de qualité correcte. Mais les surfaces épitaxiées (de l'ordre du cm^2) sont relativement réduites.

Effectuée sous ultravide, l'Épitaxie par Jet Moléculaire (E.J.M.) consiste en la réaction de différents flux d'atomes à la surface d'un substrat chauffé. L'un des principaux avantages de cette technique réside en la réalisation d'interfaces parfaites à la monocouche près. En outre, elle offre la possibilité d'analyses in-situ: diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (R.H.E.E.D.), Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (S.I.M.S.), notamment. Cependant les vitesses de croissance sont relativement réduites (de l'ordre de 1 $\mu\text{m}/\text{h}$).

L'épitaxie par Metal Organic Chemical Vapor Deposition (M.O.C.V.D.) repose sur la décomposition thermique d'éléments III (organométalliques) et d'éléments V (hydrures) à la surface du substrat. Identifiés depuis très longtemps par Bunsen Robert (1839), les organométalliques résultent de la substitution d'un atome d'hydrogène dans un hydrocarbure saturé par un élément métallique. La faible stabilité de ces molécules permet, après transport, de libérer l'élément métallique au coeur de l'épitaxie. La gamme de ces précieux agents de synthèse étant très étendue, la M.O.C.V.D. a l'avantage de pouvoir être utilisée pour l'élaboration de quasiment tout type de couche mince.

Cette technique de cristallogénèse, apparue en 1972, est ainsi devenue concurrente de l'E.J.M. car sa vitesse de croissance supérieure (1 à 4 $\mu\text{m}/\text{h}$) lui permet notamment d'épitaxier d'importantes épaisseurs de couches, et ainsi de répondre à certaines exigences industrielles. Elle permet en outre de faire

croître des couches semiconductrices de grande qualité à base de phosphore, telles que des hétérojonctions $Ga_xIn_{1-x}P/GaAs$ à mobilité extrêmement élevée dans leur gaz 2D (Razeghi 1989), ou des transistors bipolaires à hétérojonctions très performants (Delage 1991). Employée avec une vitesse de croissance plus modérée, elle peut alors devenir avantageuse lors de la réalisation de couches fines ou de structures spécifiques, tels que les fils quantiques ou les boîtes quantiques (Tran C.A. 1992, 1993, 1994).

III-2 Elaboration des structures InP/InP et GaInP/InP/InP à basse pression.

Les homojonctions InP/InP et les hétérojonctions $Ga_xIn_{1-x}P/InP/InP$ que nous avons étudiées ont été élaborées par M.O.C.V.D. - basse pression (Low Pressure - Metal Organic Chemical Vapor Deposition) à l'Ecole Polytechnique de Montréal, à partir de substrats InP dopés Soufre (n^+). Les organométalliques utilisés sont le triméthylindium (TMIn) et le triméthylgallium (TMGa), tandis que la phosphine (PH_3) pure à 99,9995% a servi de source pour l'élément V. L'hydrogène purifié au palladium a été employé pour entraîner les molécules "actives" dans le réacteur horizontal à parois froides piloté par ordinateur, jusqu'au voisinage du substrat. Le gradient de concentration de ces molécules les a alors entraînées à la surface du substrat placé sur un suscepteur en graphite et chauffé par irradiation infra-rouge. Elles y ont été quasi-simultanément décomposées et absorbées tout en interagissant pour former la phase solide. Les modélisations physico-chimique des phénomènes de cinétique, de thermodynamique, de mécanique des fluides régissant ces dernières étapes, ne sont toutefois pas encore définitivement établies en ce qui concerne les éléments III-V. Il est vrai que pour chaque condition d'élaboration, de nouveaux critères d'optimisation apparaissent.

Ainsi, si la cinétique de croissance de la technique M.O.C.V.D. à pression atmosphérique est reconnue pour être guidée par le flux d'éléments V, il a pu être remarqué lors de l'élaboration de ces couches InP/InP, qu'à basse pression, la pression partielle de PH_3 devenait également un des paramètres déterminants (avec la température) guidant la qualité des couches obtenues. En effet, il s'est avéré qu'une pression partielle trop faible (par exemple, inférieure à 8.10^{-4} atm. à $600^\circ C$) entraînait l'apparition de défauts cristallins à la surface de la couche épitaxiée (Cova et al. 1991), (ces défauts semblent être causés par la présence de gouttelettes d'indium). En outre, à rapport III-V fixé, une évolution du flux molaire de phosphine peut faire évoluer la mobilité électronique des couches épitaxiées (Cova et al. 1991). Une pression partielle de

phosphine appropriée a alors pu être employée pour la croissance des hétérostructures $Ga_xIn_{1-x}P/InP$. D'autre part, concernant ces homojonctions InP/InP , une température de croissance de $600^\circ C$ est apparue adéquate (Cova et al. 1991). Par contre, pour la croissance des hétérostructures $Ga_xIn_{1-x}P/InP/InP$, des essais effectués entre $580^\circ C$ et $660^\circ C$ ont révélé qu'une température comprise entre $620^\circ C$ et $640^\circ C$ était plus adaptée (Bensaada et al. 1992).

Les structures InP/InP et $Ga_xIn_{1-x}P/InP/InP$ que nous avons étudiées ont été réalisées à partir de substrats InP de type L.E.C., dopés soufre $n \sim 10^{19} cm^{-3}$ et orientés (001). Un pré-recuit (ou recuit de précroissance) sous phosphine pendant 10 min. a été effectué afin d'enlever la couche d'oxyde formée à la surface de ce substrat. Dans le cas des hétérostructures $Ga_xIn_{1-x}P/InP/InP$, une couche tampon InP a été déposée afin d'améliorer la qualité de l'interface et de réduire la diffusion de dopants, le soufre en l'occurrence (Bensaada et al. 1992). A noter que les concentrations résiduelles en impuretés des couches épitaxiées ont été estimées à 1 p.p.m. pour le silicium, à 15 p.p.m. pour le soufre, et à quelques traces pour le zinc (Cova et al. 1991, 1992). Cette concentration globale relativement haute en impuretés, dont quelques unes sont des dopants actifs d' InP , n'a apparemment pas empêché la production d'échantillons de très bonne qualité optique et électrique (Cova et al. 1991). Des mobilités de porteurs assez élevées ont été enregistrées, tandis que des mesures systématiques ont montré que la concentration en porteurs électroniques n_H à 300K ne dépassait pas $3.10^{14} cm^{-3}$.

Dans les tableaux 2 et 3 ci-dessous sont reportées les caractéristiques des échantillons $InP/InP(n^+)$ et $GaInP/InP/InP(n^+)$ que nous avons étudiés:

Homo-jonction	Epaisseur de couche	μ_H (77K) (cm^2/Vs)	n_H (77K) (cm^{-3})	μ_H (300K) (cm^2/Vs)	n_H (300K) (cm^{-3})
A7F 237 S	2,5 μm	73 000	$1,3.10^{14}$	2 800	$3,1.10^{14}$

Tableau 2 : Caractéristiques des principales homostructures InP/InP étudiées.

μ_H désigne la mobilité de Hall et n_H la concentration d'électrons.

Hétéro-jonction	x Ga (%)	$\Delta a/a$ (%)	R[110] (%)	R[110] (%)	Epaisseur couche GaInP (μm)	Epaisseur couche InP Tampon (nm)	expériences effectuées
CD 21S	5,5	-0,39	4,6	7,3	1,12	100	MEB CL(+Spec-troscopie)
CE 62S	7,6	-0,54	16	53	1,31	200	MEB CL
CE 83S	10,6	-0,75	14	29	0,55	25	MEB CL(+Spec.) / TEM
CE 84S	11,2	-0,80	13	43	0,55	25	MEB CL(+Spec.) / TEM
CE 85S	11,8	-0,84	7	50	0,55	25	MEB CL / TEM
CF 86S	7,8	-0,56	3,6	12,9	0,4	25	MEB CL(+Spec.)
CF 88S	6,5	-0,47	1,5	1,5	0,4	25	MEB CL(+Spec.) / TEM
CF 89S	6,4	-0,46	0,7	0,7	0,4	25	MEB CL(+Spec.) / TEM

Tableau 3: Caractéristiques des principales hétérostructures $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{InP}$ étudiées: composition moyenne en gallium, taux de désadaptation ($\Delta a/a$), taux de relaxation mesuré par HRXRD, épaisseur des couches, expériences approfondies effectuées.

Des mesures de HRXRD (High Resolution X-Ray Diffraction; technique de diffraction des rayons-X à haute résolution) et des expériences de photoluminescence à basse température (7K) ont été réalisées à Montréal afin de déterminer les taux de relaxation et la composition en gallium x% (tableau 3).

IV - Désaccord paramétrique des hétérostructures. Contrainte engendrée et relaxation.

IV-1 Désaccord paramétrique.

A l'équilibre, chaque matériau présente des caractéristiques intrinsèques (mécaniques, électriques...) qui lui sont propres. Ainsi les couches $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ épitaxiées présentent un paramètre de maille différent de celui de la couche tampon et du substrat tous deux à base de phosphure d'indium.

Dans le cas des hétérostructures $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{InP}$, la désadaptation s'écrit:

$$\Delta a/a = \frac{a_{\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}} - a_{\text{InP}}}{a_{\text{InP}}}$$

Les évaluations des paramètres de maille du composé ternaire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ sont rares. Leurs valeurs sont attendues entre celles de InP et GaP.

Plusieurs valeurs des paramètres de maille de InP et de GaP sont reportées dans la littérature. Ainsi pour GaP, des paramètres de maille de 5,45117 Å à 298,15 K (Landolt-Börnstein 1982; Casey et Trumbore 1970), de 5,45064 Å à température ambiante (Landolt-Börnstein 1982; Kishino 1973) et de 5,4514 Å également à température ambiante (Bensaada et al. 1992) ont été reportés.

De même pour InP, des valeurs de paramètres de maille de 5,869610 Å à température ambiante (Landolt-Börnstein 1982), et de 5,8687 Å à 291,15K (Landolt-Börnstein 1982; Giesecke et Pfister 1958) ont été mesurées.

De manière générale, de par l'absence d'échantillons massifs des composés ternaires et quaternaires, leur paramètre de maille reste mal connu.

Une méthode communément admise pour évaluer ces paramètres consiste à considérer une interpolation linéaire (appelée loi de Vegard) entre les paramètres des composés binaires associés. Dans le cas du composé ternaire GaInP, cette loi permet d'écrire:

$$a_{\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}} = x a_{\text{GaP}} + (1-x) a_{\text{InP}}$$

soit:
$$\Delta a/a = x \left(\frac{a_{\text{GaP}}}{a_{\text{InP}}} - 1 \right)$$

Les calculs de désadaptation des structures $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{InP}$ ($5,5\% < x < 11,8\%$) effectués à partir des différentes valeurs de paramètre de maille de InP et GaP donnent des valeurs identiques au centmillième près.

Une deuxième approche consiste à considérer une variation parabolique du paramètre de maille du composé ternaire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ pour des concentrations en gallium inférieures à 50%, conformément aux travaux expérimentaux de Onton et al. établis dès 1971:

$$a(x) = 5,8696 - 0,3380 x - 0,1614 x^2$$

Notons que pour des faibles concentrations en gallium ($x \leq 0,1$), cette loi empirique donne des valeurs de désadaptation quasiment identiques à celles obtenues par interpolation linéaire (Landolt-Börnstein 1982).

Nous remarquons que le paramètre de maille des couches $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ est inférieur à celui du substrat ($a_{\text{GaInP}} < a_{\text{InP}}$). Les couches $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ du système considéré ont donc la particularité d'être *en tension* avec un désaccord paramétrique $\Delta a/a$ s'étendant de -0,46% à -0,84% pour les échantillons que nous avons étudiés (Tableau 3).

IV-2 Contrainte engendrée.

Compte-tenu du désaccord paramétrique, le substrat plus épais va tendre, lors de l'épitaxie, à imposer son paramètre de maille à la couche dans le plan de l'interface. L'interface reste cohérente tant que le processus de relaxation s'effectue de façon élastique par déformation quadratique de la maille de la couche épitaxiée.

Afin de déterminer l'état de la contrainte générée dans le matériau, une modélisation fondée sur les lois de l'élasticité linéaire dans les milieux continus a été communément admise (Reinhart et Logan 1973; Olsen et Ettenberg 1977). Le tenseur du taux de déformation $[\epsilon]$ est relié à celui des contraintes $[\sigma]$ conformément à la loi de Hooke, par l'intermédiaire du tenseur des modules d'élasticité $[C]$:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{yz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{xy} \\ \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yz} \end{pmatrix} \quad (1)$$

ou par l'intermédiaire du tenseur des modules de compliances $[S]$:

$$[\epsilon] = [S] [\sigma]$$

Dans le tableau ci-dessous sont reportées les principales valeurs de constantes élastiques C_{ij} , de compliances S_{ij} et de dilatation thermique α de InP et GaP (Adachi 1982; Landolt-Börnstein 1982):

	C_{11} 10^{10} Pa	C_{12} 10^{10} Pa	C_{44} 10^{10} Pa	S_{11} 10^{-10} /Pa	S_{12} 10^{-10} /Pa	S_{44} 10^{-10} /Pa	α 10^{-6} /K
InP	10,22	5,76	4,6	1,64	-0,59	2,17	4,5
GaP	14,12	5,25	7,05	0,89	-0,24	1,42	5,9

Cette approche est valable pour des couches relativement épaisses (>20 Å) et de désadaptation n'excédant pas 4% (Herbeaux 1990), ce qui est le cas des échantillons que nous avons étudiés (Tableau 3).

Dans le cas de la croissance pseudomorphique (relaxation nulle), les contraintes engendrées par la désadaptation sont biaxiales. L'état de déformation est alors caractérisé par:

$$\sigma_{ij} = 0 \text{ pour } i \neq j \text{ soit } \varepsilon_{ij} = 0 \quad \text{d'après (1)}$$

$$\text{et } \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{//} = \Delta a/a = \frac{a_{\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}} - a_{\text{InP}}}{a_{\text{InP}}}$$

L'absence de contrainte à la surface libre entraîne:

$$\sigma_{zz} = 0 \quad \text{soit} \quad \varepsilon_{zz} = \varepsilon_{\perp} = -2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \varepsilon_{//}$$

IV-3 Notion d'épaisseur critique.

Le taux de déformation ε augmente linéairement en fonction de l'épaisseur de la couche épitaxiée jusqu'à une certaine épaisseur h_c (appelée épaisseur critique), au delà de laquelle il est énergétiquement plus favorable à la couche de se libérer de sa déformation (contrainte) biaxiale par un mécanisme de relaxation plastique. Les dislocations nucléées sont alors appelées dislocations de désadaptation (ou "de misfit").

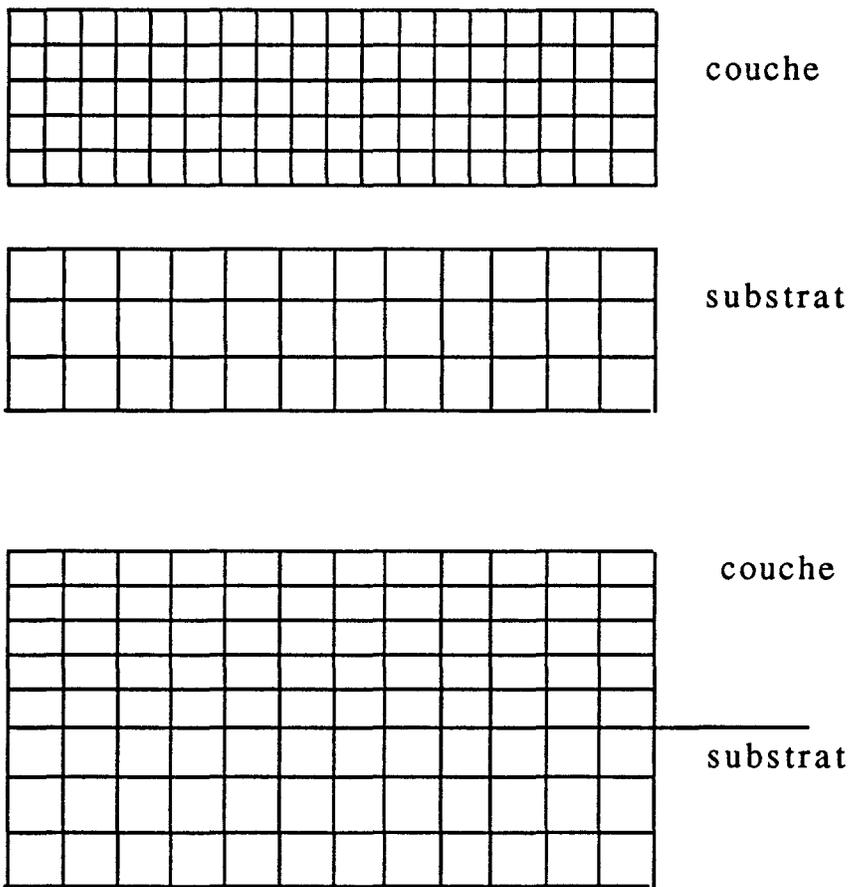


Figure 9: Schéma d'une hétéroépitaxie désadaptée et déformée élastiquement.

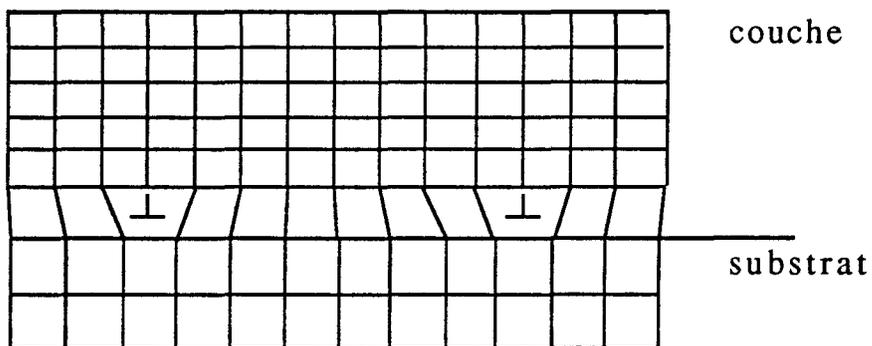


Figure 10: Schéma d'une hétéroépitaxie désadaptée incohérente.

Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour déterminer cette épaisseur critique.

En 1963, Van der Merve, a émis le concept selon lequel à partir d'une certaine épaisseur, le système disposant d'une dislocation de désadaptation à l'interface était énergétiquement plus stable que le système complètement contraint (Van der Merve 1963). Ce modèle restait cependant un cas "école", compte-tenu du fait qu'il avait été développé pour un réseau à deux dimensions de dislocations coin.

Matthews et al. (1974), à partir de nombreuses analyses par Microscopie Electronique en Transmission ont développé ce modèle en tenant compte des processus de formation de boucles de dislocations de différents types de vecteur de Burgers. Selon Matthews, la nucléation de ces dislocations s'effectue lors de la croissance par réplique de dislocations préexistantes dans le substrat. Un modèle adapté au cas d'hétérostructures multicouches a ensuite été développé. Cependant, compte tenu du nombre important de dislocations situées à l'interface, l'hypothèse d'un autre processus de nucléation de dislocations a été émis. Celui-ci considère qu'au-delà de l'épaisseur critique, la nucléation de demi-boucles de dislocation peut s'effectuer à partir de la surface.

Pour ces modèles, l'épaisseur critique calculée apparaissait cependant supérieure à celle observée expérimentalement. People et Bean (1985) ont donc essayé d'étendre le modèle de Van der Merve au cas de dislocations vis. Cependant, l'énergie tenant compte de la présence de ces dislocations doit se calculer par unité de surface et l'épaisseur critique trouvée correspond alors à une relaxation complète de la couche. Elle correspond donc également à une épaisseur critique surévaluée.

Si le modèle de Matthews et Blakeslee est plus communément admis (Fitzgerald et al. 1991; Herbeaux 1990), il est à noter que la détermination expérimentale reste délicate compte-tenu du fait qu'il n'est pas simple de conserver l'équilibre thermodynamique au cours de la croissance. De plus, la mise en place d'une expérience permettant la détermination exacte de l'épaisseur critique n'est pas aisée.

Outre la nucléation par interaction de dislocations, celles ci peuvent provenir soit du développement de demi-boucles de dislocations nucléées à la surface, soit de dislocations provenant du substrat, soit de dislocations formées directement à l'interface (Marée et al. 1987) (Figure 11).

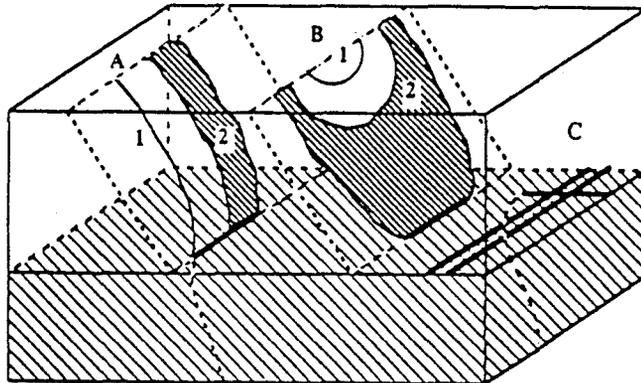


Figure 11: Représentation des différents cas de création de dislocations de désaccord à l'interface: a) Par courbure d'une dislocation provenant du substrat. b) Par l'intermédiaire d'une boucle de dislocation ayant glissé depuis la surface libre. c) Par dislocations de désaccord formées directement à l'interface.

A noter que, les modèles décrits précédemment ont été utilisés sans distinction pour les cas de couches épitaxiées en compression ou en tension.

IV-4 Spécificités structurales de la relaxation des systèmes en tension.

Ainsi que nous l'avons décrit dans le paragraphe IV.1, le système $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{InP}$ a la particularité d'être en tension. Jusqu'à nos jours si les systèmes en compression (notamment $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ et $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ ($x_{\text{Ga}} > 0,47$)) (Herbeaux 1990, Bouillet 1993) ont bénéficié d'études approfondies, en revanche, relativement peu de systèmes en tension ont été étudiés. Parmi les principales caractéristiques du point de vue structural, notons que le demi-plan supplémentaire sera orienté côté couche épitaxiée (Figure 10).

Nous exposons ci-dessous les principaux résultats obtenus sur les mécanismes de nucléation des dislocations dans ce type de système:

Wagner et al. (1989) ont étudié l'hétérostructure $Ga_xIn_{1-x}As/InP$ pour des compositions en gallium supérieures à 47%. Ces auteurs ont noté que la relaxation d'un tel système en tension s'effectue de façon préférentielle par nucléation de dislocations partielles à partir de la surface libre plutôt qu'à l'interface couche épitaxiée/substrat. D'autre part, celles de configuration "glide" semblent se générer et se développer plus aisément. Le mécanisme de relaxation de la contrainte apparaît donc s'effectuer par nucléation de dislocations partielles principalement suivant la direction β $[1\bar{1}0]$ alors que pour les systèmes en compression elle s'effectue par l'intermédiaire de dislocations parfaites de caractère α le long de cette même direction $[1\bar{1}0]$. La présence de fissures de plan de clivage $(\bar{1}10)$ suivant la direction $[110]$ a également été observée pour un désaccord paramétrique supérieur à 0,9% en valeur absolue. Dans une étude plus récente, Wagner et Paufler (1993) reportent que les fautes d'empilement observées et les macles se situent effectivement de façon préférentielle dans les plans $(\bar{1}\bar{1}1)$ ou (111) . A noter que des dislocations parfaites (60°) sont néanmoins également observées.

Hwang et al. (1992) ont également remarqué, dans un système très contraint de couches $InAlAs$ encastrées entre des couches InP ou $InGaAs$, que la génération de dislocations partielles 90° était favorisée. Compte tenu de la valeur plus faible du vecteur de Burgers de la dislocation partielle ($b = a/6\langle 112 \rangle$) par rapport à celle du vecteur de Burgers des dislocations parfaites 60° ($b = a/2\langle 110 \rangle$), on aurait pu s'attendre à priori à ce que le mécanisme de relaxation s'effectue principalement par l'intermédiaire de dislocations d'interface de type 60° . Cependant, des calculs d'épaisseur critique correspondant à chaque type de dislocation (partielle et parfaite) montrent que la nucléation est énergétiquement deux fois plus favorable dans le cas des dislocations partielles. Ceci conforte les résultats obtenus précédemment par Marée et al. (1985).

En effet, selon les travaux de ces derniers (Marée et al. 1985; 1987) basés sur des analyses par M.E.T. et des calculs théoriques, il était apparu que la dislocation partielle de type 90° bénéficie d'une force de glissement supérieure à la dislocation partielle 30° et se nucléé la première à la surface libre pendant la croissance. Ainsi, une faute d'empilement s'étend plus facilement dans les systèmes en tension, de la surface libre jusque l'interface, voir au-delà.

Les travaux de Hwang et al. (1991, 1992) sur le système $InGaAs/InP$ montrent également la présence de dislocations partielles aboutissant à un maillage de la couche contrainte.

Les études de Petruzello and Leys (1988) concernant le système désadapté $GaP/GaAsP$ sont également en accord avec ce résultat: ils notent la nucléation de dislocations partielles de type

Shockley. Ce réseau de dislocations s'étend néanmoins suivant les deux directions $\langle 110 \rangle$. L'épaisseur critique d'un système en tension semble être plus faible que celle d'un système en compression.

Des calculs théoriques et des analyses par M.E.T. montrent que les dislocations nucléées dans les systèmes SiGe/Ge en tension, sont également des dislocations partielles (Wegscheider and Cerva 1993). Cependant, pour des taux de désadaptation inférieurs 0,4 %, la nucléation de dislocations partielles 30° est favorisée, leur annihilation avec des partielles 90° entraînant alors la formation de dislocations parfaites 60° . En revanche, pour des taux de désadaptation supérieurs à 0,4%, il apparaît bien que le développement d'une dislocation partielle de type 90° est favorisé. Le glissement de cette dislocation partielle suivi de la nucléation et du glissement d'autres sur les plans adjacents mène alors à la formation de fautes d'empilement puis de macles.

Chew et al. (1987), Frigeri et al. (1991) dans les systèmes InGaAs/InP ainsi que Park et al. (1992) pour les systèmes InGaAsP/InP notent également la présence caractéristique de fautes d'empilement dans ces systèmes en tension. Ces derniers auteurs les observent cependant en dessous d'une désadaptation de 0,08%. Dans InGaAs/InP, elles apparaissent sous forme de pyramides générées à l'interface où la concentration en gallium apparaît excessive (Frigeri et al. 1991).

Notons également les travaux de Wang (1993) concernant les couches $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ épitaxiées à partir de substrats GaAs. Une désadaptation de -0,04% a été utilisée pour l'étude de ce système en tension. Des épaisseurs de couches de $1,8\mu\text{m}$ à $6,5\mu\text{m}$, donc supérieures à l'épaisseur critique théorique, ont été employées. Cependant, aucune dislocation de désadaptation ou défaut d'interface n'a été enregistré par des études de M.E.T., de S.T.E.M. et de cathodoluminescence. Roberts et al. (1981) avaient suggéré, concernant ce même système, que l'importante énergie d'activation nécessaire au déplacement des dislocations dans GaInP en était la cause. Wang et al. pensent en revanche que la contrainte engendrée dans les films épitaxiés exerce une décomposition spinodale qui conduit à une inhibition de la formation de dislocations. Pour des taux de désadaptation plus importants, des fissures se développent jusqu'au substrat, et y génèrent des dislocations. La couche InGaP apparaît alors fortement dégradée.

La plupart des études ont communément reporté la nucléation de dislocations partielles suivant la direction β $[\bar{1}10]$. En revanche quelques divergences apparaissent quant à la valeur de l'épaisseur critique. D'autre part, si la présence des différents défauts a bien été étudiée, et corrélée à une certaine désadaptation, en revanche, peu de travaux concernent leur influence sur la relaxation effective

de la contrainte et sur les propriétés optiques du matériau. Nous reviendrons sur ces deux derniers points au cours de cette étude.

IV-5 Niveaux électroniques introduits dans la bande interdite par les dislocations.

Du point de vue optoélectronique, le coeur des dislocations étant décoré de liaisons pendantes distordues, elles peuvent introduire dans la bande interdite des centres de recombinaison de différents niveaux d'énergie (Farvacque 1978; Farvacque et Ferré 1980). Les positions de ces niveaux sont notamment liées à la physionomie du coeur de la dislocation ainsi qu'à la nature des atomes qui le constituent (c'est à dire au caractère α ou β de la dislocation). Un décalage rigide des bandes de conduction et de valence s'opère alors au voisinage de la dislocation et les études de courant induit, de cathodoluminescence, d'effet Hall, d'absorption optique et de photoluminescence ont été employées pour déterminer le niveau associé à une dislocation dans GaAs. Il a ainsi pu être déterminé que les dislocations de caractère α introduisent des niveaux proches de la bande de valence tandis que celles de caractère β introduisent des niveaux proches de la bande de conduction, voir au milieu de la bande interdite. Néanmoins le passage d'un caractère intrinsèque à un caractère extrinsèque, par l'intermédiaire de la ségrégation d'impuretés, peut conduire à des résultats divers et expliquer en partie les difficultés rencontrées quant à la détermination exacte des niveaux introduits par ces différents défauts.

REFERENCES CHAPITRE I

- Abernathy C.R., Ren F., Wisk P.W., Pearton S.J. and Esagui R., Appl. Phys. Lett. Vol. **61**, p.1092 (1992).
- Adachi S., J. Appl. Phys. Vol.**53**, p.8775 (1982).
- Alexander H., Haasen P., Labusch R. et Schröter W., J. Phys. C6, 40, (1986).
- Asai H. and Oe K., J. Appl. Phys., Vol.**54**, p.2052 (1983).
- Barrera J.S. et al., I.E.E.E. Trans. on Elect. Dev., Vol. **ED-22** n°11, p. 1023-1030 (1975).
- Bensaada A., Chennouf A., Cochrane R.W., Leonelli R., Cova P. and Masut R.A., J. Appl. Phys., Vol. **71**, 1737-1743 (1992).
- Bideux L., Surface and Interface Analysis, Vol.**20**, p.803-807 (1993).
- Bouillet C., Thèse 3^{ème} cycle, Université de Lille (1993).
- Caillard D., Clément N., Couret A., Androussi Y., Lefebvre A. and Vanderschaeve G., Inst. Phys. Conf. Ser. No **100** (5), p.403 (1989).
- Cappy A. et al., I.E.E.E. Trans. on Elect. Dev., Vol. **ED-27**, n°11, p. 2158-2160 (1980).
- Casey H.C., Trumbore F.A., Mater. Sci. Eng. Vol.**6**, p.69 (1970).
- Chelikowski J.R. and Cohen M.L., Phys. Rev., vol. **B-14**, p. 556-582 (1976).
- Chen J.F., Chen J.C., Lee Y.S., Choi Y.W., Xie K., Liu P.L., Anderson W.A. and Wie C.R.; J. Appl. Phys. Vol. **67**, 3711-3716 (1990).
- Chew N.G., Cullis A.G., Bass S.J., Taylor L.L., Skolnick M.S. and Pitt A.D., Inst. Phys. Conf. Ser. No **87**, p. 231 (1987).
- Cova P., Masut R.A., Currie J.F., Bensaada A., Leonelli R. and Tran C.A., Can. J. Phys. vol.**69** p.412 (1991).
- Cova P., Masut R.A. and Currie J.F., J. Phys. III France **2**, 2333 (1992).
- Cova P., Masut R.A., Lacoursière R., Bensaada A., Tran C.A. and Currie J.F., Can. J. Phys. Vol.**71**, p.307 (1993).
- Delage S.L., Electron. Lett., vol.**27**, p.253 (1991).
- Farvacque J.L., Journal de Physique Colloque C2, supplément n°6 tome**39**, p.C2-C25 (1978).
- Farvacque J.L. et Ferré D., Rev. Phys. Appl. vol. **15**, p. 33, (1980).
- Ferré D., Thèse d'Etat, Université de Lille (1987).
- Fitzgerald E.A., Materials Science Reports **7**, p.87-142 (1991).
- Frigeri C., Attolini G., Pelosi C. and Gleichmann R., Materials Science and Engineering Vol. **B9**, p.115 (1991).
- Giesecke G., Pfister H., Acta. crystallogr. Vol.**11**, p.369 (1958).
- Hafich M.J., J. Appl. Phys. Vol. **69**, p.752 (1991).

- Hassine A., Sapriel J., Leberre P., Legay P. and Alexandre F.,
Colloque S.F.P., 4^{èmes} Journées de la matière condensée, p.66
(1994).
- Herbeaux C., Thèse 3^{ème} cycle, Université de Lille (1990).
- Hilsum C. and Rees H.D., Electron Lett. vol.6, p.277 (1970).
- Hitchens W.R., Holonyak N., Lee M.H. and Campbell J.C., J. Cryst.
Growth, Vol.27 p.154 (1974).
- Hwang D.M., Schwarz S.A., Bhat R. and Chen C.Y., Inst. Phys. Conf.
Ser. No 120, p.365, (1991).
- Hwang D.M., Schwarz S.A., Ravi T.S., Bhat R. and Chen C.Y., Phys. Rev.
Lett. Vol.66, p.739, (1991).
- Hwang D.M., Bhat R., Schwarz S.A. and Chen C.Y., Mat. Res. Soc.
Symp. Proc. 263, p.421, (1992).
- Iwamoto T., Mori K., Mizuta M. and Kukimoto H., J. Cryst. Growth,
Vol. 68, p.27 (1984).
- Kato T., Matsumoto T and Ishida T., J Cryst. Growth Vol. 71, p.728
(1985).
- Kishino S., Adv. X-ray Anal. Vol.16, p.367 (1973).
- Kuo C.P., Vong S.K., Cohen R.M. and Stringfellow G.B., J. Appl. Phys.,
Vol. 68, 107 (1990).
- Landolt-börnstein, New series, group III, Vol. 17a; Numerical Data
and Functional Relationships in Science and Technology, edited
by O. Madelung, M. Schulz, and H. Weiss, Springer-Verlag,
Berlin (1982).
- Leroux M., Fille M.L., Gil B., Landesman J.P. and Garcia J.C., Phys. Rev.
B Vol. 47, p.6465 (1993).
- Liang J., Zhao J. and Ying G., Journal of Luminescence Vol. 63, p.41-46
(1995).
- Loualiche S., Ginudi A., Corre L., Lecrosnier D., Vaudry C., Henry L.
and Guillemot C., Appl. Phys. Lett. Vol. 55(20), p.2099-2101
(1989).
- Louchet F. and Thibault; Revue de Physique Appliquée Vol. 22, p.
207-219 (Avril 1987)
- Marée P.M.J., Olthof R.I.J., Van der Veen J.F., Bulle-Lieuwma C.W.T.,
Viegers M.P.A. and Zalm P.C., J. Appl. Phys. Vol.58 , p.3097
(1985).
- Marée P.M.J., Babour J.C., Van der Veen J.F., Kavanagh K.L., Bulle-
Lieuwma C.W.T. and Viegers M.P.A., J. Appl. Phys. Vol.62,
p.4413 (1987).
- Matthews J. and Blakeslee A., J Cryst. Growth Vol. 27, p.118-125
(1974).
- Meiners L.G. et al., Journal Vac. Sci. Techn. Vol. 10, p.1458 (1979).
- Olsen G.M. et Ettenberg M., J. Appl. Phys. Vol.48, p.2543 (1977).
- Olsen G.H., Nuese C.J. and Smith R.T., J. Appl. Phys. Vol. 49, p.5523
(1978).

- Onton A., Lorenz M.R. and Reuter W., J. Appl. Phys., vol.42 p.3420 (1971).
- Ozasa K., Yuri M., Tanaka S. and Matsunami H., J. Appl. Phys. Vol. 68, p.107 (1990).
- Pande K.P. et al., Appl. Phys. Lett. Vol. 46, n°4, p.416 (1985).
- Palau J.M. and Dumas M. J., Phys. III France 2, p.921-931 (1992).
- Park H.H., Lee K.H., Lee J.L., Lee Y.T., Lee E.I.-H., Lee J.Y., Hong S.K. and Kwon O.D., J. Appl. Phys. Vol. 72, p.4063, (1992).
- Pavesi L., Piazza F., Rudra A., Carlin J.F., Ilegems M., Phys. Rev. B Vol.44, p.9052-9055, (1991).
- Pearson S.J., Ren F., Hobson W.S., Abernathy C.R., Masaitis R.L. and Chakrabarti U.K.; Appl. Phys. Lett. Vol. 63, (26) p.3610-3612 (1993).
- Petruzello J. and Leys M.R., Vol.53, p.2414 (1988).
- People R. and Bean J.C., Appl. Phys. Lett. vol.47, p.322-324 (1985).
- Post G. et al., Jour. de Phys., Col C4, Sup. au n°9, tome 49, p. 223-226 (1988).
- Razeghi M., Appl. Phys. Lett. vol.55, p.457 (1989).
- Reinhart F.K. et Logan R.A., J. Appl. Phys. Vol.44, p.3171 (1973).
- Robert C. et Al., Colloque S.F.P., 4èmes Journées de la matière condensée, p.210 (1994).
- Roberts J.S., Scott G.B. and Gowers J.P., J. Appl. Phys. Vol.52 p.4018 (1981).
- Shockley W., Bell Syst. Tech. J. Vol. 28, p.435 (1949).
- Stringfellow G.B., J. Appl. Phys. Vol. 43, p.3455 (1972).
- Takahashi K. et al., J Cryst. Growth Vol. 95, p.333 (1989).
- Tran C.A., Masut R.A., Brebner J.L., Leonelli R., Graham J.T. and Cova P., J Cryst. Growth Vol.124, p.596-603 (1992).
- Tran C.A., Masut R.A., Cova P. and Brebner J.L. Appl. Phys. Lett., Vol. 60 (5), p.589-591 (1993).
- Tran C.A., Masut R.A., Brebner J.L. and Leonelli R. Appl. Phys. Lett., Vol. 62 (19), p.2375-2377 (1993).
- Tran C.A., Brebner J.L., Leonelli R., Jouanne M. and Masut R.A. Appl. Phys. Rev. B, Vol. 49 (16), p.11268-11271 (1993).
- Tran C.A., Masut R.A. Brebner J.L. and Jouanne M., J. Appl. Phys., Vol. 75, (5) (1994).
- Triel A. and Koelsch H., Z. Anorg. Chem. vol.66 n°3, p.288-321 (1er Avril 1910).
- Van der Merve J., J. Appl. Phys., Vol. 34, p.123 (1963).
- Van Vechten J.A., Phys. Rev. Vol.187, 3, p.1007, (1969).
- Vignaud D., Thèse d'Etat, Université de Lille (1989).
- Wagner G., Paufler P. and Rohde G., Z. Kristall. Vol.189, p.269, (1989).
- Wagner G. and Paufler P., Phys. Stat. Sol.(a) Vol.138, p.389, (1993).
- Wang J., Steeds J.W. and Hopkinson M., Semicond. Sci. Technol. Vol.8, p.502 (1993).

- Wegscheider W. and Cerva H., J. Vac. Sci. Technol. B Vol.11, p.1056 (1993).
- Yuan J.S., Tsai M.T., Chen C.H., Cohen R.M. and Stringfellow G.B., J. Appl. Phys. Vol. 60, p.1346 (1986).
- Zur A. et Al., Phys. Rev. B, Vol.B28, p.2060 (1983).

CHAPITRE 2

Techniques expérimentales

CHAPITRE II

Techniques expérimentales.

I - Cathodoluminescence dans les semiconducteurs.

La cathodoluminescence correspond à l'émission de photons de faible énergie (principalement Ultraviolet, Visible, Infrarouge) par un matériau soumis à un bombardement d'électrons (cathode-Ray). Elle est une technique expérimentale intéressante pour plusieurs raisons.

Elle permet une étude non destructive d'un large éventail de matériaux. En effet, l'observation s'effectue sans préparation ni transformation préalable de l'échantillon, ce qui a l'avantage de ne pas altérer ses propriétés. Celui-ci est le plus souvent un semiconducteur, mais peut également être une céramique (Fernandez 1988), un polymère, un minéral (Marshall 1988) ou encore un échantillon d'origine biologique ou médicale (Brocker 1979). La luminescence des matériaux organiques est cependant moins étudiée que celle issue des matériaux cristallins.

Par utilisation d'un faisceau électronique focalisé, la cathodoluminescence offre, à l'échelle locale (environ le micron ou en deçà), des informations qualitatives et semi-quantitatives de l'échantillon bombardé.

Lorsqu'elle est utilisée dans un Microscope Electronique à Balayage, il est possible d'obtenir une image à deux dimensions. La variation de la tension d'accélération des électrons incidents permet ensuite de mener une étude en profondeur dans le matériau.

Les émissions photoniques détectées permettent de mettre en évidence la présence de défauts microscopiques électriquement actifs (amas de défauts ponctuels, dislocations...) et d'hétérogénéités de répartition de ces défauts qui ne peuvent être détectés par les autres techniques de Microscopie Electronique à Balayage excepté le courant induit (EBIC). En effet, les techniques d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés ne donnent que des renseignements topographiques, chimiques et cristallographiques des matériaux étudiés.

La microanalyse (détection des photons X) permet de déterminer la présence d'éléments de manière quantitative.

Cependant la résolution étant de l'ordre du ppm, cette technique ne peut être utilisée pour la caractérisation des semiconducteurs pour lesquels les taux d'impuretés sont bien souvent très inférieurs à cette limite. De plus, elle ne permet pas la détection des défauts intrinsèques (lacunes, interstitielles, dislocations non décorées d'impuretés...), ou extrinsèques (éléments dopants, ségrégation d'impuretés aux dislocations...). Par contre, par cathodoluminescence, ces deux types de défauts peuvent être décelés, puis analysés. La sensibilité de détection de cette technique (10^{12} cm^{-3}) est bien supérieure à celle de la microanalyse.

Les études menées sont souvent qualitatives mais peuvent également être semi-quantitatives. Nous distinguerons ainsi les études de caractérisation pour la science des matériaux, des études plus fondamentales concernant les processus de désexcitation (détermination des paramètres électriques locaux, spectroscopie...).

1-1 Interaction électron-matière.

Lorsque le faisceau d'électrons incident atteint un échantillon, une partie des électrons est absorbée, une autre est réfléchi. De l'interaction électron-cible résulte diverses réponses issues des collisions élastiques et inélastiques.

Après interaction, si les électrons émis par la cible ont la même énergie E_0 que les électrons incidents, il y a eu diffusion élastique. Ces collisions de type électron-noyau sont à l'origine de l'émission des électrons rétrodiffusés. Notons qu'elles impliquent une déviation à grand angle des électrons incidents et que le faisceau se trouve d'autant plus élargi dans le matériau bombardé que celui-ci a un numéro atomique élevé.

Les collisions inélastiques de type électron-électron sont à l'origine de l'émission des électrons secondaires (énergie $\leq 50\text{eV}$), des électrons Auger ($\sim 1\text{keV}$), des rayons X (quelques keV) et surtout de la création de paires électrons-trous à la base du courant induit (EBIC) et de la cathodoluminescence.

La création de ces paires électrons-trous s'effectue par éjection des électrons de la bande de valence du semiconducteur vers la bande de conduction laissant ainsi des niveaux énergétiques inoccupés dans la bande de valence (trous). Les électrons en excès dans la bande de conduction deviennent alors, après thermalisation rapide ($\sim 10^{-11}$ sec.), indiscernables des électrons libres (pour un semiconducteur de type n). Cette transition entre la bande de valence et la bande de conduction nécessite toutefois une énergie

minimale, appelée énergie d'ionisation d'une paire, que l'on estime généralement égale à trois fois la largeur de la bande interdite E_g .

La fonction de génération des paires électrons-trous rend compte de la variation spatiale du nombre de paires créées dans le matériau. Elle est définie en considérant qu'une paire est générée dans le matériau à chaque fois qu'un électron incident perd une énergie égale à environ trois fois l'énergie E_g :

$$g(x,y,z) = \frac{dE(x,y,z)}{3E_g}$$

où $dE(x,y,z)$ est la répartition spatiale de l'énergie cédée par le faisceau incident. Elle est fonction de la profondeur de pénétration R_p qui correspond à la profondeur maximale à laquelle l'électron incident ne peut plus créer de paires électrons-trous. Sa forme générale s'exprime par:

$$R_p = \frac{k E_0^\alpha}{\rho}$$

où E_0 (keV) et ρ (g/cm^3) sont la tension d'accélération de l'électron incident et la masse volumique du matériau. k et α sont des paramètres dépendant du numéro atomique Z et de E_0 , respectivement.

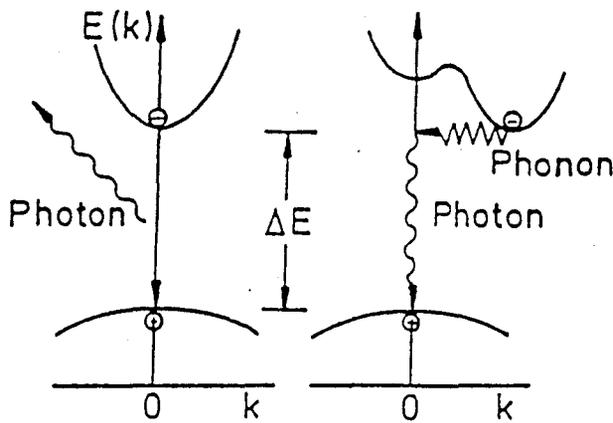
Diverses formules ont été proposées par Gruen (1957), par Wittry (1967), par Everhart et Hoff (1971) et par Kanaya et Okayama (1972). Pour notre part nous avons adopté celle de Gruen (Akamatsu et al. 1989):

$$R_p = \frac{4,57 \times E_0^{1,75}}{\rho \times 100} \mu\text{m}$$

Selon cette formule, sont répertoriées ci-dessous les profondeurs de pénétration des électrons incidents dans le silicium et le phosphore d'indium, en fonction de la tension d'accélération:

E_0 (keV)	5	10	15	20	25	30	35	40
R_p Si (μm)	0,33	1,10	2,24	3,71	5,48	7,54	9,88	12,47
R_p InP (μm)	0,16	0,54	1,09	1,80	2,67	3,67	4,81	6,07

Tableau 1 : Profondeur de pénétration des électrons incidents dans le silicium ($\rho=2,33 \text{ g.cm}^{-3}$) et le phosphore d'indium ($\rho=4,79 \text{ g.cm}^{-3}$), en fonction de la tension d'accélération.



Transitions directe (a) et indirecte (b) dans un semiconducteur.

Lorsque la structure de bande est directe (a), la probabilité de recombinaison radiative de la paire électron-trou est élevée et l'énergie du photon émis correspond à la largeur de la bande interdite.

Lorsque la structure de bande est indirecte (b), la transition bande de conduction - bande de valence est assistée par un phonon afin de conserver la quantité de mouvement. La durée de vie du porteur minoritaire est alors plus élevée et la transition radiative bande à bande est alors plus faible.

Les recombinaisons radiatives peuvent être interbandes si elles se font entre les bandes de conduction et de valence, ou extrinsèques si elles s'effectuent par l'intermédiaire d'une impureté dont le niveau d'énergie se trouve dans la bande interdite.

1-2 Principales applications de la cathodoluminescence à la caractérisation des matériaux.

De par sa facilité de mise en oeuvre et sa bonne résolution spatiale (de l'ordre du micron), la cathodoluminescence est une méthode bien adaptée au contrôle de la distribution des centres de recombinaison radiatifs et non-radiatifs de substrats et de couches épitaxiées de dimensionalités réduites.

La faible dimension du faisceau d'électrons produit par un canon à émission de champ, dans un Microscope Electronique à Balayage, permet d'améliorer cette résolution spatiale qui, comme l'a montré Warwick (1991), peut alors atteindre 60 nm.

1-2 a) Etudes qualitatives.

Les défauts étendus sont maintenant bien connus pour être des centres de recombinaison efficaces des paires électrons-trous.

Ils peuvent agir soit de façon intrinsèque (par leurs propriétés de coeur), soit de façon extrinsèque via les impuretés qui y ont ségrégé.

L'imagerie est la première application de la cathodoluminescence. Il est ainsi possible de visualiser, très rapidement, le caractère radiatif ou non radiatif de défauts ponctuels, de dislocations, de joints de grains, de macles etc. (Steeds 1989; Nazarov et al. 1995) à condition d'utiliser le détecteur adapté à la longueur d'onde d'émission. Compte tenu de son caractère non-destructif, la technique a ainsi été utilisée pour la détermination de l'épaisseur critique de certaines hétérostructures (Fitzgerald et al. 1989). Il est également possible de détecter des hétérogénéités de dopages et de répartition de tout type de défauts. Les ségrégations d'impuretés aux défauts étendus ou plans sont aussi observables lorsqu'elles laissent une zone dépeuplée en impuretés autour du défaut.

1-2 b) Etudes semi-quantitatives.

Il est possible de faire varier l'énergie du faisceau incident et ainsi de sonder en profondeur les propriétés de recombinaison d'un matériau massif, d'une homojonction ou d'une hétérojonction. Cet avantage de la cathodoluminescence permet alors de déterminer les paramètres électriques du matériau tels que la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et leur vitesse de recombinaison à la surface et aux différentes interfaces dans le cas d'homojonctions ou d'hétérojonctions.

Par variation de la tension d'accélération des électrons incidents, il est également possible de distinguer la nature de différents centres de recombinaison (Sieber 1990, Battistella et Rocher 1987):

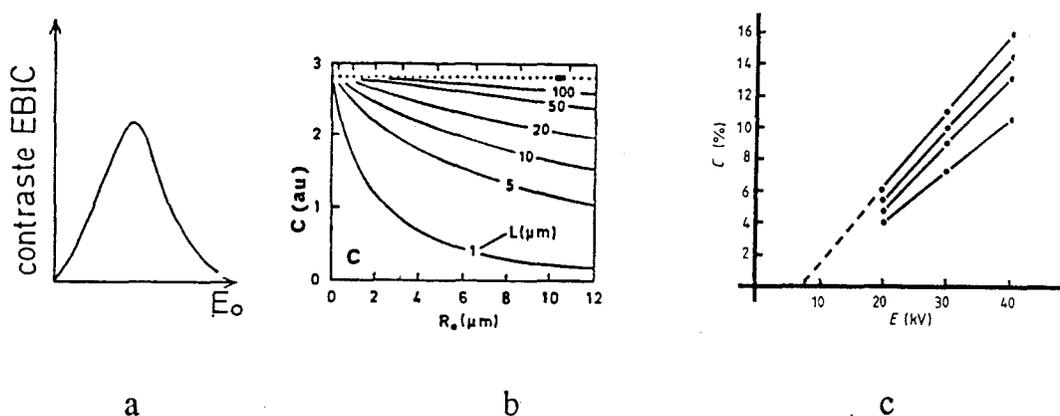


Figure 1: Evolution du contraste avec la tension d'accélération du faisceau incident a) d'un défaut ponctuel b) d'une dislocation perpendiculaire à la surface et c) d'un joint de grain perpendiculaire à la surface.

Les expériences en temps résolu par l'intermédiaire d'un faisceau pulsé permettent de déterminer des durées de vie. Pour notre part, nous avons opté pour une analyse de la luminescence en fonction de la tension d'accélération afin de déterminer les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires ou les vitesses de recombinaison à la surface ou aux interfaces.

Ces dernières études, plus quantitatives, demandent cependant le développement de modèles théoriques. Nous explicitons dans les paragraphes suivants ceux que nous avons établis.

Notons auparavant que les études de la luminescence en fonction de l'énergie d'émission (analyses spectroscopiques) s'avèrent également d'une grande utilité. Elles permettent de doser le niveau relatif de dopage entre les couches, de déterminer des fluctuations d'alliage, d'identifier les impuretés ségréguées aux interfaces ou dans les couches, d'enregistrer des variations d'épaisseurs de puits quantiques par l'intermédiaire d'émissions excitoniques, ou encore de mesurer des taux de relaxation.

I- 3 Paramètres électriques, Longueur de diffusion des porteurs minoritaires, Vitesses de recombinaison à la surface libre et aux interfaces.

Les techniques de photocourant (Ettenberg 1973), et de courant induit (E.B.I.C.) (Wu et Wittry 1978; Sieber 1990) sont fréquemment employées afin de déterminer les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires et les vitesses de recombinaison à la surface libre et aux interfaces. Cependant, ces techniques sont difficilement applicables dans le cas des composés à base d'InP à cause des difficultés liées à l'élaboration de la barrière électrique dans ce type de matériau (cf. & I-2 du chap. I).

La cathodoluminescence offre par contre l'avantage de permettre la caractérisation d'un échantillon dépourvu de tout contact. Les expériences sont cependant plus délicates à analyser d'un point de vu quantitatif. La modélisation de l'intensité de cathodoluminescence peut être néanmoins développée dans le but de mesurer ces paramètres électriques. Leur détermination s'effectue alors en ajustant les courbes expérimentales d'intensité de luminescence I_C en fonction de la tension d'accélération E_0 des électrons incidents à des courbes calculées. L'intérêt croissant porté aux couches semiconductrices à caractère opto-électronique, mérite pleinement le développement de cette technique de caractérisation.

I- 4 Modélisation de l'intensité de cathodoluminescence.

I- 4 a) Recombinaison des porteurs minoritaires.

Les phénomènes de génération, de diffusion puis de recombinaison des porteurs minoritaires sont régis par l'équation de continuité.

La densité de porteurs minoritaires Δp (nous considérerons un semiconducteur de type n) créée par une source extérieure est solution de cette équation. Dans le cas du régime stationnaire et en injection faible ($\Delta p \ll n_0$), cette équation de continuité s'exprime par:

$$\text{div } \vec{j}(\vec{r}) = g(\vec{r}) - R$$

où $g(\vec{r})$ est la fonction de génération des paires électrons-trous, $\vec{j}(\vec{r})$ est la densité de courant des porteurs minoritaires qui, en l'absence de champ électrique se réduit à la densité de courant de diffusion:

$$\vec{j}(\vec{r}) = - D_p \vec{g} \text{grad } \Delta p(\vec{r})$$

D_p est le coefficient de diffusion des porteurs minoritaires.

R , le taux de recombinaison, est fonction de la durée de vie totale des porteurs minoritaires:

$$R = \frac{\Delta p(\vec{r})}{\tau}$$

et correspond à la somme des recombinaisons radiatives, de type S.R.H. et Auger:

$$R = R_{\text{rad}} + R_{\text{SHR}} + R_{\text{Auger}}$$

L'équation de continuité peut donc s'exprimer par:

$$D_p \text{div } \vec{g} \text{grad } \Delta p(\vec{r}) - \frac{\Delta p(\vec{r})}{\tau} = - g(\vec{r})$$

Dans un matériau homogène spatialement (c'est à dire dans un volume plus grand que le volume de génération) cette équation peut se réduire à une équation à une dimension:

$$D_p \frac{d^2 \Delta p(z)}{dz^2} - \frac{\Delta p(z)}{\tau} = - g(z)$$

La longueur de diffusion L des porteurs minoritaires est reliée au coefficient de diffusion et à la durée de vie par la relation d'Einstein:

$$L = \sqrt{D_p \tau}$$

L'établissement des conditions aux limites adaptées à la géométrie de l'échantillon étudié et reliant la densité de porteurs aux vitesses de recombinaison à la surface et aux interfaces permettent de déterminer ces dernières ainsi que les longueurs de diffusion.

I-4 b) Intensité de luminescence.

L'intensité de cathodoluminescence est fonction des concentrations en porteurs libres et en excès et de la constante de taux radiatif (Bebb et Williams 1972):

$$I_{cl} \propto B [(n_0 + \Delta n) (p_0 + \Delta p) - n_0 p_0]$$

n_0 et p_0 sont les porteurs à l'équilibre en absence d'excitation, Δn et Δp sont les excédents de porteurs créés lors de l'excitation et B (cm^3/s) est la constante de recombinaison radiative. Le terme $n_0 p_0$ correspond à la génération thermique.

Comme la constante de recombinaison radiative B est proportionnelle à $T^{-3/2}$ et à la largeur de la bande interdite (Bebb et Williams 1972), l'intensité de cathodoluminescence l'est également:

$$I_{cl} \propto T^{-3/2} E_{gap}$$

Dans le cas d'un semiconducteur dopé de type n: $n_0 \gg p_0$

$$\rightarrow I_{cl} \propto B [(n_0 + \Delta n) \Delta n]$$

$$\rightarrow I_{cl} \propto B n_0 \Delta n + B \Delta n^2 = R_{rad}$$

Où R_{rad} représente le taux de recombinaison radiative.

En cas de faible injection: $R_{rad} = \frac{\Delta n}{\tau_r} = B n_0 \Delta n \quad \rightarrow \quad \tau_r = \frac{1}{B n_0}$

Et, compte tenu de la relation d'équilibre:

$$\frac{dn}{dt} = G - R = 0, \quad G = \frac{\Delta n}{\tau}$$

Où G est le taux de génération (cm^{-3}/s), on voit que l'intensité de cathodoluminescence est proportionnelle à la génération et donc au

courant de faisceau incident lorsque la recombinaison radiative domine (i.e. $\tau = \tau_r$):

$$I_{cl} \propto B n_0 G \tau \propto G$$

En cas de forte injection: $U_{rad} = \frac{\Delta n}{\tau_r} = B \Delta n^2 \quad \rightarrow \quad \tau_r = \frac{1}{B \Delta n}$

On trouve de la même façon que l'intensité de cathodoluminescence est proportionnelle à la génération lorsque la recombinaison radiative domine:

$$I_{cl} \propto B \Delta n G \tau_r \propto \frac{B \Delta n G}{B \Delta n} \propto G$$

Le même raisonnement peut être effectué dans le cas d'un semiconducteur dopé de type p.

I- 5 Etudes spectroscopiques.

La cathodoluminescence en mode monochromatique a été fréquemment utilisée pour analyser séparément les intensités de luminescence issues des différentes couches d'une hétérostructure.

Chaque détail de l'émission spectrale est utilisé afin de déterminer son origine. Ainsi l'énergie d'émission, la forme du pic et sa largeur à mi-hauteur sont souvent étudiées en fonction de la température et de l'injection.

Les recombinaisons bande à bande sont souvent d'un intérêt moindre que les recombinaisons radiatives qui s'effectuent par l'intermédiaire d'impuretés. A basse température, il est alors aisé de détecter la présence de ces dernières et de visualiser leur répartition par l'intermédiaire d'images monochromatiques. La nature chimique d'une impureté n'est cependant pas déterminée directement à partir de son pic expérimental, mais nécessite la comparaison avec des spectres de centres déjà identifiés à partir d'échantillons intentionnellement dopés.

Les spectres enregistrés à très basse température donnent le plus d'informations. Les émissions radiatives sont plus intenses tandis que la largeur des spectres diminue. En dessous de 30K, apparaissent les transitions donneurs-accepteurs et excitoniques.

Des analyses spectrales par l'intermédiaire d'un faisceau pulsé (Bimberg 1985) aboutissent également à des résultats intéressants. Par exemple, différents pics excitoniques peuvent être distingués par leur temps de transition. Cependant, dans les semiconducteurs III-V, ces durées de vie étant de l'ordre de la nanoseconde, ces expériences demandent des fréquences de pulse élevées et un équipement particulier.

Enfin, la cathodoluminescence peut être utilisée en complément de techniques macroscopiques telles les techniques de diffraction X, de spectroscopie Raman pour l'étude de la relaxation de couches épitaxiées. Il est alors possible d'apprécier directement, et rapidement la distribution de contrainte dans les couches. Ceci s'effectue avec une large plage d'observation et une bonne résolution spatiale (de l'ordre du μm^3). Nous détaillerons dans le chapitre III & III cet aspect de la cathodoluminescence que nous avons utilisé au cours de notre étude.

I- 6 Recyclage de photons.

Un photon émis par un semiconducteur peut être absorbé par celui-ci et créer une nouvelle paire électron-trou qui pourra conduire à l'émission d'un nouveau photon. Ce processus connu sous le nom de recyclage de photons, "photon recycling", ou encore "R.R.R." (Radiative Reabsorption Recombination) peut conduire à la modification de certaines caractéristiques du semiconducteur. Ainsi la longueur de diffusion peut apparaître supérieure à ce qu'elle aurait été en l'absence de ce phénomène (Akamatsu et al. 1981). L'allure des spectres de cathodoluminescence peut également être modifiée par ce processus: le coefficient d'absorption du matériau variant avec la longueur d'onde, les photons émis à plus forte énergie en pâtissent davantage. La répartition en énergie de l'émission photonique peut ainsi en être altérée.

I- 7 Montages expérimentaux pour la collecte de la luminescence dans un Microscope Electronique à Balayage.

Compte tenu de la diversité des applications de la cathodoluminescence, il n'est pas étonnant de trouver différents types d'équipement. Ils se distinguent principalement par le type de collecteur (lentille, miroir ou non) puis par le type de photodétecteurs (agissant dans le visible, l'infrarouge).

Historiquement, la cathodoluminescence a d'abord été utilisée par l'intermédiaire d'une simple chambre à vide en vue d'analyses de surface. Puis les systèmes de collecte se sont développés dans la chambre à vide d'un Microscope Electronique à Balayage. Images et analyses pouvaient alors être effectuées sur un même échantillon.

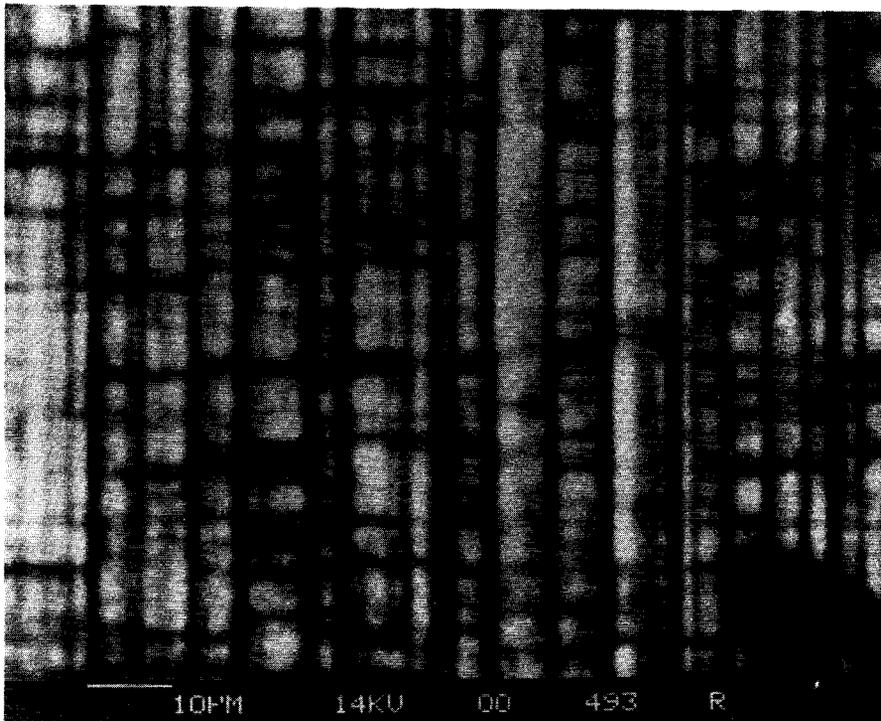
Quelques systèmes ont ensuite été développés dans un Microscope Electronique à Transmission (Petroff 1980; Pennycook 1981; Berger 1983; Myhajlenko 1983), la principale motivation de ce type d'expérience étant l'obtention d'informations cristallographiques et optiques d'un même défaut.

Si la plupart des systèmes de collecte sont des équipements standards, des installations se sont également développées à

l'intérieur même des laboratoires de recherche afin de répondre à des besoins scientifiques spécifiques. Nous présentons ci-dessous, les différents systèmes que nous avons utilisés au cours de ce travail.

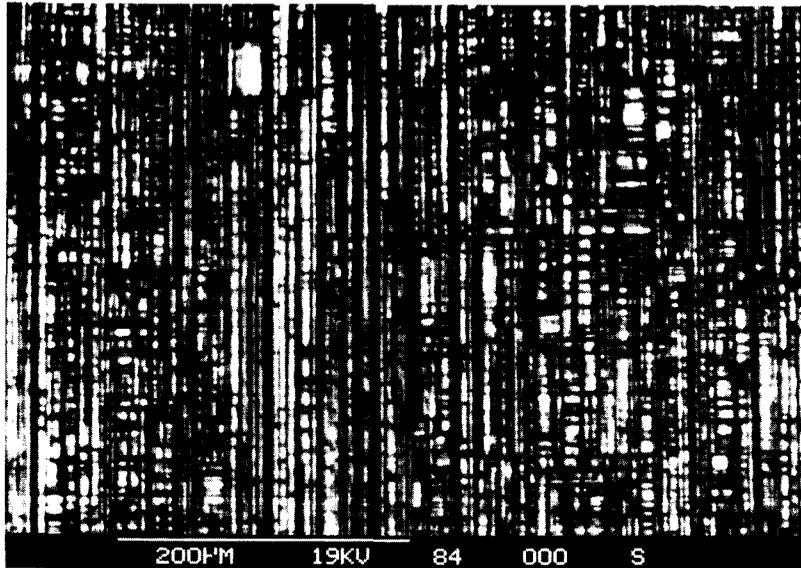
Les photos que nous présentons dans ce mémoire ont été réalisées à partir d'un microscope électronique à balayage de marque Cambridge, de type 250 MK₃.

Dans un premier temps, nous avons utilisé le montage conçu par la société Oxford Instruments: un miroir ellipsoïdal situé quelques millimètres au-dessus de l'échantillon réfléchit les photons émis par l'échantillon jusqu'à une photocathode de type GaAs. Au niveau de ce photomultiplicateur, le flux de photons détecté est transformé en signal électrique. Celui-ci après amplification, est transféré à l'étage vidéo du Microscope pour former sur l'écran cathodique une image de l'échantillon en mode cathodoluminescent. Ce système est optimisé pour les analyses spectroscopiques, mais il ne permet pas de collecter la luminescence de façon homogène pour un grandissement inférieur à x700.



Nous avons donc conçu un montage spécifique destiné à l'imagerie d'échantillons sur une surface d'environ 1mm². Il est constitué de deux photodiodes de type silicium placées juste au-dessus de l'échantillon de façon symétrique par l'intermédiaire

d'un bras. Les circuits de pré-amplification ont été installés sur ce bras, donc à l'intérieur même de la chambre, afin de préserver le meilleur rapport signal/bruit. Les hétérogénéités de luminescence d'un échantillon peuvent alors être visualisées, le temps d'un balayage écran à un grandissement $\times 70$.



Notons la différence d'échelle entre les deux images en mode cathodoluminescent obtenues sur le même échantillon.

Une platine cryogénique couplée à un système de régulation thermique a été conçue afin d'assurer une stabilité thermique pour des températures comprises entre 80K et 400K.

Nous avons mené l'analyse spectrale sur un Microscope Electronique à Balayage Cambridge et de type S 360 à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. L'intensité de cathodoluminescence est collectée par l'intermédiaire d'un miroir ellipsoïdal, et focalisée sur l'entrée d'une fibre optique reliée à la fente d'entrée d'un monochromateur (Jobin-Yvon, type HR250), muni d'un réseau holographique de 1200 tr/mm. La résolution spectrale obtenue est de l'ordre de 1 nm (soit ~ 1 meV). Une caméra Si-CCD est utilisée pour la détection, tandis que la stabilité thermique ($7K < T < 300K$) est réalisée par l'intermédiaire d'un support cryogénique de marque Oxford.

II - Microscopie Electronique en Transmission.

La microscopie électronique en transmission est un excellent moyen d'investigation de la microstructure des couches épitaxiées et de leurs défauts. Cependant, elle nécessite une préparation particulière des échantillons en lames minces.

II- 1 Préparation des lames minces.

Les lames minces que nous avons observées ont été pour la plupart amincies parallèlement aux interfaces de type (001) ("plan-view").

II-1 a) Par amincissement ionique.

Cet amincissement est réalisé en deux étapes. La première est un amincissement mécanique abrasant le côté substrat jusqu'à une épaisseur d'environ 60 μm . Les papiers abrasifs utilisés ont une granulométrie de 15 μm , 5 μm pour réduire notablement l'épaisseur de l'échantillon. Une surface parfaitement polie est ensuite obtenue en terminant le polissage à l'aide de pâtes diamantées de granulométrie 3 μm et 1/4 μm .

En vue de l'amincissement par bombardement ionique (amincisseur Gatan 600), les échantillons sont ensuite découpés en rectangles de dimensions $\approx 1,4 \times 2,3 \text{ mm}^2$, puis collés sur des anneaux de cuivre de 3 mm de diamètre. Nous avons expérimenté différentes tensions accélératrices d'ions Argon (Ar^+) allant de 2,5kV jusque 5 kV, à température ambiante et à 77K par refroidissement du porte-échantillon à l'azote liquide. Le courant ionique utilisé était de 0,25 mA tandis que l'inclinaison du faisceau par rapport à la surface de l'échantillon était comprise entre 11° et 13°. Malheureusement, ces divers essais ne nous ont pas permis d'éviter la formation de gouttelettes d'indium en surface, ce qui rendait les lames difficilement observables.

II-1 b) Par amincissement chimique.

La plupart des lames observées par la suite ont alors été préparées par amincissement chimique à l'aide des moyens techniques du Département de Physique des Matériaux à l'Université Claude Bernard de Lyon 1. Les opérations mécaniques de polissage sont identiques à celles précédant l'amincissement ionique.

Les échantillons sont ensuite découpés et collés sur une lame de verre, côté couche afin de préserver cette dernière. Le côté substrat peut alors être soumis à un jet laminaire de brome(3%)-méthanol(97%) jusque perforation. L'échantillon se décolle ensuite facilement par immersion dans un bain de trichloréthylène porté entre 45°C et 50 °C, puis il est collé sur une grille de microscopie électronique.

Une observation par microscopie optique en transmission permet de déterminer les zones suffisamment amincies et donc observables par microscopie électronique en transmission.

II- 2 Conditions d'observation et d'analyse des défauts cristallographiques.

Les caractérisations microstructurales ont été effectuées à l'aide d'un Microscope Electronique en Transmission Jeol 200 CX opérant à 200 keV.

La faible longueur d'onde des électrons fortement accélérés permet aux microscopes électroniques d'atteindre d'excellentes résolutions (quelques Å typiquement). Les électrons émis par la pointe d'un filament de tungstène (ou LaB6) sont accélérés par une tension de 200keV puis focalisés par un système de lentilles électro-magnétiques qui jouent le rôle de condenseurs. Après diffraction par l'échantillon, ces électrons canalisés par l'intermédiaire d'une lentille objectif (de nature électro-magnétique également) donnent lieu à une image de la zone étudiée et à un diagramme de diffraction dans son plan focal.

Ce phénomène de diffraction résultant de l'interaction élastique électron-matière est décrit géométriquement par la loi de Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$$

Où d_{hkl} , représente la distance interréticulaire, θ l'angle de Bragg et λ la longueur d'onde des électrons incidents.

Souvent, pour interpréter aisément les images de MET, l'échantillon est orienté de telle manière qu'une seule famille de plans réticulaires soit proche des conditions de diffraction caractérisées par cette loi de Bragg. La lame est alors orientée en position "deux ondes". Cela se traduit sur le diagramme de diffraction par la présence de deux faisceaux: le faisceau transmis qui n'a pas subi de diffraction et le faisceau diffracté qui a subi une diffraction égale à deux fois l'angle de Bragg. Par l'intermédiaire du diaphragme objectif, il est ensuite possible de sélectionner l'onde transmise ou l'onde diffractée afin de réaliser respectivement une image dite en "champ clair" ou en "champ sombre". De par le réarrangement cristallin qu'elles induisent, les dislocations modifient localement les conditions de Bragg. Il est alors possible de visualiser leur contraste. Pour caractériser une dislocation, on recherche une ou des orientations telles que les plans réticulaires en condition de Bragg ne soient pas affectés par la présence du

défaut: le contraste du défaut disparaît. En effet, un défaut cristallographique induit un déphasage de l'onde diffractée:

$$\alpha = 2\pi \vec{g} \cdot \vec{R}(\vec{r})$$

où \vec{g} représente le vecteur de diffraction et $\vec{R}(\vec{r})$ le vecteur déplacement du défaut de réseau.

De manière générale, la théorie cinématique (Hirsh et al. 1977) ne permet pas d'analyser convenablement le comportement du contraste des défauts lorsque l'on est proche des conditions de Bragg; il faut alors avoir recours à la théorie dynamique (Hirsh et al. 1977). L'onde diffractée n'étant plus considérée comme négligeable par rapport à l'onde incidente, la théorie dynamique est mieux adaptée, car elle tient compte des interactions qui se produisent entre le faisceau diffracté et le faisceau transmis.

Lorsque l'échantillon est orienté de telle sorte que le produit $\vec{g} \cdot \vec{R}$ soit un entier, le défaut n'introduit aucun déphasage, ce qui se traduit par une extinction du contraste sur l'image. Expérimentalement on cherchera à réaliser cette condition d'extinction par plusieurs vecteurs de diffraction différents afin de déterminer le vecteur déplacement \vec{R} du défaut considéré.

Outre les dislocations, cette règle a permis la détermination du champ de déplacement des défauts plans (faute d'empilement, macle) observés dans nos échantillons. Notons que la caractérisation complète de ces défauts plans a été réalisée en examinant le comportement de leur contraste par des conditions de diffraction judicieusement choisies. Ainsi, en condition de Bragg, le contraste d'une faute d'empilement apparaîtra symétrique en champ clair alors qu'il apparaîtra dissymétrique en champ sombre (Hirsh et al. 1977). Le caractère intrinsèque ou extrinsèque d'une faute d'empilement peut être également être déterminé. Une macle qui correspond à la superposition parfaite de plans fautés se différencie assez facilement du précédent défaut en M.E.T.. Une macle peut être caractérisée lorsqu'elle est inclinée par rapport au faisceau d'électrons: on observe un système de franges dont le contraste aux extrémités passe successivement de blanc/noir/éteint/blanc... en champ clair lorsque $3x(N+1)$, $3x(N+2)$, $3xN$ plans fautés se superposent. Ces zones sont séparées entre elles par des dislocations partielles qui sont nettement mises en évidence en opérant avec des vecteurs de diffraction qui mettent hors contraste le système de franges. Les macles peuvent également être caractérisées en mode diffraction: deux diagrammes de diffraction

nettement distincts se superposent l'un associé à la macle et l'autre à la matrice.

III - Autres techniques utilisées: La Photoluminescence - L'A.F.M.

La photoluminescence et la Microscopie à Force Atomique ayant été utilisées au cours de cette étude, nous rappelons quelques généralités concernant ces deux techniques expérimentales.

III-1 La photoluminescence.

La photoluminescence est une technique expérimentale fréquemment utilisée pour l'étude des semiconducteurs de structure de bande directe. C'est une méthode de caractérisation relativement rapide, et non destructrice. L'une des différences principales par rapport à la cathodoluminescence réside en la génération des porteurs. Celle-ci s'effectue par l'intermédiaire d'un faisceau de photons qui, sauf caractérisation spécifique, ont une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite du semiconducteur. L'un des intérêts de la photoluminescence réside donc dans la possibilité de générer des porteurs dans une couche spécifique. Le faisceau incident subissant une absorption exponentielle, la photoluminescence est plus adaptée à l'étude des mécanismes de recombinaison radiative à faible profondeur. La photoluminescence est le souvent utilisée en mode spectroscopique, ce qui permet de détecter des fluctuations éventuelles de compositions ou de déceler la présence d'impuretés.

III-2 La Microscopie à Force Atomique.

Le Microscope à Force Atomique (AFM) a été développé par Binnig et al. en 1986. Le principe de fonctionnement basé sur celui du Scanning Tunneling Microscope (STM), consiste en l'exploration de la surface de l'échantillon par une sonde de taille extrêmement fine. Dans le cas de l'AFM, celle-ci est sensible à la force d'interaction avec l'échantillon.

La pointe, souvent en Nitrure de Silicium, est positionnée à l'extrémité d'un petit levier faisant office de ressort (Cantilever). Le déplacement de l'échantillon s'effectue de façon précise par l'intermédiaire de cales piézoélectriques. Lorsque la pointe rencontre une aspérité, il s'en suit une déflexion du levier et la tension résultant est ensuite convertie en différence de hauteur par l'ordinateur. Le balayage de l'échantillon permet alors une image en trois dimensions de la surface de l'échantillon.

De par son excellente résolution spatiale, cette technique est actuellement très utilisée pour les études de topographie des surfaces de matériaux et permet de mesurer des irrégularités de hauteur de façon très précise.

REFERENCES CHAPITRE II

- Akamatsu B., Henoc J. Henoc P., J. Appl. Phys. vol.52, p.7245 (1981).
- Battistella F. et Rocher A., Semicond. Sci. and Technol. Vol.2, p.226-232 (1987).
- Bebb H.B. and Williams E.W., Theory in Semiconductors and Semimetals Vol.8, Eds Willardson R.K. and Beer A.C., Academic press (1972).
- Berger S.D. and Brown L.M., Inst. Phys. Conf. Ser. n°68, p.115-118 (1983).
- Beserman R. et Al., Sol. State Communication, vol. 20 n°1, p.485-488 (1976).
- Binning G. and Quate C.F., Phys. Rev. Lett. vol. 56, p.930 (1986).
- Brocker W.,Pfefferkorn G., Scanning Electron Microscopy II, p.125 (1979).
- Cusano D.A., Solid State Comm. Vol.2, p.353 (1964).
- Ettenberg M., Kressel H. and Gilbert S.L., J. Appl. Phys. Vol.44, p.827 (1973) .
- Everhart T.E. and Hoff P.H., J. Appl. Phys. Vol.42, p.5837 (1971).
- Farvacque J.L., Journal de Physique Colloque C2, supplément n°6 tome39, p.C2-C25 (1978).
- Fernandez P., Appl. Phys. Lett. Vol.A46, (1988).
- Fitzgerald E.A., J. Appl. Phys. Vol.64, (5) (1988).
- Fitzgerald E.A.,Watson G.P., Proano R.E., Ast D.G. Kirchner P.D. Pettit G.D. and Woodall J.M., J. Appl. Phys. Vol.65, p.2220-2237 (1989).
- Guha S., Depuydt J.M., Qiu J., Hofler G.E., Haase M.A. Wu B.J. and Cheng H., Appl. Phys. Lett. Vol.63 (22), p.3023-3025 (1993).
- Gustafsson A. and Samuelson L.; Semicond. Sci. and Technol. Vol.10, p.432-425 (1995).
- Gruen A.E., Z. Naturforsh Vol. 12a, p.89 (1957).
- Haddad H. et Forbes L., Materials Letters Vol.7 (3), p.99-101 (1988).
- Hergert W., Reck P.,Pasemann L. and Schreiber J., Phys. Status Solidi A, Vol.101, p.611 (1987).
- Hirsch P., Howie A., Nicholson R.B., Pashley D.W. and Whelan M.J., Electron Microscopy of thin crystals, Robert E. Krieger Publishing CO., INC., p. 85 et 195, (1977).
- Hoenk M.E., Appl. Phys. Lett. Vol.54, (14) (1989).
- James T.W., J. Appl. Phys. Vol.64, (8) 1988.
- Kanaya K. and Okayama S., J. Phys. D Appl. Phys. Vol.5, p.43 (1972).

- Kato T. Koyama H. Matsukawa T. and Shimitzu R., J. Appl. Phys. Vol.45, (9) p.3732-3737 (1974).
- Kimmerling L.C., Leamy H.J. and Patel J.R.; Appl. Phys. Lett. Vol.30, p.217 (1977).
- Marshall D.J., Cathodoluminescence of Geological minerals, Boston, MA: Unwin Hyman (1988).
- Marcus R.B., Robinson M., Sheng T.T., Haszko S.E. and Murarka S.P. Jour. Electrochem. Soc., Solid-State Science and Technology, Vol.124 (3), p. 425-430 (1977).
- Mathieu H., Physique des Semi-conducteurs et des Composants Electroniques (Masson).
- Myhajlenko S., Inst. Phys. Conf. Ser. n°68, p.111-114 (1983).
- Nazarov M. and Nazarova T., European Microscopy and analysis, p. 21-23 (Janvier 1995).
- Pennycook S.J., Inst. Phys. Conf. Ser. n°61, p.55-58 (1981).
- Petroff P.M., Lang D.V., Phys. Rev. Lett., vol.44, p.287 (1980).
- Petroff P.M., Logan R.A. and Savage A., Appl. Phys. Lett. , vol.31 p.60 (1977).
- Petrov V., I Phys. Stat. Solid. (a) Vol.133, p.189-230, (1992).
- Sieber B., Stage C.N.R.S. formation permanente, p.54, p.32-33 (1990).
- Sieber B., Farvacque J.L., Wang J. and Steeds J.W., Appl. Phys. Lett. Vol.60, p.2654 (1992).
- Sieber B., Materials Science and Engineering Vol.B24, p.35-42 (1994).
- Steeds J.W., Inst. Phys. Conf. Ser. n°104, p.199-202 (1989).
- Third C.E., Appl. Phys. Lett. Vol.54 (26), (1989).
- Warwick C.A., Inst. Phys. Conf. Ser. n°117, p.681-688 (1991)
- Weigel C., Halexander H. and Corbett J.W., Phys. Stat. Sol. Vol.71b, p.701 (1975).
- Whalen et Stone, J. Appl. Phys. vol. 53 n°6, p.4340-43, (1982).
- Wittry D.B. and Kyser D.F., J. Appl. Phys. vol. 38, p.375 (1967).
- Wu C.J. et Wittry D.B., J. Appl. Phys. vol. 49, p. 2827, (1978).
- Yacobi B.G. et Holt D.B., J. Appl. Phys. Vol.59, (4) R1-R24 (1986).

CHAPITRE 3

**Etude des mécanismes de
relaxation de la contrainte
dans les structures
GaInP/InP**

CHAPITRE III

Etude des mécanismes de relaxation de la contrainte dans les structures GaInP/InP.

Dans ce chapitre, nous exposons l'étude des mécanismes de relaxation des couches GaInP épitaxiées sur substrat InP.

Nous avons principalement utilisé la cathodoluminescence pour cartographier la répartition des défauts et mesurer le taux de relaxation local des couches. Nous avons également employé la microscopie électronique en transmission pour déterminer la nature cristallographique des défauts tandis que la microscopie à force atomique et la photoluminescence nous ont permis d'obtenir des renseignements respectivement sur la nature topographique de la surface des échantillons et sur les fluctuations de luminescence.

I - Mise en évidence d'hétérogénéités de luminescence.

La cartographie d'un échantillon obtenue par photoluminescence (Figure 1) met bien, en effet, en évidence des hétérogénéités de luminescence:

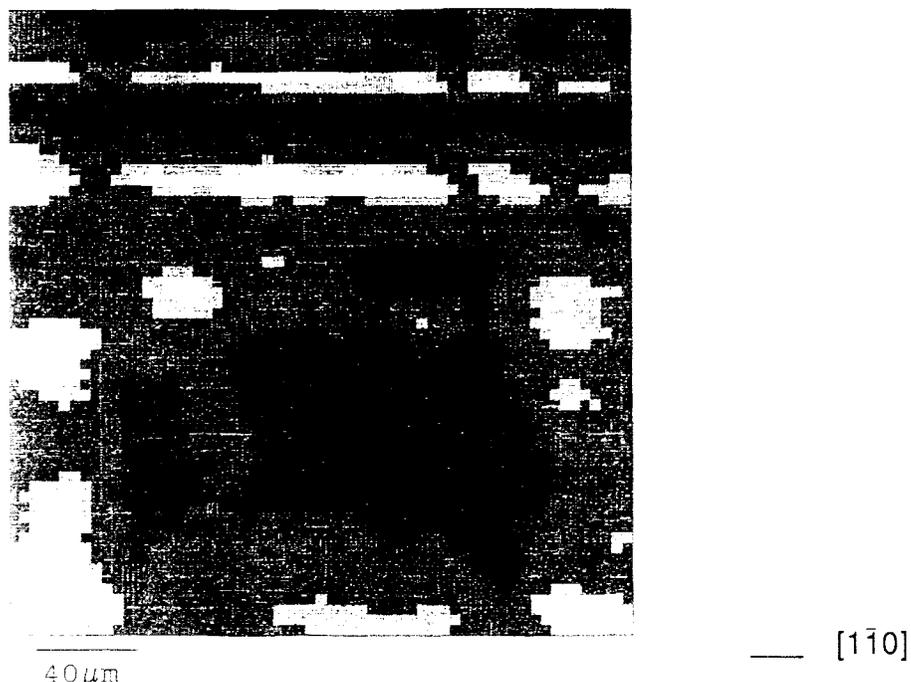


Figure 1: Cartographie de l'échantillon CD21S obtenue par photoluminescence résolue spatialement (Photo Vignaud D.). ($x_{\text{Ga}} = 5,5\%$; $\Delta a/a = -0,39\%$; $R_{[1\bar{1}0]} = 4,6\%$; $R_{[110]} = 7,3\%$).

On note une orientation privilégiée des contrastes suivant la direction $[1\bar{1}0]$. Cependant, la résolution spatiale limitée ($\approx 10 \mu\text{m}^2$) ne permet pas une analyse plus fine du contraste des défauts par cette technique.

Les études menées par cathodoluminescence sur tous les échantillons, révèlent bien une densité beaucoup plus importante de défauts suivant la direction $[1\bar{1}0]$, comme le laissent supposer les taux de relaxation plus élevés suivant la direction $[110]$ (tableau 1).

Hétéro-jonction	x_{Ga} (%)	$\Delta a/a$ (%)	$R[1\bar{1}0]$ (%)	$R[110]$ (%)	Épaisseur couche GaInP (μm)	Épaisseur couche InP Tampon (nm)	expériences effectuées
CD 21S	5,5	-0,39	4,6	7,3	1,12	100	MEB CL(+Spectroscopie)
CE 62S	7,6	-0,54	16	53	1,31	200	MEB CL
CE 83S	10,6	-0,75	14	29	0,55	25	MEB CL(+Spec.) / TEM
CE 84S	11,2	-0,80	13	43	0,55	25	MEB CL(+Spec.) / TEM
CE 85S	11,8	-0,84	7	50	0,55	25	MEB CL / TEM
CF 86S	7,8	-0,56	3,6	12,9	0,4	25	MEB CL(+Spec.)
CF 88S	6,5	-0,47	1,5	1,5	0,4	25	MEB CL(+Spec.) / TEM
CF 89S	6,4	-0,46	0,7	0,7	0,4	25	MEB CL(+Spec.) / TEM

Tableau 1: Caractéristiques des principales hétérostructures $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{InP}/\text{InP}(n^+)$ étudiées: composition moyenne en gallium (x), taux de désadaptation ($\Delta a/a$), taux de relaxation R mesuré par HRXRD, épaisseur des couches, expériences approfondies effectuées.

Ces défauts apparaissent principalement sous forme de lignes noires qui sont donc constituées de défauts cristallographiques agissant comme des centres de recombinaison efficaces. Nous remarquons également entre ces lignes, la présence de bandes sombres ou claires orientées suivant la direction $[1\bar{1}0]$ (Figure 2). Suivant la direction $[110]$, de larges zones semblent dénuées de tout défaut, ce qui confirme l'hétérogénéité de relaxation détectée par Rayons X suivant les deux directions $\langle 110 \rangle$.

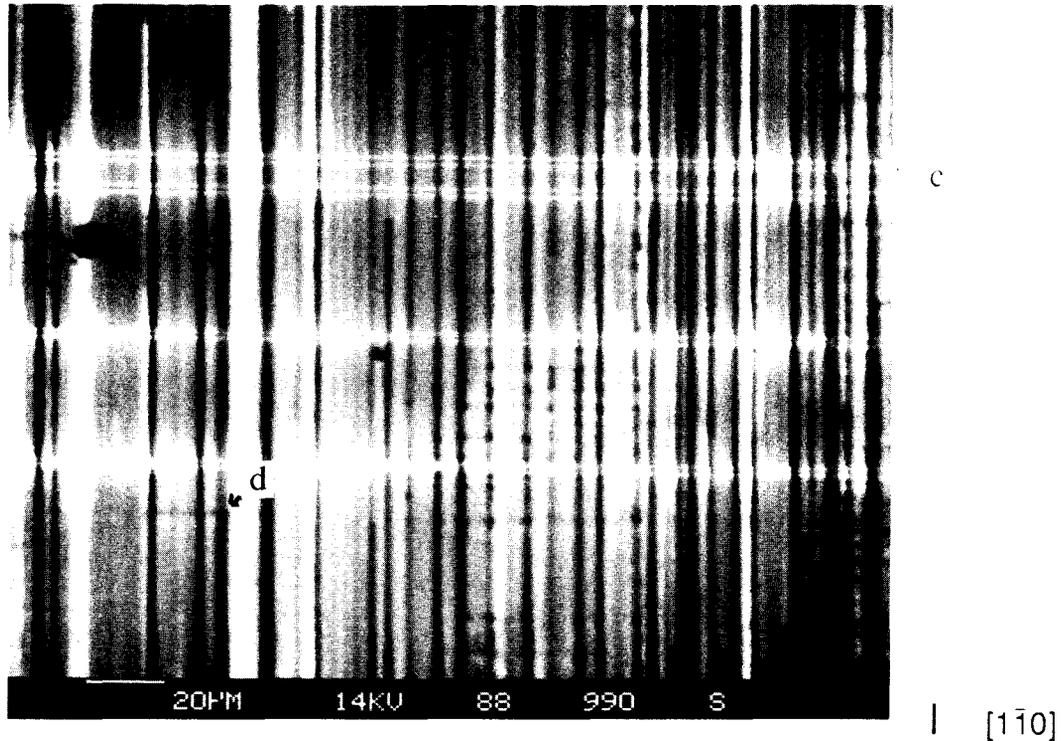
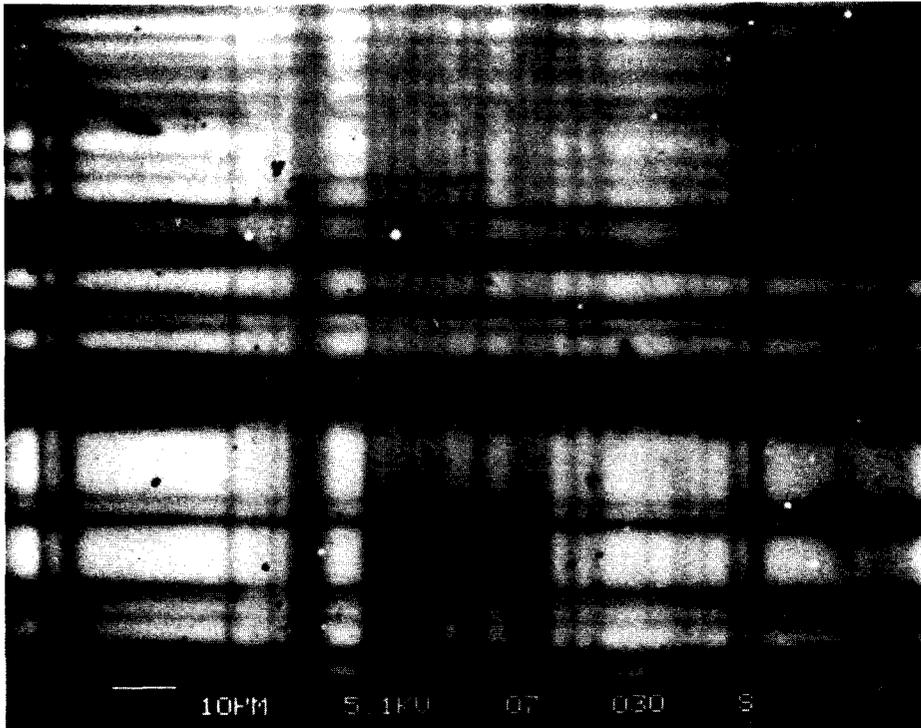


Figure 2: Image en mode cathodoluminescent de l'échantillon CF88S. ($x_{Ga} = 6,5\%$; $\Delta a/a = -0,47\%$; $R[1\bar{1}0] = 1,5\%$; $R[110] = 1,5\%$).

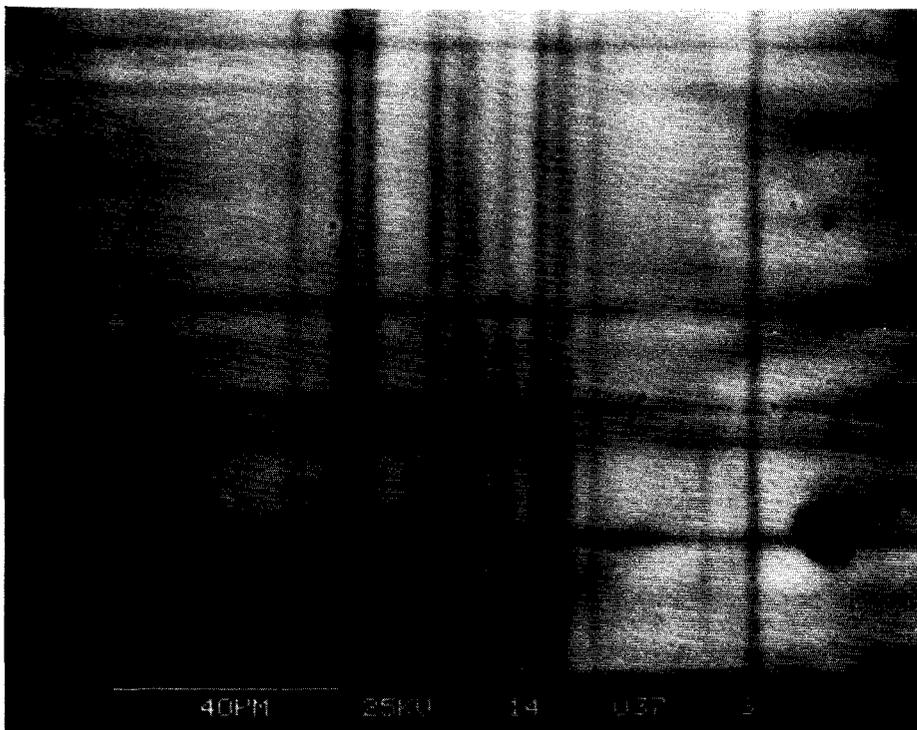
Les lignes noires et les bandes apparaissent dès les faibles tensions d'accélération (5 keV et même en deçà) (figure 3a et 3b). A plus forte tension d'accélération, le contraste de certains de ces défauts disparaît complètement (Cléton et al. 1993). La profondeur d'information du signal CL augmentant avec la tension d'accélération, on constate que la distribution des défauts est hétérogène suivant les trois dimensions.

Eu égard à ces observations, on note déjà que la répartition et la nature diverse des défauts mènent à de larges fluctuations de luminescence dans tous les échantillons GaInP/InP/InP(n⁺).

Pour les structures faiblement désadaptées (Figure 2) comme pour les structures plus fortement désadaptées (Figure 4), la présence de bandes plus ou moins sombres et de bandes claires est très nettement marquée et délimitée par des lignes noires principalement développées suivant la direction $[1\bar{1}0]$.



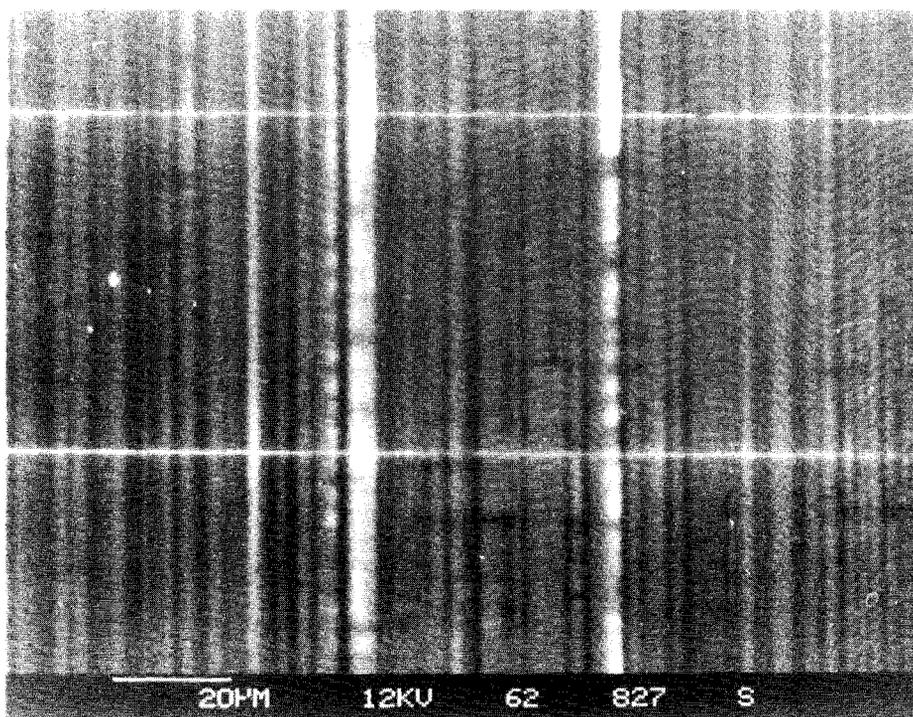
a -



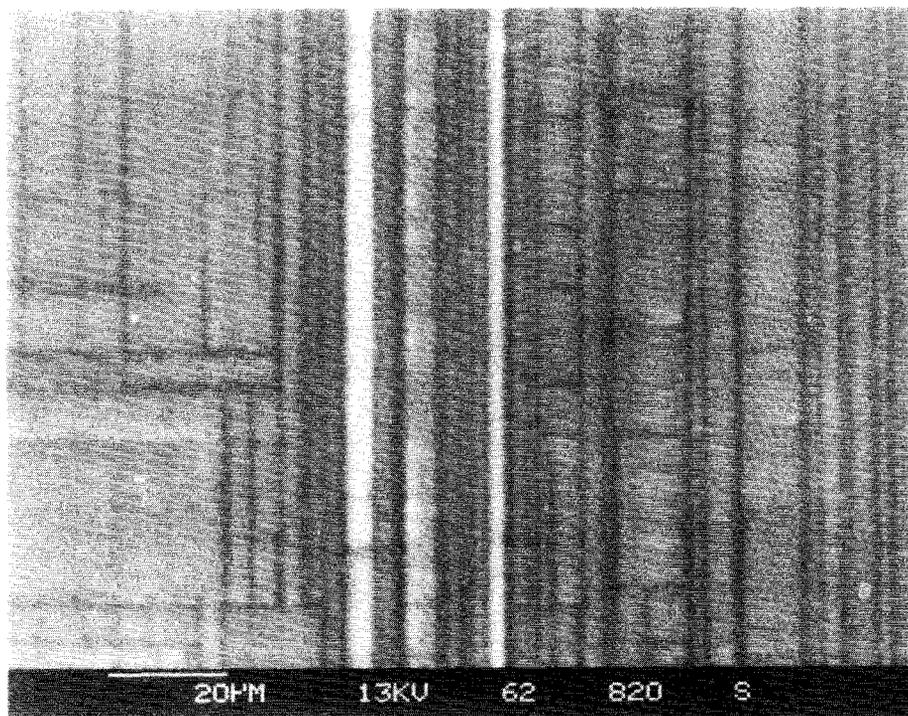
b -

| $[1\bar{1}0]$

Figure 3a et 3b: Images en mode cathodoluminescent de l'échantillon CD21S. ($x_{Ga}=5,5\%$; $\Delta a/a=-0,39\%$; $R_{[1\bar{1}0]}=4,6\%$; $R_{[110]}=7,3\%$).



a -



b -

| [110]

Figure 4a et 4b: Images en mode cathodoluminescent de l'échantillon CE62S. ($x_{Ga}=7,6\%$; $\Delta a/a=-0,54\%$; $R_{[1\bar{1}0]}=16\%$; $R_{[110]}=53\%$).

II - Nature et distribution des défauts cristallographiques.

Nous exposons tout d'abord les analyses concernant les couches faiblement désadaptées et ensuite celles des couches ayant un taux de désadaptation plus important. Le tableau 1 regroupe les caractéristiques des principales hétérostructures $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{InP}/\text{InP}(n^+)$ étudiées. Nous considérons comme fortement désadaptés, les échantillons CE 83S, CE 84S, CE 85S en raison de leur taux de désadaptation et l'échantillon CE 62S en raison de son épaisseur.

II- 1 Structures faiblement désadaptées.

Comme on peut le remarquer sur la figure 2, la nucléation des lignes noires s'effectue de façon très dissymétrique. Ainsi les lignes orientées suivant $[1\bar{1}0]$ apparaissent se développer aisément et en abondance, tandis que celles apparaissant suivant la direction $[110]$ sont moins denses, plus courtes et restent confinées entre deux lignes noires $[1\bar{1}0]$ proches. Le contraste marqué (point noir) au niveau de l'intersection des deux familles de lignes noires $[1\bar{1}0]$ et $[110]$ suggère la présence d'une dislocation perpendiculaire. De façon encore plus explicite, la discontinuité du contraste suivant $[1\bar{1}0]$ (noté d sur la figure 2) est à rapprocher de ce que l'on observe sur la figure 5: à savoir une déviation de la ligne noire fortement marquée suivant $[110]$. La discontinuité du contraste de lignes noires orientées selon $[1\bar{1}0]$ (d Figure 5) peut même être totale. Cette déviation traduit en même temps le fait qu'il y a plusieurs défauts dans une seule ligne noire fortement marquée et qu'un certain nombre d'entre eux dévie. La multiplication de ces phénomènes de déviation conduit à des structures en forme de "barreaux d'échelle" assez caractéristiques des échantillons $\text{GaInP}/\text{InP}/\text{InP}(n^+)$. Les mécanismes de formation de cette structure en forme de "barreaux d'échelle" seront décrits en détail dans le &III-2 concernant les structures fortement désadaptées: ces structures ont été rarement observées par microscopie électronique en transmission dans les structures faiblement désadaptées. Lorsqu'elles l'étaient, il s'agissait de lames amincies par un flux d'ions Argon et donc difficilement exploitables (cf. & II-1 chap. II).

Suivant la direction $[110]$, on note la présence de fissures (c) caractéristiques des systèmes en tension (Figure 2). Celles-ci ne semblent pas connectées aux autres défauts, et n'ont pas été observées suivant la direction $[1\bar{1}0]$.

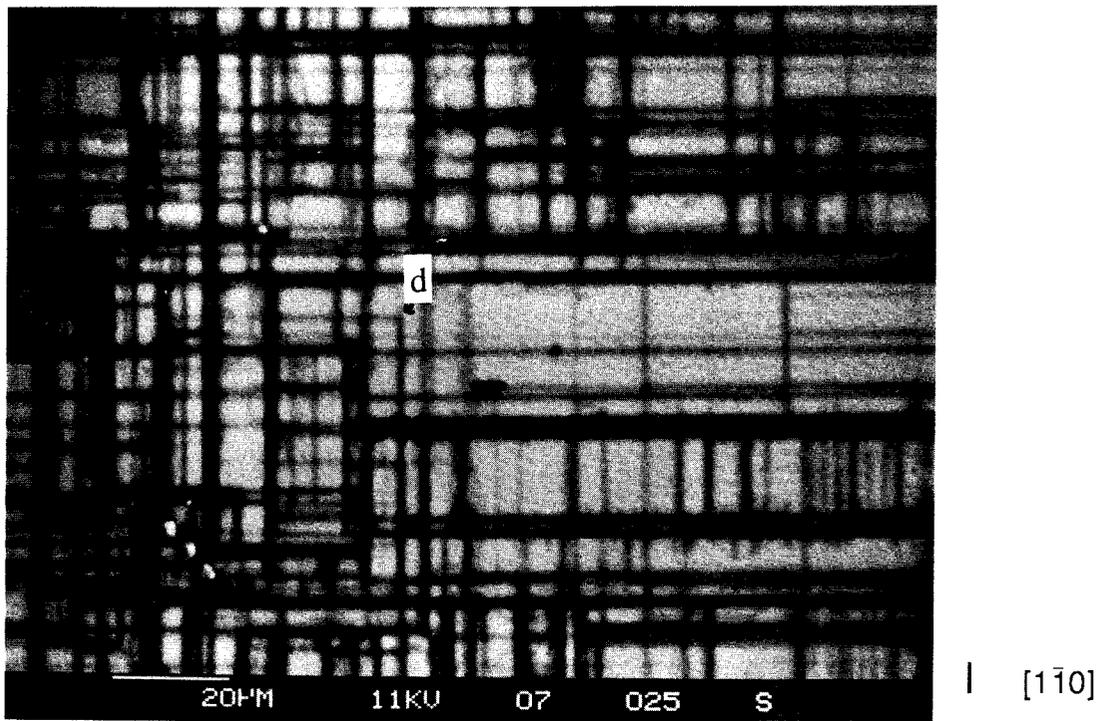
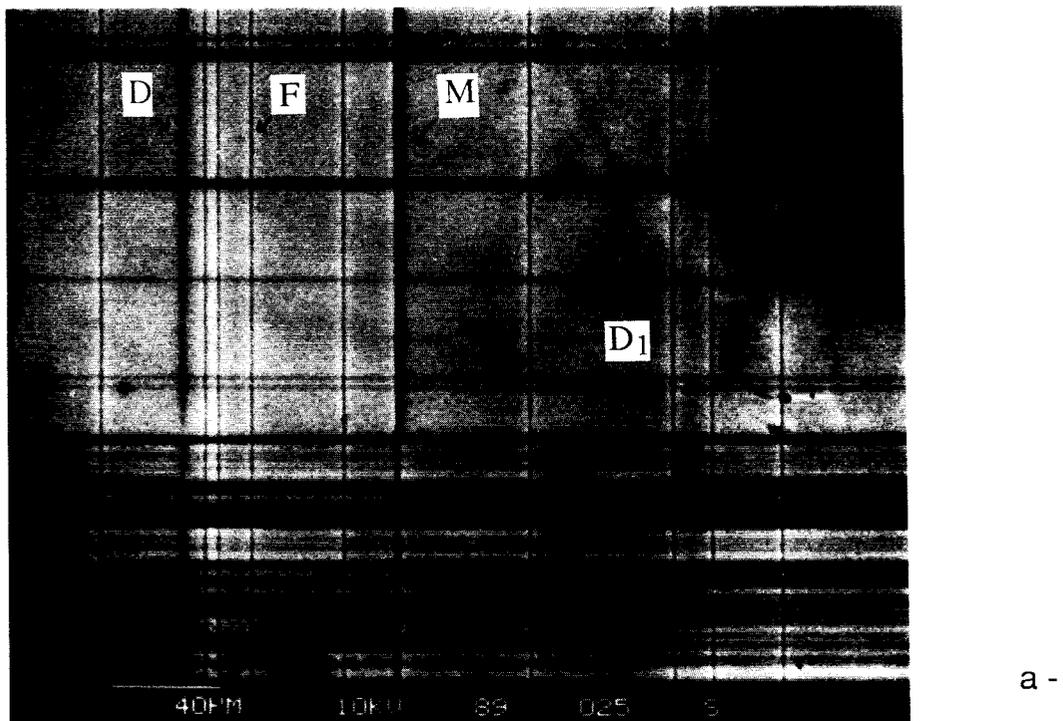


Figure 5: Image en mode cathodoluminescent de l'échantillon CF86S. ($x_{Ga} = 7,8\%$; $\Delta a/a = -0,56\%$; $R[1\bar{1}0] = 3,6\%$; $R[110] = 12,9\%$).

Les lignes noires peuvent se présenter sous différents aspects. Les figures 6a et 6b regroupent ainsi les différents types de contraste que nous avons pu observer pour les échantillons peu désadaptés.



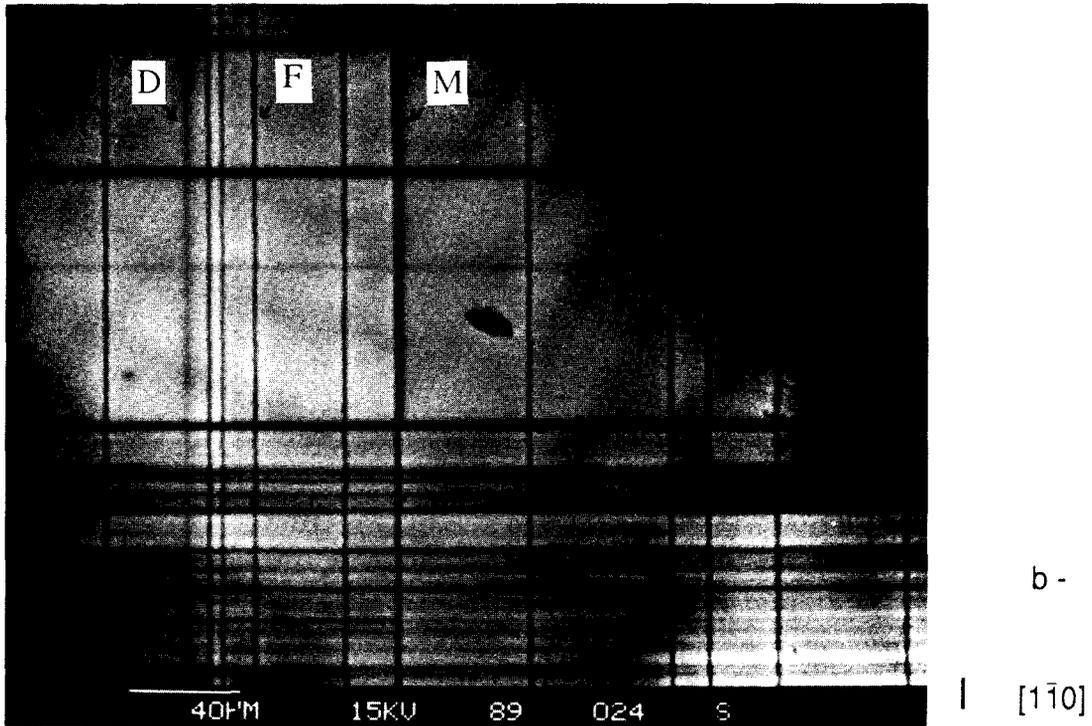


Figure 6a et 6b: Images en mode cathodoluminescent de l'échantillon CF89S. ($x_{Ga}=6,4\%$; $\Delta a/a=-0,46\%$; $R[110]=0,7\%$; $R[\bar{1}\bar{1}0]=0,7\%$).

On relève toujours une densité importante de lignes noires à fort contraste (M) constituées vraisemblablement de plusieurs défauts. Mais on note également la présence de lignes noires plus ou moins sinueuses et ayant un contraste moins marqué et plus fin (F). De plus, à faible tension d'accélération, ces lignes sont entourées d'un halo clair, ce qui traduit la présence d'impuretés au coeur des défauts constituant les lignes (Booker et al. 1983); en effet, les impuretés ayant ségrégué sur les défauts constituant ces lignes noires, la zone avoisinante en est dénuée. Si ces impuretés provoquent une diminution de luminescence, leur absence entraîne en revanche, l'apparition d'un halo tel que ceux observés sur la figure 6a. On observe également sur cette figure, des lignes noires présentant un contraste plus diffus (D) et parfois discontinu sans évidence de point noir aux extrémités. Ceci laisse à penser que le -ou les- défaut(s) constituant ces lignes proviennent du substrat et y retournent. Nous avons pu en effet observer par microscopie électronique en transmission, la présence au niveau de l'interface de dislocations parfaites issues du substrat et y retournant.

L'étude du contraste CL des lignes noires en fonction de la tension d'accélération des électrons incidents nous a permis d'identifier plus précisément la nature des défauts constituant ces lignes.

La zone observée était propice à ce type d'étude: en effet, les différents types de défauts présumés sont rassemblés sur un "fond de luminescence homogène", et sont assez distants les uns des autres pour permettre une mesure correcte et significative, compte tenu des paramètres physiques influant l'intensité de cathodoluminescence (volume de génération et longueur de diffusion des porteurs minoritaires).

Les courbes de contraste rassemblées sur la figure 7 font apparaître différents comportements: le contraste des défauts de type M, de l'ordre de 50% à 10 keV, persiste davantage avec la tension d'accélération que celui du défaut de type D qui présente un maximum entre 5 et 10 keV. Parfois, certains défauts de type D, comme ceux marqués D₁ sur la figure 6a par exemple, deviennent même invisibles à partir de 15 keV. Ceci permet de suggérer que ces défauts correspondent à des dislocations isolées ou à des amas de dislocations. Quant aux défauts de type F, leur contraste persiste davantage avec la tension d'accélération et présente un maximum vers 15 keV, montrant ainsi qu'ils doivent correspondre, comme les défauts de type M, à des défauts plans.

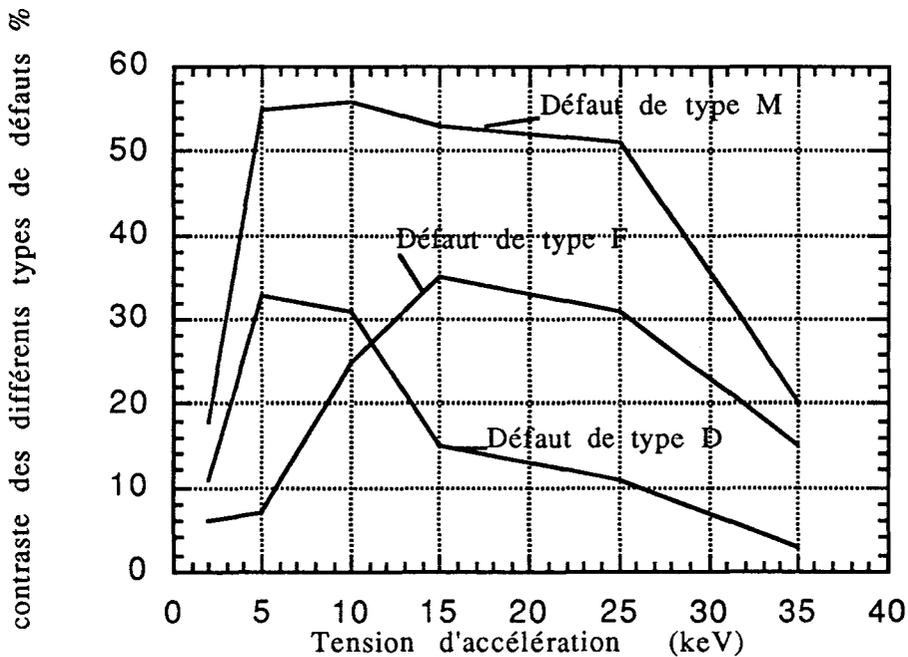


Figure 7: Evolution du contraste de cathodoluminescence de défauts présumés différents en fonction de la tension d'accélération des électrons incidents.

Dans les échantillons faiblement désadaptés (89S, 88S et 86S), nous avons pu noter par microscopie électronique en transmission,

la présence de deux types de défauts: nous trouvons tout d'abord une forte densité de défauts plans (macles, fautes d'empilements) traversant la couche GaInP suivant la direction $[1\bar{1}0]$ (Figure 8). De plus, un réseau de dislocations de désadaptation est confiné avec une répartition spatiale hétérogène à l'interface (Figure 9).

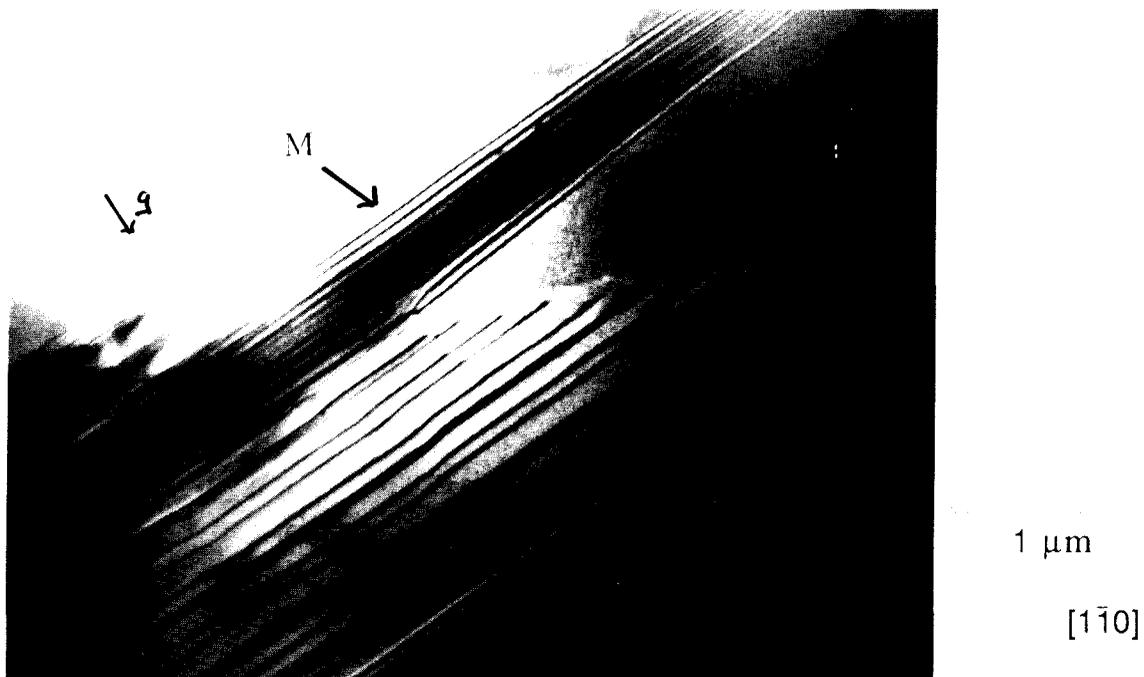


Figure 8: Macle traversant la couche de l'échantillon CF88S ($x_{\text{Ga}} = 6,5\%$; $\Delta a/a = -0,47\%$; $R[1\bar{1}0] = 1,5\%$; $R[110] = 1,5\%$). Image en champ clair $g=220$. Cette macle est accompagnée de dislocations localisées à l'interface. (Photo Lefebvre A.)

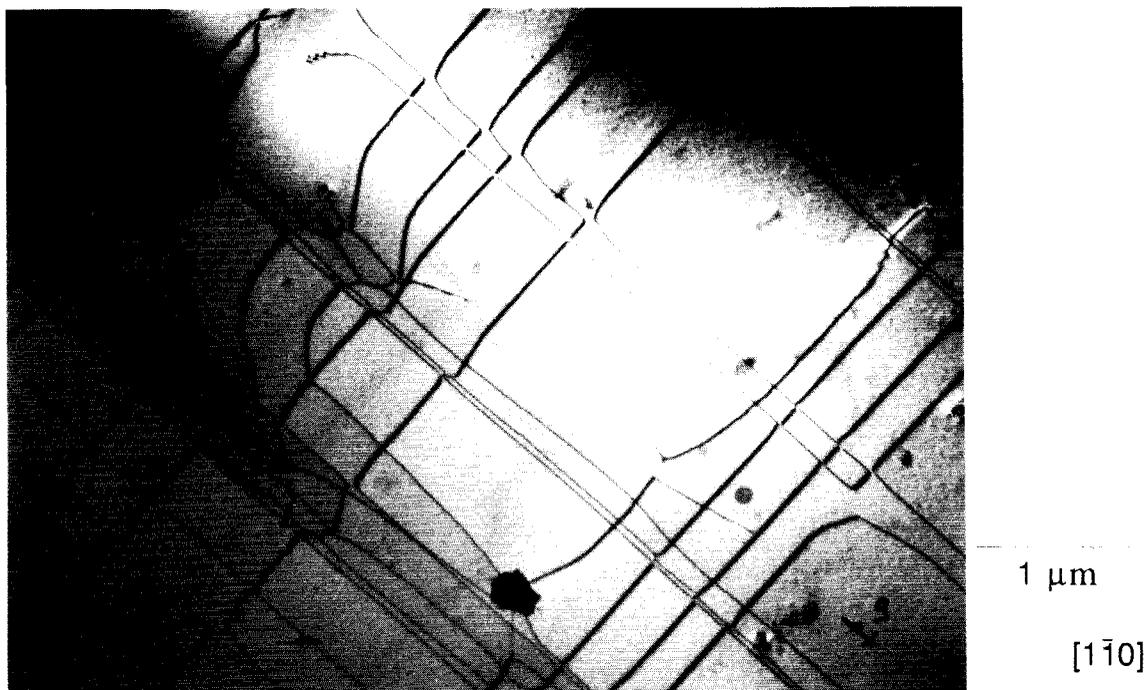


Figure 9: Réseau de dislocations à l'interface de l'échantillon CF88S. Image en champ clair $g = 220$. (Photo Lefebvre A.)

Nous verrons dans le paragraphe II-2, que les macles orientées suivant $[1\bar{1}0]$ et bordées de leurs dislocations partielles induisent par glissement dévié ("cross-slip") la présence de fautes d'empilement suivant la direction $[110]$ et conduisent ainsi à la formation de structures en barreaux d'échelle.

Selon nos observations, le second type de défauts n'est pas connecté au précédent. Il s'agit d'un réseau de dislocations localisées à l'interface.

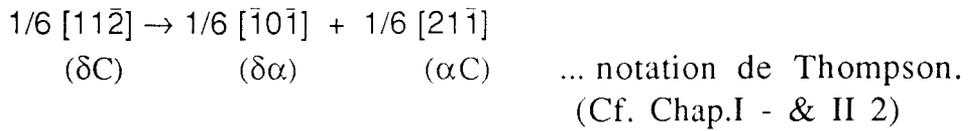
Dans le cas des structures faiblement désadaptées, ces dislocations se présentent sous forme d'un réseau de dislocations parfaites 60° parallèles aux directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$ (Figure 9). Ces dislocations apparaissent en densité assez faible et sont réparties de façon assez hétérogène. Les zones sombres observées par cathodoluminescence (Figure 2) pourraient alors correspondre à la présence de ces dislocations dont le contraste ne pourrait être résolu à cause de leur trop forte densité. Ce type de configuration a été communément observé dans d'autres hétérostructures faiblement désadaptées et les mécanismes caractéristiques d'interaction entre ces dislocations ont déjà fait l'objet d'études détaillées dans les systèmes InGaAs/GaAs notamment (Herbeaux 1990, Bouillet 1993). La présence de ce réseau de dislocations est habituellement caractéristique d'une croissance bidimensionnelle.

II- 2 Structures fortement désadaptées.

Selon les observations effectuées aussi bien par M.E.T. que par cathodoluminescence, la configuration en barreaux d'échelle est très nettement développée dans les structures plus désadaptées (Figure 10).

Selon les observations effectuées par M.E.T., les macles induisent par glissement dévié ("cross-slip") la présence de fautes d'empilement suivant la direction $[110]$:

Confinés entre deux lignes noires $[1\bar{1}0]$ proches, on trouve bien suivant la direction $[110]$ de simples fautes d'empilements parallèlement aux plans $(\bar{1}11)$ et $(1\bar{1}1)$. Les dislocations partielles bordant ces fautes d'empilements sont systématiquement observées dans les plans de macles adjacents. La présence de ces fautes d'empilements résulte d'un double glissement dévié des dislocations partielles bordant les macles. Ceci est illustré par la figure 11 dans le cas d'une dislocation partielle de macle de vecteur de Burgers $1/6 [11\bar{2}]$ glissant dans les plans (111) . Ce glissement dévié est régi par la réaction suivante:



La dislocation partielle stair-rod $1/6 [\bar{1}0\bar{1}]$ reste dans le plan de la macle, tandis que la dislocation partielle de Shockley $1/6 [21\bar{1}]$ glisse dans le plan $(1\bar{1}1)$ suivant la direction $[110]$. Une faute d'empilement simple se crée alors dans son sillage jusqu'à interaction dans un nouveau plan de macle. La multiplication de ces événements conduit à une configuration en barreaux d'échelle.

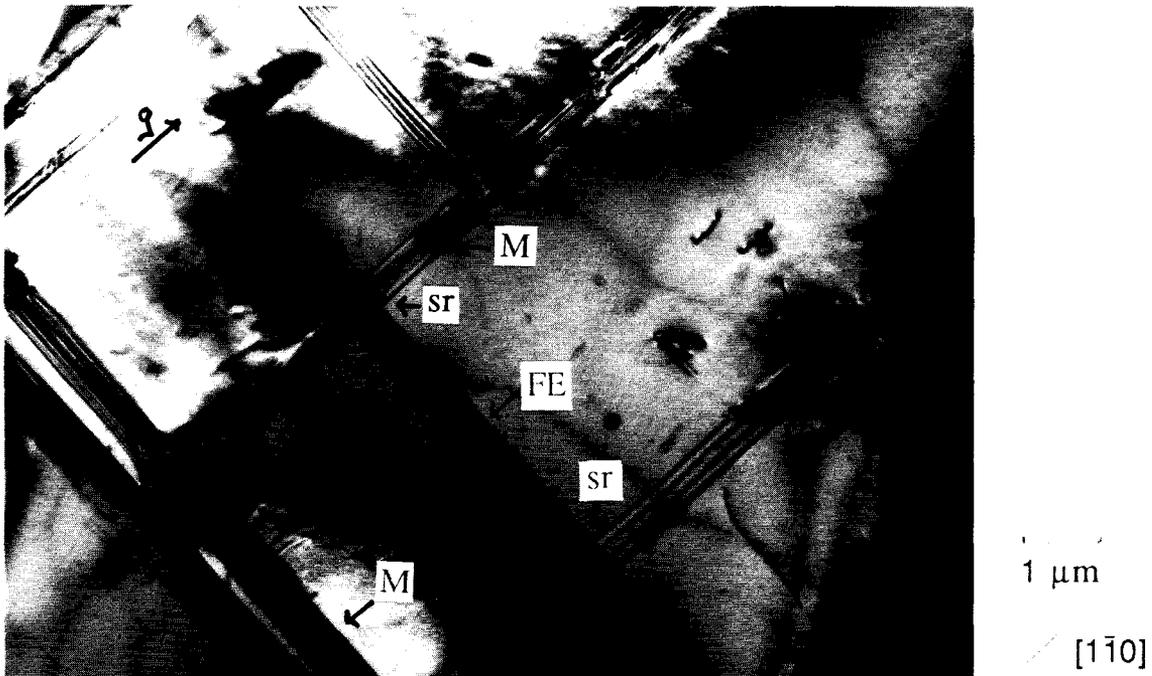


Figure 10: Macles (M) et fautes d'empilement (FE) dans la couche épitaxiée. Image en champ clair $g = 004$. La dislocation de type stair-rod résultant d'un mécanisme de glissement dévié est notée sr.

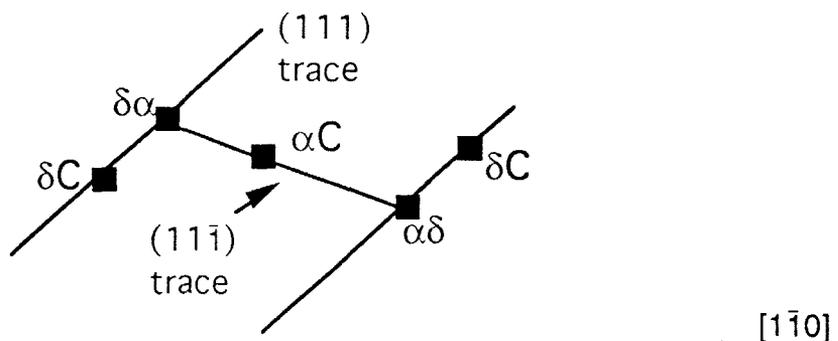


Figure 11: Figure schématique illustrant le mécanisme de glissement dévié qui entraîne une configuration en "barreaux d'échelle". (δC) , $(\delta\alpha)$, (αC) sont les vecteurs de Burgers des dislocations partielles selon la notation de Thompson.

Le glissement dévié de plusieurs dislocations partielles peut même, dans ces échantillons, donner naissance à une macle suivant la direction $[110]$ (Figure 10). De plus, on observe une multiplication des phénomènes de glissement dévié et des dislocations partielles qui émergent le long des plans de macle.

En mode cathodoluminescent, on note le contraste très nettement marqué de la structure en forme de barreaux d'échelle (Figure 12):

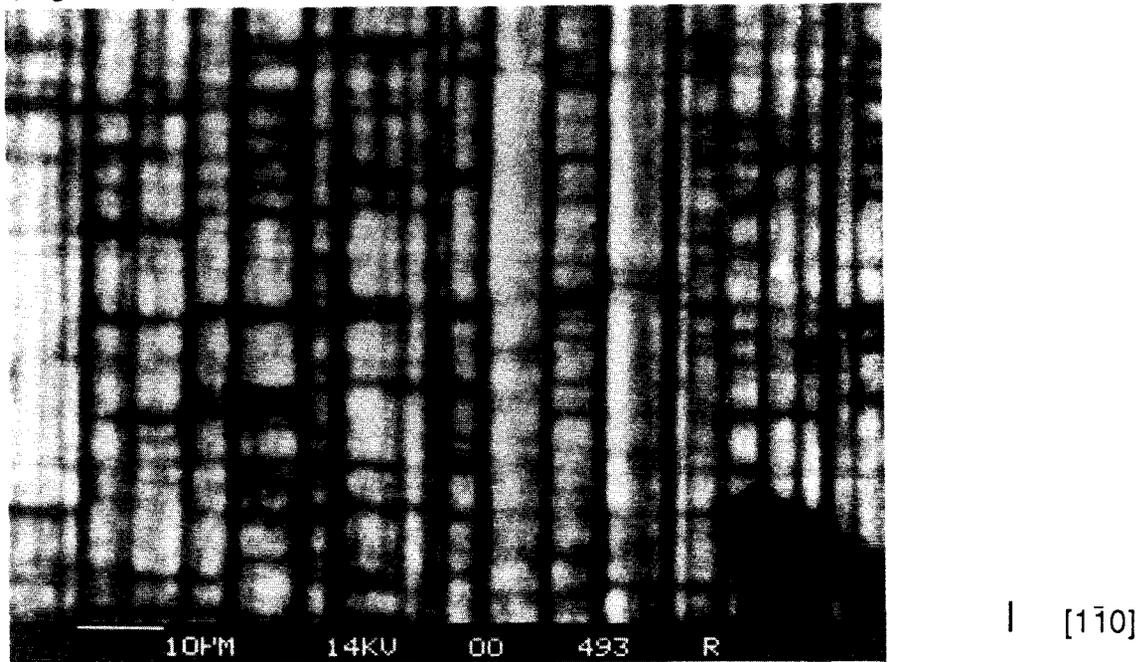


Figure 12: Structure en barreaux d'échelle observée par cathodoluminescence (échantillon CE84S) ($x_{Ga} = 11,2\%$; $\Delta a/a = -0,80\%$; $R[1\bar{1}0] = 13\%$; $R[110] = 43\%$).

La figure 13, prise par microscopie électronique en transmission, montre la présence de deux dislocations partielles localisées dans la couche GaInP et émergeant à la surface de la couche épitaxiée.

Ces dislocations ne sont donc pas nucléées dans le substrat ou à l'interface (la lame mince a été orientée de telle façon que les franges de la faute d'empilement soient en condition d'extinction). Cette observation est cohérente avec celles effectuées en mode cathodoluminescent et décrites au début du § I de ce même chapitre: certains contrastes de lignes noires disparaissent rapidement en mode cathodoluminescent, lorsque l'on augmente la tension d'accélération. On note également sur la figure 13, le mécanisme de glissement dévié avec une discontinuité du contraste suivant la direction $[1\bar{1}0]$.

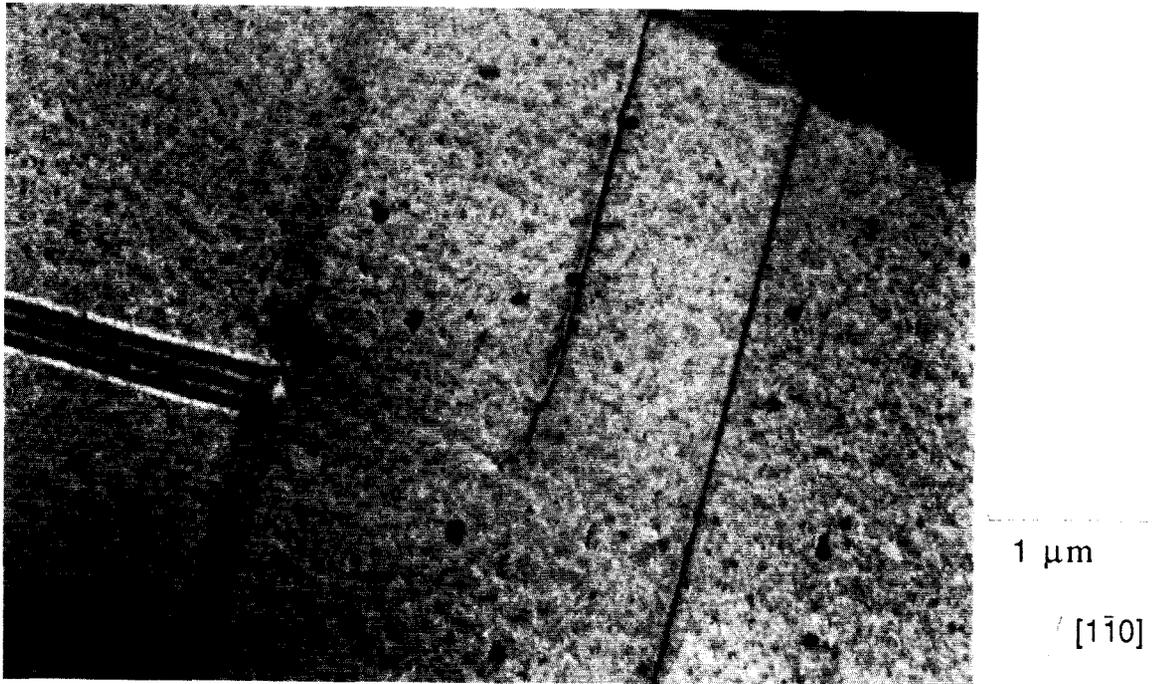


Figure 13: Dislocations partielles localisées dans la couche épitaxiée GaInP (échantillon CE85S). ($x_{Ga} = 11,8\%$; $\Delta a/a = -0,84\%$; $R[1\bar{1}0] = 7\%$; $R[110] = 50\%$).

La présence de ces macles se traduit par l'apparition de dénivellations à la surface de l'échantillon. Ainsi par microscopie à force atomique, on note la présence de marches alignées suivant la direction $[1\bar{1}0]$ et traversant une bonne partie de l'échantillon (Figure 14).

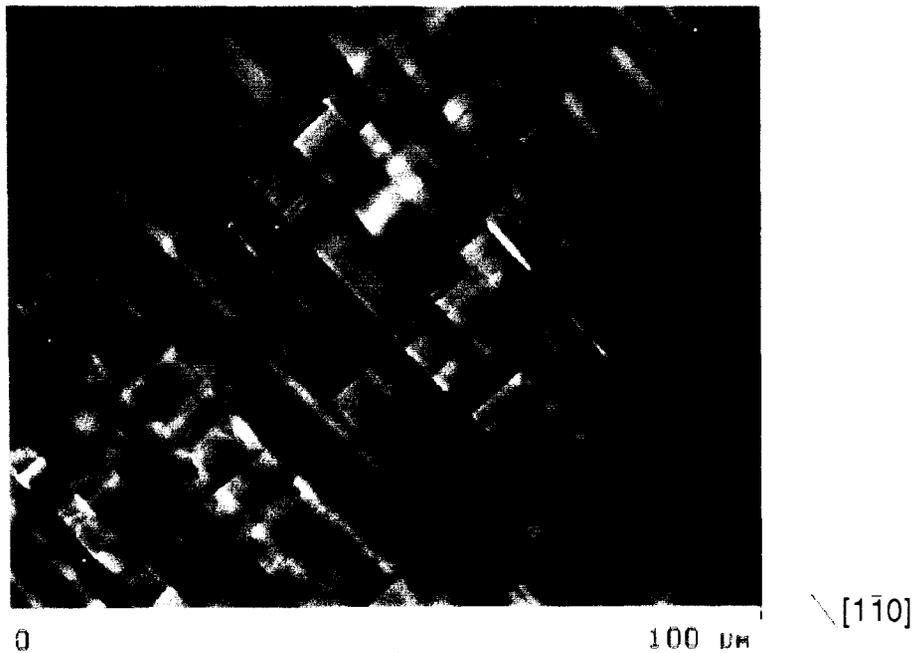
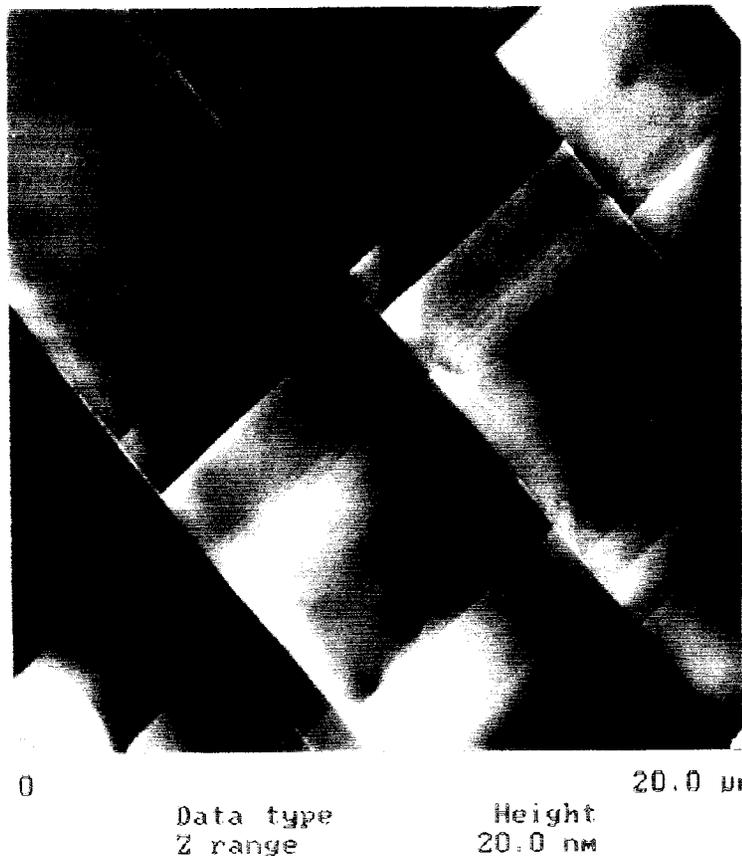


Figure 14: Surface de l'échantillon CE84S ($x_{Ga} = 11,2\%$; $\Delta a/a = -0,80\%$; $R[1\bar{1}0] = 13\%$; $R[110] = 43\%$). Image prise en mode A.F.M.. La légère courbure remarquée au niveau des marches orientées suivant $[1\bar{1}0]$ est due au système d'asservissement des céramiques piézo-électriques qui permettent le déplacement de l'échantillon. (Photo Venet T.)

Ces marches sont régulièrement espacées et sont de hauteur assez importante conformément à ce qui avait été observé par microscopie confocale et microscopie électronique à balayage (Cléton et al. 1993). Les hauteurs de ces marches sont typiquement de 3nm à 15nm.

Suivant la direction $[110]$, on note la présence de marches nettement moins profondes, moins longues et "interrompues" par la présence des marches orientées selon $[1\bar{1}0]$: on retrouve alors la structure en barreaux d'échelle observée par cathodoluminescence et par microscopie électronique en transmission. La hauteur des marches orientées suivant $[110]$ est comprise typiquement entre 3nm et 10nm. Ceci traduit bien, pour les échantillons fortement désadaptés, la présence par glissement dévié de macles suivant la direction $[110]$. La répartition des marches suivant $[1\bar{1}0]$ apparaît assez régulière: celles-ci sont espacées de $2\ \mu\text{m}$ à $7\ \mu\text{m}$. En revanche, les marches alignées suivant $[110]$ sont disposées de façon plus aléatoire: elles sont espacées de $1\ \mu\text{m}$ à $16\ \mu\text{m}$.

La présence de "ridges" ("petits toits") au sommet des marches n'est pas expliquée pour l'instant (Figure 16).



$[1\bar{1}0]$

Figure 15: Surface de l'échantillon CE84S ($x_{\text{Ga}}= 11,2\%$; $\Delta a/a= -0,80\%$; $R[1\bar{1}0]=13\%$; $R[110]=43\%$). Image prise en mode AFM.(Photo Venet T.).

Les marches observées à la surface des hétérojonctions GaInP/InP/InP(n⁺) ont une physionomie tout à fait différente de celle qui avait été observée à la surface de couches InGaAs épitaxiées en tension sur InP. Les macles créent plutôt dans ce dernier cas des sillons qui ont donc des profils en "V" (Wagner et al. 1993).

En revanche, pour les échantillons GaInP/InP/InP(n⁺), les marches délimitent des terrasses rectangulaires sur lesquelles on note la présence de marches atomiques d'environ 3Å plus ou moins alignées suivant la direction [1 $\bar{1}$ 0] (Figures 15 et 16).

ridge

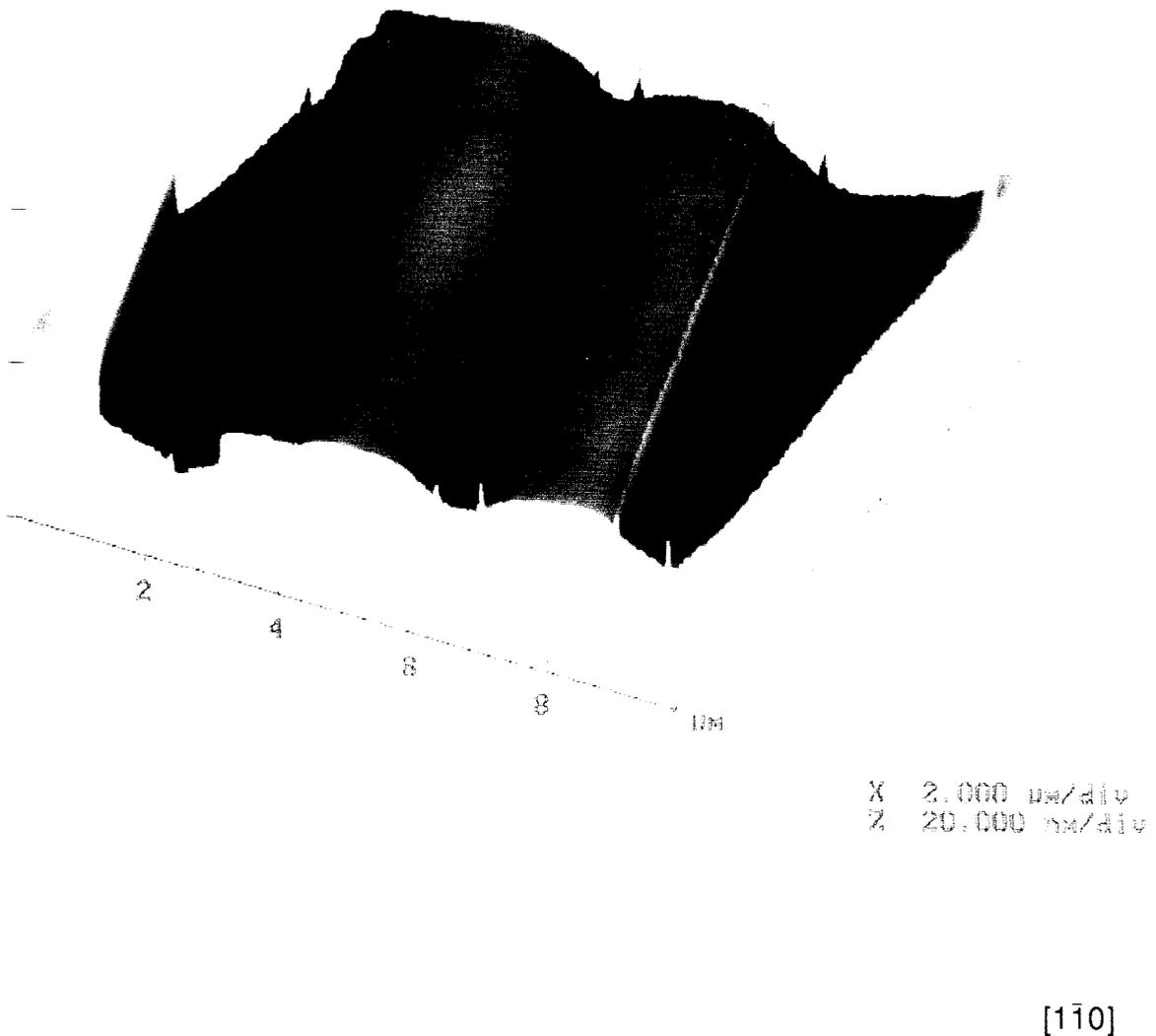


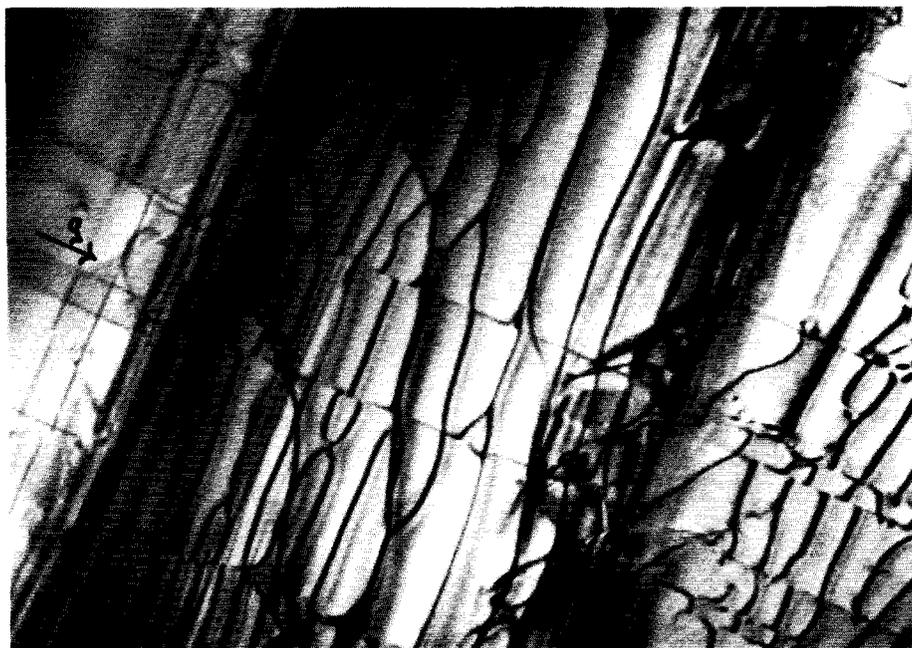
Figure 16: Surface de l'échantillon CE84S ($x_{\text{Ga}}= 11,2\%$; $\Delta a/a= -0,80\%$; $R[110]=13\%$; $R[\bar{1}10]=43\%$). Image prise en mode AFM.(Photo Venet T.).

On peut penser qu'elles proviennent de la présence de dislocations de type coin situées à l'interface. Ces dernières sont cependant orientées suivant $[1\bar{1}0]$.

En effet, le second type de défauts observés dans les échantillons fortement désadaptés est constitué de réseaux de dislocations confinés à l'interface et composés de dislocations de type coin de vecteur de Burgers $\vec{b} = 1/2 [110]$ orientées suivant $[1\bar{1}0]$ et cisailées par des dislocations parfaites 60° orientées suivant $[110]$ (Figure 17):



a -
1 μm
/[$1\bar{1}0$]



b -
1 μm
/[$1\bar{1}0$]

Figure 17a et 17b: Réseau de dislocations à l'interface de l'échantillon CE84S ($x_{\text{Ga}} = 11,2\%$; $\Delta a/a = -0,80\%$; $R[1\bar{1}0] = 13\%$; $R[110] = 43\%$). Image en champ clair $g = 220$. (Photo Lefebvre A.)

Cette configuration est similaire à celle observée à l'interface des systèmes GaAs/Si (Zhu and Carter 1990) et GaSb/GaAs (Kang et al. 1994): la dislocation parfaite 60° interagit avec les dislocations coins de type sessile ce qui implique le déplacement relatif de ces dernières. Il est habituellement admis que ce type d'interaction résulte d'une croissance tridimensionnelle.

Compte tenu de l'orientation de leur vecteur de Burgers, les dislocations de type coin $1/2$ [110] peuvent contribuer à un accroissement substantiel du taux de relaxation suivant la direction [110]. Ces dislocations réparties de façon hétérogène à l'interface, sont cependant trop proches les unes des autres pour donner un contraste bien défini en mode cathodoluminescent. Elles donneraient plutôt naissance à des zones plus ou moins sombres dans lesquels on peut parfois deviner des contrastes mal définis (Figure 12).

III - Variation spatiale du taux de relaxation.

Dans cette partie, nous exposons une analyse par spectroscopie de cathodoluminescence que nous avons entreprise dans le but de détecter d'éventuelles hétérogénéités de relaxation. Nous avons, dans chaque échantillon, étudié des zones présentant des intensités de luminescence différentes.

III-1 Levée de dégénérescence de la bande de valence sous l'effet de la contrainte.

Comme nous pourrions le remarquer dans les paragraphes III-2 et III-3, la couche ternaire des échantillons que nous avons étudiés ne donne pas de pics de luminescence aux positions énergétiques attendues par Merle et al. (1977). Par des études de modulation spectroscopique, ces derniers avaient cherché à évaluer la largeur de la bande interdite du composé ternaire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ complètement relaxé, en fonction du taux de gallium x . Pour des compositions inférieures à 0,8%, ils avaient déterminé la relation suivante à 77K:

$$\Delta E_g(x) = E_g(x) - E_g(0) = 0,77x + 0,684 x^2 \quad (\text{pour } x < 0,8\%)$$

Où $E_g(0)$ correspond à la largeur de bande interdite du phosphore d'indium à la température de l'azote liquide.

Mais les couches que nous avons étudiées subissent une contrainte de tension biaxiale et l'observation de deux pics issus de la couche GaInP (Figure 19) peut s'expliquer par la levée de dégénérescence de la bande de valence en $k = 0$ sous l'effet de cette contrainte. Celle-ci étant liée au taux de déformation par l'intermédiaire des constantes élastiques (Chap.I & IV-2), nous préférons décrire les effets en fonction de ce taux de déformation ε qui est plus représentatif de la désadaptation que la contrainte σ . Les constantes élastiques de InP et GaP qui ont été mesurées par Hickernel (1966) puis par Borchers (1978), sont reportées dans le chapitre I (& IV-2). Certes, ces constantes n'ont pas été mesurées pour $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$, mais compte tenu de la faible composition en gallium des différents échantillons ($5,5\% < x < 11,8\%$) et des faibles différences entre les constantes élastiques de InP et de GaP nous effectuerons une extrapolation linéaire. Le tenseur de déformation $\bar{\varepsilon}$ peut s'écrire comme la résultante d'une composante hydrostatique de tension ou de compression (tenseur isotrope) et d'une composante de cisaillement (tenseur de trace nulle). Ainsi suivant les trois directions x , y et z :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & -2\frac{C_{12}}{C_{11}}\varepsilon \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{2}{3}\left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}}\right)\varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2}{3}\left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}}\right)\varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}\left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}}\right)\varepsilon \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{3}\left(1 + 2\frac{C_{12}}{C_{11}}\right)\varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}\left(1 + 2\frac{C_{12}}{C_{11}}\right)\varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2}{3}\left(1 - 2\frac{C_{12}}{C_{11}}\right)\varepsilon \end{pmatrix}$$

La modification de la structure de bande induite par ce type de déformation a été bien étudiée théoriquement par Pikus et Bir (1959). Il advient, sous l'effet de la contrainte, une levée de la dégénérescence de la bande de valence en une bande de valence associée aux trous légers et une associée aux trous lourds (Pikus et Bir 1959; Annexe du chapitre III):

$$E_{ghh}(x;\varepsilon) = E_{ghh}(x;0) + \Delta E_{hh}(x;\varepsilon)$$

$$E_{glh}(x;\varepsilon) = E_{glh}(x;0) + \Delta E_{lh}(x;\varepsilon)$$

$$E_{ghh}(x;0) = E_{glh}(x;0) = E_g(x)$$

$$\text{Où } \Delta E_{hh} = \left[-2a \frac{c_{11}-c_{12}}{c_{11}} + b \frac{c_{11}+2c_{12}}{c_{11}} \right] \varepsilon$$

$$\text{et } \Delta E_{lh} = \left[-2a \frac{c_{11}-c_{12}}{c_{11}} - b \frac{c_{11}+2c_{12}}{c_{11}} \right] \varepsilon - (2b^2/\Delta) \left[\frac{c_{11}+2c_{12}}{c_{11}} \right]^2 \varepsilon^2$$

a représente le potentiel de déformation hydrostatique, b le potentiel de déformation de cisaillement pour des déformations à symétrie tétragonale et Δ l'énergie "spin-orbite" de séparation des bandes de trous lourds et de trous légers. Leur valeur est reportée dans le tableau 1 du chapitre I.

Nous remarquons que nous avons ici négligé le couplage bande inférieure de trous-bande spin orbite. Ce terme ne réduit que très sensiblement le déplacement relatif de la bande de valence associée aux trous lourds (Marzin 1985). En revanche, compte tenu de l'importance du terme de couplage entre la bande de valence associée aux trous légers et la bande spin orbite, nous avons considéré le terme du deuxième ordre en fonction du taux de déformation pour le déplacement relatif de la bande de valence associée aux trous légers consécutivement à une déformation de symétrie tétragonale. Nous avons néanmoins négligé le terme résultant d'une déformation de symétrie rhomboédrique ainsi que les termes d'ordre supérieur à deux en ε . Notons que cette composante de cisaillement induit une anisotropie de configuration de la structure de bande. Les valeurs des masses effectives deviennent alors dépendantes de la direction $k_{//}$ ou k_{\perp} (Figure 18):

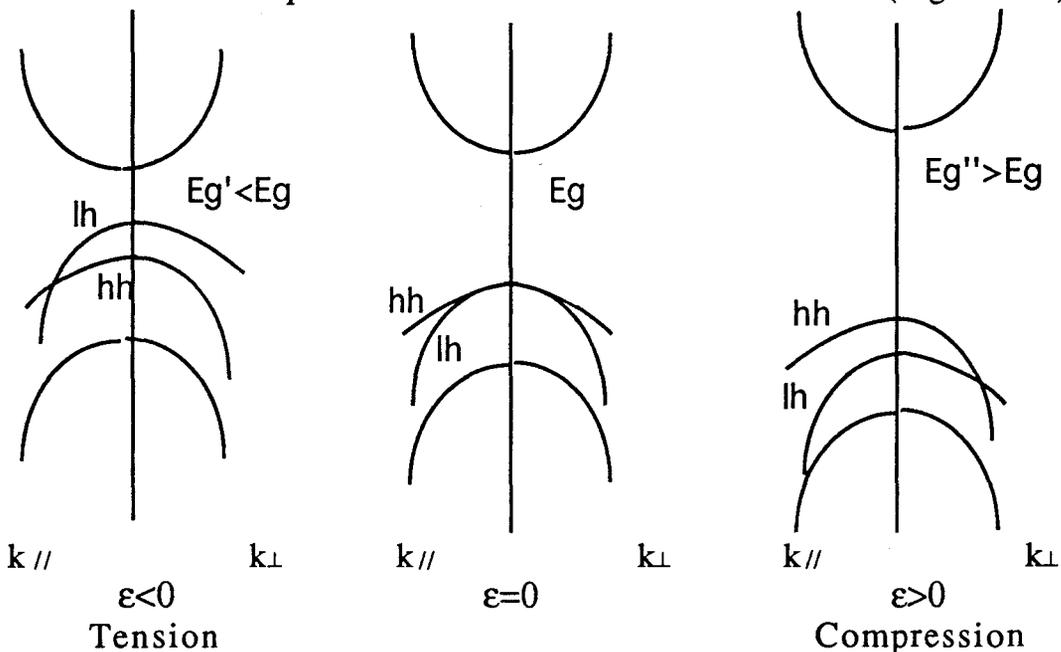


Figure 18: Modification de la structure de bande en vallée Γ sous l'effet de la contrainte. (lh: light-hole (trous légers); hh: heavy-hole (trous lourds)).

Pour notre part, nous avons utilisé cette levée de dégénérescence en $k=0$, pour déterminer les taux de relaxation par l'intermédiaire de la relation $\epsilon = (1-R) \Delta a/a$, dans les structures faiblement désadaptées (& III-1) et plus fortement désadaptées (& III-2).

III-2 Analyse des couches semiconductrices faiblement désadaptées.

Dans les couches faiblement désadaptées, comme l'indiquent les taux de relaxation préalablement mesurés par HRXRD (tableau 1, &I), la contrainte subie par la couche épitaxiée semble se traduire principalement en énergie élastique emmagasinée. La relaxation plastique ne paraît suppléer le processus élastique que progressivement avec l'augmentation du taux de désadaptation.

L'analyse spectrale confirme ce point de vue. Ainsi pour l'échantillon CD21S, comme pour les autres échantillons faiblement désadaptés, les pics correspondant aux transitions radiatives bande de conduction-bandes de valence de la couche GaInP, apparaissent à des énergies bien inférieures à ce quelles seraient dans le cas d'une couche libre de toute contrainte (Figure 19):

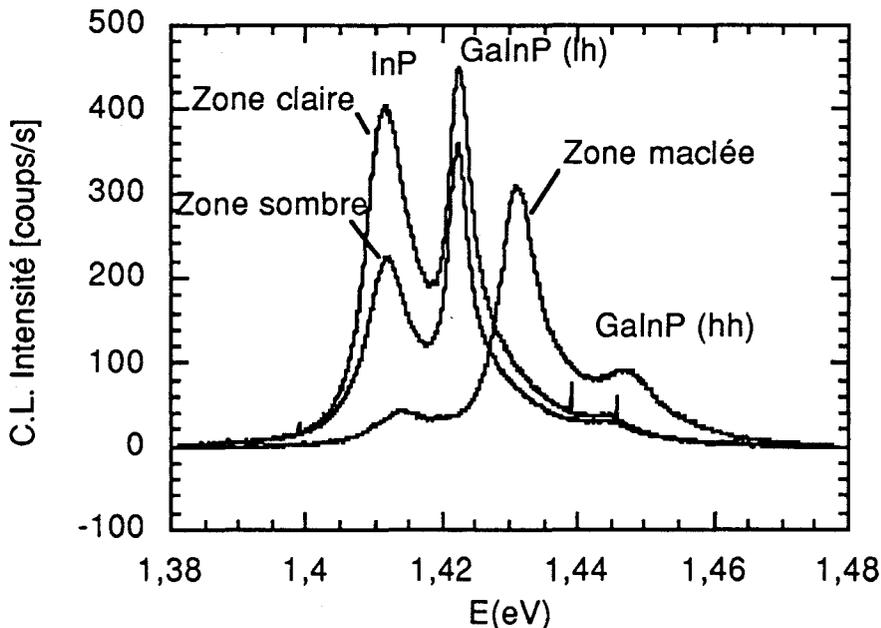


Figure 19: Spectres typiques de cathodoluminescence de l'échantillon CD21S ($x_{Ga} = 5,5\%$; $\Delta a/a = -0,39\%$; $R_{[1\bar{1}0]} = 4,6\%$; $R_{[110]} = 7,3\%$) enregistrés à 10 keV.

En observant les différentes valeurs énergétiques expérimentales obtenues pour les transitions bande de conduction-bandes de valence associées aux trous légers et aux trous lourds respectivement, nous pouvons remarquer que le système de deux équations à deux inconnues (Figure 20):

$$\Delta E_{hh} = 3,96 \varepsilon$$

$$\Delta E_{lh} = 10,44 \varepsilon - 194,43 \varepsilon^2$$

est assez bien résolu par un taux de déformation de $-0,35\%$ dans les zones claires de $-0,34\%$ dans les zones sombres et de $-0,26\%$ pour les zones maclées, ce qui correspond à des taux de relaxation de 10% , 13% et 33% , respectivement en considérant une composition en gallium de $5,5\%$.

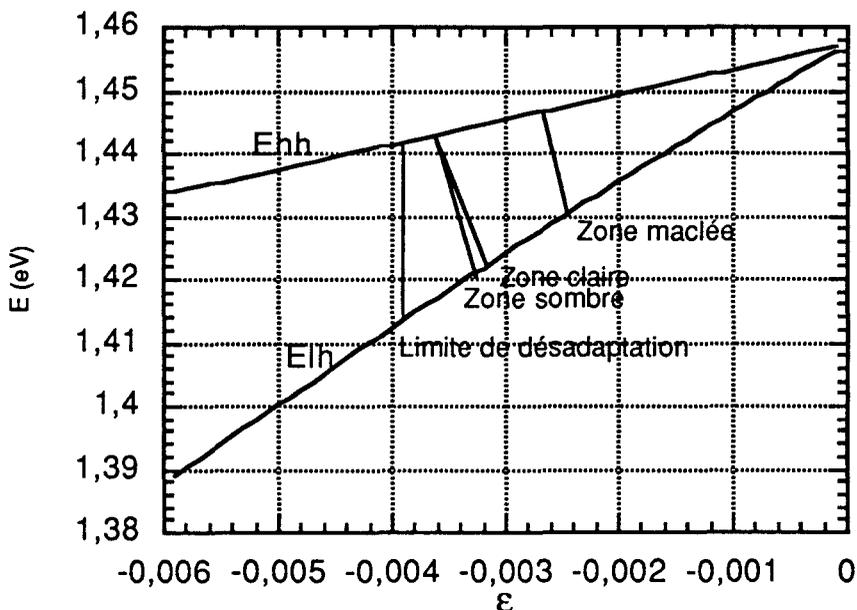


Figure 20: Positions expérimentales des pics GaInP "lh" et GaInP "hh" par rapport aux évolutions $\Delta E_{lh}=f(\varepsilon)$ et $\Delta E_{hh}=f(\varepsilon)$ attendues théoriquement pour l'échantillon CD21S ($x_{Ga} = 5,5\%$; $\Delta a/a = -0,39\%$; $R[1\bar{1}0] = 4,6\%$; $R[110] = 7,3\%$).

Compte tenu du déplacement avec le taux de déformation ε , presque trois fois plus lent du pic correspondant à la transition par les trous lourds, nous pouvons interpréter avec une assez bonne précision que la variation des pics "GaInP" correspond à une

variation du taux de déformation plutôt qu'à une fluctuation de la composition en gallium, par exemple. Néanmoins si les analyses que nous avons effectuées par E.X.D. (microanalyse) indiquent des taux en gallium en accord avec les mesures préalablement réalisées par HRXRD, des corrections en composition de l'ordre 0,5% ne sont pas à exclure. En effet, ces deux dernières techniques ne permettent pas d'atteindre une résolution aussi fine.

Plusieurs effets peuvent être à l'origine de la coordination imparfaite entre la position théorique des pics et leur position expérimentale:

- le fait que pour la majeure partie des spectres, le pic GaInP (hh) apparaisse comme un épaulement du pic GaInP (lh). Nous avons vérifié que, typiquement pour les spectres que nous avons effectués, cela fait apparaître le pic GaInP (hh) 1 à 2 meV plus près du pic GaInP (lh).
- le fait que les pics InP et GaInP (lh) puissent être confondus, comme nous le verrons pour les échantillons suivants.
- l'effet de recyclage des photons issus de la couche GaInP ou issus du substrat.

Ces deux effets peuvent faire apparaître respectivement le pic GaInP (lh) et le pic GaInP (hh) à une énergie plus faible de quelques meV.

- le fait que l'on n'ait développé qu'au deuxième ordre en ϵ le déplacement relatif de la bande de valence associée aux trous légers et que l'on ait négligé le terme de dissymétrie rhomboédrique. Néanmoins ce dernier terme intervient pour moins de 2 meV dans le cas des échantillons relaxés de façon très asymétrique. Pour les autres échantillons, ce terme intervient pour moins de 1 meV.
- les approximations effectuées lors de l'établissement de la théorie de Pikus et Bir.
- la résolution spectrale.
- enfin l'estimation de la composition en gallium qui fait varier la position relative des pics GaInP "lh" et "hh".

Compte tenu de la multitude et de la diversité des effets possibles, nous considérons "acceptable" une imperfection de 2 ou 3 meV.

Les taux de relaxation mesurés pour l'échantillon CD21S semblent en désaccord avec ceux mesurés par HRXRD. Néanmoins par cette dernière expérience les taux de relaxation et les compositions en gallium avaient été déterminés simultanément et pas forcément de manière univoque. Ces taux de relaxation relativement élevés, mesurés par cathodoluminescence s'expliquent

par l'épaisseur de la couche GaInP qui dépasse $1\mu\text{m}$ pour l'échantillon CD21S, il est donc logique que le mécanisme de relaxation plastique y soit assez développé.

Notons qu'une zone claire peut s'avérer légèrement plus relaxée qu'une zone sombre (Figure 21).

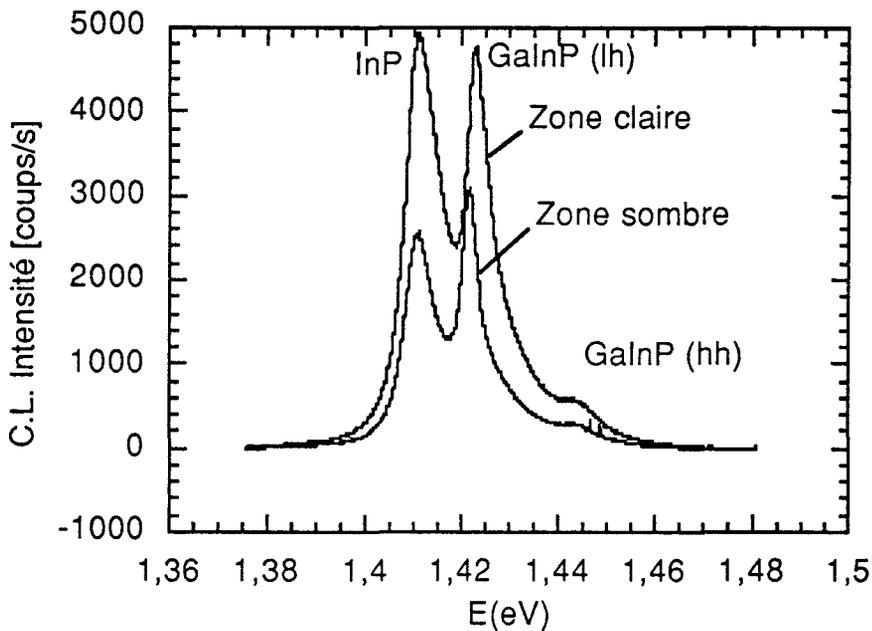


Figure 21: Spectres de cathodoluminescence de l'échantillon CD21S ($x_{\text{Ga}}= 5,5\%$; $\Delta a/a= -0,39\%$; $R[1\bar{1}0] = 4,6\%$; $R[110] = 7,3\%$) enregistrés à 10 keV.

Pour l'échantillon 89S, le plus contraint de tous les échantillons étudiés ($x_{\text{Ga}}= 6,4\%$; $\Delta a/a= -0,46\%$; $R[1\bar{1}0] = 0,7\%$; $R[110] = 0,7\%$), les pics "GaInP" apparaissent à des énergies si faibles que le pic InP est confondu avec le pic de transition bande de conduction-bande de valence associée aux trous légers (lh), tandis que le pic de transition bande de conduction-bande de valence associée aux trous lourds (hh) apparaît à une énergie légèrement supérieure (Figure 21).

Les pics des spectres enregistrés dans différentes zones caractéristiques (zone lumineuse, zone sombre et zone maclée) apparaissant tous à des énergies relativement faibles, traduisent une forte contrainte résiduelle dans la couche GaInP. Des taux de relaxation de 0%, 1% et 1% peuvent être estimés respectivement dans les trois zones.

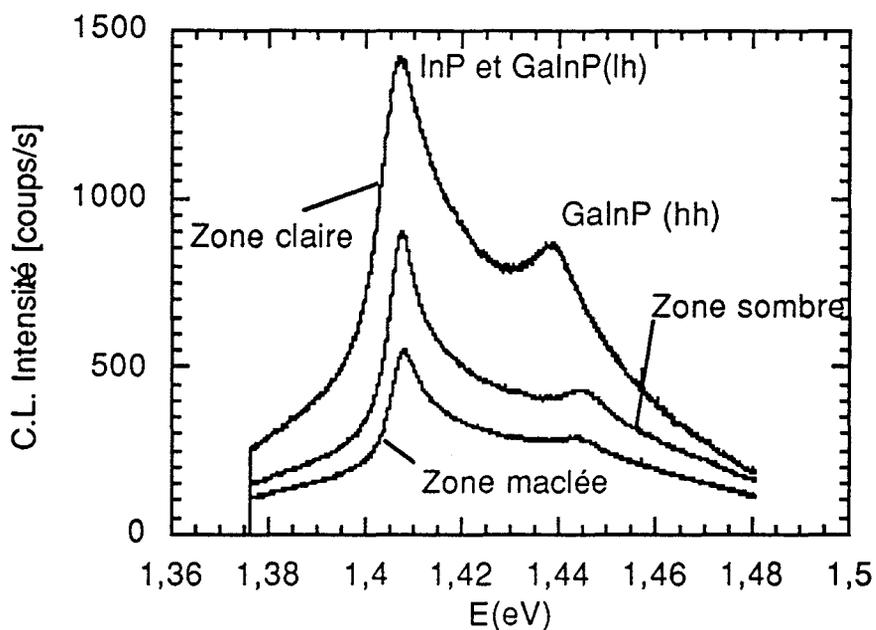


Figure 22 a: Spectres typiques de l'échantillon CF89S ($x_{Ga}=6,4\%$; $\Delta a/a=-0,46\%$; $R[1\bar{1}0]=0,7\%$; $R[110]=0,7\%$) ($E_0=5$ keV, $P=4.10^{-5}w$).

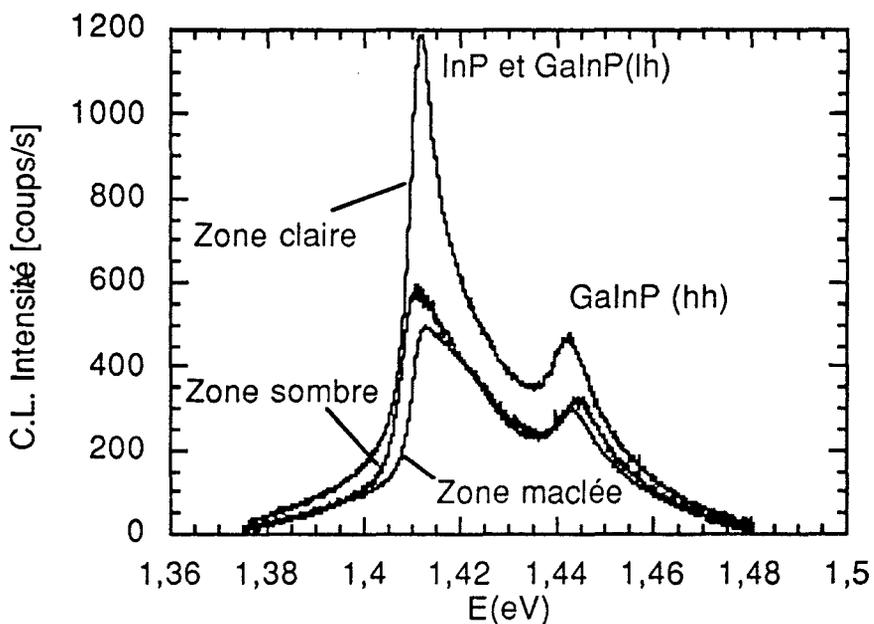


Figure 22 b: Spectres de l'échantillon CF89S ($x_{Ga}=6,4\%$; $\Delta a/a=-0,46\%$; $R[1\bar{1}0]=0,7\%$; $R[110]=0,7\%$) ($E_0=10$ keV, $P=4.10^{-5}w$).

Si les spectres effectués à 10 keV au niveau de ces mêmes zones apparaissent semblables à ceux réalisés à 5 keV (Figures 22), nous notons toutefois un décalage des pics vers les énergies supérieures, ce qui pourrait indiquer des taux de relaxation légèrement supérieurs près de l'interface.

L'étude de l'échantillon 88S laisse également apparaître une forte contrainte résiduelle dans la couche épitaxiée. Ainsi, nous mesurons de la même façon des taux de relaxation de: 0%, 2% et 6%, respectivement:

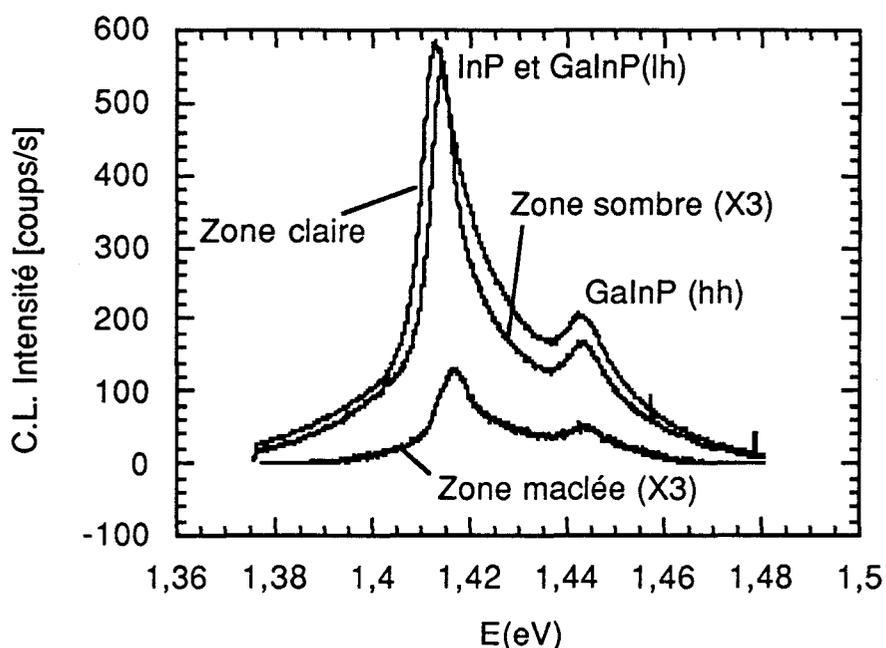


Figure 23: Spectres typiques de cathodoluminescence de l'échantillon CF88S ($x_{Ga} = 6,5\%$; $\Delta a/a = -0,47\%$; $R[1\bar{1}0] = 1,5\%$; $R[110] = 1,5\%$) enregistrés à 5 keV.

Les spectres réalisés à 2 keV (Figure 24) laissent apparaître un décalage des pics vers les énergies inférieures, ce qui indiquerait un plus fort taux de relaxation à 5 keV (Tableau 2). Ceci serait également en accord avec une relaxation plus efficace au niveau de l'interface.

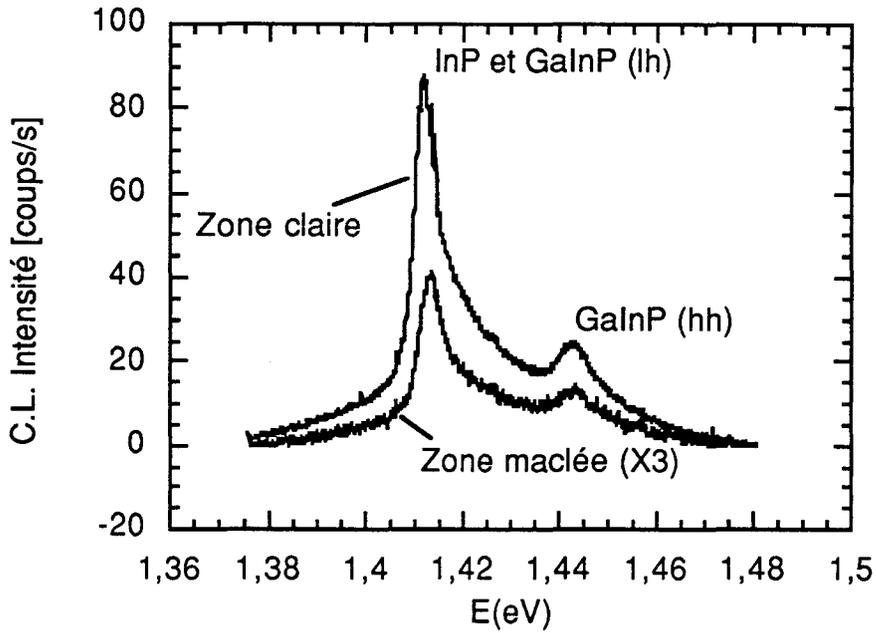


Figure 24: Spectres de cathodoluminescence de l'échantillon CF88S ($x_{Ga} = 6,5\%$; $\Delta a/a = -0,47\%$; $R_{[1\bar{1}0]} = 1,5\%$; $R_{[110]} = 1,5\%$) enregistrés à une tension d'accélération de 2 keV (puissance de $4 \cdot 10^{-5}$ W).

	ZONE CLAIRE		ZONE SOMBRE	
	Position du pic lh	Position du pic hh	Position du pic lh	Position du pic hh
2 keV	1,412 eV	1,444 eV	1,4125eV	1,446 eV
5 keV	1,4125eV	1,4445eV	1,416 eV	1,447 eV

Tableau 2: Position des pics lh et hh pour les zones claires et sombres de l'échantillon CF88S ($x_{Ga} = 6,5\%$; $\Delta a/a = -0,47\%$; $R_{[1\bar{1}0]} = 1,5\%$; $R_{[110]} = 1,5\%$) à 2 keV et 5 keV ($P = 4 \cdot 10^{-5}$ W).

En ce qui concerne l'échantillon 86S, conformément aux mesures qui ont été effectuées par HRXRD, il apparaît plus fortement relaxé:

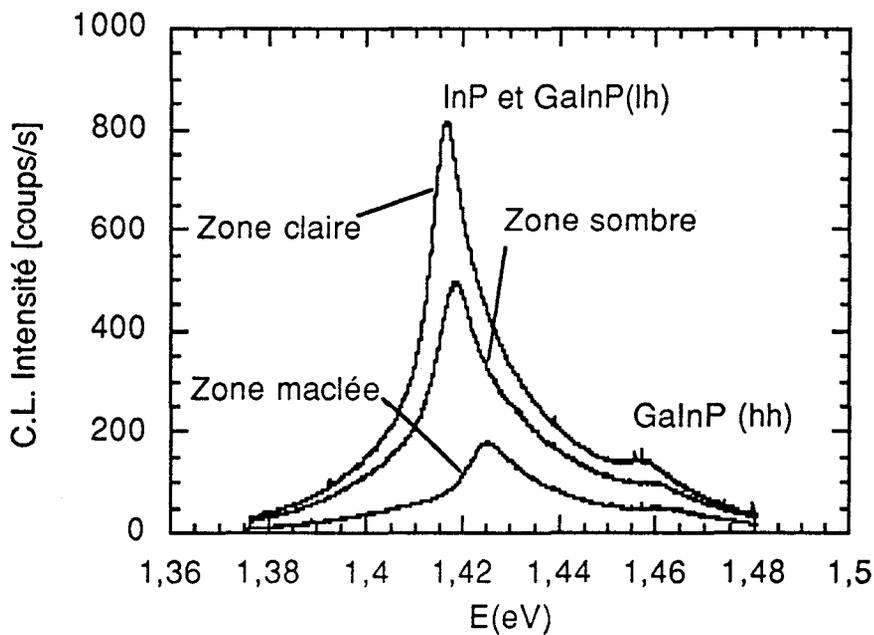


Figure 25: Spectres typiques de cathodoluminescence de l'échantillon CF86S ($x_{Ga} = 7,8\%$; $\Delta a/a = -0,56\%$; $R[1\bar{1}0] = 3,6\%$; $R[110] = 12,9\%$) enregistrés à 5 keV.

Ainsi les taux de relaxation des zones sombres, claires et maclées s'élèvent à 6%, 7% et 18%, respectivement. Notons néanmoins que l'échantillon 86S est le seul pour lequel les pics GaInP "lh" et "hh" apparaissent plus écartés par rapport à ce qui est attendu théoriquement (Figure 26).

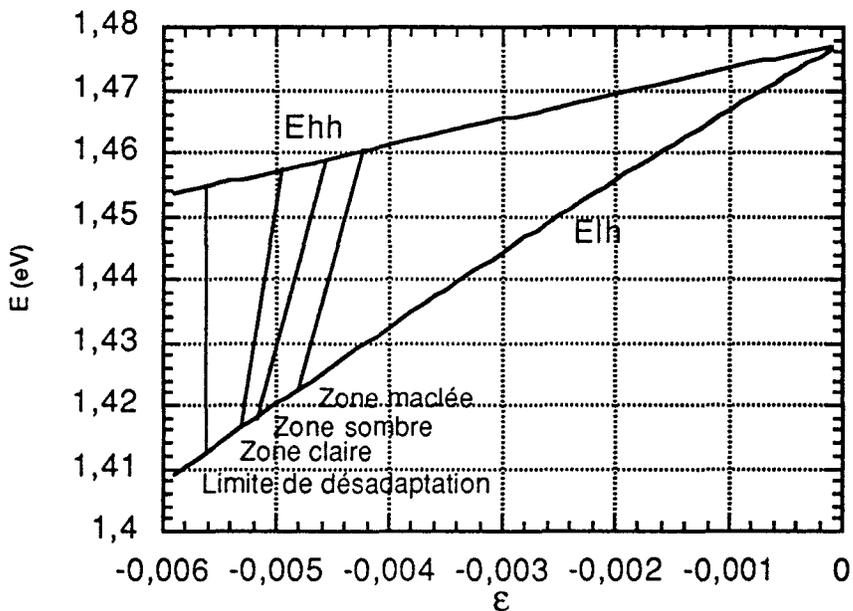


Figure 26: Positions expérimentales des pics GaInP "lh" et GaInP "hh" par rapport aux évolutions $\Delta E_{1h}=f(\epsilon)$ et $\Delta E_{hh}=f(\epsilon)$ théoriques avec un taux de gallium de 7,8% pour l'échantillon CF86S ($x_{Ga}=7,8\%$; $\Delta a/a=-0,56\%$; $R_{[1\bar{1}0]}=3,6\%$; $R_{[110]}=12,9\%$).

L'une des explications les plus probables qui expliquerait un comportement aussi différent des autres échantillons pourrait être une sous-évaluation du taux de gallium. En effet en l'évaluant à 8,3%, la position expérimentale des pics apparaît en parfait accord avec la théorie (Figure 27).

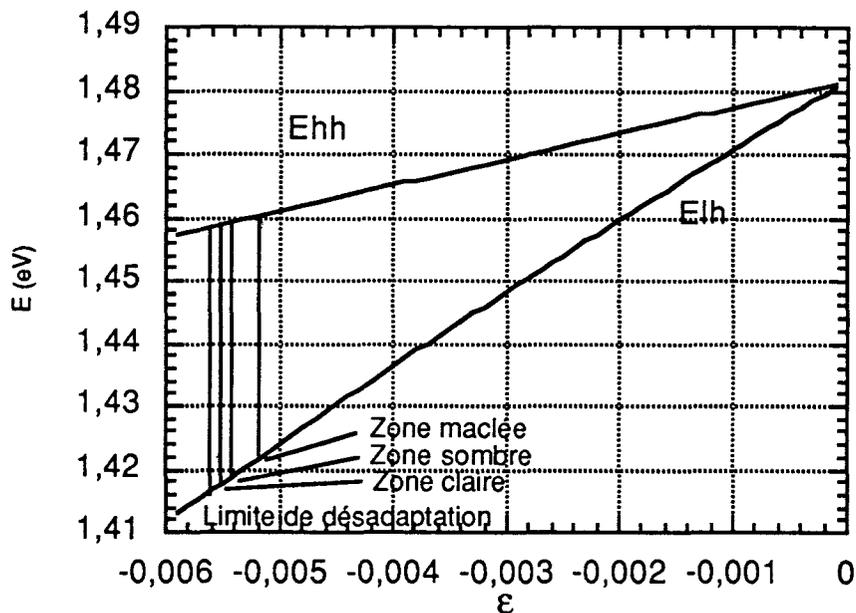


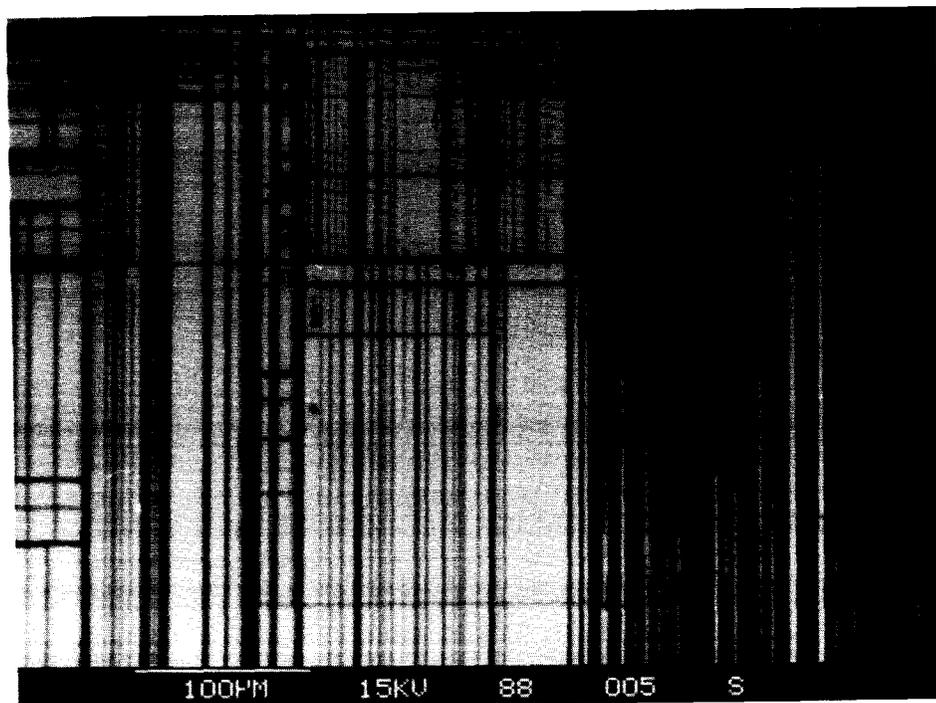
Figure 27: Positions expérimentales des pics GaInP "lh" et GaInP "hh" par rapport aux évolutions $\Delta E_{1h}=f(\epsilon)$ et $\Delta E_{hh}=f(\epsilon)$ théoriques en considérant un taux de gallium de 8,3% pour l'échantillon CF86S ($x_{Ga}= 7,8\%$; $\Delta a/a= -0,56\%$; $R[1\bar{1}0] = 3,6\%$; $R[110] = 12,9\%$).

Excepté pour l'échantillon CD21S, les taux de relaxation moyens obtenus par cathodoluminescence sont plus ou moins en accord avec les mesures effectuées par HRXRD (Tableau 3). Une "pondération", en considérant 2/3 de zones claires, 1/6 de zones sombres et 1/6 de zones maclées peut faire apparaître des taux moyens plus conformes à ceux mesurés par rayons X, surtout pour les échantillons CE88S et CE86S.

Compte tenu des hétérogénéités de répartition des défauts que l'on peut observer par cathodoluminescence (Figures 28 et 29), les coefficients de pondération restent cependant délicats à évaluer.

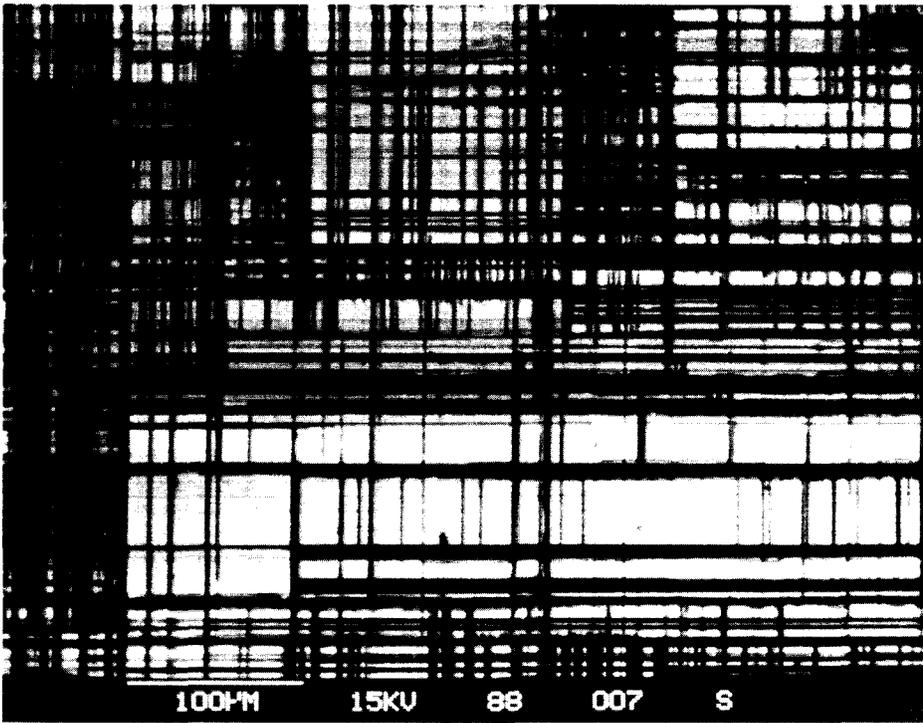
Echantillon	CD21S	CE89S	CE88S	CE86S
Zone claire	10%	0%	0%	6%
Zone sombre	13%	1%	2%	7%
Zone maclée	33%	1%	6%	18%
Taux de relaxation moyen obtenu par CL	18,7%	0,7%	2,7%	10,3%
Taux de relaxation obtenu par CL en considérant 2/3 de zones claires et 1/6 de zones soimbres et maclées	14,3%	0,3%	1,33%	8,16%
Taux de relaxation moyen obtenu par HRXRD	6%	0,7%	1,5%	8,25%

Tableau 3: Taux de relaxation moyens au niveau des zones claires, sombres et maclées.



a -

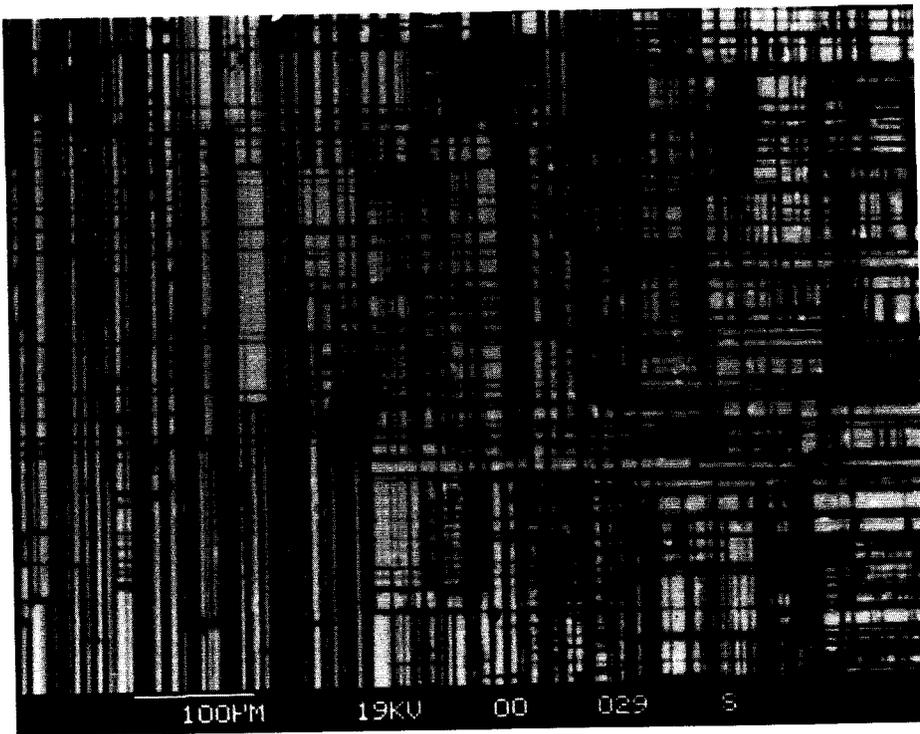
| [110]



b-

| $[1\bar{1}0]$

Figure 28 a et b: Images en mode cathodoluminescent de l'échantillon CF88S ($x_{Ga} = 6,5\%$; $\Delta a/a = -0,47\%$; $R[1\bar{1}0] = 1,5\%$; $R[110] = 1,5\%$).



| $[1\bar{1}0]$

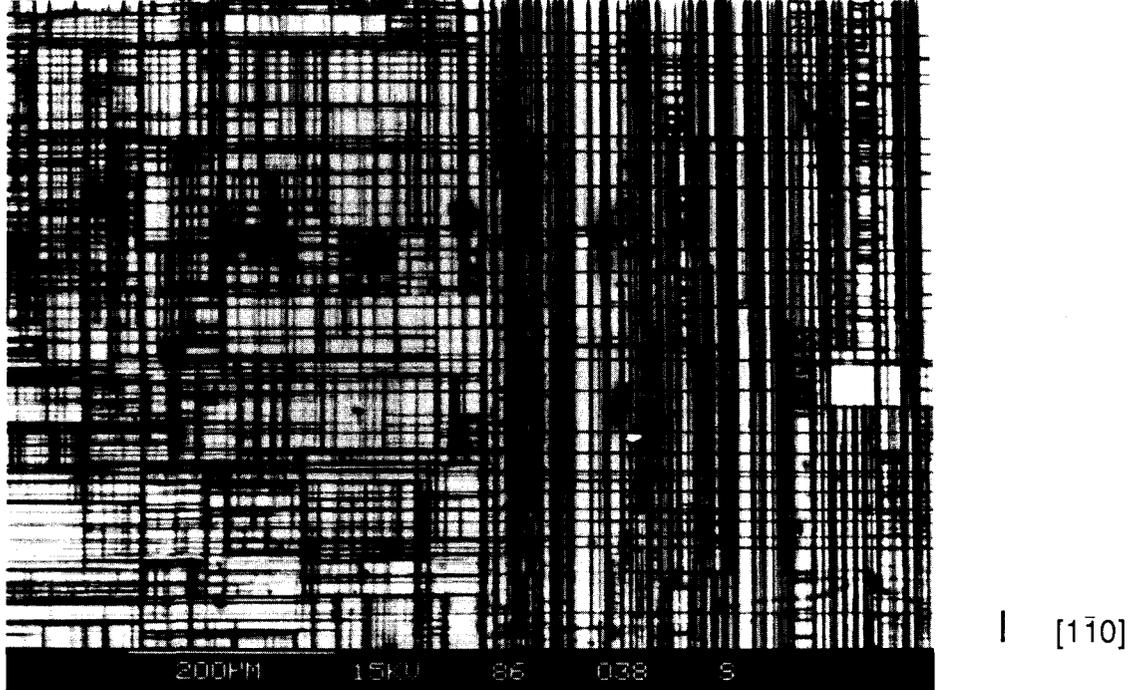


Figure 29: Images en mode cathodoluminescent de l'échantillon CF86S ($x_{Ga} = 7,8\%$; $\Delta a/a = -0,56\%$; $R[1\bar{1}0] = 3,6\%$; $R[110] = 12,9\%$).

III-3 Analyse des couches semiconductrices fortement désadaptées.

L'analyse par spectroscopie de cathodoluminescence des couches fortement désadaptées des échantillons CE83S et CE84S, montre qu'elles sont globalement bien plus relaxées que les couches faiblement désadaptées:

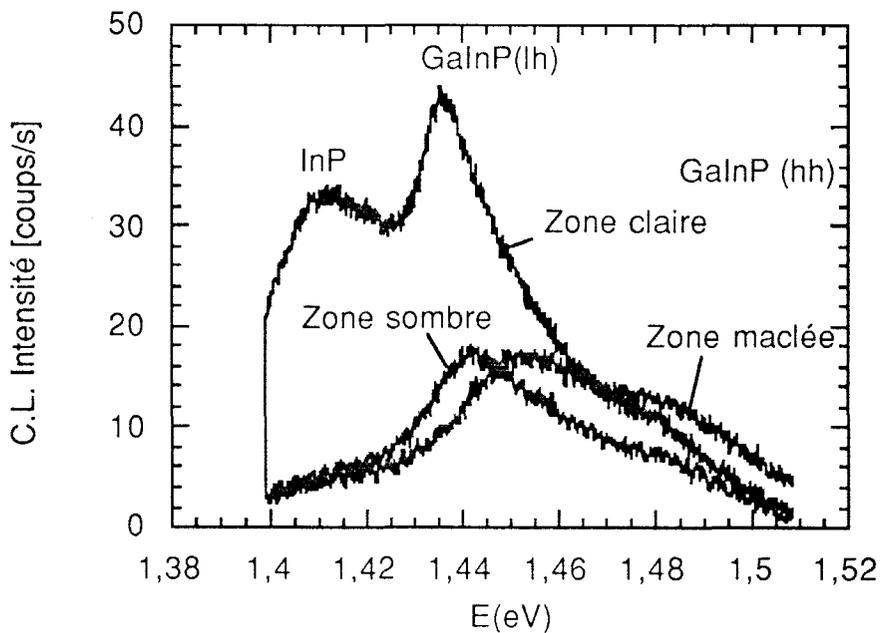
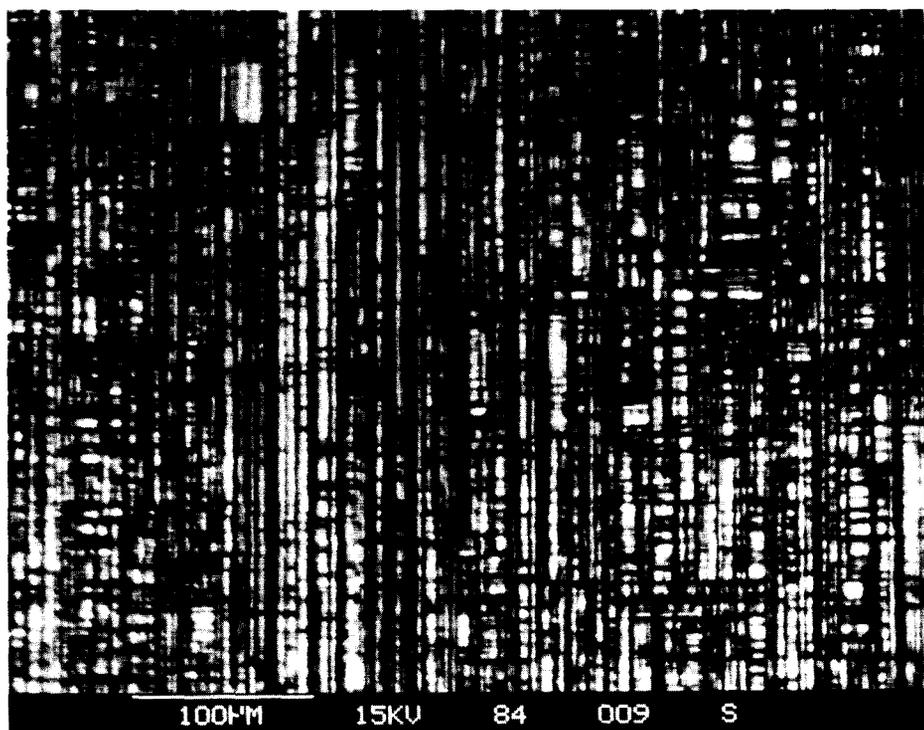


Figure 30: Spectres typiques de cathodoluminescence de l'échantillon CE84S ($x_{Ga} = 11,2\%$; $\Delta a/a = -0,80\%$; $R[1\bar{1}0] = 13\%$; $R[110] = 43\%$) enregistrés à 5 keV.

En remarquant la répartition des différentes zones à travers un échantillon (Figure 31), les taux de relaxation de 22%, 31% et 45% mesurés pour les zones claires, sombres et maclées (Figure 30) apparaissent en accord avec les mesures effectuées par HRXRD.



| [110]

Figure 31: Image en mode cathodoluminescent de l'échantillon CE84S ($x_{Ga} = 11,2\%$; $\Delta a/a = -0,80\%$; $R_{[1\bar{1}0]} = 13\%$; $R_{[110]} = 43\%$).

Quelques divergences concernant l'étude de mêmes types de zones ne sont cependant pas exclus. Ainsi dans l'échantillon CE84S, il peut apparaître des zones maclées ayant des taux de relaxation de 60%, ceux des zones claires et sombres adjacentes restant cependant de 22% et 30% respectivement (Figure 32).

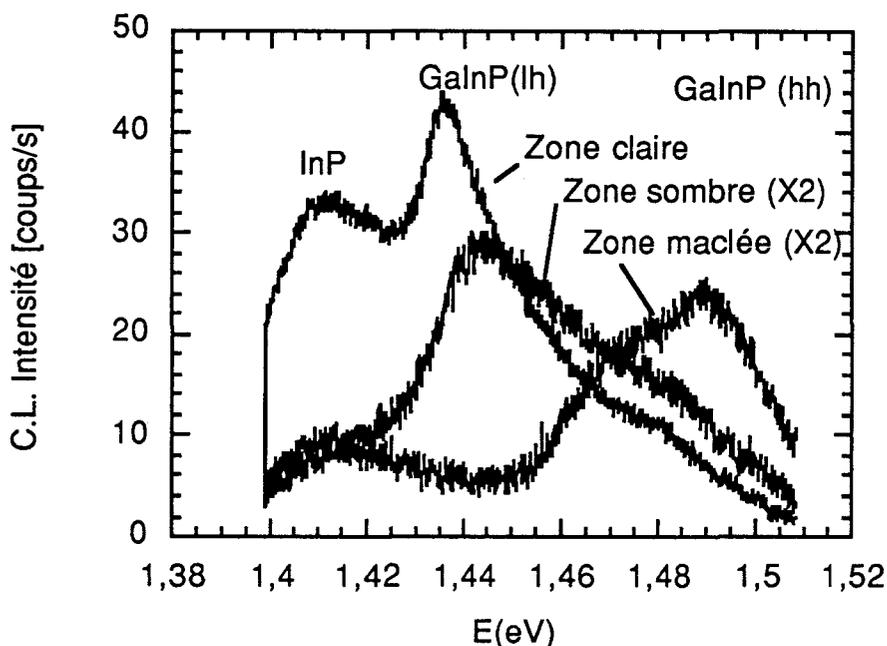


Figure 32: Spectres de cathodoluminescence de l'échantillon CE84S ($x_{Ga} = 11,2\%$; $\Delta a/a = -0,80\%$; $R_{[1\bar{1}0]} = 13\%$; $R_{[110]} = 43\%$) enregistrés à 5 keV.

Ce taux de relaxation élevé, observé au niveau de la zone maclée peut s'expliquer par une épaisseur de macle plus importante mais également par la présence simultanée de dislocations coins et parfaites. Ceci a pu être observé par microscopie électronique en transmission. Quant aux taux de relaxation relativement importants des zones claires, ils peuvent s'expliquer par la présence de dislocations d'interface de contraste non résolu par cathodoluminescence.

De manière générale, les zones maclées apparaissent les plus relaxées, mais comme nous le constatons ci-dessous certaines zones sombres de ces échantillons peuvent avoir des taux de relaxation plus élevés (Figure 33). Ceci peut s'expliquer par la présence de dislocations coins qui favorisent la relaxation.

Ainsi pour une partie de l'échantillon CE83S, les taux de relaxation s'élèvent à 9%, 20% et 24% respectivement pour les zones claires, maclées et sombres.

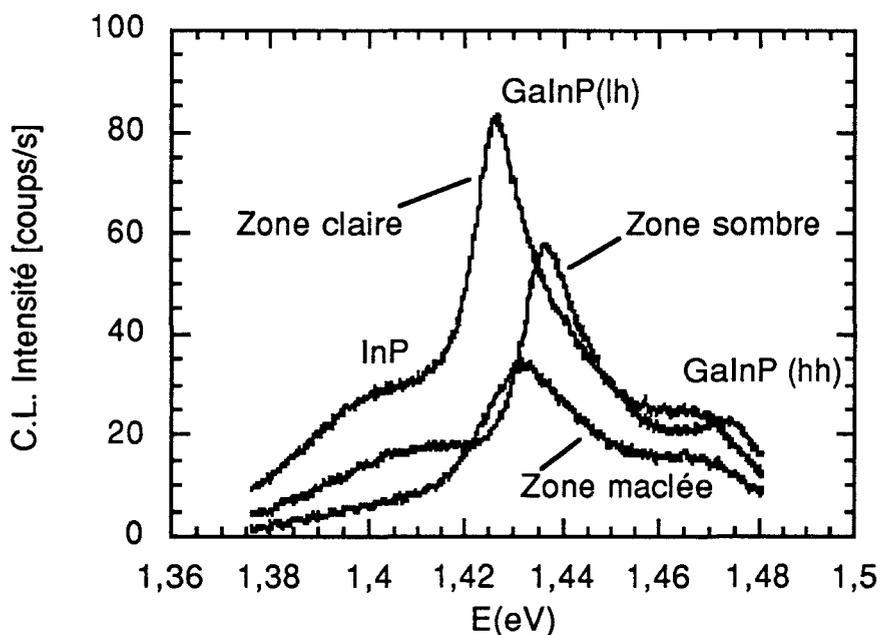


Figure 33: Spectres de cathodoluminescence de l'échantillon CE83S ($x_{Ga} = 10,6\%$; $\Delta a/a = -0,75\%$; $R_{[1\bar{1}0]} = 14\%$; $R_{[110]} = 29\%$) enregistrés à 5 keV.

Malgré les différences entre les taux de relaxation mesurés par spectroscopie de cathodoluminescence, on note cependant que leur moyenne spatiale reste cohérente avec le taux mesuré par HRXRD (Tableau 4).

Echantillon	CE83S	CE84S
Zone claire	10%	20%
Zone sombre	25%	30%
Zone maclée	25%	45%
Taux de relaxation moyen obtenu par CL	20%	28%
Taux de relaxation moyen obtenu par HRXRD	21,5%	28%

Tableau 4: Taux de relaxation moyens au niveau des zones claires, sombres et maclées.

IV - Conclusion.

Il existe dans les différents échantillons GaInP/InP/InP(n⁺) faiblement et fortement désadaptés, une grande densité de macles couplées à leurs dislocations partielles suivant la direction $[1\bar{1}0]$. Elles correspondent aux lignes noires de défauts fortement contrastées et alignées suivant la direction $[1\bar{1}0]$, détectées par cathodoluminescence. Selon nos observations, elles induisent par glissement dévié, des fautes d'empilement suivant la direction $[110]$. Ceci conduit à des structures en forme "de barreaux d'échelle". La densité de ces structures ainsi que l'épaisseur des macles augmentent avec le taux de désadaptation. Comme nous avons pu le remarquer, ceci se traduit par des taux de relaxation locaux assez conséquents au niveau de ces défauts plans. Ce résultat est en accord avec les travaux de Wagner et al. (1989, 1993, 1994) d'une part et de Hwang et al. (1991, 1992) d'autre part.

La densité de dislocations au niveau de l'interface est toujours très hétérogène. Ces dislocations ne sont corrélées ni aux macles ni aux fautes d'empilement observées et peuvent être à l'origine des fluctuations de luminescence observées entre les lignes noires. Dans le cas des systèmes faiblement désadaptés, ces dislocations se présentent sous forme de réseaux de dislocations parfaites 60° . En revanche, dans le cas des systèmes fortement désadaptés, la présence de dislocations de type coin explique les forts taux de relaxation observés dans ces systèmes.

Un examen attentif des spectres de luminescence à 77K montre qu'en moyenne, les zones les plus relaxées ont une luminescence plus faible que les zones moins contraintes. On peut ainsi suggérer que les hétérogénéités de luminescence observées sur de nombreux échantillons (figures 28, 29) proviennent de variations de la densité de ces dislocations d'interface. Cependant quelques spectres de cathodoluminescence présentent des caractéristiques opposées (figure 21), à savoir que la luminescence d'une zone plus relaxée peut être plus importante que celle d'une zone plus contrainte. La seule variation de la densité de dislocations d'interface ne peut donc être invoquée. On peut alors suggérer que ces hétérogénéités de luminescence sont associées à des variations de dopage ou de longueur de diffusion (et donc de densité de centres profonds dans le cas d'une recombinaison de type Shockley-Read-Hall) en relation avec des variations de même type dans le substrat.

La détermination, à l'échelle locale, des paramètres de diffusion-recombinaison (paramètres DR) devrait permettre de

vérifier ces hypothèses. Une telle étude, menée dans les hétérojonctions GaInP/InP/InP(n⁺), fait l'objet du chapitre IV.

REFERENCES CHAPITRE III

- Bensaada A., Chennouf A., Cochrane R.W., Leonelli R., Cova P. and Masut R.A. , J. Appl. Phys. Vol. 71, p.1737 (1992).
- Bouillet C., Thèse 3^{ème} cycle, Université de Lille (1993).
- Borcherds P.H. and Kunc K., J. Phys. C (U.K.) Solid. State Phys., Vol.11, p.4145 (1978).
- Cléton F., Sieber B., Bensaada A., Isnard L. and Masut R.A., Inst. Phys. Conf. Ser. No 134, p.655 (1993).
- Herbeaux C., Di Persio J. and Lefebvre A., Appl. Phys. Lett., Vol.54, p.1004 (1989).
- Herbeaux C., Thèse 3^{ème} cycle, Université de Lille (1990).
- Hickernell F.S. and Gayton W.R., J. Appl. Phys. Vol. 37, p.462 (1966).
- Hwang D.M., Bhat R., Schwarz S.A. and Chen C.Y., Mat. Res. Symp. Proc., Vol. 263, p.421 (1992).
- Hwang D.M., Schwarz S.A., Bhat R., Chen C.Y. , and Ravi T.S., Optical and Quantum Electronics Vol.23, S829 (1991).
- Kang J.M., Nouaoura M., Lassabatère L. and Rocher A., J. Cryst. Growth Vol.143, p.115 (1994).
- Marée P.M.J., Barbour J.C., Van der Veen J.F., Kavanagh K.L., Bulle-Lieuwma C.W.T. and Vieggers M.P.A., J. Appl. Phys. Vol.62, p.4413 (1987).
- Marzin J.Y., Charasse M.N. and Sermage B., Phys. Rev. B Vol. 31, p.8298 (1985).
- Merle P., Auvergne D., Mathieu H. and Chevallier J., Phys. Rev. B Vol. 15, p.2032 (1977).
- Pikus G.E. and Bir G.L., Sov. Phys. Sol. St. Vol.1, p.136 (1959).
- Ruden P.P., Shur M., Arch D.K., Daniels R.R., Grider D.E. and Nohava T.E., IEEE Trans. Electron. Devices Vol.36, p.2371 (1989).
- Shockley W., Phys. Rev. Vol.78, p.173 (1950).
- Wagner G., Gottschalch V., Rhan H. and Paufler P., phys. Stat. Sol. (a) Vol.112, p.519 (1989).
- Wagner G. and Paufler P., Phys. Stat. Sol.(a) 138, 389 (1993).
- Wagner G., Gottschalch V., Franzheld R., Kriegel S. and Paufler P., phys. Stat. Sol. (a) Vol.146, p.371 (1994).
- Zhu J.G. and Carter C.B., Philos. Mag. Vol.62, p.319 (1990).

CHAPITRE 4

**Détermination des
paramètres de diffusion et de
recombinaison des porteurs
minoritaires dans les
structures InP/InP(n+) et
GaInP/InP/InP(n+) -
Influence du recyclage de
photons.**

CHAPITRE IV

Détermination des paramètres de diffusion et de recombinaison des porteurs minoritaires dans les structures InP/InP(n⁺) et GaInP/InP/InP(n⁺). Influence du recyclage de photons.

Nous avons vu dans le chapitre III que les hétérogénéités de relaxation des hétérojonctions GaInP/InP/InP(n⁺) se manifestent, en imagerie de cathodoluminescence, par la présence de lignes noires et de zones d'intensité variable entre celles-ci. Les lignes noires ont été identifiées, comme étant des macles et des fautes d'empilement. Dans ce chapitre, nous étudions l'origine des fluctuations de luminescence des zones situées entre ces lignes noires, et qui en moyenne, semblent correspondre à des variations spatiales du taux de relaxation (chapitre III). Le contraste de ces hétérogénéités de luminescence est plus marqué à faible tension d'accélération qu'à forte tension, et peut atteindre 20%.

Une telle étude, qui nécessite la détermination des paramètres de diffusion-recombinaison (paramètres DR) a été menée, à 300 K, dans les hétérojonctions GaInP/InP/InP(n⁺), en effectuant des mesures d'intensité de cathodoluminescence polychromatique en fonction de la tension d'accélération des électrons incidents (courbes $I_{CL} = f(E_0)$). Les courbes expérimentales ont été ajustées par des courbes calculées au moyen d'un modèle de diffusion des porteurs dans la structure.

Le nombre de paramètres à déduire des courbes expérimentales est relativement élevé:

- longueurs de diffusion dans les couches épitaxiées et tampon, et dans le substrat.
- vitesses de recombinaison à la surface libre et aux interfaces GaInP/InP/InP(n⁺) et InP/InP(n⁺).
- coefficients d'absorption dans les couches et le substrat.

Afin de réduire au minimum le nombre de paramètres à ajuster à partir des courbes polychromatiques expérimentales, nous avons procédé de la façon suivante:

1) Nous avons tout d'abord étudié une homojonction InP/InP(n⁺) ainsi que son substrat grâce à un trou existant dans la couche épitaxiée. Puis nous avons étudié l'hétérojonction GaInP/InP/InP(n⁺) qui présentait la plus grande épaisseur de

couche épitaxiée (échantillon CD21S: tableau 1 chap.III) afin d'accéder à la valeur de la longueur de diffusion dans la couche et d'en détecter d'éventuelles variations. Enfin, nous avons effectué quelques mesures sur l'échantillon CE84S (épaisseur de couche épitaxiée 0,55 micron) qui présente des fluctuations de luminescence de l'ordre de 15%, ainsi que sur les échantillons CE88S et CE86S.

2) Lorsque cela était possible, nous avons acquis, sur tous les échantillons étudiés, des spectres de cathodoluminescence à différentes tensions d'accélération conjointement aux courbes polychromatiques. Lorsque nous ne disposons que de courbes polychromatiques, nous déterminons les paramètres DR par comparaison avec les résultats obtenus de manière plus complète sur d'autres zones.

I - Modélisation de l'intensité de cathodoluminescence.

Les fortes différences de dopage entre les couches des échantillons InP/InP(n⁺) et GaInP/InP/InP(n⁺) entraînent la présence d'un léger champ électrique de part et d'autre des interfaces. Sous injection, nous considérons que la densité de porteurs est suffisante pour induire un aplatissement de la structure de bande. Nous considérons de la même façon que sous injection, la zone de charge d'espace qui existe vraisemblablement à la surface des échantillons disparaît.

Nous admettrons donc que le déplacement des porteurs dans ces différentes structures s'effectue uniquement par diffusion.

1-1 Densité des porteurs minoritaires.

La diffusion des porteurs minoritaires est régie par l'équation de continuité (cf. chap.II- & I-4):

$$D_i \frac{d^2 \Delta p_i(z)}{dz^2} - \frac{\Delta p_i(z)}{\tau_i} = - g(z) \quad (1)$$

où le premier terme décrit la diffusion des porteurs minoritaires en excès dans la i^{ème} couche et le second terme représente la recombinaison des trous. $g(z)$ est la fonction de génération à une dimension des paires électron-trou dans le matériau. Nous avons choisi la fonction de génération analytique de Akamatsu et al. (1981) obtenue par des simulations de Monte-Carlo:

$$g(z) = a \left\{ 1,1 + 7,13 \frac{z}{\left(\frac{r_1}{3}\right)} \right\} \pi + \left\{ \sigma_1^2 \exp\left(-\frac{z^2}{\sigma_1^2}\right) + 3,4 \tau_1^2 \exp\left(-\frac{z^2}{\sigma_2^2}\right) + 96 \tau_2^2 \exp\left(-\frac{z^2}{\sigma_3^2}\right) \right\}$$

(2)

où a est un coefficient de normalisation, et:

$$\sigma_1^2 = 2 \left(\frac{r_1}{3}\right)^2 \quad (3)$$

$$\sigma_2^2 = 2 \left(\frac{r_1}{6}\right)^2 \quad (4)$$

$$\sigma_3^2 = 2 \left(\frac{r_1}{12}\right)^2 \quad (5)$$

$$\tau_1^2 = 2 \left(\frac{r_1}{9}\right)^2; \tau_2^2 = 2 \left(\frac{r_1}{27}\right)^2 \quad (6)$$

r_1 représente la profondeur de pénétration des électrons incidents selon la formule de Gruen (cf. chap. II).

La solution de l'équation de continuité à une dimension a la forme suivante (De Meerschmann 1990):

$$\Delta p_i(z) = A_i \exp(z/L_i) + B_i \exp(-z/L_i) + \int_V \chi_i(z,z') \frac{g(z')}{D_i} dz' \quad (7)$$

V est le volume du matériau et $\chi_i(z,z')$ la fonction de Green:

$$\chi_i(z,z') = \frac{L_i}{2} \exp\left(-\frac{|z-z'|}{L_i}\right) \quad (8)$$

est solution de l'équation de diffusion dans le cas d'une génération brève et intense:

$$D_i \frac{d^2 \chi_i(z,z')}{dz^2} - \frac{\chi_i(z,z')}{\tau_i} = -\delta(z,z') \quad (9)$$

où $\delta(z,z')$ représente le pic de Dirac.

La détermination des constantes A_i et B_i nécessite la connaissance des conditions aux limites qui relient la vitesse de recombinaison à la surface ou à une interface avec la densité des porteurs minoritaires.

Ainsi à la surface libre ($z=0$; $i=1$ pour toutes les configurations):

$$D_1 \frac{d\Delta p_1(z)}{dz} = V_0 \Delta p_1(z) \quad (10)$$

où V_0 est la vitesse de recombinaison (cm/s) des porteurs à la surface libre du semiconducteur.

A l'infini ($i=1$ pour le substrat $\text{InP}(n^+)$, $i=2$ pour l'homojonction $\text{InP}/\text{InP}(n^+)$, $i=3$ pour l'hétérojonction $\text{GaInP}/\text{InP}/\text{InP}(n^+)$):

$$\Delta p (i=1;2;3) (\infty) = 0 \quad (11)$$

cette condition mène à: $A (i=1;2;3) = 0 \quad (12)$

Pour l'interface $\text{InP}/\text{InP}(n^+)$ ($i=2$ pour l'homojonction $\text{InP}/\text{InP}(n^+)$, $i=3$ pour l'hétérojonction $\text{GaInP}/\text{InP}/\text{InP}(n^+)$):

$$\vec{J}_i(e_i) - \vec{V}_{i,i+1} \Delta p_i(e_i) = \vec{J}_{i+1}(e_i) \quad (13)$$

$$\vec{J}_{i+1}(e_i) - \vec{V}_{i+1,i} \Delta p_{i+1}(e_i) = \vec{J}_i(e_i) \quad (14)$$

où $\vec{V}_{i,i+1}$ et $\vec{V}_{i+1,i}$ sont les vitesses de recombinaison de porteurs minoritaires respectivement du côté de la couche InP et du côté du substrat; En considérant ces deux vitesses égales en valeur absolue, nous obtenons:

$$\Delta p_i(e_i) = \Delta p_{i+1}(e_i) \quad (15)$$

Pour l'interface GaInP/InP (seulement dans le cas de l'hétérojonction $\text{GaInP}/\text{InP}/\text{InP}(n^+)$):

$$\vec{J}_1(e_1) - \vec{V}_{12} \Delta p_1(e_1) = \vec{J}_2(e_1) \quad (16)$$

$$\vec{J}_2(e_1) - \vec{V}_{21} \Delta p_2(e_1) = \vec{J}_1(e_1) \quad (17)$$

où $\vec{J}_1 (e_1)$ et $\vec{J}_2 (e_1)$ sont les densités de courant de porteurs minoritaires; \vec{V}_{12} et \vec{V}_{21} sont leurs vitesses de recombinaison respectivement du côté de la couche supérieure et inférieure; En considérant égaux ces deux paramètres, nous obtenons:

$$\Delta p_1 (e_1) = \Delta p_2 (e_1) \quad (18)$$

Les valeurs des coefficients A_i et B_i sont obtenues en résolvant les équations (11), (15) et (18).

1-2 Intensité de cathodoluminescence.

L'intensité de cathodoluminescence explicitée au chapitre II (& I-4) peut également s'écrire comme suit lorsque l'on tient compte des pertes optiques dans le matériau:

$$I_{cl} = (1-R) \int_V A(z) \frac{\Delta p(z)}{\tau_r} dz \quad (19)$$

Où le terme $(1-R)$ représente la transmission des photons à travers la surface libre; nous considérons R le coefficient de réflexion:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (20)$$

indépendant de l'angle d'incidence, ce qui est valide en première approximation pour θ compris entre 0 et θ_c (angle critique de réfraction des photons à la surface semiconducteur/vide) pour une onde électromagnétique non-polarisée (Holt 1974).

L'intensité de cathodoluminescence peut également s'écrire en fonction de l'efficacité de luminescence:

$$I_{cl} = (1-R) \int_V A(z) \eta \frac{\Delta p(z)}{\tau} dz \quad (21)$$

Cette efficacité de luminescence encore appelée rendement quantique, est donnée par le rapport de la durée de vie totale sur la durée de vie radiative:

$$\eta = \frac{\tau}{\tau_r} = \frac{R_r}{R_t} \quad (22)$$

où R_r désigne le taux de recombinaisons radiatives, et R_t le taux de recombinaisons totales.

Les paramètres de correction du système de cathodoluminescence ne sont toutefois pas tenus en compte dans ces dernières expressions où:

V est le volume du matériau.

et τ est la durée de vie totale des porteurs minoritaires qui s'écrit en fonction des durées de vie radiatives et non-radiatives:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (23)$$

Dans le cas de recombinaisons bande à bande et en injection faible ($\Delta p(z) \ll n_0$) (cf. chap.II & I-4), la durée de vie radiative s'exprime (Bebb et Williams 1972):

$$\tau_r = \frac{1}{Bn_0} \quad (24)$$

où B est la constante de recombinaison radiative ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

Ainsi l'intensité de cathodoluminescence peut s'écrire:

$$I_{cl} = (1-R) Bn_0 \int_V A(z) \Delta p(z) dz \quad (25)$$

Le terme $A(z)$ représente les pertes optiques par absorption des photons dans le matériau avant leur sortie (Hergert et al. 1987):

$$A(z) = \int_0^{\theta_c} \exp\left(\frac{-\alpha z}{\cos\theta}\right) \sin\theta d\theta \quad (26)$$

où α est le coefficient d'absorption moyenné sur l'étendue des énergies d'émission photonique et θ_c est l'angle critique correspondant à la réflexion totale des photons à l'interface semiconducteur/vide (angle critique de réfraction des photons à la surface semiconducteur/vide):

$$\sin\theta_c = 1/n; \quad (27)$$

où n est l'indice de réfraction optique.

Lorsque θ est supérieur à θ_c (16° pour la plupart des semiconducteurs), la radiation subit une réflexion totale à la surface.

Dans la configuration du semiconducteur massif InP (n^+), l'intensité émise est calculée directement à partir de la relation (25) avec $A(z)$ donné par la relation (26).

Dans le cas de l'homojonction et de l'hétérojonction, la relation (25) doit être modifiée afin de tenir compte des différences de largeur de bande interdite et de dopage des différentes couches. Ainsi pour l'homojonction InP/InP(n^+), l'intensité de luminescence globale s'écrit:

$$I_{cl} = (1-R) \left[B_{n(0,1)} \int_0^{e_1} A_1(z) \Delta p_1(z) dz + B_{n(0,2)} \int_{e_1}^{\infty} A_2(z) \Delta p_2(z) dz \right] \quad (28)$$

où e_1 correspond bien sûr à l'épaisseur de la couche InP.

Avec:

$$A_1(z) = \int_0^{\theta_c} \exp\left(\frac{-\alpha_1 z}{\cos\theta}\right) \sin\theta d\theta \quad (29)$$

Les photons issus du substrat InP(n^+) étant comme nous le verrons, fortement réabsorbés par la couche, la fonction $A_2(z)$ s'écrit:

$$A_2(z) = \int_0^{\theta_c} \exp\left(\frac{-\alpha_1' e_1}{\cos\theta}\right) \sin\theta d\theta + \int_0^{\pi} \exp\left(\frac{-\alpha_2(z-e_1)}{\cos\theta}\right) \sin\theta d\theta \quad (30)$$

où α_1' représente le coefficient d'absorption par la couche du photon émis par le substrat et α_2 le coefficient d'absorption par le substrat du photon émis par ce même substrat. Nous négligeons la réflexion qui existe à l'interface InP/InP(n^+). En effet l'indice de réfraction étant 0,4% plus faible dans le substrat fortement dopé (Erman et al. 1986; annexe du chap. II), cela mène à un coefficient de transmission de 99,9996%.

Pour l'hétérojonction GaInP/InP/InP(n^+), l'intensité de luminescence globale s'écrit:

$$I_{cl} = (1-R) \left[B_{n(0,1)} \int_0^{e_1} A_1(z) \Delta p_1(z) dz + B_{n(0,2)} \int_{e_1}^{e_2} A_2(z) \Delta p_2(z) dz + B_{n(0,3)} \int_{e_2}^{\infty} A_3(z) \Delta p_3(z) dz \right] \quad (31)$$

Compte tenu de la faible composition en gallium des couches GaInP, nous considérerons l'indice de réfraction de la couche GaInP identique à celui de la couche tampon InP: le coefficient de réflexion à l'interface GaInP/InP sera ainsi pris égal à zéro.

D'autre part, la largeur de la bande interdite du composé ternaire étant supérieure à celle de la couche tampon InP non dopée, nous considérons que les photons émis par cette dernière couche ne sont pas réabsorbés par la couche GaInP, ainsi:

$$A_1(z) = \int_0^{\theta_c} \exp\left(\frac{-\alpha_1 z}{\cos\theta}\right) \sin\theta d\theta \quad (32)$$

et
$$A_2(z) = \int_0^{\theta_c} \exp\left(\frac{-\alpha_2(z-e_1)}{\cos\theta}\right) \sin\theta d\theta \quad (33)$$

En revanche, le substrat étant fortement dopé nous verrons que nous devons tenir compte de la réabsorption des photons issus du substrat par la couche InP tampon et par la couche GaInP, ainsi:

$$A_3(z) = \int_0^{\theta_c} \exp\left(\frac{-\alpha_1' e_1}{\cos\theta}\right) \sin\theta d\theta \quad (34)$$

$$\int_0^{\pi} \exp\left(\frac{-\alpha_2' (e_2 - e_1)}{\cos\theta}\right) \sin\theta d\theta$$

$$\int_0^{\pi} \exp\left(\frac{-\alpha_3 (z - e_2)}{\cos\theta}\right) \sin\theta d\theta$$

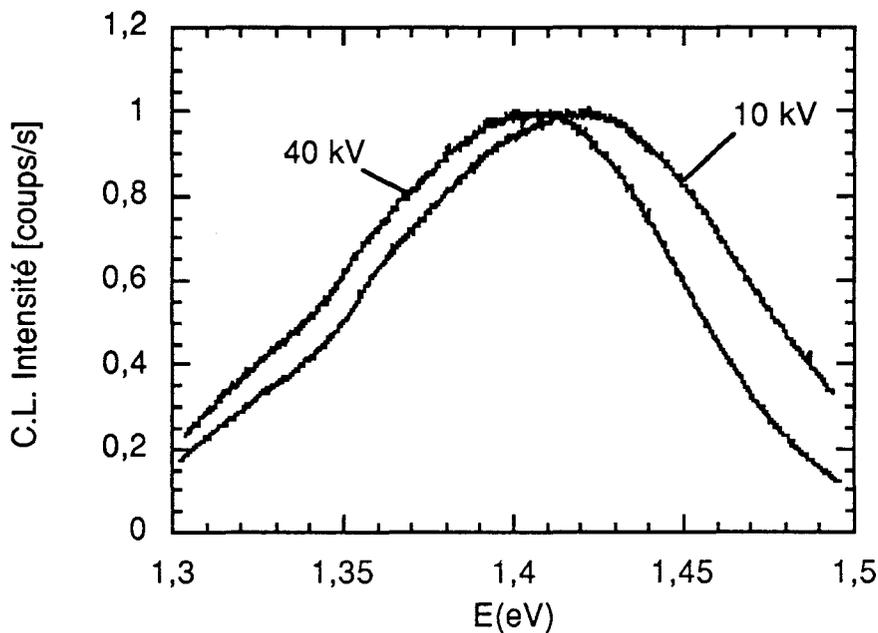
où e_1 et e_2 représentent respectivement les coordonnées des interfaces GaInP/InP et InP/InP(n^+). α_1' , α_2' , et α_3 représentent les coefficients d'absorption du photon émis par le substrat InP(n^+) et absorbé respectivement par la couche GaInP, par la couche tampon InP et par le substrat InP(n^+) lui-même.

II - Détermination des paramètres électriques locaux dans le substrat InP (n⁺) et dans l'homojonction InP/InP (n⁺). Etude semi-quantitative et spectroscopique. Evidence du recyclage de photons.

Nous avons tout d'abord déterminé les paramètres locaux de diffusion et de recombinaison pour le substrat InP(n⁺): une petite partie du substrat InP(n⁺) de l'échantillon A7F 237S avait été protégée lors de l'épitaxie. L'étude a été effectuée à cet endroit qui a subi les conditions de l'épitaxie sans recevoir le dépôt.

II-1 Etude du substrat InP (n⁺).

Les spectres de cathodoluminescence enregistrés à température ambiante au niveau du substrat s'étendent de 1,25 eV jusque 1,55 eV:



BU
LILLE

Figure 1: Spectres de cathodoluminescence normalisés, enregistrés à puissance constante ($P=4.10^{-5}W$) au niveau du substrat InP(n⁺).

Lorsque la tension d'accélération des électrons incidents passe de 10 keV à 40 keV, la position du pic se déplace vers le rouge de 12 meV et la largeur à mi-hauteur décroît (Figure 1).

L'intensité de cathodoluminescence recueillie de façon polychromatique augmente relativement rapidement avec la tension d'accélération (Figure 2). Ces expériences ont été menées également à puissance constante.

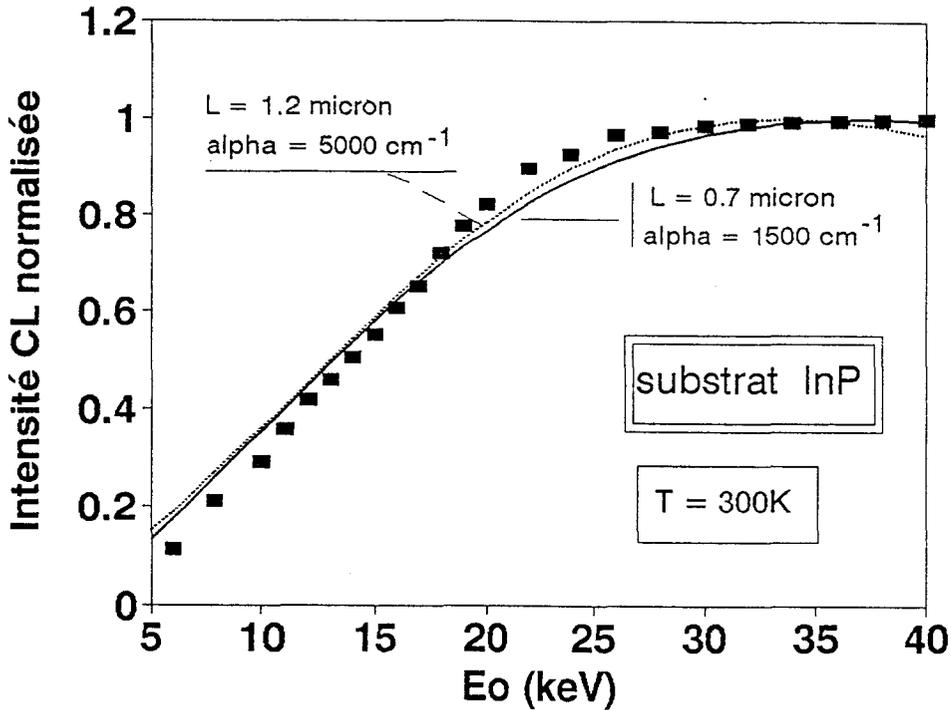


Figure 2: Evolution de l'intensité de luminescence recueillie en fonction de la tension d'accélération des électrons incidents ($P=4 \cdot 10^{-5}W$).

II-2 Etude de l'homojonction InP/InP (n⁺).

Dans le cas de l'homojonction InP/InP(n⁺), la variation de l'intensité de luminescence polychromatique avec la tension d'accélération des électrons incidents est présentée sur la figure 3.

Les courbes ont été enregistrées à des puissances constantes de $4 \cdot 10^{-5}W$ et $2 \cdot 10^{-4}W$. Dans les deux cas, l'intensité de luminescence évolue lentement pour des tensions d'accélération inférieures à 25 keV. La pente de la courbe enregistrée pour une puissance de $2 \cdot 10^{-4}W$ est cependant un peu plus abrupte.

En revanche, quand la tension d'accélération atteint la valeur de 30keV, on note que les pentes augmentent de façon radicale. Les deux courbes deviennent alors indiscernables.

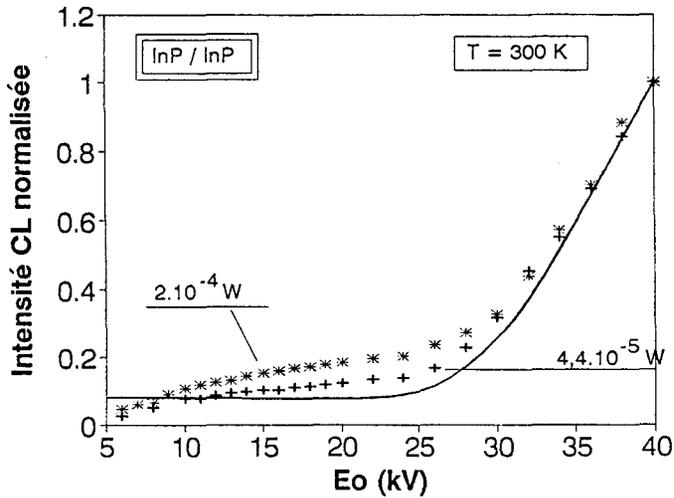


Figure 3: Evolution de l'intensité de luminescence polychromatique recueillie en fonction de la tension d'accélération des électrons incidents (+ $P=4.10^{-5}W$ et * $P=2.10^{-4}W$).

Les figures 4a, 4b et 4c montrent l'évolution des spectres avec la tension d'accélération des électrons incidents.

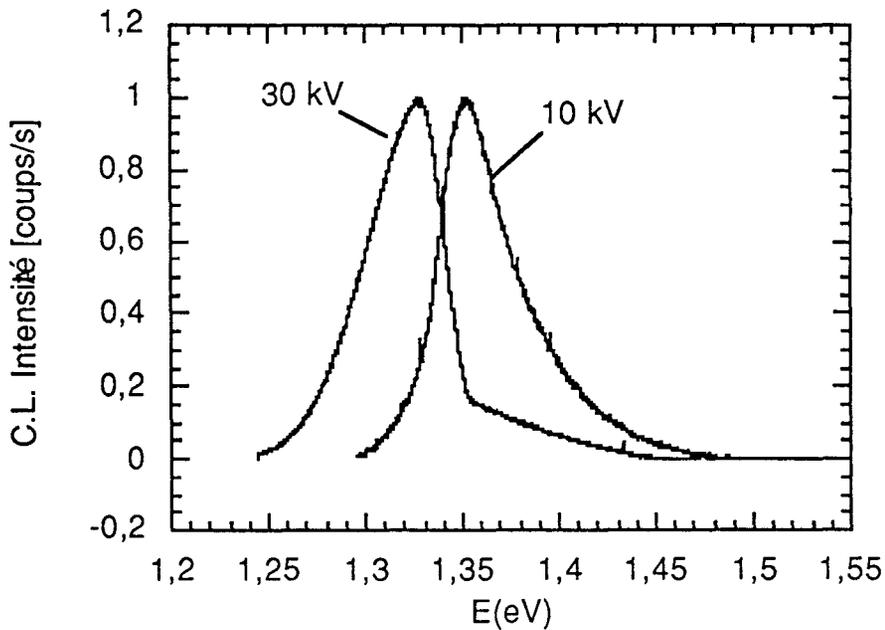


Figure 4a: Spectres de cathodoluminescence normalisés, enregistrés à puissance constante ($P=4.10^{-5}W$) au niveau de la couche InP/InP(n^+).

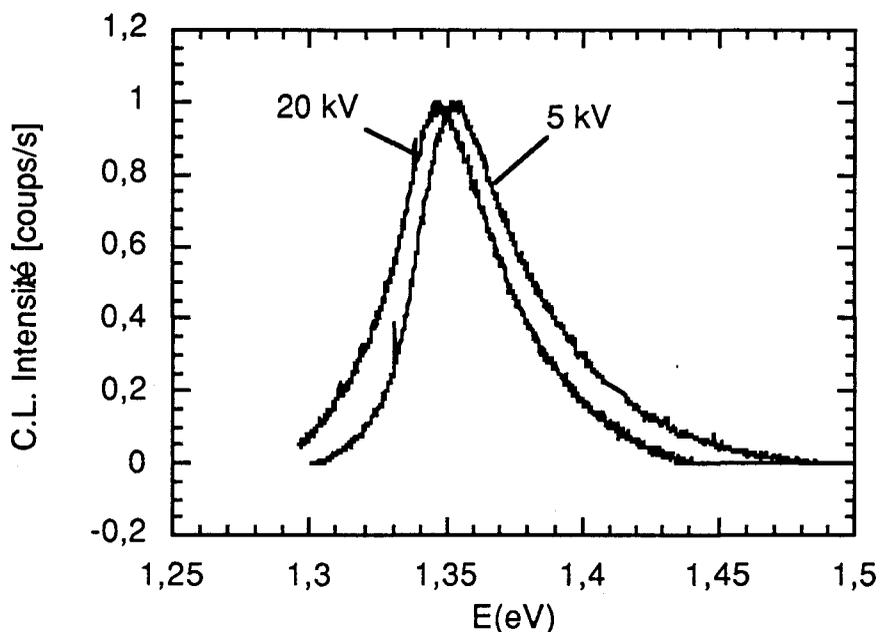


Figure 4b: Spectres de cathodoluminescence normalisés, enregistrés à puissance constante ($4 \cdot 10^{-5} \text{W}$) au niveau de la couche InP/InP(n⁺).

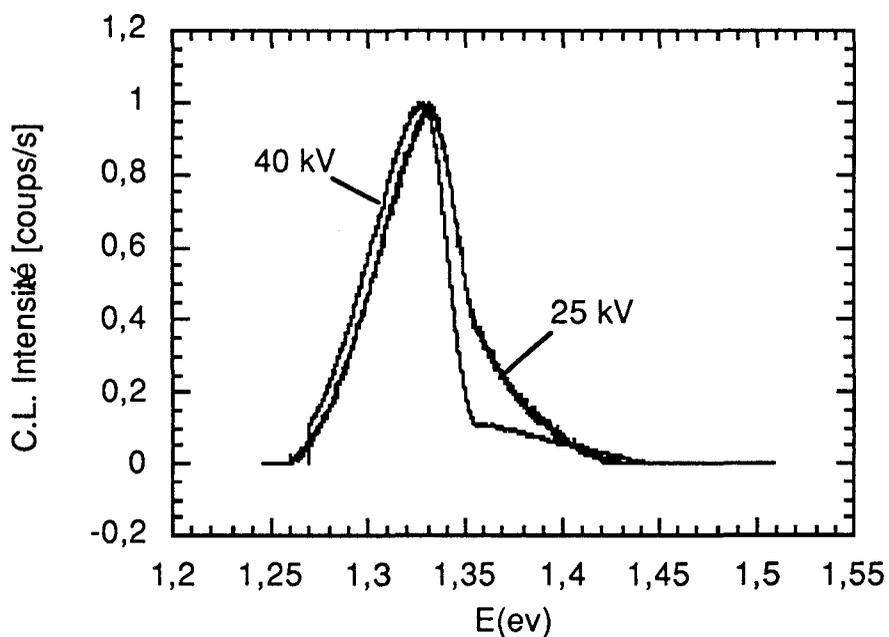


Figure 4c: Spectres de cathodoluminescence normalisés, enregistrés à puissance constante ($4 \cdot 10^{-5} \text{W}$) au niveau de la couche InP/InP(n⁺).

Pour une tension d'accélération inférieure à 20 keV ($R_p = 1,8\mu\text{m}$) (Figure 4b), ils apparaissent conformes à ce que l'on attend d'un matériau non dopé. Dans ce cas, c'est à dire entre 5 keV et 20 keV, le pic se décale vers les basses énergies d'environ 10meV. Quand le faisceau d'électrons commence à pénétrer dans le substrat ($E_0 = 25 \text{ keV}$, $R_p = 2,7\mu\text{m}$) la forme du spectre évolue fortement (Figure 4a, 4c): l'émission à haute énergie est fortement réduite tandis que l'émission à faible énergie s'accroît. De plus, le pic de cathodoluminescence est fortement déplacé vers les basses énergies: de 1,345 eV à 20 keV jusque 1,33 eV à 25 keV.

II-3 Détermination des paramètres de diffusion et de recombinaison.

La luminescence émise par le phosphore d'indium à température ambiante, est associée à des recombinaisons bande à bande (Kim and Streetman 1991).

II-3 a) Valeur théorique de la longueur de diffusion associée à une recombinaison radiative bande à bande.

Quand les valeurs de la mobilité des porteurs minoritaires et de la constante radiative B sont connues, la valeur théorique de la longueur de diffusion de ces porteurs minoritaires peut être évaluée relativement facilement dans le cas d'une recombinaison purement radiative:

$$L_{\text{rad}} = \sqrt{D \tau_r}$$

avec $D = \frac{\mu kT}{e}$ et $\tau_r = \frac{1}{Bn_0}$:

soit $L_{\text{rad}} = \sqrt{\frac{\mu kT}{eBn_0}}$

Cette valeur correspond à la valeur théorique maximale que peut avoir la longueur de diffusion si aucun autre type de recombinaison (S.R.H. ou Auger) ne tend à la réduire.

Les valeurs de la constante de recombinaison radiative B trouvées dans la littérature varient de $1,3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à $6,4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (Ahrenkiel et al. 1988, Parrot 1993, Varshni 1967, Bothra et al. 1991). Celles-ci ont toutes été mesurées expérimentalement. Ceci conduit dans le cas d'un échantillon de dopage n^+ estimé à $10^{19}/\text{cm}^3$ à des durées de vie comprises entre $7,7 \cdot 10^{-11} \text{ s}$ et $1,6 \cdot 10^{-8} \text{ s}$. En fait, les mesures ne peuvent pas donner de résultat fiable. En effet, quand elles sont réalisées sur un échantillon non dopé, des recombinaisons s'effectuent par l'intermédiaire de niveaux profonds (S.R.H.). D'autre part, quand des échantillons fortement dopés sont utilisés, l'effet du recyclage de photons modifie complètement la valeur de constante radiative mesurée. En outre, toutes les valeurs reportées, excepté une, sont supérieures à celle de GaAs (Ridley 1989). Ceci n'est pas cohérent avec le fait que la constante B et $\frac{1}{\tau}$ augmentent avec la largeur de bande interdite du matériau étudié.

Nous avons alors évalué la constante B en utilisant l'expression de Lasher et Stern (1964) qui n'est valide que pour les matériaux non-dégénérés:

$$B = \frac{e^2 n h (2\pi)^{1/2}}{12\pi \epsilon_0 c^3 k^{3/2}} \times \frac{E_{g0}^2 (E_{g0} + \Delta)}{E_{g0} + 2\Delta/3} \times T^{-3/2} \\ \times \frac{[m_{hh}/(m_c + m_{hh})]^{3/2} + [m_{lh}/(m_c + m_{lh})]^{3/2}}{m_{hh}^{3/2} + m_{lh}^{3/2}}$$

E_{g0} représente la largeur de bande interdite du matériau, n est l'indice de réfraction; e , h , ϵ_0 , k et Δ sont la charge électronique, la constante de Planck, la permittivité du vide, la constante de Boltzmann et l'énergie spin-orbite d'écartement entre les bandes de trous lourds et de trous légers; T est la température du semiconducteur. m_c , m_{lh} et m_{hh} sont respectivement les masses effectives des électrons, des trous légers et des trous lourds. Une valeur de E_{g0} de $1,341 \text{ eV}$ est calculée à partir du spectre enregistré au niveau de l'homojonction InP/InP(n^+) à 5 keV . Le pic apparaît à une énergie correspondant à $E_{g0} + kT/2$ (Bebb et Williams 1972).

A 300 K , nous trouvons ainsi une valeur de B de $9,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ en considérant $m_c = 0,077 m_0$, $m_{lh} = 0,089 m_0$ et $m_{hh} = 0,72 m_0$ (Bugajski et al. 1985), $E_g = 1,341 \text{ eV}$ et $\Delta = 0,108 \text{ eV}$. La valeur de B devrait cependant être plus faible dans le matériau fortement dopé compte tenu du fait que sa valeur décroît quand le dopage augmente, conformément à l'effet de remplissage de bande (band-filling effect) (Casey et Stern 1964). La valeur de $9,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

semble néanmoins raisonnable car elle est inférieure à celle de $2.10^{-10} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ qui est communément admise pour GaAs (Strauss et al. 1994).

11-3 b) Substrat InP fortement dopé.

La forme du spectre de cathodoluminescence obtenu au niveau du substrat (Figure 1), associée à la forte valeur de la position en énergie du maximum montre que le semiconducteur est dégénéré.

Selon Bugajski et al. (1985), il est possible d'estimer le niveau de dopage à partir de la position du maximum du pic de cathodoluminescence obtenu à 10 keV. Pour le substrat InP(n⁺), celle-ci est de 1,42 eV:

$$E_{\text{pcl}} = E_g - E_c + E_f = E_{g0} - E_{\text{exch}} - E_c + E_f$$

E_g et E_{g0} correspondent respectivement à la largeur de la bande interdite du matériau non dégénéré et dégénéré; E_{exch} est le terme d'interaction électron-électron qui produit un rétrécissement de la largeur de bande interdite. E_c est le terme d'interaction électron-impuretés (interaction coulombienne) et E_f est l'énergie de fermi dans le cas d'une structure de bande non parabolique. Leur dépendance par rapport au dopage s'exprime par (Bugajski et al. 1985):

$$E_{\text{exch}} = 2,25.10^{-8} (n_0)^{1/3}$$

$$E_c = \left(\frac{\hbar^2 \pi^{4/3}}{3^{1/3}} \right) \left(\frac{1}{m_c} \right) \left[1 - 1,660 (3\pi^2)^{2/3} \left(\frac{\hbar^2}{2m_c} \right) \frac{n_0^{2/3}}{E_g} \right] n_0^{2/3}$$

$$E_f = 4,733.10^{-14} n_0^{2/3} \left[1 - 2,922.10^{-14} n_0^{2/3} \right]$$

Nous trouvons ainsi une valeur de dopage n_0 de $1,7.10^{19}/\text{cm}^3$ et une largeur de bande interdite réduite à 1,16eV:

$$E_g = E_{g0} - E_{\text{exch}} - E_c$$

La figure 2 montre que le lissage de la courbe d'intensité de cathodoluminescence polychromatique normalisée correspond à une vitesse de recombinaison à l'interface de 3.10^6 cm/s , et différents couples de paramètres (L ; α) possibles. Selon Bothra (1991), cette forte valeur de recombinaison à l'interface peut résulter d'un fort dopage. Nous avons choisi de présenter deux

couples de paramètres ($L=1,2\mu\text{m}$; $\alpha=5000\text{cm}^{-1}$) et ($L=0,7\mu\text{m}$; $\alpha=1500\text{cm}^{-1}$) permettant de lisser les courbes expérimentales. Toutes les combinaisons (L ; α) entre ces deux-ci sont néanmoins possibles, car selon les calculs théoriques, toute augmentation de la valeur du coefficient d'absorption peut être compensée par une augmentation de la valeur de la longueur de diffusion. Ceci montre qu'il est important de connaître de façon assez précise la valeur réelle du coefficient d'absorption du matériau étudié. Cependant, pour les expériences présentées ici, les émissions photoniques sont émises et recueillies dans une large gamme de longueur d'onde. Nous considérons donc un coefficient d'absorption moyen. Nous notons toutefois que si l'absorption spectrale de l'échantillon était connue, une légère incertitude pourrait subsister concernant la valeur réelle à considérer. La valeur de la longueur de diffusion L déterminée est donc également assujettie à une légère incertitude.

Les spectres $\alpha = f(h\nu)$ présentés par Bugajski et al. (1985) dans le matériau massif InP dopé soufre de 1 à $2.10^{19}/\text{cm}^3$, montrent l'effet bien connu de "Burstein Moss". Celui-ci se traduit par rapport à l'échantillon non dopé, par une augmentation plus modérée du coefficient d'absorption avec le dopage, lorsque l'énergie dépasse $1,29\text{eV}$. En considérant les différentes valeurs publiées, nous considérons un coefficient d'absorption pondéré égal à 1500cm^{-1} . Nous estimons ainsi que la longueur de diffusion de $0,7\mu\text{m}$ est la plus probable. Cette valeur reste toutefois supérieure à celle calculée en considérant une recombinaison purement radiative. En effet, en considérant une mobilité des trous de $100\text{cm}^2/\text{Vs}$ (Siegel et Kühnel 1991), et une constante B de $9,5.10^{-11}\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$, nous estimons la longueur de diffusion radiative à $0,4\mu\text{m}$. Ce résultat, associé à ceux obtenus lors de l'analyse spectrale, témoignent d'un phénomène de recyclage de photons. Comme la recombinaison radiative est prédominante dans les échantillons InP fortement dopés (Augustine 1993, Fossaert 1995), la longueur de diffusion mesurée peut être reliée à celle calculée théoriquement:

$$L_{\text{rad.}} = \Phi^{1/2} \cdot L$$

où Φ , le coefficient d'Asbeck est dans notre cas égal à 3 . Cette valeur est supérieure à celle utilisée par Asbeck pour un échantillon GaAs de type n et d'épaisseur inférieure à $1\mu\text{m}$ (Asbeck 1977). Ceci se justifie par le fait que l'efficacité du recyclage de photons s'accroît avec l'épaisseur de l'échantillon (Augustine et al. 1993).

11-3 c) Homojonction InP/InP (n⁺).

Le décalage observé entre les spectres enregistrés à 5 keV et 20 keV dans l'homojonction InP/InP (n⁺) (Figure 4b, tableau 1) est dû à un phénomène de recyclage de photons dans la couche épitaxiée (Ahrenkiel et al. 1992, Cléton et al. 1995). Nous avons utilisé ce décalage afin d'évaluer la valeur du coefficient d'absorption $\alpha(\hbar\omega)$ dans cette couche. Dans un premier temps, nous ajustons le spectre obtenu à 5 keV par une fonction analytique. Puis nous comparons cette fonction avec la formule de van Roosbroeck-Shockley valable dans les semiconducteurs non-dégénérés (Bebb et Williams 1972). Celle-ci relie le coefficient d'absorption $\alpha(\hbar\omega)$ à l'intensité de luminescence:

$$\alpha(\hbar\omega) = I_{cl0}(\hbar\omega) \frac{h^3 c^2}{8\pi n^2 (\hbar\omega)^2} \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega - \Delta E_f}{KT}\right) - 1 \right]$$

ΔE_f désigne la séparation des quasi-niveaux de Fermi des électrons et des trous.

Nous en déduisons alors l'évolution du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie $\hbar\omega$ (Figure 5b).

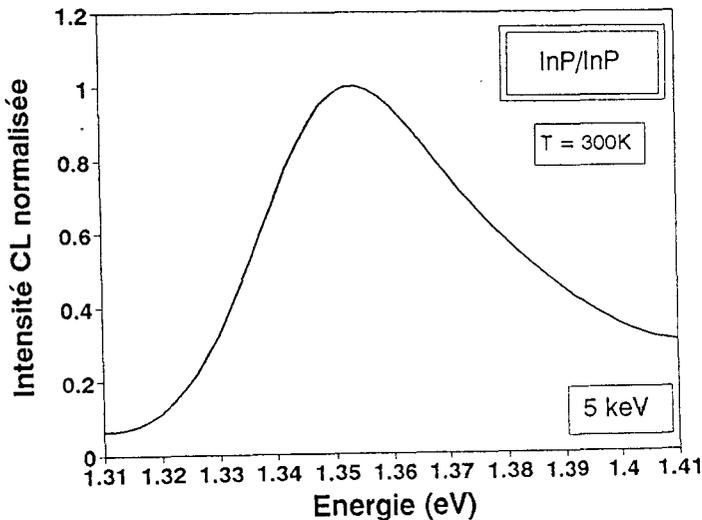


Figure 5a: Spectre de cathodoluminescence normalisé, enregistré à 5 keV ($P=4.10^{-5}W$) dans la couche InP/InP(n⁺).

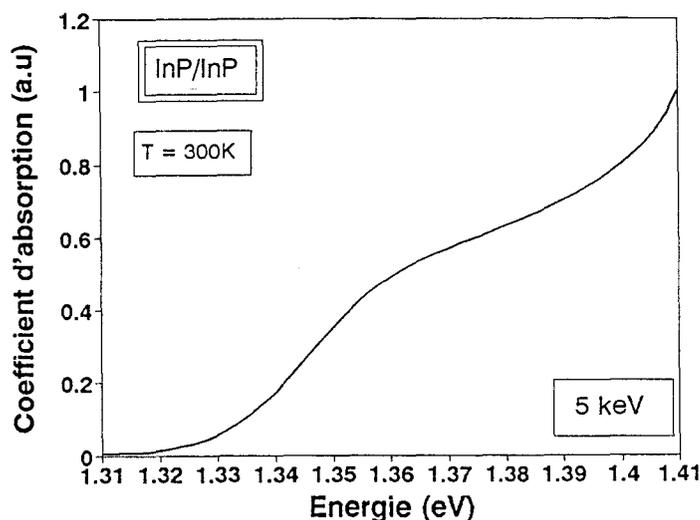


Figure 5b: Evolution du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie ($\hbar\omega$).

Les intensités de cathodoluminescence "réelle" $I_{cl0}(\hbar\omega)$ et observée $I_{cl}(\hbar\omega)$ sont reliées par la relation (Holt 1974):

$$I_{cl}(\hbar\omega) = (1-R) I_{cl0}(\hbar\omega) \frac{1 - \exp(-\alpha(\hbar\omega)t)}{\alpha(\hbar\omega)t}$$

Où t représente l'épaisseur du matériau concerné par le processus de recyclage de photons. En considérant t égal à la différence des profondeurs de pénétration entre 5 keV et 20 keV (soit $1,65 \mu\text{m}$), le décalage de 6 meV est simulé en considérant un coefficient d'absorption de 2000 cm^{-1} à $1,341\text{eV}$ (Figure 6); Ceci entraîne un coefficient d'absorption de 6000 cm^{-1} à $1,354\text{eV}$, c'est à dire à la position du pic obtenu à 5 keV.

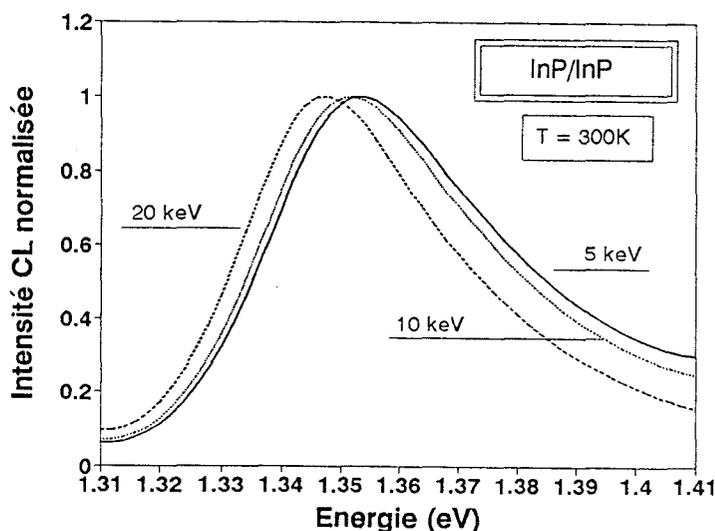


Figure 6: Spectres de cathodoluminescence normalisés, calculés au niveau de la couche InP/InP(n⁺) à 5, 10, 20 keV.

E ₀ (keV)	R _p (μm)	Position du pic CL (eV)	FWHM (meV)
5	0,16	1,354	45
10	0,54	1,354	45
15	1,09	1,35	45
20	1,8	1,346	41
25	2,67	1,33	50
30	3,67	1,328	
35	4,08	1,328	
40	6,07	1,327	

Tableau 1: Caractéristiques des spectres de cathodoluminescence enregistrés à différentes tensions d'accélération dans l'échantillon InP/InP(n⁺) (e₁=2,5μm).

Le décalage de la position du pic de cathodoluminescence entre 5 keV et 20 keV est accompagné d'une diminution de la largeur à mi-hauteur du spectre comme il est normalement observé en présence du processus de recyclage de photons. Pour une tension inférieure ou égale à 20 keV, la luminescence provient de la couche épitaxiée. A 25 keV, le substrat commence à participer à la luminescence globale, comme le montrent:

- l'accroissement de la largeur à mi-hauteur du spectre CL (Tableau 1).
- le changement radical de la forme du spectre (Figure 6).
- le décalage de 13 meV, vers le rouge, de la position du pic CL (Tableau 1).

Les photons émis à faible énergie proviennent directement du substrat. En revanche, l'émission au-delà de 1,354 eV émane de la couche épitaxiée.

Ce changement d'allure du spectre entre 20 keV et 25 keV nous permet de suggérer que la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans la couche épitaxiée est inférieure à la différence $e_1 - R_p$ (20 keV) c'est à dire 0,7 μ m.

Le petit décalage du maximum observé entre 25 keV et 40 keV peut s'expliquer par deux effets simultanés:

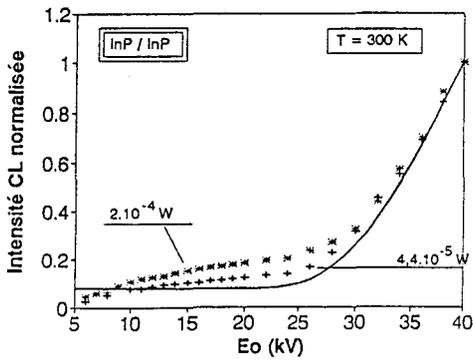
- d'une part le phénomène de recyclage dans le substrat couplé à une réabsorption décroissante avec l'énergie dans la couche épitaxiée.
- et d'autre part, la participation de plus en plus faible de la couche à l'émission globale lorsque la tension d'accélération augmente.

Au vu des spectres de cathodoluminescence, l'interprétation des courbes d'intensité de cathodoluminescence polychromatique doit tenir compte du fait que la couche épitaxiée agit comme un filtre pour les radiations émises par le substrat à une énergie supérieure à 1,33 eV. La réabsorption des photons émis par le substrat commence en effet à partir de 1,33 eV, c'est à dire en-dessous de la largeur de la bande interdite théorique qui est de 1,341 eV. Ceci montre que l'absorption par la couche InP des radiations émises par le substrat peut également s'effectuer par l'intermédiaire de niveaux extrinsèques.

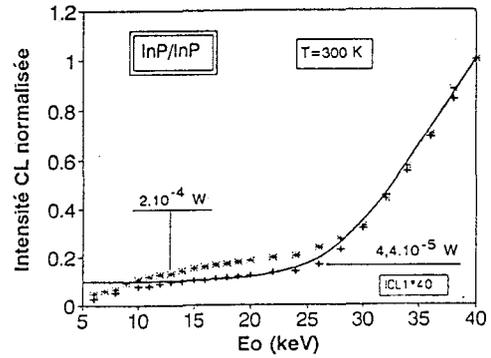
En comparant les différentes émissions spectrales, on peut estimer assez précisément que les photons recueillis directement du substrat (photons d'énergie inférieure à 1,33 eV) correspondent à 1/9 de l'intensité globale qui y est créée. α_2 dans l'expression donnant $A_2(z)$ (relation 30) est pris égal à zéro, compte tenu du fait que les photons émis en dessous de 1,33 eV par le substrat traversent totalement la couche épitaxiée. La valeur de leur coefficient d'absorption dans le substrat est en revanche considérée égale à 50 cm⁻¹ (Bugajski et al. 1985). Ajoutée à une absence de réflexion à l'interface, cette valeur assez faible conduit à l'émission quasiment complète en dehors du substrat des photons émis à une énergie inférieure à 1,33 eV.

Les courbes typiques d'intensité de cathodoluminescence calculées dans ces conditions sont exposées pour différentes valeurs de longueur de diffusion (Figure 7). Nous considérons des

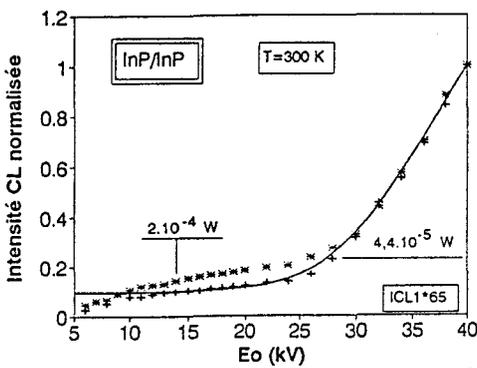
dopages de 3.10^{14}cm^{-3} et $1,7.10^{19}\text{cm}^{-3}$ respectivement dans la couche et le substrat.



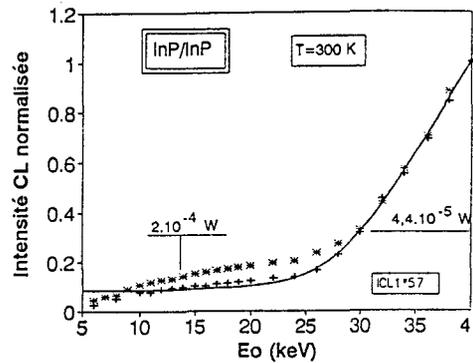
$V_0 = 1.10^3\text{cm/s}$; $L_1 = 0,8 \mu\text{m}$;
 $V_1 = 3.10^6\text{cm/s}$; $L_3 = 0,4 \mu\text{m}$; $M=64$;



$V_0 = 1.10^3\text{cm/s}$; $L_1 = 0,7 \mu\text{m}$;
 $V_1 = 5.10^5\text{cm/s}$; $L_3 = 0,3 \mu\text{m}$; $M=40$;



$V_0 = 1.10^3\text{cm/s}$; $L_1 = 0,7 \mu\text{m}$;
 $V_1 = 4.10^5\text{cm/s}$; $L_3 = 0,4 \mu\text{m}$; $M=65$;



$V_0 = 1.10^3\text{cm/s}$; $L_1 = 0,7 \mu\text{m}$;
 $V_1 = 5.10^5\text{cm/s}$; $L_3 = 0,4 \mu\text{m}$; $M=57$;

Figure 7: Courbes d'intensité de cathodoluminescence calculées en considérant différentes valeurs de longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

L_1 : Longueur de diffusion dans la couche.

L_3 : Longueur de diffusion dans le substrat.

V_0 : Vitesse de recombinaison à la surface.

V_1 : Vitesse de recombinaison à l'interface InP/InP(n^+).

M : Facteur multiplicatif de l'intensité ICL_1 .

Le coefficient d'absorption α'_1 (relation 34) est pris égal à 7000 cm^{-1} . Cette valeur est légèrement supérieure à celle déduite précédemment, afin de tenir compte de la participation, dans le calcul des courbes polychromatiques, de l'absorption des radiations émises à des énergies supérieures à celle du pic CL.

Les résultats des calculs numériques donnant les intensités de cathodoluminescence dans la couche et le substrat, ont été comparés aux résultats expérimentaux obtenus à partir des spectres de cathodoluminescence. Ainsi les paramètres DR de la courbe polychromatique de la figure 7 ont été déterminés en considérant que l'intensité recueillie du substrat (1/9 de l'intensité totale) est à 25 keV, trois fois plus forte que celle recueillie de la couche épitaxiée, comme le montre les spectres normalisés et enregistrés au niveau du substrat et de la couche (figure 8).

Les courbes théoriques de la figure 7, montrent que l'ajustement de la courbe expérimentale effectuée à une puissance de $4,4 \cdot 10^{-5}$ W (figure 9) n'est réalisé que lorsque l'on introduit une génération supplémentaire de photons dans la couche, c'est à dire lorsque l'on multiplie l'intensité I_{cl} produite par la couche par un certain facteur M. La figure 9 montre la courbe théorique qui décrit le mieux la courbe expérimentale. Les paramètres DR correspondant sont reportés dans le tableau 2.

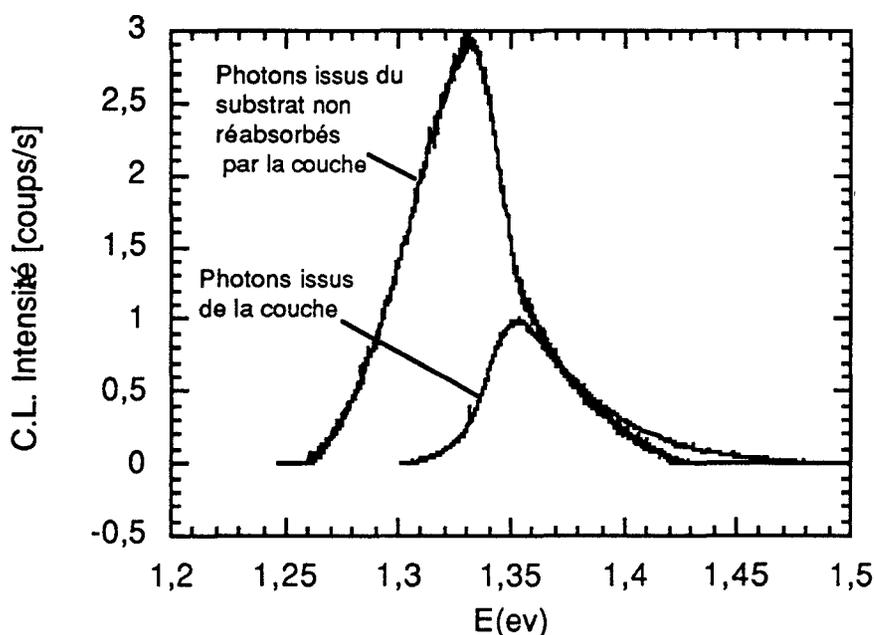


Figure 8: Spectres normalisés et enregistrés au niveau du substrat et de la couche ($P=4,4 \cdot 10^{-5}$ W).

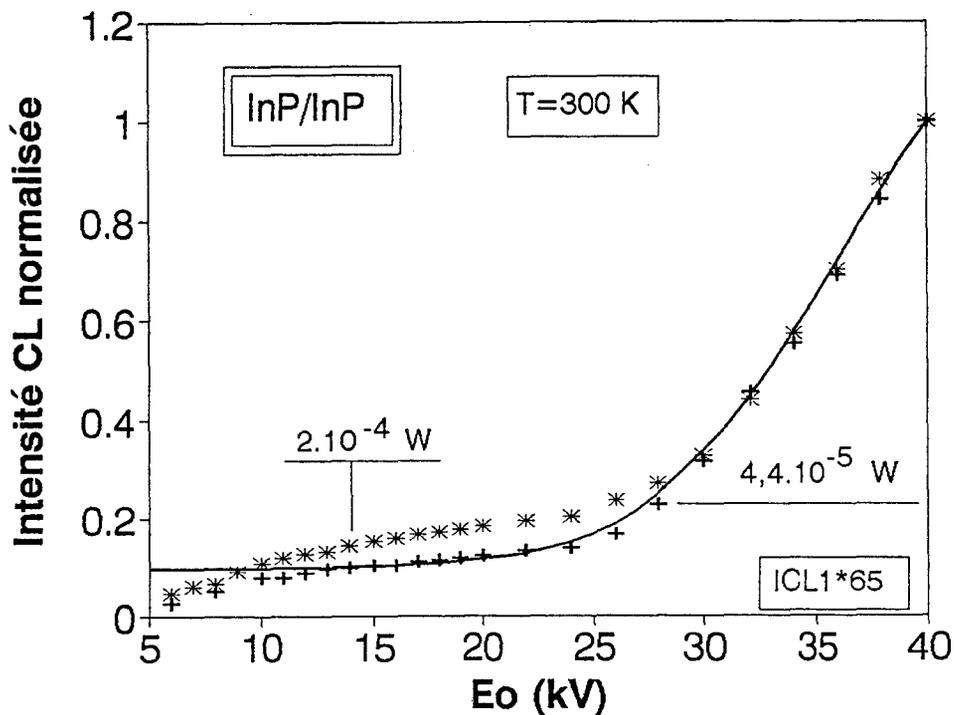


Figure 9: Courbe théorique ajustant la courbe expérimentale effectuée à $4,4 \cdot 10^{-5}$ W.

	V_0 (cm/s)	L_1 (μm)	V_1 (cm/s)	L_3 (μm)	M
Echantillon InP/InP(n+) A7F 237 S	$1 \cdot 10^3$	0,7	$4 \cdot 10^5$	0,4	65

Tableau 2: Longueurs de diffusion et vitesses de recombinaison mesurées dans l'homojonction InP/InP(n+).

La génération supplémentaire de photons dans la couche est comme le montrent les spectres CL (figure 4), produite par la réabsorption de photons issus du substrat et qui ont une énergie supérieure à $1,33\text{eV}$. Le nombre de photons créés par ce mécanisme dans la couche est, en fait, plus important que ceux créés directement par le faisceau d'électrons. L'accroissement de la pente de la courbe en dessous de 30 keV , quand la puissance du faisceau augmente de $4,4 \cdot 10^{-5}\text{ W}$ à $2 \cdot 10^{-4}\text{ W}$, confirme que cette génération supplémentaire de photons dans la couche par les photons issus du substrat est le mécanisme prépondérant de la

luminescence dans la couche. La pente de la courbe effectuée à 2.10^{-4} W montre également que en dessous de 25 keV la réabsorption de photons dans la couche dépend de la profondeur: elle est ainsi plus efficace près de l'interface qu'au niveau de la surface.

La valeur de 0,7 micron ainsi obtenue pour la longueur de diffusion L_1 dans la couche est en accord avec celle attendue par l'évolution des spectres de cathodoluminescence avec la tension d'accélération.

Cette valeur relativement faible montre que la recombinaison des porteurs est de type Shockley-Read-Hall (S.R.H.) dans la couche, c'est-à-dire qu'elle s'effectue par l'intermédiaire de niveaux profonds. La présence d'une forte densité de ces niveaux dans la couche étudiée est en accord avec la valeur très faible de la mobilité électronique mesurée à température ambiante (cf. tableau 2, chap.I). L'efficacité de luminescence de la couche apparaît alors assez faible, de l'ordre de 0,67 %.

La vitesse de recombinaison à la surface libre est faible, conformément à ce qui est habituellement observé dans InP massif de type n (Ahrenkiel 1990). Par contre, la plus forte valeur de la vitesse de recombinaison d'interface (4.10^5 cm/s), pourrait provenir du fort dopage du substrat (Bothra et al. 1991).

Une longueur de diffusion L_3 de 0,4 micron est mesurée dans le substrat. Cette valeur correspond à celle calculée théoriquement.

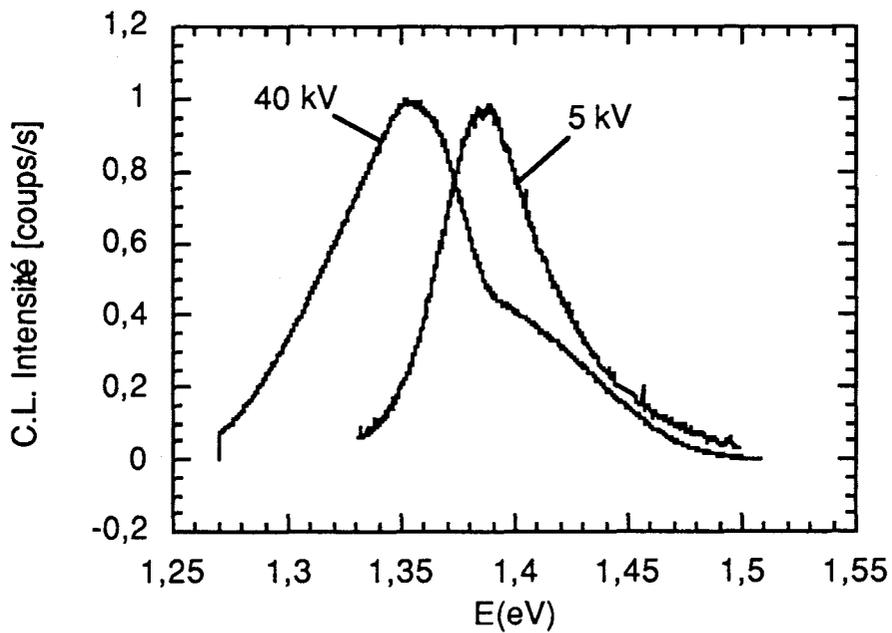
III-Etude semi-quantitative des hétérostructures GaInP/InP/InP(n⁺).

Afin de mieux appréhender les origines des fluctuations de luminescence décrites dans le chapitre III, nous avons effectué le même type d'études sur certaines des hétérostructures GaInP/InP/InP(n⁺). Nous présentons ci-dessous les études qui ont été menées dans différentes zones caractéristiques (zones claires, zones sombres) des échantillons CD21S, CE84S, CE88S et CE86S.

III-1 Etude de l'échantillon CD21S.

Afin de mettre en évidence d'éventuelles variations de la longueur de diffusion L_1 dans la couche, nous avons délibérément choisi de déterminer les paramètres DR d'une zone claire et d'une zone sombre présentant la plus grande différence d'intensité de luminescence. Les épaisseurs de la couche épitaxiée GaInP et de la

couche tampon de cet échantillon sont respectivement de $1,12\mu\text{m}$ et $0,1\mu\text{m}$. Compte tenu des résultats déjà enregistrés, on peut donc s'attendre à ce que la luminescence du substrat participe plus "rapidement" (en fonction de la tension d'accélération) à la luminescence globale. C'est bien ce que l'on observe en examinant l'évolution de la position du pic de luminescence d'une zone claire, et sa largeur à mi-hauteur (Figure 10 a, b, c, Tableau 3).



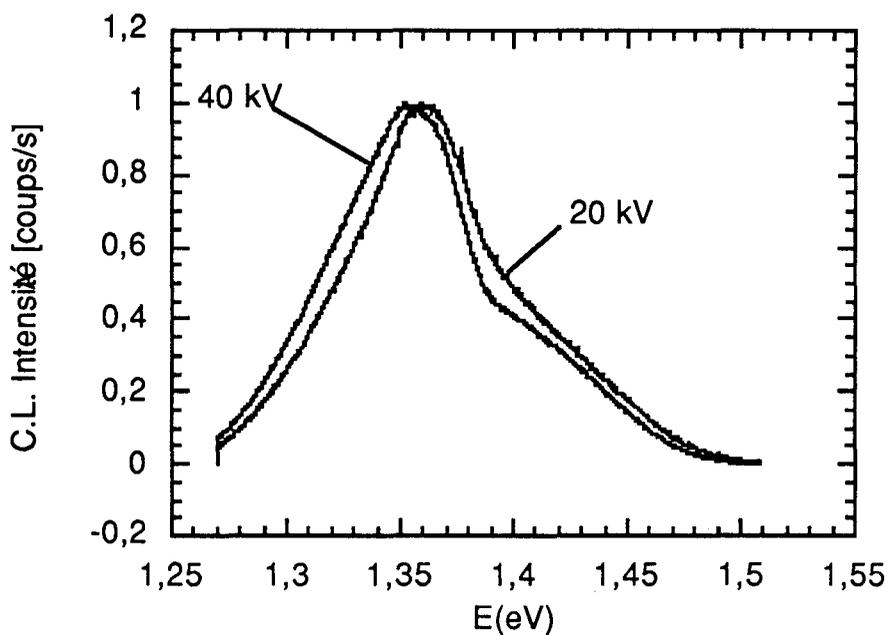
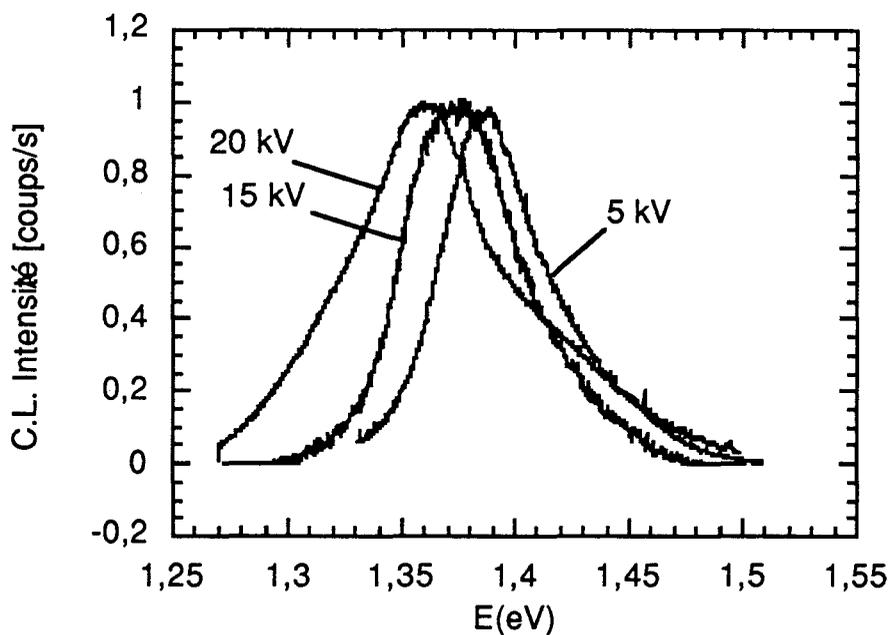


Figure 10 a, b, c: Spectres de cathodoluminescence normalisés, enregistrés à puissance constante ($P=4,4 \cdot 10^{-5} \text{W}$) au niveau de la zone claire de l'échantillon CD21S.

Ces spectres ont été enregistrés au niveau d'une zone claire de très forte luminescence dans l'échantillon CD21S (Figure 11).

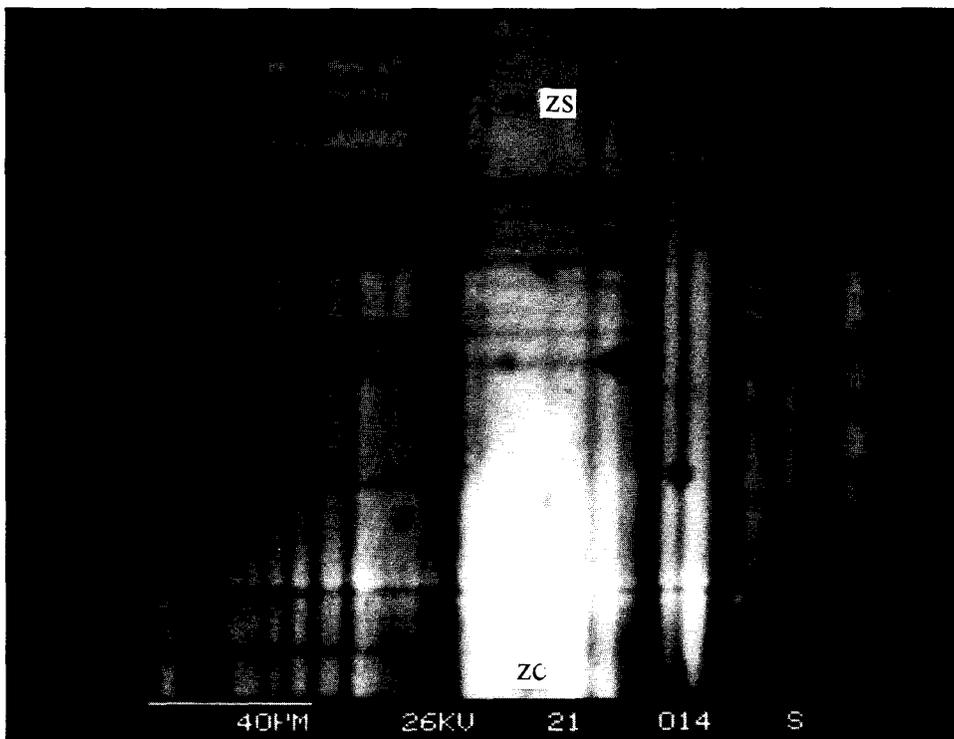


Figure 11: Image en mode cathodoluminescent de la zone claire et de la zone sombre de l'échantillon CD21S.

Dès 5 keV le spectre apparaît très élargi vers les basses énergies. La largeur à mi-hauteur est en effet de 10 meV supérieure à celle du spectre enregistré dans les mêmes conditions dans l'échantillon InP/InP(n⁺). Dans ce dernier échantillon, cette largeur à mi-hauteur diminuait avec la tension d'accélération (Tableau 1), alors que l'inverse est observé pour l'échantillon CD21S (Tableau 3).

E_0 (kV)	R_p (μm)	Position du pic CL (eV)	FWHM (meV)
5	0,16	1,388	54
10	0,54	1,379	60
15	1,09	1,375	60
20	1,8	1,36	75
25	2,67	1,355	75,5
30	3,67	1,355	
35	4,08	1,355	
40	6,07	1,355	

Tableau 3: Caractéristiques des spectres de cathodoluminescence enregistrés à différentes tensions d'accélération dans l'échantillon GaInP/InP/InP(n⁺) CD21S. ($e_1=1,1\mu\text{m}$, $e_2=0,1\mu\text{m}$).

On note que la position du pic est dans l'échantillon CD21S, plus fortement modifiée entre 5 keV et 10 keV que dans l'homojonction InP/InP(n⁺). De plus on remarque que son allure devient asymétrique. Ceci dénote une participation croissante des émissions photoniques d'énergie inférieure à 1,388 eV. Ainsi le décalage de 9 meV observé entre 5 keV et 10 keV n'est pas uniquement dû au phénomène de recyclage de photons dans la couche mais également à l'augmentation de la luminescence issue du substrat. Le faisceau n'y pénètre cependant pas encore à ces tensions d'accélération. La longueur de diffusion dans la couche peut donc être estimée approximativement à 1 μm (e₂ - R_p (5 keV)).

La participation à la luminescence de la couche tampon ne peut à priori pas être exclue, bien que son épaisseur corresponde au dixième de celle de la couche GaInP. Mais il est difficile, voire impossible dans une telle expérience menée à 300K de la distinguer de la luminescence du substrat.

Lorsque, à 20 keV, le faisceau pénètre dans le substrat, on observe un brusque décalage de 15 meV du pic de cathodoluminescence vers les basses énergies. Celui-ci est accompagné d'une forte augmentation de la largeur à mi-hauteur. La luminescence du substrat devient alors dominante et le spectre continue de s'élargir vers les basses énergies (c'est à dire inférieures à 1,36 eV). La pente dans la partie des hautes énergies du spectre présente un point d'inflexion vers 1,388 eV. Il correspond à la position du pic de cathodoluminescence à 5 keV (Figure 10a), c'est à dire au pic de luminescence de la couche GaInP. A partir de 25 keV, le pic de luminescence devient très asymétrique et la participation relative de la couche GaInP s'affaiblit fortement.

Au-delà de 20 keV, la position du maximum (1,36-1,355 eV) est de 30 meV supérieure à celle observée pour l'homojonction InP/InP(n⁺). Ceci montre que c'est bien la couche GaInP qui filtre majoritairement la luminescence provenant du substrat et non la couche tampon. Ceci est cohérent avec la différence d'énergie de 25 meV observée dans les deux cas entre le maximum du pic et le point d'inflexion.

Du fait de cette réabsorption, nous remarquons que les intensités de cathodoluminescence polychromatiques relevées à 40 keV dans la zone claire et dans la zone sombre, n'apparaissent que 20 à 100 fois supérieures à celles observées à 10 keV (Figure 12).

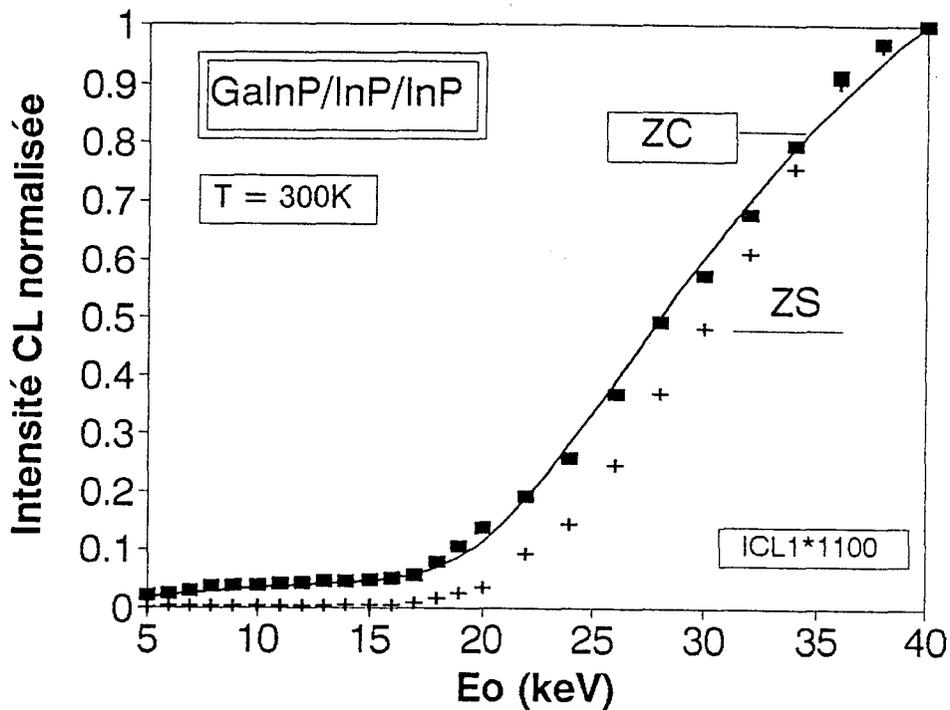


Figure 12: Evolution de l'intensité de cathodoluminescence en fonction de la tension d'accélération des électrons incidents dans la zone claire et dans la zone sombre ($P=4,4 \cdot 10^{-5}$ W).

Les valeurs d'intensité de cathodoluminescence polychromatique normalisées, relevées dans ces différentes zones sont reportées dans le tableau 4.

La détermination des paramètres DR a été effectuée en fixant le rapport des intensités de cathodoluminescence en provenance du substrat (ICL_3) et de la couche (ICL_1) à partir du spectre effectué à 20 keV ($ICL_1=ICL_3/3$). La luminescence créée dans le substrat est fortement filtrée par la couche. Ainsi, l'intensité ICL_3 issue directement du substrat correspond à 0,4 fois l'intensité totale qui y est produite. Cette mesure a été faite, comme pour l'homojonction InP/InP(n^+), en comparant les spectres effectués dans le substrat et dans la couche. La longueur de diffusion dans la couche tampon est considérée identique à celle dans la couche épitaxiée. Les paramètres DR qui donnent le meilleur ajustement courbe expérimentale-courbe théorique sont reportés dans le tableau 5.

E ₀ (keV)	Intensité de luminescence recueillie dans la zone claire		Intensité de luminescence recueillie dans la zone sombre	
	données brutes	données normalisées	données brutes	données normalisées
2	1,05	0,58 %	0,100	0,056 %
3	1,21	0,67 %	0,220	0,12 %
4	2,31	1,28 %	0,300	0,17 %
5	3,8	2,1 %	0,33	0,19 %
6	4,2	2,33 %	0,35	0,2 %
7	5,2	2,88 %	0,40	0,23 %
8	6,7	3,71 %	0,42	0,24 %
9	6,8	3,77 %	0,45	0,25 %
10	6,9	3,83 %	0,49	0,27 %
11	7,2	4 %	0,50	0,28 %
12	7,5	4,16 %	0,55	0,31 %
13	7,8	4,33 %	0,58	0,33 %
14	8,1	4,49 %	0,67	0,38 %
15	8,5	4,72 %	0,72	0,41 %
16	9,1	5,05 %	0,80	0,45 %
17	10	5,55 %	1,56	0,88 %
18	13,9	7,71 %	2,68	1,52 %
19	19,1	10,6 %	4,32	2,44 %
20	24,7	13,7 %	6,2	3,51 %
22	34,6	19,2 %	16,3	9,24 %
24	46,4	25,75 %	25,7	14,56 %
26	66,3	36,79 %	43,6	24,71 %
28	86,9	48,23 %	65,2	36,96 %
30	103,5	57,43 %	85,3	48,35 %
32	122,6	68,03 %	108,2	61,33 %
34	143,5	79,63 %	133,4	75,6 %
36	165,2	91,67 %	159,2	90,24 %
38	175,1	97,16 %	170,3	96,54 %
40	180,2	100 %	176,4	100 %

Tableau 4: Intensités de cathodoluminescence polychromatique normalisées, enregistrées à différentes tensions d'accélération dans les différentes zones caractéristiques de l'échantillon GaInP/InP/InP(n⁺).

Echantillon CD21S	V_0 (cm/s)	L_1 (μm)	V_1 (cm/s)	V_2 (cm/s)	L_3 (μm)	M
Zone claire	1.10^5	0,9	3.10^6	7.10^5	0,4	1100
Zone sombre	1.10^5	0,9	3.10^6	3.10^6	1	79

Tableau 5: Longueurs de diffusion et vitesses de recombinaison mesurées dans l'hétérostructures CD21S au niveau des zones claires et sombres.

L_1 : Longueur de diffusion dans la couche.

L_3 : Longueur de diffusion dans le substrat.

V_0 : Vitesse de recombinaison à la surface.

V_1 : Vitesse de recombinaison à l'interface GaInP/InP.

V_2 : Vitesse de recombinaison à l'interface InP/InP(n^+).

M: Facteur multiplicatif de l'intensité ICL_1 .

Nous avons pris les mêmes valeurs de coefficients d'absorption α_1 (7000 cm^{-1}) et α_3 (50 cm^{-1}) que celles utilisées dans l'étude de l'homojonction InP/InP(n^+).

La longueur de diffusion dans la couche, ainsi mesurée, correspond à celle évaluée précédemment à partir de l'évolution des spectres avec E_0 . Elle est un peu supérieure à celle mesurée dans l'homojonction InP/InP(n^+), certainement en raison d'une concentration plus faible de la densité de centres profonds. En effet, comme nous l'avons discuté précédemment, une valeur de longueur de diffusion de l'ordre, - ou inférieure- au micron, est caractéristique d'une recombinaison des porteurs de type S.R.H.. Ceci est couramment observé dans les semiconducteurs III-V non dopés ou peu dopés. En considérant que le dopage de la couche soit de 3.10^{14} cm^{-3} , on peut alors estimer l'efficacité de luminescence à 1,1%.

La figure 13 montre l'ajustement, par une courbe théorique, de la courbe polychromatique normalisée, enregistrée sur la zone sombre. Cette zone sombre présente, avec la zone claire, un contraste de luminescence de l'ordre de 80 % à basse tension E_0 (Tableau 4).

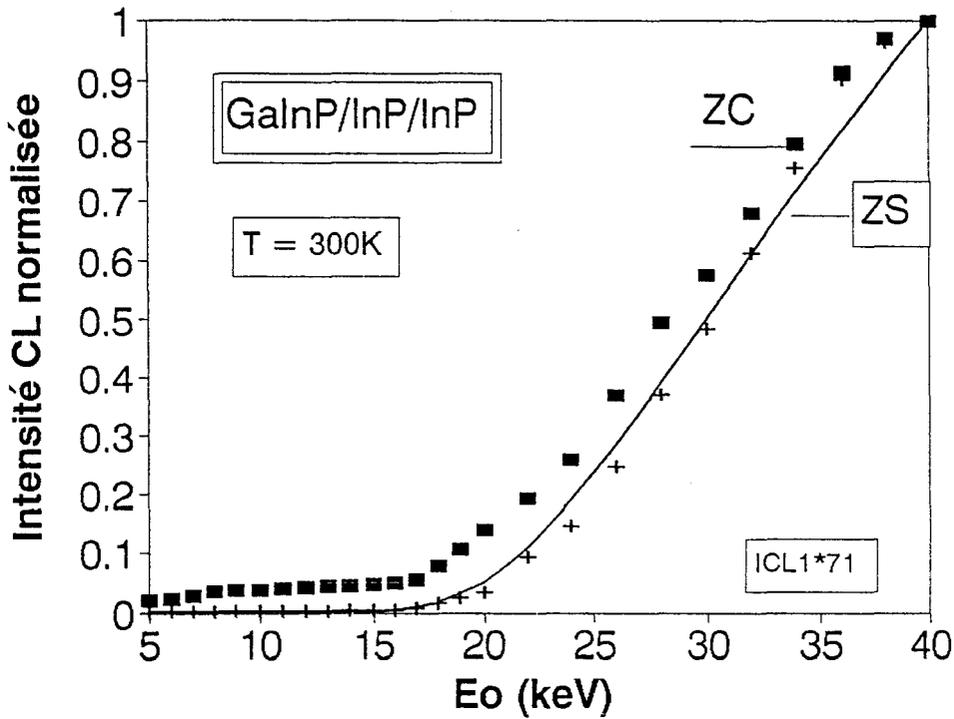


Figure 13: Ajustement par une courbe théorique, de la courbe polychromatique normalisée, enregistrée sur la zone sombre.

En l'absence de spectre CL de cette zone, nous comparons les valeurs d'intensité CL polychromatique obtenues sur cette zone à celle obtenues sur la zone claire. Nous notons alors que le rapport d'intensité de luminescence ICL_{1ZC}/ICL_{1ZS} est très grand pour E_o inférieure à 20 keV, et diminue progressivement lorsque E_o augmente, pour s'approcher de 1 à 40 keV. L'ajustement de la courbe expérimentale se fait alors en fixant les deux conditions suivantes: 1) $ICL_{1ZS} = ICL_{1ZC}/10$ à 5 keV, 10 keV et 15 keV et 2) $ICL_{3ZS} = 0,98 \cdot ICL_{3ZC}$. Les paramètres DR correspondant au meilleur ajustement sont rassemblés dans le tableau 5.

La comparaison des valeurs des paramètres DR des zones claire et sombre appelle plusieurs commentaires:

- la vitesse de recombinaison à la surface est supérieure à celle obtenue pour l'homojonction InP/InP(n^+). Cette différence pourrait provenir de l'existence, dans la couche GaInP, d'un champ électrique résiduel. L'injection ne serait donc pas suffisante pour que la condition de bande plate soit parfaitement remplie dans une couche d'épaisseur 1 micron, lorsqu'il existe une grande différence de dopage entre la couche et le substrat. Une autre possibilité serait soit la présence de niveaux de nature différente sur les surfaces libres de GaInP et de InP, soit une concentration plus forte du même type de niveaux à la surface de GaInP. Cette possibilité ne peut être exclue a priori car l'hétérojonction et l'homojonction n'ont

été élaborées ni simultanément, ni à la même température (cf Chap.I, &III-2).

- les longueurs de diffusion L_1 apparaissent identiques dans les deux zones, montrant ainsi que la concentration de niveaux profonds dans la couche ne varie pas, ou de façon non détectable par nos expériences, d'une zone à l'autre. Ceci peut sembler contradictoire avec le fait que la luminescence de la couche dans la zone sombre est dix fois inférieure à celle de la zone claire. Mais, si l'on tient compte du fait que, d'une part, l'intensité de luminescence à 40 keV est identique dans les deux zones, et que, d'autre part, les deux courbes théoriques normalisées sont calculées en faisant l'hypothèse d'un rapport de dopage d'environ 33000 entre la couche et le substrat, il apparaît alors que la région du substrat associée à la zone claire est plus dopée, d'un facteur 5, que celle associée à la zone sombre; ceci est en accord avec une longueur de diffusion L_3 plus grande dans ZS que dans ZC: un dopage moins fort dans ZS conduirait à une recombinaison de type SRH, et donc à une longueur de diffusion de l'ordre du micron. La recombinaison dans ZC, plus dopée, serait de type radiatif, les centres profonds ayant pu par exemple, quitter cette zone au cours de la croissance du substrat.

- la plus grande valeur des vitesses de recombinaison aux interfaces GaInP/InP(n^+) et InP/InP(n^+) dans la zone sombre, comparativement à la zone claire, peut être attribuée à une densité plus grande des dislocations d'interface. Ceci est en accord avec les hypothèses formulées dans le chapitre III sur une origine possible des fluctuations de luminescence.

- le facteur multiplicatif de l'intensité ICL_1 , nécessaire au bon ajustement des courbes polychromatiques, et dû au recyclage, par la couche, des photons issus du substrat, est de 1100 dans le cas de ZC, et seulement de 79 dans le cas de ZS. Cette large différence provient essentiellement du fait que le substrat associé à ZS, produit 5 fois moins de photons que celui associé à ZC. De plus, il faut y ajouter le fait que l'augmentation des vitesses de recombinaison aux interfaces réduit le nombre de photons créés, dans le substrat, à faible tension E_0 , par diffusion des porteurs en provenance de la couche.

L'hétérogénéité de luminescence importante observée entre les zones claire et sombre étudiées, n'a pas été rencontrée fréquemment dans les échantillons que nous avons observés. Elle résulte d'une grande différence, entre les deux zones, du dopage local dans le substrat mais également d'une variation des vitesses de recombinaison aux interfaces.

III-2 Etude d'un échantillon fortement désadapté CE84S.

Nous présentons d'abord les résultats obtenus sur cet échantillon CE84S car il possède une épaisseur de couche GaInP plus importante et des taux de relaxation plus élevés que les échantillons CE88S et CE86S. Compte tenu de l'épaisseur de la couche GaInP de l'échantillon CE84S (0,55 micron) et de la valeur de la longueur de diffusion mesurée dans la couche GaInP de l'échantillon CD21S (0,9 micron), nous faisons l'hypothèse que les porteurs créés dans la couche de l'échantillon CE84S diffusent vers le substrat, et ceci quelle que soit la zone étudiée. Ainsi, nous pouvons émettre l'hypothèse que les variations de luminescence, observées à faible tension (tableau 6, figure 14) ont pour principale origine, des variations de vitesse de recombinaison d'interface.

E ₀ (keV)	Intensité de luminescence recueillie dans la zone claire		Intensité de luminescence recueillie dans la zone sombre		Rapport d'intensité de luminescence: zone sombre/ zone claire
	données brutes	normalisées	données brutes	normalisées	
6	1,1	0,26 %	0,5	0,12 %	45,45%
10	17,2	4 %	12,5	3,04 %	72,67%
12	39,6	9,2 %	30,2	7,37 %	76,26%
14	93,2	21,67 %	68,2	16,63 %	73,18%
16	158,2	36,79%	129	31,46 %	81,54%
18	209,1	48,63 %	162	39,51%	77,47%
20	246,4	57,30%	224	54,63%	90,90%
22	302,4	70,33%	269	65,61 %	88,96%
24	335,6	78,05%	298	72,68 %	88,80%
26	352	81,86 %	315	76,83 %	89,48%
28	375	87,21 %	338	82,44 %	90,13%
30	386	89,77 %	347	84,63 %	89,89%
32	398	92,56 %	362	88,29 %	90,95%
34	413	96,05 %	381	92,93 %	92,25%
36	425	98,84 %	399	97,32 %	93,88%
38	428	99,53 %	405	98,78 %	94,63%
40	430	100 %	410	100 %	95,35%

Tableau 6: Intensités et rapport d'intensités de cathodoluminescence recueillis au niveau d'une zone claire et d'une zone sombre sur l'échantillon CE84S ($x_{Ga}=11,2\%$; $\Delta a/a= -0,80\%$; $R_{[1\bar{1}0]}=13\%$; $R_{[110]}=43\%$).

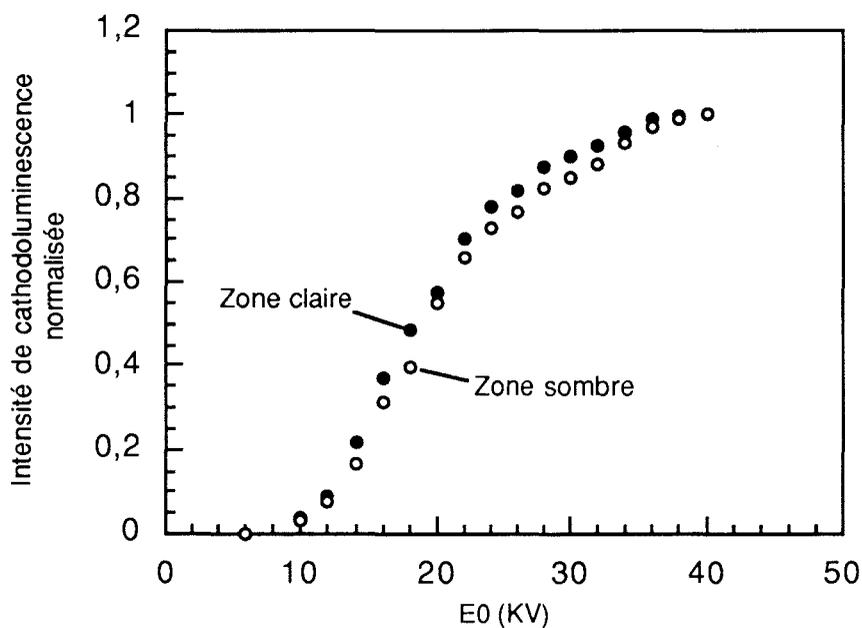


Figure 14: Evolution, avec la tension d'accélération, des intensités de cathodoluminescence polychromatiques obtenus sur l'échantillon CE84S à 300K ($x_{Ga} = 11,2\%$; $\Delta a/a = -0,80\%$; $R[1\bar{1}0] = 13\%$; $R[110] = 43\%$).

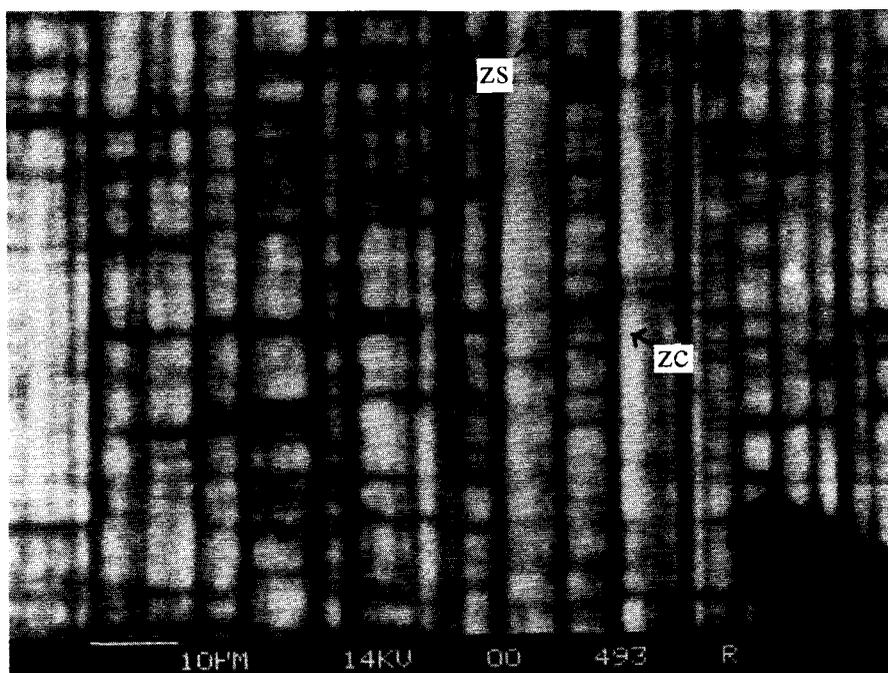


Figure 15: Image en mode cathodoluminescent de l'échantillon CE84S ($x_{Ga} = 11,2\%$; $\Delta a/a = -0,80\%$; $R[1\bar{1}0] = 13\%$; $R[110] = 43\%$).

L'allure des spectres obtenus à 77K confirme cette hypothèse. En effet, la couche tampon InP n'est observée qu'au niveau de la zone claire qui présente le taux de relaxation le plus faible (Figure 16).

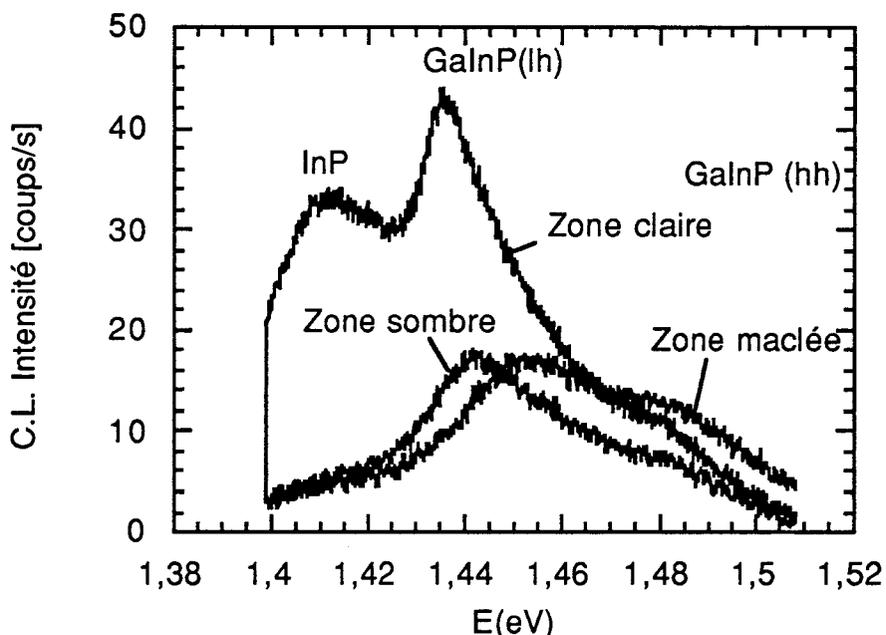


Figure 16: Spectres typiques de cathodoluminescence de l'échantillon CE84S ($x_{Ga}= 11,2\%$; $\Delta a/a= -0,80\%$; $R[1\bar{1}0] = 13\%$; $R[110] = 43\%$) enregistrés à 5keV.

Compte tenu des diverses observations effectuées, nous pouvons déduire à partir du rapport d'intensité des zones claires et sombres, voisin de 1 à 40 keV, que les zones du substrat qui leur sont associées ont des caractéristiques identiques (longueur de diffusion L_3 et dopage). Les fluctuations d'intensité de luminescence observées sont alors liées aux variations de densités de dislocations d'interface.

III-3 Etude de deux échantillons faiblement désadaptés CE88S et CE 86S.

Compte tenu de la faible épaisseur de la couche GaInP de ces deux échantillons (0,4 micron) et de la valeur de la longueur de diffusion mesurée dans la couche GaInP de l'échantillon CD21S (0,9 micron), nous faisons de la même façon, l'hypothèse que les porteurs créés dans la couche de ces échantillons diffusent vers le substrat, et ceci quelle que soit la zone étudiée. Par conséquent, les

variations de vitesse de recombinaison à l'interface et donc de densité de dislocations à l'interface apparaissent comme le facteur prépondérant concernant les hétérogénéités de luminescence observées à faible tension d'accélération ($E_0 < 10$ keV) (cf. Tableau 7). Les spectres enregistrés à 77K (figures 17 et 18) au niveau des zones claires et sombres de ces échantillons (figures 19 et 20) confirment cette hypothèse.

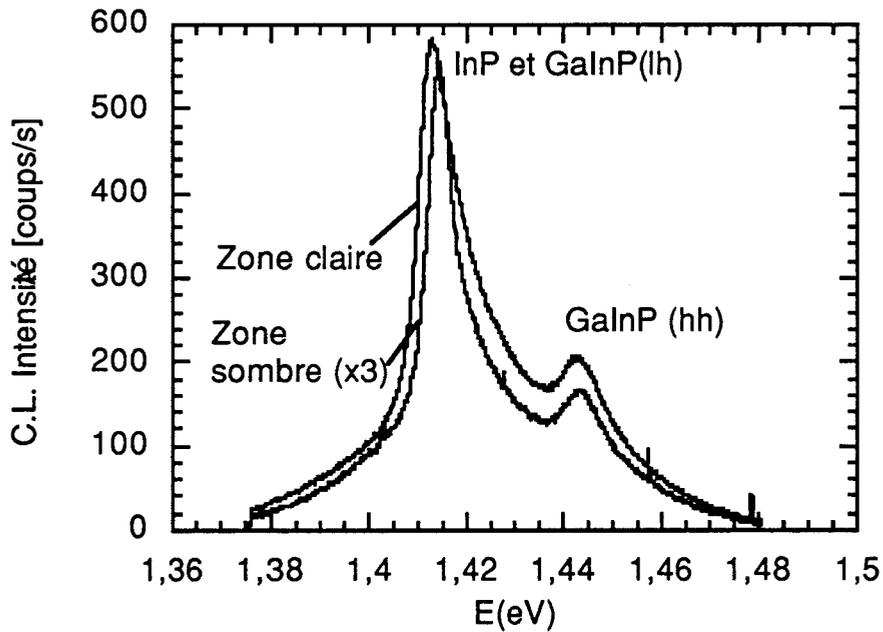


Figure 17: Spectres typiques de cathodoluminescence de l'échantillon CE88S ($x_{Ga} = 6,5\%$; $\Delta a/a = -0,47\%$; $R_{[1\bar{1}0]} = 1,5\%$; $R_{[110]} = 1,5\%$) enregistrés à 5 keV.

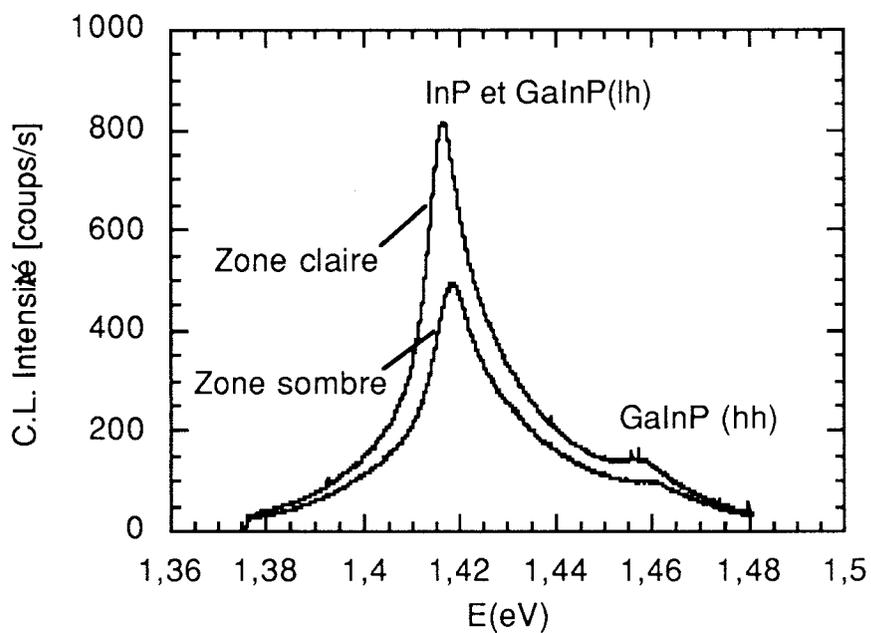


Figure 18: Spectres typiques de cathodoluminescence de l'échantillon CE86S ($x_{\text{Ga}} = 7,8\%$; $\Delta a/a = -0,56\%$; $R[1\bar{1}0] = 3,6\%$; $R[110] = 12,9\%$) enregistrés à 5 keV.

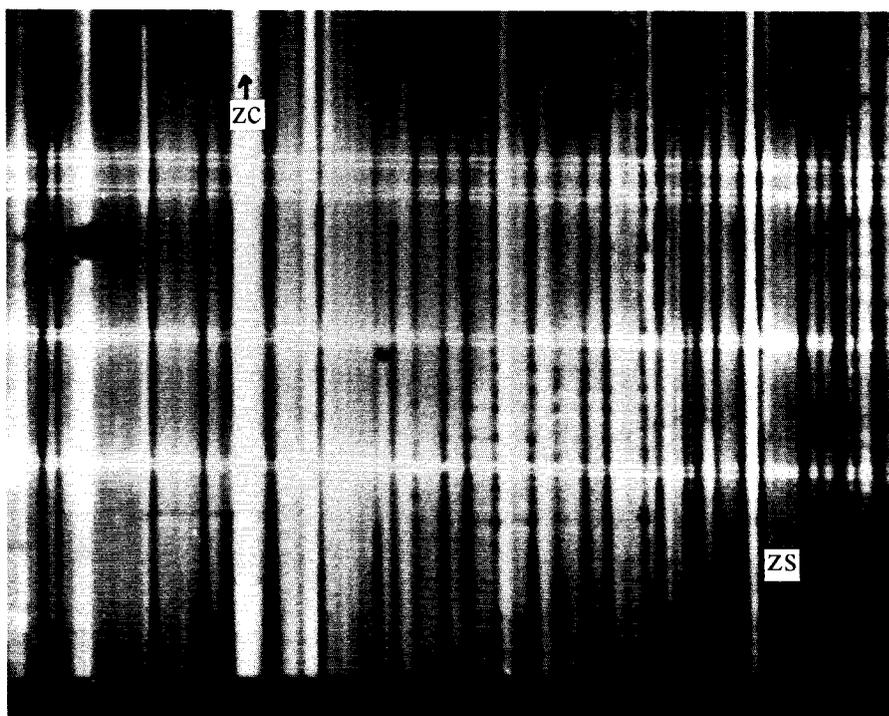


Figure 19: Image en mode cathodoluminescent de l'échantillon CE88S ($x_{\text{Ga}} = 6,5\%$; $\Delta a/a = -0,47\%$; $R[1\bar{1}0] = 1,5\%$; $R[110] = 1,5\%$).

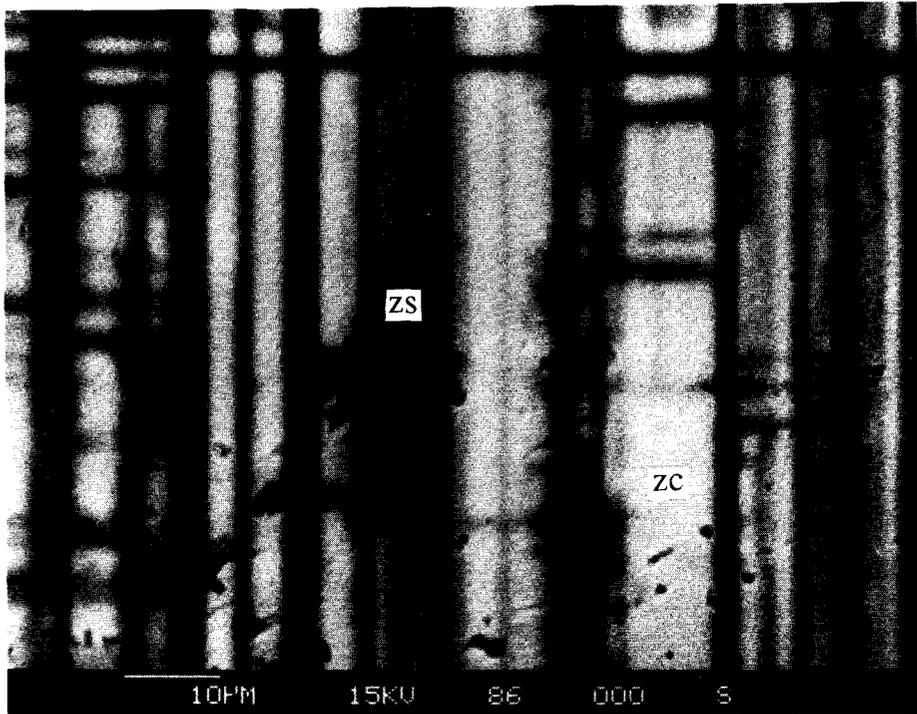


Figure 20: Image en mode cathodoluminescent de l'échantillon CE86S ($x_{Ga} = 7,8\%$; $\Delta a/a = -0,56\%$; $R_{[1\bar{1}0]} = 3,6\%$; $R_{[110]} = 12,9\%$).

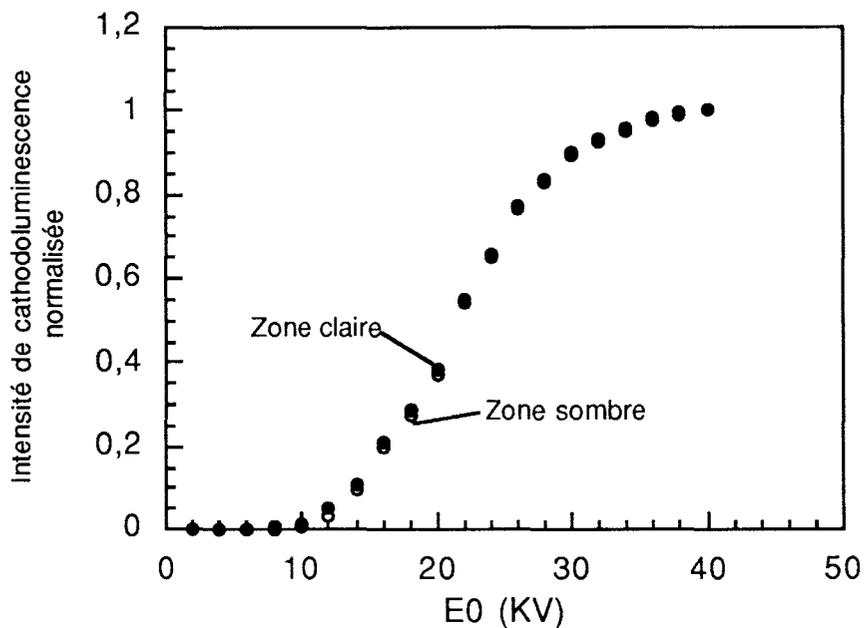


Figure 21: Evolution, avec la tension d'accélération, des intensités de cathodoluminescence polychromatiques obtenues sur l'échantillon CE88S à 300K ($x_{Ga} = 6,5\%$; $\Delta a/a = -0,47\%$; $R_{[1\bar{1}0]} = 1,5\%$; $R_{[110]} = 1,5\%$).

E ₀ (keV)	Intensités de luminescence norma- lisées recueillies pour l'échantillon CE88S		Intensités de luminescence normalisées recueillies pour l'échantillon CE86S	
	zone claire	zone sombre	zone claire	zone sombre
2	0,2%	0,1%	0,6%	0,2%
4	0,3%	0,2%	0,8%	0,3%
6	0,3%	0,3%	0,9%	0,4%
8	0,4%	0,3%	1,2%	0,6%
10	1%	0,6%	1,8%	0,8%
12	4,9%	3,1%	6,4%	4%
14	11,1%	9,3%	15,0%	10,6%
16	21,2%	19,9%	24,2%	16,2%
18	28,8%	27,4%	34,5%	23,2%
20	38,5%	36,8%	46,9%	38%
22	55,1%	54,3%	60,7%	53,2%
24	65,6%	64,9%	71,0%	64,3%
26	77,3%	76,9%	81,3%	75,6%
28	83,6%	83,2%	85,6%	81,1%
30	89,9%	89,5%	90,3%	87,6%
32	93,1%	92,7%	93,0%	90,7%
34	96,0%	95,4%	95,7%	93,1%
36	98,3%	97,8%	97,4%	95,7%
38	99,3%	99,2%	98,7%	97,8%
40	100%	100%	100%	100%

Tableau 7: Intensités de cathodoluminescence recueillies au niveau d'une zone claire et d'une zone sombre sur les échantillons CE88S ($x_{Ga}= 6,5\%$; $\Delta a/a= -0,47\%$; $R[1\bar{1}0] = 1,5\%$; $R[110] = 1,5\%$) et CE86S ($x_{Ga}= 7,8\%$; $\Delta a/a= -0,56\%$; $R[1\bar{1}0] = 3,6\%$; $R[110] = 12,9\%$).

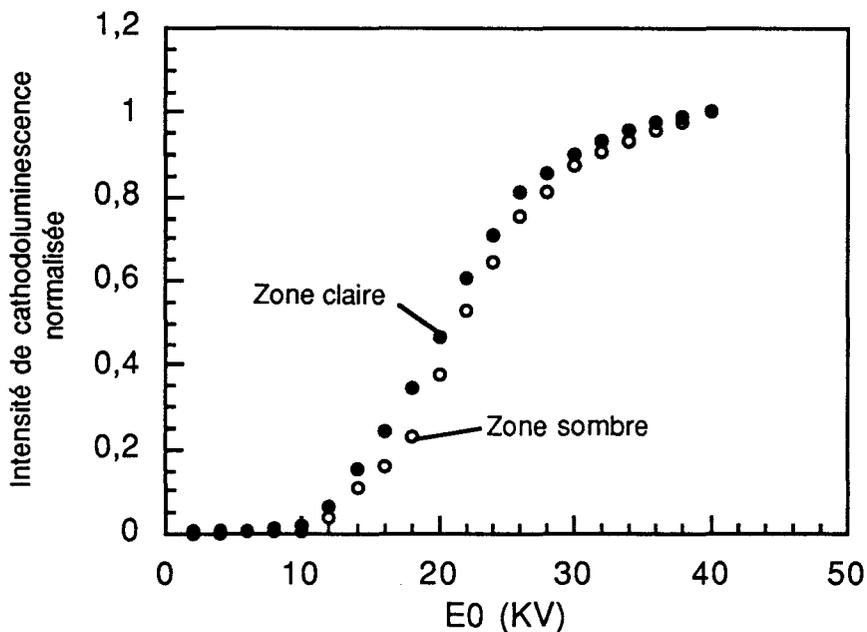


Figure 22: Evolution, avec la tension d'accélération, des intensités de cathodoluminescence polychromatiques obtenues sur l'échantillon CE86S à 300K ($x_{Ga} = 7,8\%$; $\Delta a/a = -0,56\%$; $R[1\bar{1}0] = 3,6\%$; $R[110] = 12,9\%$).

Compte tenu des taux de relaxation enregistrés (cf. chap.III) et de l'évolution des rapports d'intensités de cathodoluminescence observés à basse tension d'accélération, les bandes sombres semblent bien avoir pour principale origine la présence des dislocations observées à l'interface.

IV-Conclusion:

Nous avons montré par une analyse de l'évolution avec la tension d'accélération, de l'intensité de polychromatique CL et des spectres CL, que le phénomène de recyclage des photons issus du substrat est un facteur prépondérant dans les homojonctions et les hétérojonctions pour lesquelles le substrat est fortement dopé.

Ainsi, lorsque la longueur de diffusion des porteurs minoritaires y est assez élevée, la couche épitaxiée bénéficie, dès les

faibles tensions d'accélération, d'une illumination efficace par l'intermédiaire du substrat.

Les centres de recombinaison (dislocations ...) situés dans la couche épitaxiée ou à l'interface diminuent l'influence de ce phénomène.

S'il existe des variations de dopage dans le substrat n^+ , celles ci, se répercutent très fortement sur la luminescence de la structure tout entière.

Néanmoins, lorsque ces variations de dopage sont inexistantes et que l'épaisseur de la couche est plus faible que la longueur de diffusion, la densité de dislocations d'interface apparaît comme le seul facteur responsable des fluctuations de luminescence observées.

REFERENCES CHAPITRE IV

- Akamatsu B., Henoc J. and Henoc P., *J. Appl. Phys.* vol.52, p.7245 (1981).
- Ahrenkiel R.K., Dunlavy D.J., Hanak T., *J. Appl. Phys.*, vol.64, p.1916-1921 (1988).
- Ahrenkiel R.K., in *Properties of Indium Phosphide*, INSPEC, p.80 (1991).
- Ahrenkiel R.K., Keyes B.M., Lush G.B., Melloch M.R., Lundstrom M.S. and MacMillan H.F., *J. Vac. Sci. Technol.*, A10, p.990 (1992).
- Asbeck P., *J. Appl. Phys. Lett.* Vol.48, p.820-822 (1977).
- Augustine G., Keyes B.M., Jokerst N.M., Rohatgi A., Ahrenkiel R.K., *Int. Conf. on InP*, p.636 (1993).
- Bebb H.B. and Williams E.W., *Theory in Semiconductors and Semimetals Vol.8*, Eds Willardson R.K. and Beer A.C., Academic press (1972).
- Bothra S., Tyagi S., Ghandi S.K. and Borrego J.M., *Solid-state Electr.* vol.34, p.47-50 (1991).
- Bugajski M. et Lewandowski W., *J. Appl. Phys.*, vol.57, p.521 (1985).
- Cléton F., Sieber B., Isnard L., Masut R.A., Bonard J.M. and Ganière J.D., *Inst. Phys. Conf. Ser.* (1995).
- De Meerschmann C., Thèse 3^{ème} cycle, Université de Lille (1990).
- Erman M., Vojdani N., Jarry P., Graziani D. et Pinhas H., *I.E.E.E. J. Lightwave Technol.*, p.1524-1532 vol.4 (1986).
- Fossaert N., rapport de D.E.A., Université de Lille (1993).
- Hergert W., Reck P., Pasemann L. and Schreiber J., *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol.101, p.611 (1987).
- Holt D.B. in *Quantitative Scanning Electron Microscopy*, Eds Holt D.B., Muir M.D., Grant P.R. and Boswarva I.M., Academic Press (1974).
- Kim T.S. and Streetman B.G. in *Properties of Indium Phosphide*, INSPEC, p.165 (1991).
- Lasher G. et Stern F., *Phys. Rev.*, Vol.133, A553, (1964).
- Parrot J.E., *Solar Energy Materials and Solar cells*, Vol. 30, p.221-231 (1993).
- Varshni Y.P., *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol.19, p.459-514 (1967).
- Ridley B.K., *Phys. Rev.*, Vol.41, p.12190-12197 (1989).
- Rosenwaks Y., Tacker B.R., Nozik A.J., Shapira Y. and Huppert D., *J. Phys. Chem.* vol.97, p.10421-29 (1993).
- Siegel W. and Kühnel G., in *Properties of Indium Phosphide*, INSPEC, p.85 (1991).

Strauss U., Rühle W.W., Queisser H.J., Nakano K. and Ishibashi A. J.
Appl. Phys., vol.75, p.8204-8206 (1994).

CONCLUSION

Notre étude de l'hétérojonction GaInP/InP confirme que l'épitaxie de couches en tension favorise une relaxation par nucléation de macles suivant la direction $[1\bar{1}0]$. L'accroissement de l'épaisseur de ces macles avec le taux de désadaptation entraîne une multiplication de phénomènes de glissement dévié. Ceux-ci impliquent suivant la direction $[110]$ la présence de fautes d'empilement. La répartition des défauts observés apparaît alors en forme de barreaux d'échelle.

Indépendamment de ces macles et de ces fautes d'empilement, nous notons la présence de dislocations à l'interface. Dans le cas des structures faiblement désadaptées, celles-ci se présentent sous forme de réseaux bidimensionnelles de dislocations parfaites 60° caractéristiques d'une croissance bidimensionnelle. Dans le cas des structures plus désadaptées, les réseaux sont composés de dislocations de type coin orientées suivant $[1\bar{1}0]$ et cisailées par des dislocations parfaites 60° . Cette configuration est plus conforme à une croissance tridimensionnelle caractéristique des systèmes en tension.

Le substrat InP des structures étudiées étant fortement dopé de type n, nous avons mis en évidence un phénomène conséquent de recyclage de photons. Celui-ci conduit à une illumination de la couche épitaxiée par le substrat, dès les faibles tensions d'accélération du faisceau d'électron. Excepté quelques fluctuations de dopage, les dislocations d'interface apparaissent alors comme le principal régulateur de ce phénomène de recyclage et conduisent à de substantielles fluctuations de luminescence dans les différents échantillons. Les analyses par spectroscopie de cathodoluminescence révèlent que ces dislocations participent de façon efficace, tout comme les dislocations partielles des macles, à la relaxation plastique de ces couches.

ANNEXE DU CHAPITRE II

Evaluation du coefficient d'absorption et de l'indice de réfraction:

La cathodoluminescence menant à l'émission de photons à l'intérieur même du matériau, il est bon d'effectuer quelques rappels concernant les propriétés optiques des matériaux étudiés:

Les propriétés optiques d'un matériau se déduisent de l'étude de la propagation des ondes électromagnétiques compte tenu de ses propriétés intrinsèques. Les équations de Maxwell sont les outils de base pour l'analyse de la propagation de cette onde électromagnétique et le formalisme complexe est souvent adopté afin de simplifier la résolution de ces équations:

$$\vec{\text{rot}} \vec{E} = -i\omega\mu_0 \vec{H}$$

$$\vec{\text{rot}} \vec{H} = i\omega\epsilon^* \vec{E}$$

$$\text{div} \vec{E} = \text{div} \vec{H} = \vec{0}$$

La combinaison de ces trois équations aboutit à l'équation d'onde:

$$D^2 \vec{E} + \omega^2 \epsilon^* \mu_0 / c^2 \vec{E} = \vec{0}$$

qui admet pour solution les ondes planes progressives:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp[i(\omega t - \beta r)]$$

où $c^2 \epsilon_0 \mu_0 = 1$

le vecteur d'onde β , vérifie la relation de dispersion:

$$\beta^2 = \omega^2 \epsilon^* \mu_0 / c^2$$

Tandis que la vitesse de phase $v = \omega/\beta$ de l'onde plane est progressive et complexe. En effet, ϵ^* est une constante complexe vérifiant la relation:

$$\vec{J} + i\omega\epsilon \vec{E} = i\omega\epsilon^* \vec{E}$$

La densité de courant s'écrivant en fonction du champ électrique par l'intermédiaire de la conductivité du milieu:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}$$

on obtient: $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r^*$

où ϵ_0 est la permittivité du vide et $\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i \epsilon_r''$ la constante diélectrique relative complexe du matériau dont la partie réelle, $\epsilon_r' = \epsilon / \epsilon_0$ est la constante relative du matériau et la partie imaginaire $\epsilon_r'' = \sigma / \omega \epsilon_0$ caractérise les pertes dans le matériau.

L'indice de réfraction étant défini comme le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide par celle dans le milieu considéré, il est également complexe:

$$N = c/v = n - ik$$

où $N^2 = \epsilon_r^*$

$$\epsilon_r' = \epsilon / \epsilon_0 = n^2 + k^2$$

$$\text{et } \epsilon_r'' = 2 n k$$

n et k sont respectivement l'indice de réfraction réel et le coefficient d'extinction du milieu; k détermine le caractère absorbant au rayonnement lumineux considéré. (Ainsi, pour un milieu transparent $k = 0$). L'intensité lumineuse étant proportionnelle au carré du module du champ électrique et étant reliée au coefficient d'absorption par la relation $I = I_0 \exp(-\alpha x)$ on obtient par l'intermédiaire de l'expression des ondes planes progressives: $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp[i(\omega t - \beta r)]$ l'expression suivante du coefficient d'absorption:

$$\alpha = 2\omega k/c \quad \text{soit} \quad \alpha = 4\pi k/\lambda$$

A noter que $k(E)$ aussi bien que $n(E)$ sont des paramètres intrinsèques au matériau. Ces deux paramètres sont néanmoins connectés entre eux par l'intermédiaire des relations de dispersion de Kramers-Kronig. Les indices de réfraction peuvent être déduits théoriquement par ces relations et sont dans de nombreux cas, déterminés expérimentalement par ellipsométrie spectroscopique (Bukhard 1982).

Pour un matériau donné, différentes régions spectrales sont déterminées. Pour le phosphore d'indium, les limites empiriques de ces régions (infrarouge, reststrahlen, transparent, bandgap, visible, ultraviolet) ainsi que les principales fonctions optiques sont relativement bien déterminées (Forouhi and Bloomer 1991).

Ainsi à partir des résultats de Pettit et Turner (1964, 1965) qui ont déterminé pour InP, les indices de réfraction à partir du milieu du domaine transparent jusqu'au-delà du bandgap (entre 0,6eV et 1,4eV), nous considérons un indice de réfraction de 3,4. Cet indice ne variant quasiment pas de 300K à 77K, nous considérons la même valeur à la température de l'azote liquide.

Pettit et Turner (1965) ont également évalué les coefficients d'absorption suivants:

$$\alpha \text{ InP non dopé (1,35eV)} = 10^4 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{Turner et al. 1964})$$

$$\alpha \text{ InP non dopé (1,416eV)} = 2 \text{ à } 4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{Pettit et Turner 1965})$$

La détermination du coefficient d'absorption dans un matériau fortement dopé est en revanche plus délicate.

Modification du coefficient d'absorption et de l'indice de réfraction par la présence de porteurs libres.

Parmi les régions spectrales définies précédemment, la région transparente qui s'étend de 0,1eV à 1,27eV est celle qui est à juste titre marquée de façon notable par un accroissement assez rapide de l'absorption et de la réflexion. Théoriquement transparente, avec un coefficient d'absorption inférieur à 1 cm^{-1} , l'absorption peut néanmoins s'effectuer par l'intermédiaire de processus multiphonon, de défauts ou d'impuretés. Le coefficient $k(E)$ peut ainsi changer de plusieurs ordres de grandeur selon la concentration en impuretés (Jensen 1985). Ceci peut expliquer certaines des fluctuations reportées dans la littérature (Forouhi and Bloomer 1991).

Trois effets principaux sont à distinguer pour la modification de l'indice de réfraction et donc de l'absorption par la présence de porteurs libres: l'effet plasma, l'effet de remplissage de bande (bandfilling effect) et l'effet de rétrécissement de la largeur de bande interdite (band-gap shrinkage effect) dû aux interactions entre porteurs libres.

Les influences de ces différents effets, qui seront repris plus en détail dans le chapitre IV concernant l'étude du substrat InP dopé

n^+ , ont principalement été étudiées dans la région transparente ou celle du bandgap:

Ainsi dans la région transparente (entre 0,12eV et 1,27eV) où les effets sont les plus conséquents, Bennett et al. (1987) montrent que les effets de remplissage de bande (bandfilling effect) et plasma peuvent réduire l'indice de réfraction tandis que l'effet de rétrécissement de la largeur de bande interdite (band-gap shrinkage effect) peut l'augmenter.

En appliquant le modèle de Drüde une expression quantitative de cette réduction d'indice de réfraction a été développée (Hunsperger1985) par analogie à la modification d'indice produit dans un diélectrique par un plasma de particules chargées:

$$(n-n_0) = - 1/2[(Ne^2)/(n_0m^*\epsilon_0w^2)]$$

où N est la concentration de porteurs par cm^3 , w est la pulsation de la lumière monochromatique incidente, n_0 est l'indice de réfraction du semi-conducteur intrinsèque pour le rayonnement incident et m^* la masse effective des porteurs.

L'absorption due à la présence de porteurs libres est déterminée par la même méthode (Hunsperger1985):

$$\alpha_{fc} (cm^{-1}) = (Ne^3\lambda^2) (4\pi^2n_0 m^{*2}\mu_0\epsilon_0c^3)$$

Dans le cas de InP dopé n^+ , Erman et al. ont plus récemment (1986) établi la formule suivante:

$$(n-n_0) = -5,587 \cdot 10^{-21} N\lambda^2/n_0$$

Ces dernières expressions ont été établies pour des énergies faibles par rapport à l'énergie de la largeur de bande interdite. Pour des énergies voisines ou supérieures à la largeur de la bande interdite, d'autres mécanismes entrent en jeu (Erman et al. 1986) et l'évaluation théorique devient plus délicate. Bien que ces effets soient les plus conséquents pour des énergies inférieures à celle de la largeur de bande interdite, ils n'introduisent pas de modifications notables de l'indice de réfraction. Nous considérerons donc l'indice de réfraction inchangé dans les différentes couches de nos structures.

En revanche, la valeur des coefficients d'absorptions influant nos courbes d'intensité de cathodoluminescence de façon beaucoup plus significative, nous nous sommes basés sur les travaux expérimentaux de Bugajski et al. (1985) pour évaluer ceux du phosphore d'indium dans le domaine spectral (1,35-1,5eV).

Tandis que pour les coefficients d'absorption des composés $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$, ils n'ont à notre connaissance, été évalués qu'à des énergies inférieures à celles du band-gap. (Beserman 1976; Jussierand 1984). Compte tenu de la faible composition en Gallium de nos échantillons, nous considérerons les coefficients du composé ternaire identiques à ceux de InP.

REFERENCES DE L'ANNEXE DU CHAPITRE II

- Bennett B.R. and Soref R.A., IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. QE-23, Vol. 12, p.2159-2166 (1987).
- Beserman R., Hirlimann C., Balkanski M. and Chevallier J., Solid States Communication, vol.20, p.485-488 (1976).
- Burkhard H., Dinges H.W. and Kuphal E., J. Appl. Phys., vol.53, p.655-662 (1982).
- Bugajski M. et Lewandowski W., J. Appl. Phys., vol.57, p.521 (1985).
- Erman M., Andre J.P., LeBris J., J. Appl. Phys., vol.59, p.2019-2025 (1986).
- Forouhi A.R. and Bloomer I., in Properties of Indium Phosphide, INSPEC, p.105, p.130-136 (1991).
- Pettit G.D. and Turner W.J., J. Appl. Phys., vol.36, p.2081 (1965).
- Jensen B., Handbook of optical Constants of Solids, Ed. Palick E.D. (Academic press), London, Ch.9, p. 169-188 (1985).
- Jussierand B. ans Slempek S., Solid States Communication, vol.49, p.95-98 (1984).
- Turner W.J., Reese W.E. and Pettit G.D., Phys. Rev., Vol.136, p. A1467-1470 (1964).

ANNEXE DU CHAPITRE III

Evolution de la structure de bande sous l'effet de la contrainte:

La modification de la structure de bande induite par la déformation a été bien étudiée théoriquement par Pikus et Bir (1959). En effet, comme le laisse sous-entendre le nombre important d'articles portant sur les effets de la contrainte sur la structure de bande et donc sur les propriétés optoélectroniques des semiconducteurs, peu de travaux avaient porté auparavant un intérêt théorique et expérimental aussi vivace à ce sujet.

Certes, quelques études expérimentales avaient montré préalablement des effets d'anisotropie supposant une levée de la dégénérescence sous l'effet de la contrainte. Ainsi dès 1954, Smith et al. puis Adams et al., en étudiant les phénomènes de piézorésistance dans le Germanium et le Silicium, avaient trouvé qu'une des composantes du tenseur de piézorésistance apparaissait exceptionnellement large. Morin et al. (1957), en menant ces études en fonction de la température et de la concentration en impuretés, ont remarqué le même type d'effet dans des proportions plus ou moins importantes. Abordés théoriquement par Adams et al. (1954), Brooks et al. (1955) puis Herring et al. (1956), ces effets dus à la déformation couplés à ceux causés par un champ magnétique ont permis notamment d'évaluer les constantes du potentiel de déformation, de localiser les extremums dans le Germanium type-n (Herring 1956, Dumke 1956) et de déduire des informations concernant les mécanismes de dispersion des porteurs (Keyes 1956).

Mais les travaux de Pikus et Bir (1959) ont permis de poser des relations adoptées et unanimement reprises depuis, entre les différentes bandes et les contraintes subies:

Seuls les effets subis par les dernières bandes d'énergies peuplées, c'est à dire la bande de valence et la bande de conduction seront observés au cours de cette étude. Néanmoins la bande de valence étant trois ou quatre fois dégénérée (selon que l'on considère ou non le "spin-orbit splitting") nous verrons que nous pouvons en déduire des informations intéressantes. Comme dans les travaux de Luttinger (1955), puis ceux de Pikus et Bir (1959), les fonctions d'ondes dégénérées de l'électron seront dénotées selon la représentation Γ_{15} de Bethe et Von der Laage (1947): $|X\rangle$, $|Y\rangle$, $|Z\rangle$.

L'équation de Schrödinger, qui s'écrit dans le cas du cristal non-déformé (en $k=0$):

$$H_0 U_i^0(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} + V_0(x) \right] U_i^0(x) = 0 \quad (1)$$

où V_0 est le potentiel auto-cohérent que subit l'électron et où les fonctions d'ondes U_i^0 sont bien sûr périodiques avec la périodicité de la maille élémentaire du cristal,

devient sous l'effet de la déformation:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} + \frac{\hbar k p}{2m_e} + V \right] U_k = \left(E_e(k) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \right) U_k \quad (2)$$

où $E_e(k)$ et V sont l'énergie et le potentiel dans la cellule déformée, k le vecteur d'onde et p l'opérateur moment.

En considérant une déformation uniforme du cristal, la partie modulée de la fonction de Bloch U_k reste périodique mais avec bien sûr, la périodicité de la nouvelle cellule élémentaire.

Pour les petites déformations, $E_e(k)$ peut être déterminé près du bord de bande dans le cristal déformé en considérant les termes contenant k et la déformation comme une perturbation. Dans le cas de la théorie de perturbation ordinaire, la fonction d'onde du cristal perturbé est développée en fonctions non perturbées qui satisfont les mêmes conditions aux limites que la fonction perturbée. Pour cela il convient d'effectuer une transformation qui relie les coordonnées de la cellule élémentaire non perturbée à celles de la cellule élémentaire perturbée:

$$x'_i = x_i + \sum_j \{ \epsilon_{ij}^{-1} \} x_j$$

Il advient alors:

$$\nabla^2 = \nabla'^2 - 2 \sum_{i,j} (\epsilon_{ij}) \frac{\partial^2}{\partial x'_i \partial x'_j} ;$$

et

$$\frac{\hbar}{m_e} k p = \frac{\hbar}{m_e} k p' + \frac{\hbar}{m_e} \sum_{ij} (\epsilon_{ij}) k_i p'_j ;$$

Le potentiel de perturbation est également transformé sous l'effet de la déformation et peut être développé sous forme d'une série:

$$V(x) = V_0(x') + \sum_{ij} V_{ij}(x') \epsilon_{ij}$$

L'équation (2) peut alors s'écrire sous la forme:

$$[H_0 + W] U_k = (E_e(k) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}) U_k \quad (3)$$

$$\text{où } W = \frac{\hbar k p}{m_e} + \frac{\hbar^2}{m_e} \sum_{ij} \epsilon_{ij} \frac{\partial^2}{\partial x'_i \partial x'_j} + \sum_{ij} V_{ij} \epsilon_{ij} - \frac{\hbar}{m_e} \sum_{ij} \epsilon_{ij} p_{ikj}$$

Dans ces conditions, la fonction d'onde de l'équation perturbée (3) reste périodique (avec la périodicité du cristal non déformé) et peut être développée en termes de fonctions non perturbées solutions de l'équation (1); La théorie de la perturbation habituelle peut alors être appliquée. Nous pouvons considérer, que le terme du premier ordre est en ϵ et que celui du second ordre est en k . En effet, il n'y a pas de terme linéaire en k dans le développement de $E_e(k)$ au voisinage de $k=0$. Dans l'équation séculaire selon Pikus, il convient alors de retenir les termes contenant le produit $\epsilon.k$, mais de rejeter les termes en $\epsilon.k^2$, (ceux-ci décrivent à l'ordre un le changement de la masse effective sous déformation, tandis que les termes retenus donnent lieu à un large effet de piézorésistance).

Compte tenu de cette approximation, le terme W peut donc se réduire à:

$$W = \frac{\hbar k p}{m_e} + D \quad (4)$$

$$\text{où } D = \sum_{ij} D_{ij} \epsilon_{ij} \quad \text{et} \quad D_{ij} = \frac{\hbar^2}{m_e} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} + V_{ij}$$

on néglige donc le terme: $\frac{\hbar}{m_e} \sum_{ij} \epsilon_{ij} p_{ikj}$ et l'équation séculaire devient:

$$|W_{\alpha\beta} - (E_e(k) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}) \delta_{ij}| = 0$$

$$\text{où: } W_{\alpha\beta} = W^0_{\alpha\beta} + \sum_{n \neq 0} \frac{W_{\alpha n} W_{n\beta}}{-E_n}$$

avec $W^0_{\alpha\beta} = \int U^0 \alpha^* \alpha W U^0 \beta$

et $W^0_{\alpha n} = \int U^0 \alpha^* \alpha W U^0 n$

Où U^0_α vaut $|X\rangle$, $|Y\rangle$ et $|Z\rangle$, respectivement, U^0_n sont toutes les autres fonctions propres de l'opérateur H_0 et E_n sont les valeurs propres correspondantes. $E_e(0)$ est toujours supposé nul et E_n peut être aussi bien positif que négatif.

Les termes de W s'écrivent donc dans l'équation séculaire, compte tenu de la relation (4):

$$W_{\alpha\beta} = \frac{\hbar^2}{m_e} \sum_n \frac{(kp)_{\alpha n} (kp)_{n\beta}}{-E_n} + \frac{\hbar}{m_e} \sum_n \frac{(kp)_{\alpha n} D_{n\beta} + (kp)_{n\beta} D_{\alpha n}}{-E_n} + D_{\alpha\beta}$$

avec $(kp)_{\alpha n} = \sum_i k_i p^i_{\alpha n}$, $D_{\gamma\delta} = \sum_{ij} D_{ij\gamma\delta} \epsilon_{ij}$

$$p^i_{\alpha n} = \int U^0 \alpha^* P_i U^0 n$$
 , $D_{ij\gamma\delta} = \int U^0 \gamma^* D_{ij} U^0 \delta$

Le terme en ϵ^2 a donc été omis.

La première composante n'est autre que la matrice S de Shockley qui définit $E(k)$ dans le cas du matériau non déformé:

$$S = \begin{pmatrix} Lk_x^2 + M(k_y^2 + k_z^2) & Nk_x k_y & Nk_x k_z \\ Nk_x k_y & Lk_y^2 + M(k_x^2 + k_z^2) & Nk_y k_z \\ Nk_x k_z & Nk_y k_z & Lk_z^2 + M(k_y^2 + k_x^2) \end{pmatrix}$$

avec $L = \frac{\hbar^2}{m_e} \sum_n \frac{p^x_{xn} p^x_{nx}}{-E_n}$, $M = \frac{\hbar^2}{m_e} \sum_n \frac{p^y_{xn} p^y_{nx}}{-E_n}$,

et $N = \frac{\hbar^2}{m_e} \sum_n \frac{p^x_{xn} p^y_{ny} + p^y_{xn} p^x_{ny}}{-E_n}$

La seconde composante est nulle dans le cas d'une structure de type diamant pour laquelle il y a un centre d'inversion, ce qui n'est cependant pas le cas des composés que nous avons étudiés (Cf.

chap.I & II-1). Ce terme ne traduit selon Pikus et Bir qu'un léger déplacement de l'extremum d'une bande dans l'espace des k sous l'effet de la déformation.

Par raison de symétrie, la matrice D représentant la troisième et dernière composante, se détermine de la même manière que la matrice S:

$$D = \begin{pmatrix} l\epsilon_{xx} + m(\epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) & n\epsilon_{xy} & n\epsilon_{xz} \\ n\epsilon_{xy} & l\epsilon_{yy} + m(\epsilon_{xx} + \epsilon_{zz}) & n\epsilon_{yz} \\ n\epsilon_{xz} & n\epsilon_{yz} & l\epsilon_{zz} + m(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) \end{pmatrix}$$

en considérant l, n et m trois constantes indépendantes:

$$l = D_{xx}^{xx}; \quad m = D_{xx}^{yy}; \quad n = 2 D_{xy}^{xy};$$

Quand l'interaction spin-orbit est prise en compte, les matrices D et S ne sont pas représentées par des matrices 3x3 mais des matrices d'ordre 6 et la dégénérescence en k=0 est modifiée. L'équation séculaire du quatrième ordre s'écrit alors:

$$\det \begin{pmatrix} F-E & H & I & 0 \\ H^* & G-E & 0 & I \\ I^* & 0 & G-E & -H \\ 0 & I^* & -H^* & F-E \end{pmatrix} = 0$$

où:

$$F = \frac{L+M}{2} (k_x^2 + k_y^2) + M k_z^2 + \frac{l+m}{2} (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + m \epsilon_{zz}$$

$$H = -\frac{1}{\sqrt{3}} [N(ik_x k_z + k_y k_z) + n(i\epsilon_{xz} + \epsilon_{yz})]$$

$$I = \frac{1}{\sqrt{12}} [(L-M) (k_x^2 - k_y^2) - 2iNk_x k_y + (l-m) (\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) - 2in\epsilon_{xy}]$$

$$G = \frac{F}{3} + \frac{2}{3} [M (k_x^2 + k_y^2) + L k_z^2 + m (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + l \epsilon_{zz}]$$

Le déterminant obtenu a la même forme que dans le cas non déformé et en l'identifiant à zéro, on obtient une équation séculaire du quatrième ordre qui peut se diviser en deux équations

identiques du second ordre. En résolvant le déterminant égal à zéro, on obtient l'expression suivante:

$$E(k,\varepsilon) = Ak^2 + a\Delta \pm \sqrt{\varepsilon_k + \varepsilon_{\varepsilon k} + \varepsilon_{\varepsilon}}$$

Où le signe + correspond aux trous légers et le signe - correspond aux trous lourds avec:

$$\varepsilon_k = B^2 k^4 + C^2 (k_x^2 k_y^2 + k_x^2 k_z^2 + k_y^2 k_z^2)$$

$$\varepsilon_{\varepsilon} = \frac{b^2}{2} [(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})^2 + (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{zz})^2 + (\varepsilon_{yy} - \varepsilon_{zz})^2] + d^2 (\varepsilon_{xy}^2 + \varepsilon_{xz}^2 + \varepsilon_{yz}^2)$$

$$\varepsilon_{\varepsilon k} = Bb [3(k_x^2 \varepsilon_{xx} + k_y^2 \varepsilon_{yy} + k_z^2 \varepsilon_{zz})^2 - k^2 \Delta] + 2Dd (k_x k_y \varepsilon_{xy} + k_x k_z \varepsilon_{xz} + k_y k_z \varepsilon_{yz})$$

et
$$A = - \left(\frac{L+2M}{3} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \right); \quad B = \frac{L-M}{3};$$

$$C^2 = D^2 - 3B^2; \quad D = \frac{N}{\sqrt{3}};$$

$$a = - \frac{l+2m}{3}; \quad b = \frac{l-m}{3};$$

$$d = \frac{n}{\sqrt{3}}; \quad \Delta = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz};$$

La composante hydrostatique de tension ou de compression $a\Delta$ peut diminuer ou augmenter, respectivement la valeur de la largeur de la bande interdite de part la proximité relative des atomes. Tandis que la composante de cisaillement $\pm \sqrt{\varepsilon_k + \varepsilon_{\varepsilon k} + \varepsilon_{\varepsilon}}$ lève la dégénérescence de la bande de valence en une bande de valence associée aux trous légers et une associée aux trous lourds. Les variations d'énergie associées aux bandes de valence de trous lourds et légers peuvent s'écrire respectivement par rapport au matériau non contraint:

$$E_{ghh}(x;\varepsilon) = E_{ghh}(x;0) + \Delta E_{hh}$$

$$E_{glh}(x;\varepsilon) = E_{glh}(x;0) + \Delta E_{lh}$$

Où

$$\Delta E_{hh} = \left[-2a \frac{c_{11}-c_{12}}{c_{11}} + b \frac{c_{11}+2c_{12}}{c_{11}} \right] \epsilon$$

et

$$\Delta E_{lh} = \left[-2a \frac{c_{11}-c_{12}}{c_{11}} - b \frac{c_{11}+2c_{12}}{c_{11}} \right] \epsilon - (2b^2/\Delta) \left[\frac{c_{11}+2c_{12}}{c_{11}} \right]^2 \epsilon^2$$

a représente ici, le potentiel de déformation hydrostatique, b le potentiel de déformation de cisaillement pour des déformations à symétrie tétragonale et Δ l'énergie "spin-orbite" de séparation des bandes de trous lourds et légers.

REFERENCES DE L'ANNEXE DU CHAPITRE III

- Adams E.N., Phys. Rev. Vol.96, p.803 (1954).
Brooks H., Advanc. in electr. 7, 85 (1955)
Dumke W.P., Phys. Rev. Vol.101, n°2, p.531 (1956).
Herring C. and Vogt E., Phys. Rev. Vol.101, n°3, p.944 (1956).
Keyes, Phys. Rev. Vol.103, p.1240 (1956).
Luttinger I.M. and Kohn W., Phys. Rev. Vol.97, p.869 (1955).
Morin F.I., Geballe T.H and Herring C. Phys. Rev. Vol.105, p.2
(1957).
Pikus G.E. and Bir G.L., Sov. Phys. Sol. St. Vol.1, p.136 (1959).
Smith C., Phys. Rev. Vol.94, p.42 (1954).
Von der Laage F. and Bethe H., Phys. Rev. Vol.71, p.612 (1947).

