

50376
2004
191

N° d'ordre : 3583

THESE

Présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
Spécialité : **SCIENCES DES MATERIAUX**

Par

Gautier MAHIEU

**Etude des propriétés électroniques et structurales
d'impuretés, de défauts ponctuels et de boîtes quantiques
auto-assemblées présents dans un cristal d'arséniure de
gallium par microscopie à effet tunnel**

Soutenue le 13 décembre 2004 devant la commission d'examen.

Membres du jury :

T. LASRI
S. GAUTHIER
Z. Z. WANG
P. DUMAS
D. STIEVENARD
B. GRANDIDIER

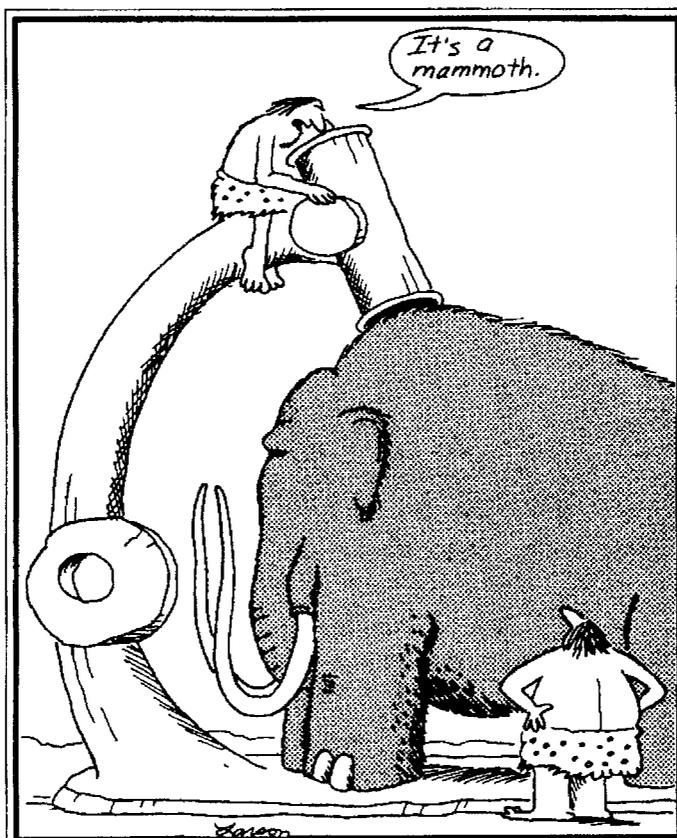
Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse

SCD LILLE 1



D 030 238365 1

Mais comment faisait-on avant l'invention des microscopes ?



Early microscope

REMERCIEMENTS

L'ensemble du travail présenté dans ce mémoire a été effectué à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) dirigé par Monsieur A. CAPPY ainsi qu'à l'Institut Supérieur d'Electronique et du Numérique dirigé par Monsieur L. CARREZ.

Je tiens à remercier Monsieur T. LASRI d'avoir bien voulu présider le jury de ma thèse et Messieurs S. GAUTHIER et Z. Z. WANG de s'être intéressés à mon travail et d'en être les rapporteurs. Je remercie également Monsieur P. DUMAS d'avoir accepté d'être l'examineur de ce mémoire.

Monsieur D. STIEVENARD m'a proposé ce sujet de recherche en m'accueillant au sein de son équipe et en a assuré la direction. Je lui exprime ici ma profonde gratitude pour m'avoir offert de son temps et partager son expérience scientifique. Je suis très reconnaissant à Monsieur B. GRANDIDIER d'avoir encadré cette thèse au jour le jour. Sa grande disponibilité et sa rigueur scientifique auront été de précieux atouts pour la réussite de ce travail. Je tiens à remercier également Monsieur P. EBERT qui a suivi de près mon travail et dont les connaissances ont souvent été décisives dans l'interprétation de nos résultats expérimentaux.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans la contribution et la disponibilité de Messieurs D. DERESME et J. P. NYS. Qu'ils reçoivent ici l'assurance de ma profonde gratitude.

Je remercie infiniment M. SENA et F. SENEZ pour leur aide précieuse et leur gentillesse.

L'accomplissement de ma thèse aura été un parcours inoubliable tant sur le plan scientifique qu'humain au sein du laboratoire où j'ai pu côtoyer d'agréables personnes. Parmi celles ci, je souhaiterais citer mes collègues et amis Mathieu, Thomas, Pierre, Stephan, Vincent, Yannick, Denis, Christophe, Luis, Thierry et Heinrich ainsi que les petits nouveaux, Sophie, François, Maxime, Ana et Georges. Un grand merci à tous ceux avec qui j'ai partagé les repas au restaurant : Isabelle, Renaud, Jeff, Patrick, Arnaud, Adrien, Nima et Dimitri.

Je remercie également toutes les personnes du laboratoire qui de près ou de loin ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

Enfin, je tiens à saluer chaleureusement toutes les personnes de mon entourage qui ont été à mes côtés tout au long de mes études universitaires : ma famille, pour m'avoir toujours encouragé à suivre la voie que j'ai choisie et mes amis (en particulier la joyeuse bande de l'ADJ) qui, lors d'une soirée resto, d'une virée au klut-putt ou d'une simple partie de cartes, ont toujours su teindre ces moments de joie.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
ETUDE STM DE LA SURFACE DE GaAs (011)	5
INTRODUCTION.....	6
I.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	7
I.1.1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU MICROSCOPE A EFFET TUNNEL	7
I.1.2 PRESENTATION DES MICROSCOPES A EFFET TUNNEL	9
I.1.2.1 <i>Présentation du microscope à température ambiante.....</i>	<i>9</i>
I.1.2.2 <i>Présentation du microscope à basse température.....</i>	<i>11</i>
I.1.3 PREPARATION DES ECHANTILLONS III-V.....	13
I.1.3.1 <i>Introduction.....</i>	<i>13</i>
I.1.3.2 <i>Amincissement des échantillons III-V.....</i>	<i>15</i>
I.1.3.3 <i>Clivage et morphologie des échantillons III-V.....</i>	<i>17</i>
I.2 PREPARATION ET TRAITEMENT DES POINTES EN TUNGSTENE	20
I.2.1 FAÇONNAGE DES POINTES PAR ELECTROCHIMIE.....	20
I.2.2 TRAITEMENT SOUS VIDE.....	23
I.2.2.1 <i>Chauffage des pointes.....</i>	<i>23</i>
I.2.2.2 <i>Bombardement ionique (dit « self-sputtering »)</i>	<i>25</i>
I.2.2.3 <i>Caractérisation des pointes.....</i>	<i>25</i>
I.3 PRESENTATION DE LA SURFACE SANS DEFAUT DE GaAs (011).....	28
I.3.1 PROPRIETES ELECTRONIQUES DE LA SURFACE DE GaAs (011).....	28
I.3.2 OBSERVATION STM D'UNE SURFACE DE GaAs (011).....	31
I.3.3 LA COURBURE DE BANDE INDUITE PAR LA POINTE	36
CONCLUSION.....	39
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	40

CHAPITRE II

CARACTERISATION DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE D'IMPURETES DE TYPE <i>p</i> DANS LE GaAs	43
INTRODUCTION.....	44
II.1 PROPRIETES DES IMPURETES DANS UN SEMI-CONDUCTEUR.....	45
II.1.1 INTRODUCTION.....	45
II.1.2 MODELE HYDROGENOÏDE ET ORBITALES D'IMPURETES	45
II.1.3 POTENTIEL DE COULOMB ECRANTE.....	48
II.2 IDENTIFICATION DES DOPANTS ACCEPTEURS DANS LE GaAs (011)...	51
II.2.1 INTRODUCTION.....	51
II.2.2 IDENTIFICATION DES DOPANTS ACCEPTEURS	52
II.2.3 IMAGES STM A DIFFERENTES POLARISATIONS	58
II.3 STRUCTURE ELECTRONIQUE DES DOPANTS ACCEPTEURS.....	63
II.3.1 INTRODUCTION.....	63
II.3.2 PRINCIPES DE BASE DE LA MESURE SPECTROSCOPIQUE STM.....	64
II.3.3 NIVEAUX D'ENERGIES ET SYMETRIES DES FONCTIONS D'ONDES ASSOCIEES AUX ACCEPTEURS.....	72
CONCLUSION.....	79
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	80

CHAPITRE III

STRUCTURES ATOMIQUES ET ELECTRONIQUES DE DEFAUTS DANS LE GaAs	83
INTRODUCTION.....	84
III.1 DEFAUTS DE LA SURFACE DE GaAs (011)	85
III.1.1 INTRODUCTION.....	85
III.1.2 LES LACUNES	88
III.1.3 LES ANTISITES	94
III.1.4 LES ADATOMES	96
III.1.5 AUTRES DEFAUTS COMPLEXES	100
III.1.6 CONCLUSION	101
III.2 ETUDE STM DE COUCHES DE LT-GaMnAs	102
III.2.1 INTRODUCTION.....	102
III.2.2 ETUDE TOPOGRAPHIQUE DE COUCHES DE LT- GaMnAs (011).....	103
III.2.3 MESURES SPECTROSCOPIQUES.....	108
III.2.4 COMPENSATION DU CARACTERE ACCEPTEUR DES DOPANTS Mn	113
CONCLUSION.....	118
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	120

CHAPITRE IV**PROPRIETES ELECTRONIQUES DE SYSTEMES DE BOITES****QUANTIQUES.....123****INTRODUCTION..... 124****IV.1 CARACTERISATION STM DE BOITES QUANTIQUES D' InAs : ETAT DE L'ART 125**

IV.1.1 INTRODUCTION..... 125

IV.1.2 CROISSANCE DES BOITES QUANTIQUES D' InAs 125

IV.1.3 MODELISATION DES ETATS ELECTRONIQUES D'UNE BOITE QUANTIQUE..... 129

IV.1.4 SPECTROSCOPIE D'UNE BOITE QUANTIQUE INDIVIDUELLE 132

IV.2 BOITES QUANTIQUES COUPLEES D' InAs DANS DU GaAs 136

IV.2.1 INTRODUCTION..... 136

IV.2.2 AUTO-ALIGNEMENT VERTICAL DES BOITES QUANTIQUES D' InAs 136

IV.2.3 COUPLAGE ELECTRONIQUE ENTRE DEUX NANO-CRISTAUX 138

IV.2.4 RESULTATS EXPERIMENTAUX..... 141

CONCLUSION..... 146**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 147****CONCLUSION.....149****ANNEXES153**

INTRODUCTION

Les progrès technologiques dont nous sommes témoins aujourd'hui dans divers domaines (tels que la communication, la médecine, l'électronique embarquée) sont liés au développement de nouveaux composants micro et opto-électroniques et à la maîtrise des matériaux semi-conducteurs. Afin d'augmenter le rendement et de miniaturiser davantage ces composants, il est essentiel de contrôler le mode de croissance des éléments actifs et de connaître les limites d'utilisations des semi-conducteurs qui les composent. L'objectif de cette thèse est de sonder, à l'échelle nanométrique, les propriétés électroniques d'impuretés, de défauts ponctuels et de structures semi-conductrices aux dimensions réduites contenus dans ces matériaux semi-conducteurs, et qui influent sur leurs propriétés électriques macroscopiques.

La caractérisation des propriétés cristallographiques et électroniques de ces matériaux à des échelles nanométriques est rendue possible grâce aux avancées technologiques dans le domaine des microscopies à champ proche. Parmi ces techniques de caractérisation, la microscopie à effet tunnel permet d'observer à l'échelle de l'atome la morphologie ainsi que la densité locale d'états de ces surfaces semi-conductrices. C'est donc cette technique que nous avons choisi d'utiliser dans le cadre de ce mémoire.

La microscopie à effet tunnel (notée STM pour « *Scanning Tunneling Microscopy* ») a été inventée par G. Binnig et H. Rohrer en 1981 [1]. Le STM peut fonctionner à l'air, en phase liquide, en ultravide et à diverses températures (de 4 à 400 K). Le principe de fonctionnement ainsi que la procédure de préparation des sondes STM sont données dans les deux premières parties du chapitre I.

Parmi les semi-conducteurs généralement utilisés dans la fabrication de composants électroniques, les semi-conducteurs III-V ont la particularité de présenter un gap direct permettant notamment de réaliser des diodes lasers ou des transistors à effet de champ. Ces matériaux sont composés d'éléments de la troisième et cinquième colonne de la table périodique et cristallisent dans la structure zincblende. Ainsi, les liaisons atomiques entre ces éléments ne sont pas simplement covalentes mais aussi ioniques : c'est ce caractère qui est à l'origine des propriétés électroniques originales de ces matériaux massifs et de leurs surfaces.

Ces alliages, et en particulier l'arséniure de gallium (noté GaAs), servent souvent de substrats pour la croissance d'hétérostructures épitaxiées suivant la direction

cristallographique [100]. Un moyen simple d'explorer ces couches enterrées est alors de les cliver parallèlement à leur direction de croissance et d'étudier la surface ainsi exposée. Or, cette face clivée exhibe des propriétés intéressantes, telles qu'une reconstruction 1×1 et une absence d'état en surface dans la région de la bande interdite [2]. Cette surface s'oxydant rapidement à l'air libre, son étude nous impose de travailler dans un environnement contrôlé : l'ultravide. Ces particularités, propres à ces matériaux, en font une surface bien adaptée aux caractérisations topographiques et spectroscopiques STM. La dernière partie du chapitre I est consacrée à l'étude STM d'une surface sans défaut de GaAs (011).

L'utilisation importante des semi-conducteurs en électronique est due principalement à leur capacité à être dopés : la densité en porteurs de charge libres peut être ajustée en introduisant une concentration prédéfinie d'impuretés (à caractère donneur ou accepteur) lors de la croissance de la couche épitaxiée. Cependant, la réalisation de composants semi-conducteurs nanométriques contenant un faible nombre de dopants [3] nous impose de mieux connaître les propriétés d'une impureté isolée. Depuis les premières images STM de dopants sur une surface de GaAs (011) [4], l'amélioration des techniques de mesures nous donne la possibilité d'identifier et d'observer la symétrie des fonctions d'onde associées à des impuretés isolées. Nos résultats spectroscopiques à basse température sur des dopants de zinc et de béryllium sont présentés au chapitre II.

Présents dans le semi-conducteur massif à des densités très faibles, les défauts de périodicité du cristal influent localement sur sa structure électronique. La technique de clivage des échantillons à base de semi-conducteurs III-V permet d'exposer des surfaces (011) présentant des distributions en défauts similaires à celles du cristal massif. Ainsi, l'étude des structures électroniques de défauts isolés est rendue possible en explorant cette surface à l'échelle atomique. Parmi ces défauts, nous avons choisi de limiter notre étude au cas des défauts ponctuels (ou à zéro dimension). Leurs dimensions et leurs propriétés électroniques étant similaires à celles des dopants, nous avons appliqué à ces défauts les mêmes techniques de mesures présentées au chapitre I. La première partie du chapitre III se rapporte à l'identification et à la comparaison de nos images STM expérimentales aux calculs théoriques de la littérature effectués sur ces défauts ponctuels.

L'utilisation du spin de l'électron en plus de sa charge ouvre la voie à de nouvelles applications technologiques à des échelles nanométriques. L'intégration de dopants ferromagnétiques dans un matériau semi-conducteur III-V non magnétique permet de créer

des semi-conducteurs magnétiques dilués (ou DMS pour « *Diluted Magnetic Semiconductor* ») présentant des températures de Curie importantes et parfaitement compatibles avec les substrats semi-conducteurs habituellement utilisés en électronique [5]. Or, le DMS le plus prometteur, le GaMnAs, a une température de Curie inférieure à 120 K, et ce, quelque soit la densité en atomes magnétiques de manganèse introduits lors de sa croissance. Nous nous sommes interrogés quant à l'origine de cette limite. A travers nos mesures STM effectuées sur des faces (011) du GaMnAs à diverses compositions, l'interaction entre les dopants Mn et certains défauts a été étudiée afin de mesurer et de comprendre les propriétés électroniques de ce DMS (deuxième partie du chapitre III).

Ces dernières années ont vu l'émergence d'un nouveau type de nano-objets aux propriétés intéressantes : les boîtes quantiques. L'originalité de ces objets réside dans le confinement à trois dimensions de leurs porteurs de charges. S'appuyant sur les progrès dans le domaine de la croissance de cristaux de semi-conducteurs III-V, nous nous sommes intéressés au cas des boîtes quantiques auto-assemblées d'InAs enterrées dans une matrice de GaAs. Des études STM ont prouvé qu'il était possible de déterminer la symétrie des premiers états excités propres d'une boîte isolée ([6]). Ainsi, on associe souvent ces boîtes à des atomes artificiels. Cette particularité ouvre la voie à des applications habituellement réservées aux systèmes atomiques tout en offrant une plus grande facilité d'obtention et d'auto-organisation.

Dans le quatrième chapitre, après un état de l'art dédié aux études de boîtes quantiques d'InAs dans une matrice de GaAs, notre étude se focalisera sur le cas des doublets de boîtes empilées verticalement. En effet, d'après des simulations théoriques, le voisinage entre ces boîtes devrait conduire à un couplage de leurs propriétés électroniques (un des points fondamentaux étant la distance à laquelle on passe de deux boîtes quantiques isolées à un système couplé), avec pour conséquence un changement de la structure électronique et des propriétés optiques, observables par nos mesures STM spectroscopiques.

Références bibliographiques

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber et E. Weibel, Phys. Rev. Lett 49, 57 (1982)
- [2] J. R. Chelikowsky et M. L. Cohen, Phys. Rev. B 20 (10), 4150 (1979)

- [3] G. D. J. Smit et al., Phys. Rev. B 69, 35338 (2004)

- [4] R. M. Feenstra et al., Phys. Rev. Lett. 61, 795 (1992)

- [5] H. Ohno, Science 281, 951 (1998)

- [6] B. Grandidier et al., Phys. Rev. Lett. 85 (5), 1068 (2000)
M. Bayer et al., Science 291, 451 (2001)
T. K. Johal et al., Phys. Rev. B 66, 075336 (2002)

CHAPITRE I

ETUDE STM DE LA SURFACE DE GaAs (011)

INTRODUCTION.....	6
I.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	7
I.1.1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU MICROSCOPE A EFFET TUNNEL	7
I.1.2 PRESENTATION DES MICROSCOPES A EFFET TUNNEL	9
I.1.2.1 <i>Présentation du microscope à température ambiante.....</i>	9
I.1.2.2 <i>Présentation du microscope à basse température.....</i>	11
I.1.3 PREPARATION DES ECHANTILLONS III-V.....	13
I.1.3.1 <i>Introduction.....</i>	13
I.1.3.2 <i>Amincissement des échantillons III-V.....</i>	15
I.1.3.3 <i>Clivage et morphologie des échantillons III-V.....</i>	17
I.2 PREPARATION ET TRAITEMENT DES POINTES EN TUNGSTENE	20
I.2.1 FAÇONNAGE DES POINTES PAR ELECTROCHIMIE.....	20
I.2.2 TRAITEMENT SOUS VIDE.....	23
I.2.2.1 <i>Chauffage des pointes.....</i>	23
I.2.2.2 <i>Bombardement ionique (dit « self-sputtering »).....</i>	25
I.2.2.3 <i>Caractérisation des pointes.....</i>	25
I.3 PRESENTATION DE LA SURFACE SANS DEFAUT DE GaAs (011).....	28
I.3.1 PROPRIETES ELECTRONIQUES DE LA SURFACE DE GaAs (011)	28
I.3.2 OBSERVATION STM D'UNE SURFACE DE GaAs (011).....	31
I.3.3 LA COURBURE DE BANDE INDUITE PAR LA POINTE	36
CONCLUSION.....	39
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	40

Introduction

Ce premier chapitre a pour but de se familiariser avec la technique de microscopie à effet tunnel (STM) appliquée à l'étude de surfaces d'un semi-conducteur III-V : le GaAs (011). Les capacités du STM à imager les isodensités électroniques de surfaces d'échantillons conducteurs à de petites échelles en font un outil particulièrement bien adapté à l'observation de défauts ponctuels et d'impuretés présents dans la région de la surface d'un échantillon. Une description rapide du principe de fonctionnement d'un STM est donné dans le paragraphe I.1.1.

Le cristal de GaAs a une structure cristalline de type zincblende et il est composé de deux types d'atomes en proportion égale : les atomes d'arsenic et de gallium. La direction de croissance de ce cristal est [100]. Pour observer des surfaces parallèles à cette direction, il faut donc cliver l'échantillon suivant un plan (011). Or si aucune précaution particulière n'est prise, la surface (011) obtenue présente un grand nombre d'irrégularités morphologiques créées lors de la propagation de la fracture dans l'échantillon. Le paragraphe I.1.3 présente un moyen simple de diminuer le nombre de ces irrégularités afin d'obtenir des surfaces de GaAs (011) planes exemptes de marche atomique ; de telles surfaces sont favorables à l'obtention des images STM à la résolution atomique.

Cependant de fréquentes instabilités de la jonction tunnel ne nous permettent pas d'atteindre la résolution maximale permise par le STM. Une préparation plus minutieuse de la sonde locale du STM est alors nécessaire. La partie I.2 est consacrée à la procédure de fabrication et de caractérisation des pointes STM en tungstène.

Une fois ces étapes préliminaires effectuées, il est alors possible d'observer des images STM à l'échelle atomique en ayant une jonction tunnel stable. Suivant la polarisation de l'échantillon, ces images montrent des protusions et des dépressions de formes et d'intensités différentes qui ne correspondent pas à l'arrangement atomique de la surface du GaAs (011). Pour comprendre ces images, il faut tenir compte des propriétés électroniques de ce semi-conducteur. De plus la perturbation apportée par la présence de la sonde STM induit un phénomène local de courbure de bande proche de la zone de la mesure. Ces considérations nous permettront de comprendre les résultats STM présentés dans le cadre de cette thèse (partie I.3).

I.1 Dispositif expérimental

I.1.1 Principe de fonctionnement du microscope à effet tunnel

Le microscope à effet tunnel est un outil permettant d'imager dans l'espace réel les caractéristiques géométriques et électroniques de la surface d'un cristal conducteur à l'échelle atomique [1]. Bien que permettant d'imager les atomes, le STM reste un instrument au concept et à la réalisation simple. Le processus d'imagerie est décrit dans la figure I- 1.

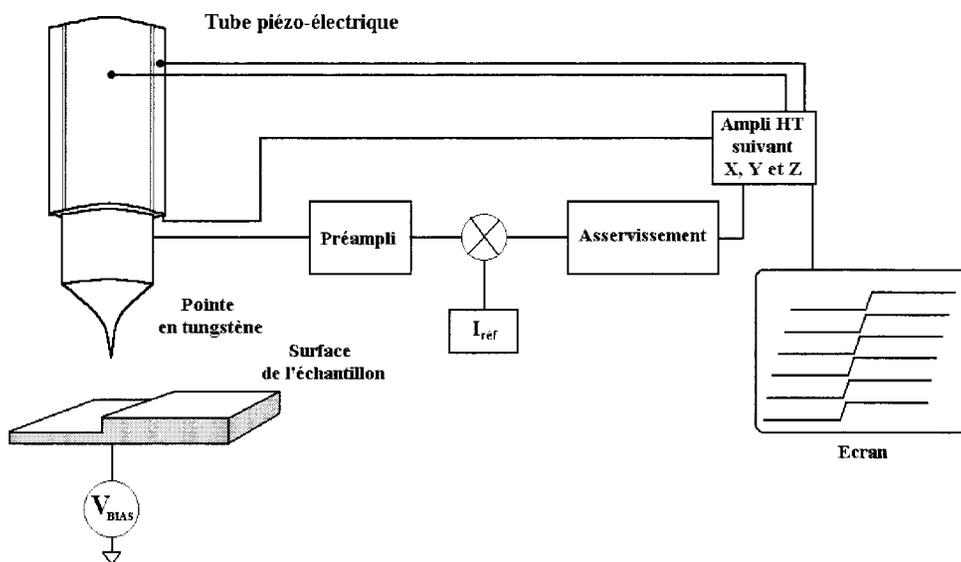


Figure I- 1: schéma bloc d'un microscope à effet tunnel [1]. Dans la suite de la thèse, la tension de polarisation V_{BIAS} est toujours appliquée à l'échantillon, la pointe STM étant au potentiel nul.

Une pointe métallique, fixée sur un tube piézo-électrique, est amenée très près de la surface plane d'un échantillon conducteur polarisé à une tension V_{BIAS} (l'ordre de grandeur de la distance entre la pointe et la surface est de 1 nm). Cette pointe est fabriquée pour présenter un apex très effilé. Les métaux généralement choisis pour la fabrication de ces pointes métalliques sont le platine-iridium pour les expériences STM à l'air libre (car la surface de ce métal ne s'oxyde pas au contact de l'air) et le tungstène pour celles sous ultravide (ce métal pouvant être aisément attaqué chimiquement pour optimiser la silhouette de la pointe). Quand la pointe et l'échantillon sont assez proches l'un de l'autre, la probabilité pour que des électrons traversent la barrière tunnel entre la pointe et la surface n'est plus nulle. Il y a alors apparition d'un courant tunnel qui est fonction des densités d'états de la pointe en tungstène et

de l'échantillon, de la distance pointe-surface et de la tension de polarisation V_{BIAS} . Ce courant (noté I_t) est proportionnel au nombre d'états de la surface de l'échantillon (notés Ψ_N à l'énergie E_N) dans l'intervalle d'énergie $[E_F - eV_{BIAS}; E_F]$. Le courant tunnel a comme expression [2] :

$$I_t \propto \sum_{E_N=E_F-eV_{BIAS}}^{E_F} |\Psi_N(0)|^2 \exp(-2\kappa d) \quad (I-1)$$

où E_F est le niveau de Fermi de l'échantillon, d la distance pointe-surface et κ le vecteur d'onde dans la région du vide (valeur typique 1 \AA^{-1}). Si V_{BIAS} est assez petit pour que la densité d'états électroniques de l'échantillon (notée $\rho_S(E)$) reste constante à une énergie E et si l'échantillon est de type métallique alors l'expression précédente peut être écrite sous la forme :

$$I_t \propto V_{BIAS} \times \rho_S(E_F) \exp(-2\kappa d) \quad (I-2)$$

Ce courant tunnel est très sensible aux plus petites variations de la distance pointe-surface : une variation d'un angström de cette distance d entraîne une variation d'une décade sur la valeur du courant tunnel.

Dans son mode le plus couramment utilisé, le microscope à effet tunnel permet de produire des images de la surface à courant constant ; le courant tunnel mesuré en chaque point de la surface est d'abord converti en une tension de l'ordre de la centaine de millivolt par le préamplificateur, puis comparé à un courant de référence $I_{réf}$ fixé par l'utilisateur. Une boucle de régulation ajuste, via le tube piézo-électrique, la distance pointe-surface afin de conserver le courant tunnel égal à $I_{réf}$. La dépendance exponentielle à la distance d du courant permet alors de contrôler très précisément les variations de la distance pointe-surface lors de l'expérience STM. Si la distance pointe-surface est maintenue constante lorsque la pointe balaye la surface, l'image STM est dite obtenue en mode « courant constant ». Sauf mention contraire, toutes les images STM présentées dans la suite de la thèse ont été effectuées suivant ce mode d'imagerie.

La conversion de la tension appliquée au tube piézo-électrique (qui correspond à un déplacement de la pointe suivant l'axe Z) dans une échelle de couleurs donne une image STM. Une fois ces informations traitées par ordinateur, on peut alors en déduire la topographie de la surface qui est reproduite par la variation de hauteur suivant l'axe perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Remarquons que le fonctionnement d'un tel

microscope impose l'utilisation d'une électronique performante capable de mesurer des intensités de courant de quelques picoampères. La grande sensibilité des tubes piézo-électriques permet des déplacements inférieurs au dixième d'angström, atteignant une résolution suffisante pour discerner les défauts à l'échelle atomique du réseau cristallin de la surface de l'échantillon *via* la mesure du courant tunnel.

Dans le cadre de cette thèse, les échantillons étudiés appartiennent tous à la famille des semi-conducteurs III-V. Les surfaces (011) de ces matériaux ont la particularité d'être très réactives aux particules contenues dans l'atmosphère. Pour maintenir ces surfaces exemptes de pollution, il est donc nécessaire de travailler dans un environnement contrôlé : l'ultravide.

I.1.2 Présentation des microscopes à effet tunnel

Deux microscopes à effet tunnel sous ultravide ont été utilisés dans le cadre de cette thèse : l'un permettant l'obtention de mesures STM à température ambiante (RT-STM OMICRON) et l'autre à 5 K (LT-STM OMICRON). L'électronique et le programme de pilotage des microscopes sont ceux fournis avec les microscopes et l'électronique et les programmes de traitement des mesures spectroscopiques ont été développés au laboratoire. Les bâtis des microscopes sont présentés dans la suite du paragraphe.

I.1.2.1 Présentation du microscope à température ambiante

Le RT-STM d'OMICRON (figure I- 2) appartient à un système ultravide composé de six chambres reliées entre elles par des cannes magnétiques : la chambre STM, la chambre de préparation des pointes, la chambre Auger, la chambre de préparation des échantillons de silicium et deux sas d'entrée.

La première chambre contient la tête du RT-STM monté sur un système d'amortissement (ressorts et système d'amortissement par courant de Foucault). La pointe du STM est fixée sur un tripode piézo-électrique permettant de balayer des surfaces de 1,5 μm de coté suivant les axes X et Y et de 1,5 μm suivant l'axe Z (perpendiculaire à la surface de l'échantillon). Le porte-échantillon est monté sur trois moteurs inertiels piézo-électrique pour permettre aux expérimentateurs de choisir la zone à explorer avec plus de précision. La polarisation est appliquée sur l'échantillon et le courant tunnel est récupéré sur la pointe, la résistance de contre réaction est de $10^9 \Omega$. Le STM est piloté par une unité de commande Scala 2.5.

La chambre contient aussi un carrousel et deux chargeurs qui permettent le stockage de quatorze supports d'échantillon ou de pointe. Enfin deux systèmes de pompage, une pompe ionique et un sublimateur de titane, assurent un vide moyen inférieur à 5×10^{-11} Torr. C'est dans cette chambre que les échantillons III-V sont clivés. Enfin une vanne donne accès à la première chambre d'introduction du microscope. C'est par ce sas que rentrent tous les échantillons III-V ainsi que les pointes.

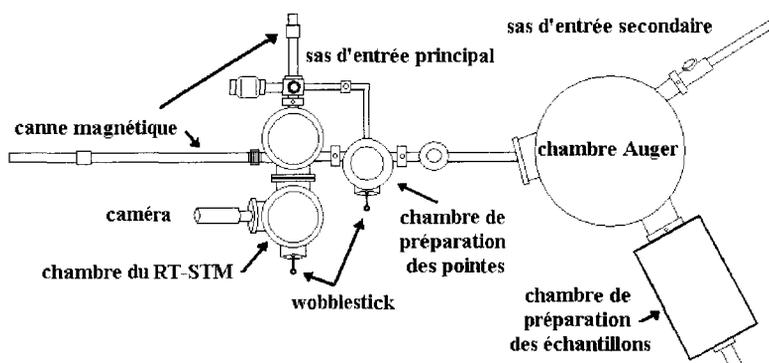
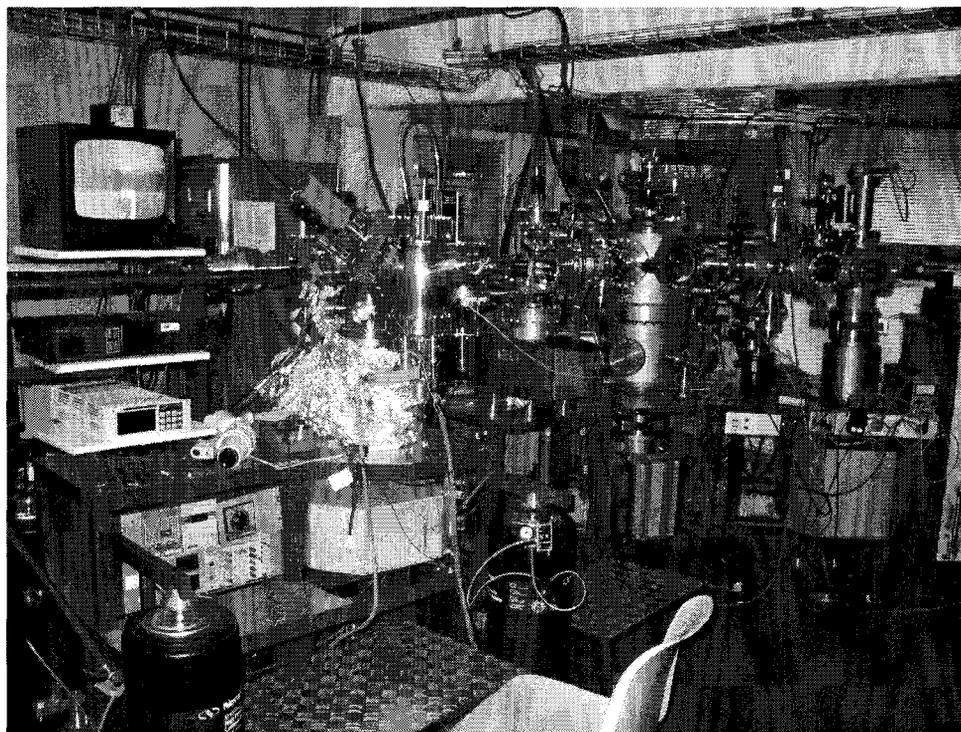


Figure I- 2: photographie du RT-STM vue de dessus du RT-STM.

La chambre du STM est connectée à la chambre de préparation des pointes par une vanne de 40 mm. Dans cette chambre, les pointes sont chauffées par contact avec une feuille de molybdène, traitées par bombardement ionique et caractérisées par émission de champ.

Cette chambre est connectée à la pompe turbo du premier sas d'entrée, permettant de retrouver un vide poussé après avoir bombardé une pointe à l'aide de particules ionisées sans risquer de polluer les chambres voisines. Une pompe ionique branchée sous la chambre maintient un vide moyen de l'ordre de 10^{-10} Torr.

Les chambres Auger et de préparation des échantillons sont principalement utilisées lors de la préparation des échantillons de silicium (chauffage, hydrogénation, dépôt de molécules et caractérisation par spectroscopie Auger). Ces deux chambres possèdent leurs propres pompes ioniques et ont un vide moyen de l'ordre de 5×10^{-10} Torr. Elles sont reliées au second sas d'entrée, sur lequel est branché une pompe turbomoléculaire.

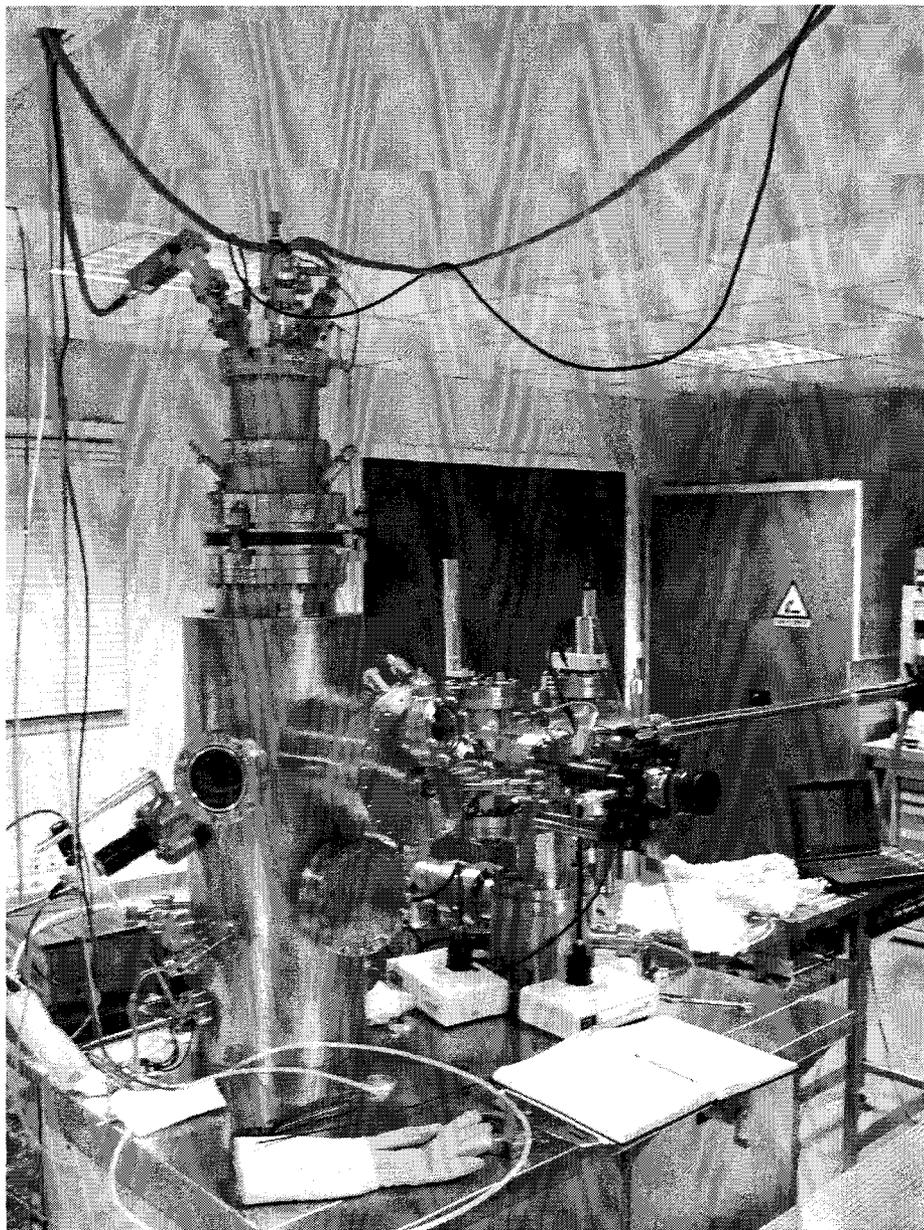
1.1.2.2 Présentation du microscope à basse température

Le LT-STM d'OMICRON (figure I- 3) est composé de trois chambres reliées entre elles par des vannes : la chambre STM, la chambre de préparation et le sas d'entrée.

La première chambre contient la tête du LT-STM, les deux cryostats permettant de descendre à des températures de 77 et 5 K et un système d'amortissement de la tête du STM. Ce microscope est composé d'un tube piézo-électrique sur lequel est fixée la pointe. Il permet à la pointe des déplacements de 10 μm dans les deux directions latérales et de 2 μm suivant l'axe Z à température ambiante (ces distances sont quasiment divisées par dix lorsque la température du tube piézo-électrique est de 5 K). Le tube piézo-électrique est monté sur trois moteurs inertiels piézo-électriques permettant de déplacer la pointe sur des plus grandes distances, et ce dans toutes les directions de l'espace. Comme pour le RT-STM, la polarisation est appliquée sur l'échantillon et le courant tunnel est récupéré sur la pointe. La résistance de contre réaction est de $10^8 \Omega$. La tension de sortie du préamplificateur peut ensuite être amplifiée par un facteur compris entre 1 et 10. La tête du microscope est suspendue à trois ressorts. En position abaissée (quand il n'y a pas de contact entre le cryostat et la tête du microscope) un système d'amortissement par courants de Foucault similaire à celui du RT-STM isole le microscope des perturbations vibratoires extérieures. Enfin, la tête du STM est placée dans deux bols de cuivre recouvert d'une fine couche d'or qui jouent le rôle de bouclier thermique lorsque le cryostat primaire est rempli d'hélium liquide. Le STM est piloté par une unité de commande Scala 5.0.

La chambre contient aussi un carrousel qui permet le stockage de six supports d'échantillon ou de pointe. Enfin deux systèmes de pompage, une pompe ionique et un sublimateur de titane, assurent un vide moyen inférieur à 10^{-10} Torr.

La chambre du STM est connectée à la chambre de préparation des pointes et des échantillons par une vanne de 40 mm. C'est dans cette chambre que les échantillons de GaAs sont clivés. Un manipulateur permet aussi de préparer les pointes STM en les chauffant par contact avec une feuille de molybdène. Les procédures suivies pour la préparation des pointes et des échantillons III-V sont décrites dans les paragraphes suivants. Un chargeur permet le stockage de cinq portes échantillon supplémentaires. Une canne magnétique assure le transfert de supports d'échantillon entre la chambre de préparation et le carrousel de la chambre STM. Outre la pompe ionique et le sublimateur de titane, une pompe turbomoléculaire est ajoutée aux systèmes de pompage. Le vide moyen observé est inférieur à 8×10^{-11} Torr.



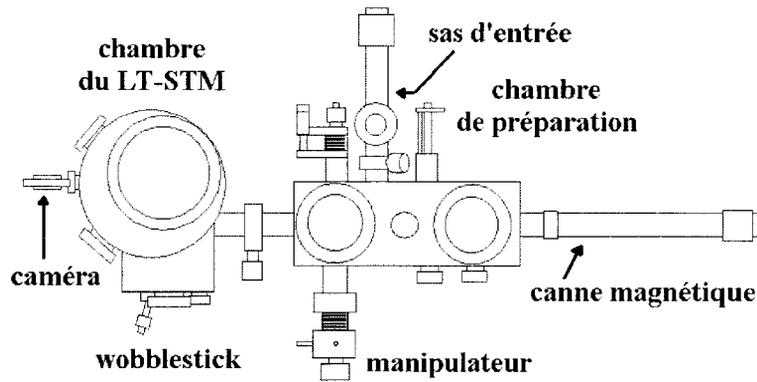


Figure I- 3: photographie et vue de dessus du LT-STM.

Enfin le sas d'entrée est connecté à la chambre de préparation par une vanne de 40 mm. Ce sas contient un porte-support monté sur une canne magnétique permettant d'introduire ou de sortir jusqu'à trois supports d'échantillon ou de pointe simultanément. Une pompe turbomoléculaire y est branchée, pouvant atteindre un vide inférieur à 5×10^{-9} Torr au bout d'une nuit de pompage.

I.1.3 Préparation des échantillons III-V

I.1.3.1 Introduction

La figure I- 4 présente une image STM d'une surface de GaAs (011) clivée sans aucune précaution particulière. La corrugation de la surface est très importante devant celle de la résolution atomique, la surface est dite rugueuse [4].

L'image STM montre que la surface présente de nombreuses taches blanches ainsi que des terrasses. Lors du clivage de l'échantillon, des fragments de cristal ainsi que de la pollution sont expulsés sur les zones proches de la fracture. Le profil présenté dans cette figure montre que les différentes terrasses sont séparées par une hauteur constante minimale de $2 \pm 0,2$ Å. Cette hauteur correspond à la corrugation d'une marche atomique sur ce type de matériau. Sur de telles images, seules les marches (simples et multiples) de plusieurs centaines de picomètres de corrugation sont visibles. Le contraste d'une image STM étant donné par la différence de hauteur des zones imagées par la pointe, le contraste observé de la résolution atomique (corrugation de l'ordre de 30 pm) sur une telle surface n'est pas directement observable à l'image. De plus la promiscuité de marches atomiques nous empêche d'observer de larges zones planes à la résolution atomique. Autour des marches

atomiques, une densité d'états localisée à la surface associée aux marches est ajoutée à la densité d'états totale, il est donc impossible de déduire des mesures STM sur une telle surface rugueuse la statistique de la distribution des défauts et des impuretés ainsi que leurs propres propriétés électroniques. De plus, pour pouvoir observer la résolution atomique en jouant sur l'échelle des couleurs et le contraste, il convient d'imager des zones de la surface exemptes de marche atomique ou de pollution. Il est donc nécessaire de trouver un mode opératoire permettant d'obtenir des surfaces (011) de semi-conducteurs III-V les plus planes possible.

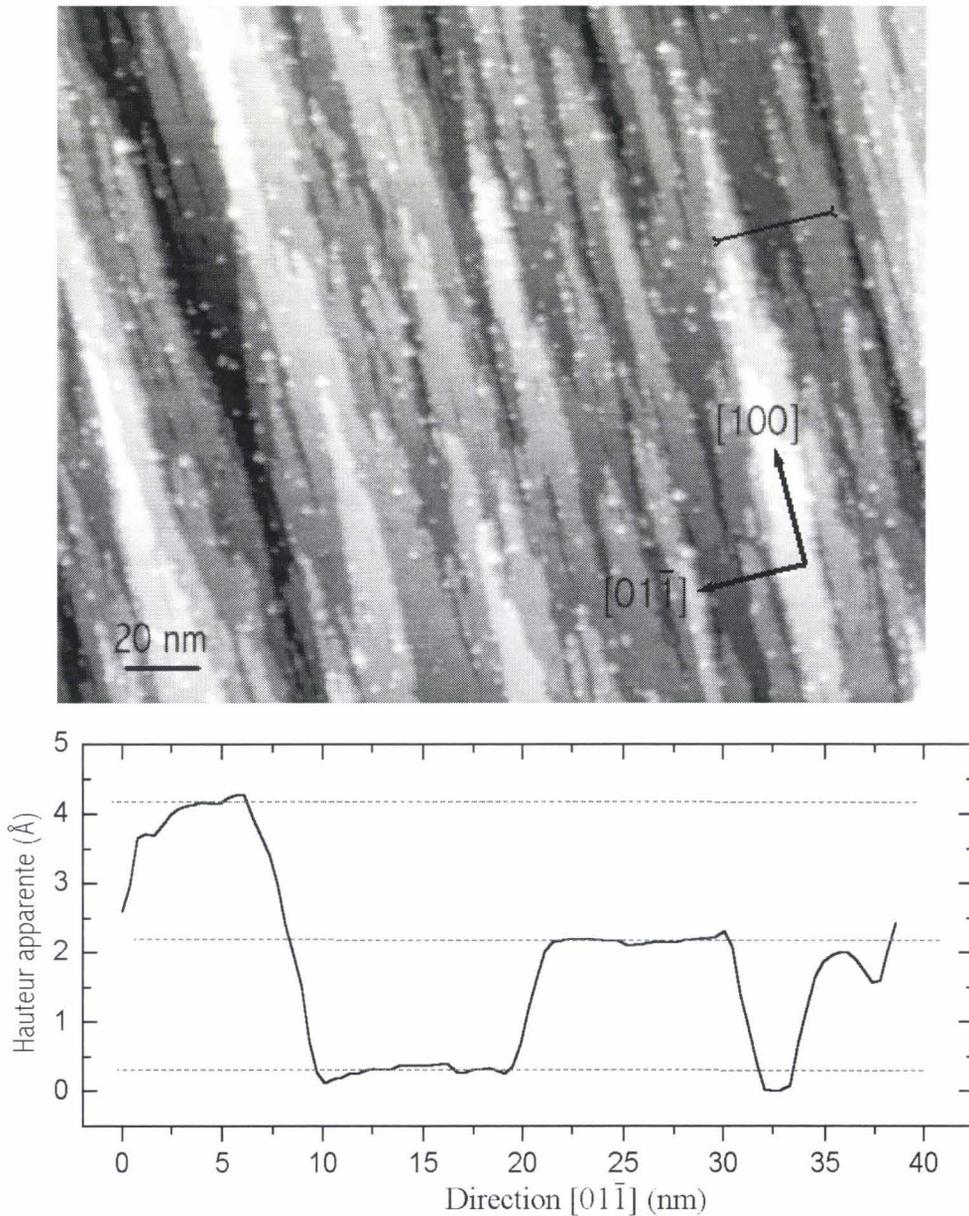


Figure I- 4: surface de GaAs (011) présentant de nombreuses marches suite à un mauvais clivage. La corrugation suivant l'axe Z est de 0 (noir) à 1250 pm (blanc). Paramètres : 100 pA, -2.5 V. Profil de l'image obtenu en haut à droite de l'image STM (indiqué par un trait noir).

Dans cette partie, les procédures ainsi que les équipements utilisés pour la préparation de ces échantillons III-V sont décrits. L'objectif de la préparation des échantillons de GaAs est de faciliter leur clivage suivant la direction (011) sans les soumettre à de fortes contraintes qui conduiraient à la création d'une surface (011) présentant une grande densité de marches atomiques [5] (cf. figure I- 4). Le premier paragraphe est consacré aux étapes d'amincissement de nos échantillons de GaAs et le deuxième à la morphologie des surfaces clivées dans la direction (011) ainsi qu'aux différents problèmes liés au clivage.

I.1.3.2 Amincissement des échantillons III-V

Les échantillons de semi-conducteurs III-V se présentent sous la forme de « *wafers* » d'environ 400 μm d'épaisseur et de 2 pouces de diamètre suivant la direction [100] et présentant un méplat dans la direction [011]. La figure I- 5 résume les différentes étapes de la procédure d'amincissement de la plaquette de GaAs.

La première étape de la préparation de nos échantillons consiste à couper une fine plaquette de $2,4 \times 8 \text{ mm}^2$ à l'aide d'une pointe en diamant alignée à la direction [011] du wafer.

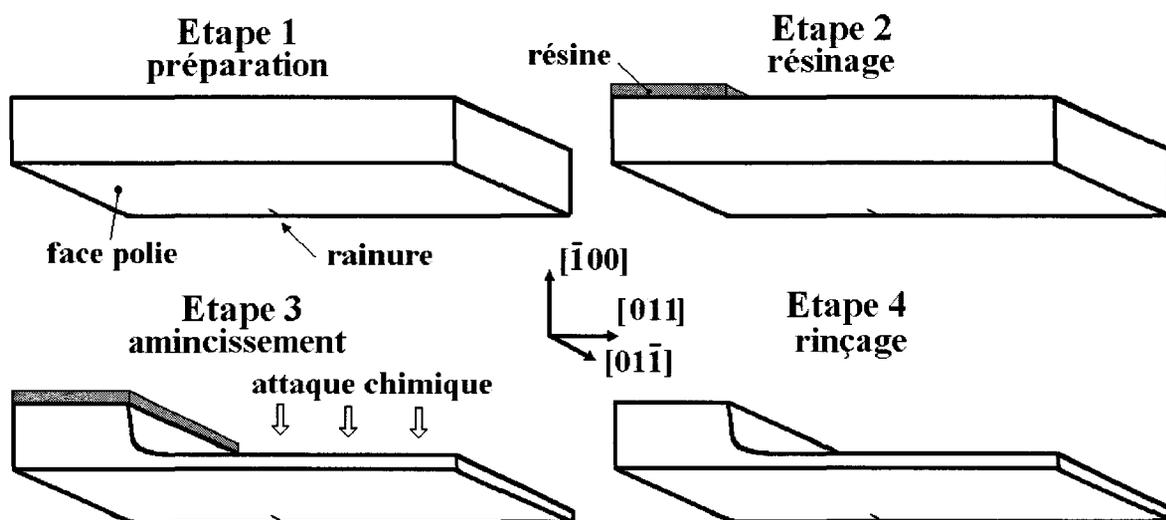


Figure I- 5: description de la procédure d'affinage des échantillons de GaAs.

Avant de commencer l'étape d'amincissement de l'échantillon, une rainure sur la face polie de la plaquette de semi-conducteur suivant la direction $[01\bar{1}]$ est effectuée à l'aide d'une

pointe en diamant. Cette rainure servira à « guider » la fracture de l'échantillon lors de la phase du clivage : après l'initiation par la rainure de la fracture, l'échantillon va « naturellement » cliver suivant le plan (011) [5] (étape 1).

L'étape suivante consiste à déposer une fine couche de résine sur le bas de la plaquette sur sa face non polie pour la protéger de l'attaque chimique. Cela permettra par la suite de pouvoir fixer l'échantillon aminci sur son support sans risquer de le cliver accidentellement (étape 2).

La face polie de l'échantillon est ensuite déposée sur une surface plane de molybdène, puis les cotés de la plaquette sont enduits de cire ; la présence de la cire permet de protéger la face polie et de maintenir l'échantillon lorsqu'il sera immergé dans le bain d'attaque chimique. Enfin l'échantillon ainsi préparé est plongé dans un bain contenant un mélange d'acide sulfurique, d'eau oxygénée et d'eau. (la composition du bain est de 10 % d'acide sulfurique (concentration : 40 %), 80 % d'eau oxygénée et 10 % d'eau). Au bout de vingt minutes d'immersion environ, l'épaisseur de l'échantillon est passée de 400 μm à 100 μm (étape 3).

A ce stade de la préparation, l'échantillon est extrêmement fragile et doit être manipulé avec prudence pour éviter qu'il ne se clive accidentellement. La pièce de molybdène sur laquelle est tenue l'échantillon et la cire est plongée dans un bain de dichlorométhane chaud pendant une heure, puis dans de l'acétone pour enlever toute trace de cire et de résine. La plaquette du semi-conducteur désolidarisée de la pièce en molybdène est ensuite nettoyée à l'alcool pour enlever le dichlorométhane et l'acétone résiduel. L'échantillon est maintenant prêt à être monté sur son support (étape 4).

A cause de la couche d'oxyde présente sur la surface de la plaquette de semi-conducteur et la faible conductivité du GaAs à basse température, un simple contact mécanique entre l'échantillon et son support en acier inoxydable n'est pas toujours suffisant pour assurer un bon contact électrique. C'est pour assurer un bon contact ohmique que la plaquette de semi-conducteur est placée dans une feuille d'or pliée puis fixée dans l'étau du support d'échantillon III-V. Ce support est ensuite introduit sous vide, puis stocké dans la chambre de préparation jusqu'à ce que l'échantillon y soit clivé. La figure I- 6 montre une photographie d'un support d'échantillon sur lequel est monté un échantillon clivé de semi-conducteur III-V prêt à être imagé par le STM.

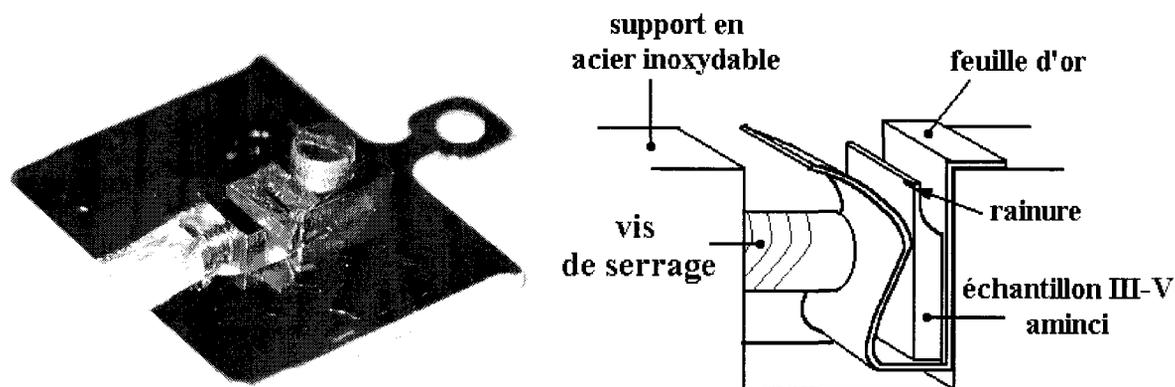


Figure I- 6: photographie d'un support d'échantillon III-V et schéma du dispositif de fixation d'un échantillon III-V clivé.

I.1.3.3 Clivage et morphologie des échantillons III-V

Juste avant le début de l'expérience STM, l'échantillon est clivé dans la chambre de préparation en poussant légèrement et très lentement sur la face polie à quelques millimètres au dessus de la rainure. Le point de pression se situe à l'extrémité de la plaquette et il est choisi de telle sorte à minimiser les torsions axiales sur la partie amincie de l'échantillon. Si l'effort appliqué à la zone amincie de l'échantillon est trop grand lors du clivage ou que la pression est appliquée trop rapidement, la surface (011) obtenue n'est pas plane à l'échelle atomique mais très rugueuse. La rugosité de la surface est parfois si importante qu'elle peut être observée à la caméra [5]. Une fois clivé, l'échantillon III-V est placé sur le scanner du STM et la pointe est approchée. Cette étape d'approche de la pointe est simplifiée par l'utilisation d'une caméra permettant de suivre en direct l'approche macroscopique de la pointe. La préparation et l'amincissement de l'échantillon III-V permet d'obtenir des surfaces (011) plus planes.

La figure I- 7 montre une image STM d'une surface plane de GaAs (011). Cette surface est composée d'un substrat de GaAs-Zn, puis d'une couche de 100 nm de GaAs-Be et enfin d'une couche de GaAs-Mn de 200 nm d'épaisseur. Ces couches sont situées juste sous la face polie du wafer. Une fois le bord détecté par des approches automatiques successives, il est facile de déplacer la zone de balayage de la pointe de 300 nm vers le substrat de l'échantillon pour ainsi sonder les différentes couches. Le STM ayant été calibré en Z par rapport à des marches monoatomiques, le profil de l'image I- 7 prouve que la variation de corrugation entre les couches de GaAs-Zn et GaAs-Be ne correspond pas à une marche atomique, mais à un contraste électronique.

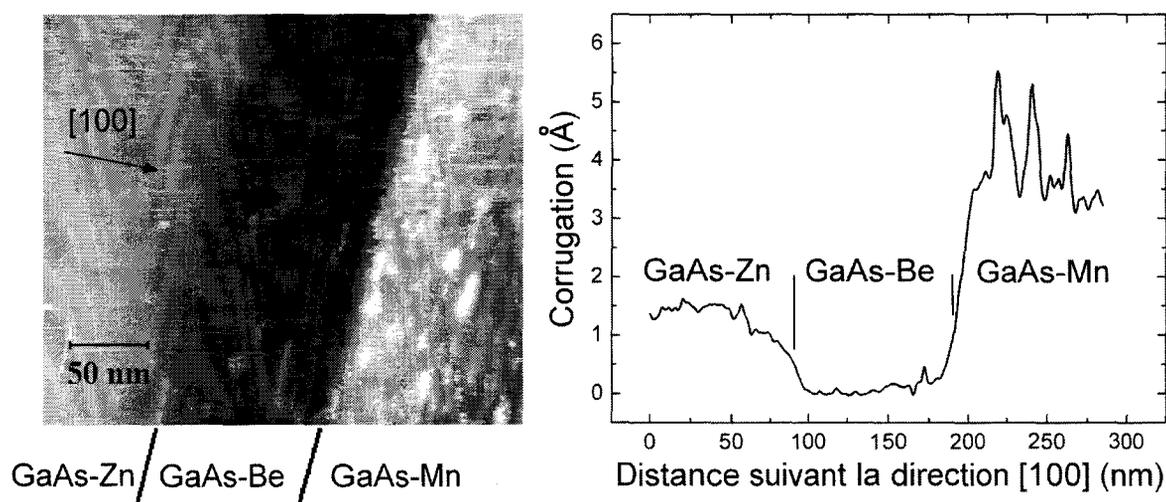


Figure I- 7: Image STM d'une hétérostructure de GaAs (110) obtenue à 77 K.
L'échelle des gris varie de 0 (noir) à 600 pm (blanc). Paramètres : -2,2 V, 100 pA.

La résolution de l'image STM parvient à différencier les couches de compositions et de dopages différents. Sur une telle surface, il est possible en zoomant d'obtenir une image STM à l'échelle atomique. La figure I- 8 est une image à petite échelle de cette surface. Bien que la résolution atomique soit visible par endroits, cette image présente de nombreux changements de contraste. Le profil de l'image suivant la direction $[0\bar{1}1]$ montre que ces variations ne correspondent pas à des marches atomiques qui devraient avoir une corrugation minimale de 2 Å. Ces brusques changements de contraste sont dus à une jonction tunnel instable. L'instabilité peut avoir pour origine l'utilisation d'une pointe STM présentant un apex pollué et émoussé. Pour éviter ce type de problème, il faut donc optimiser la préparation des sondes STM.

Dans cette partie, l'importance de l'étape d'amincissement des échantillons III-V avant leur clivage a été démontré. Mais de grandes terrasses sur la surface (011) du GaAs ne suffisent pas pour obtenir de bonnes images de la résolution atomique : il faut maintenant porter un soin particulier à la fabrication et à la préparation des pointes STM.

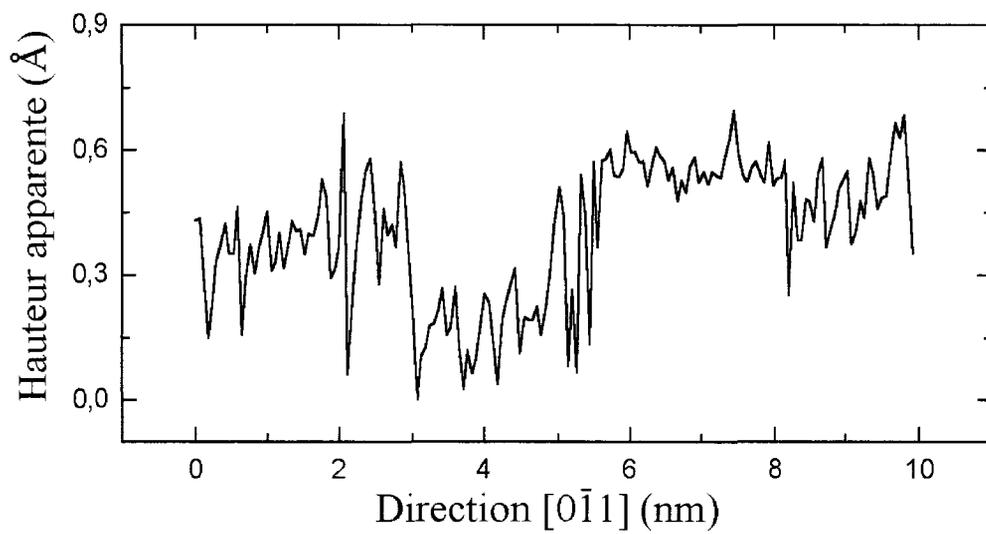
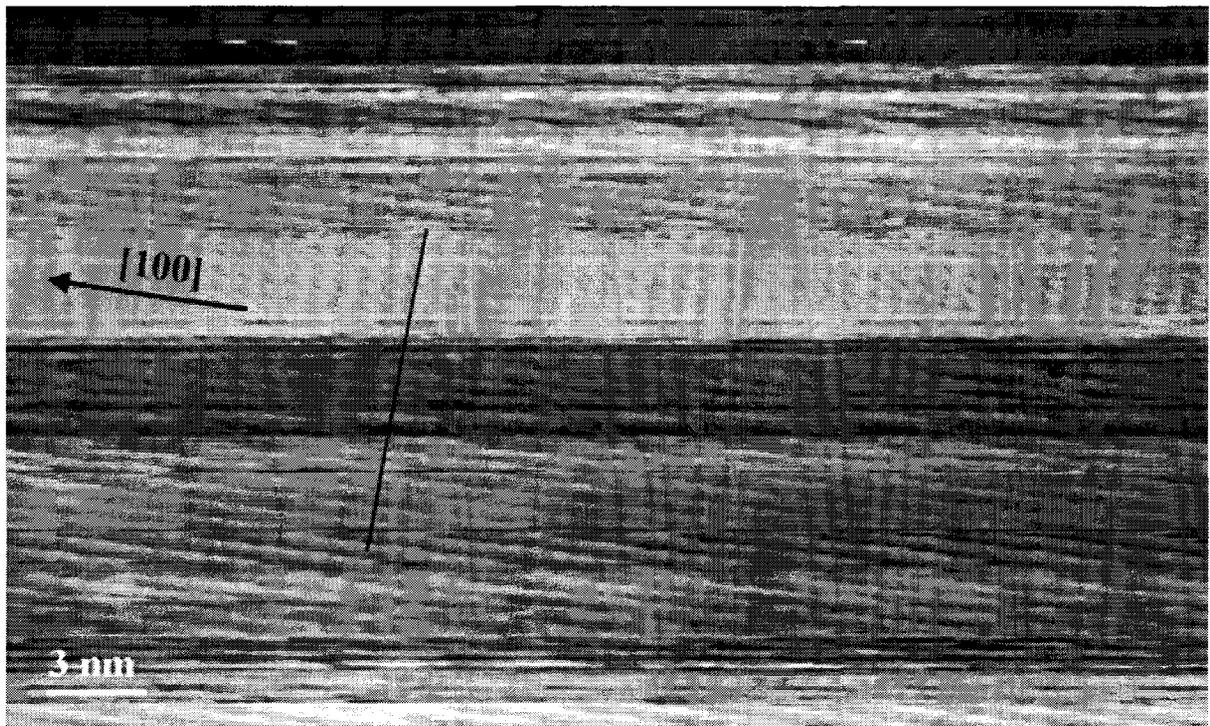


Figure I- 8: image STM d'une surface de GaAs (011) à la résolution atomique obtenue avec une mauvaise pointe STM à 77 K. Paramètres d'imagerie : +1,8 V, 100 pA. Le profil obtenu à la ligne noire montre les variations de corrugation suivant la direction $[0\bar{1}1]$.

I.2 Préparation et traitement des pointes en tungstène

Un des aspects expérimentaux le plus important de la microscopie à effet tunnel est la fabrication et la préparation de pointes STM de bonne qualité. Une telle pointe est mécaniquement bien maintenue sur son support pour éviter tout risque de vibration lors de l'expérience STM et est exempte de toute pollution ou d'oxyde sur sa surface. L'apex d'une pointe est caractérisé par son rayon de courbure. Plus ce rayon de courbure sera petit, plus la probabilité d'avoir une pointe multiple sera réduite. C'est pour cette raison qu'un des buts de la préparation des pointes STM est qu'elles présentent un apex le plus pointu possible. En général, les métaux choisis pour la fabrication des pointes en STM sont le tungstène et le platine iridium. Le platine iridium est principalement choisi lors d'expériences STM à l'air libre car il ne s'oxyde pas alors que le tungstène est choisi lors d'expériences sous ultravide car il permet d'obtenir facilement des pointes effilées par attaque électrochimique [1, 13].

Dans cette partie, nous présentons la méthode utilisée pour préparer et caractériser une pointe STM en tungstène. Cette méthode peut être séparée en quatre étapes. La première étape de fabrication d'une pointe STM est de faire subir à un fil de tungstène une attaque chimique en vue d'obtenir une première ébauche de pointe. Ce traitement se faisant à l'air libre, la pointe de tungstène est recouverte d'une couche d'oxyde. Les valeurs généralement observées pour le rayon de courbure après ce traitement sont de l'ordre de 100 nm. Il est donc nécessaire de retraiter la pointe pour enlever l'oxyde et en affiner l'apex. L'étape suivante de la préparation des pointes STM se poursuit sous ultravide et a pour but d'enlever l'oxyde qui recouvre toute la surface du fil de tungstène. Puis, on lui fait subir un bombardement ionique en vue de la nettoyer et d'affiner encore plus l'apex. Enfin, la dernière étape consiste à tester la qualité de la pointe par émission de champ.

I.2.1 Façonnage des pointes par électrochimie

Les pointes sont fabriquées à partir d'un fil de tungstène poly-cristallin pur à 99,98 % et ayant un diamètre de 0,1 mm. On coupe un bout de fil de quelques centimètres de long que l'on vient souder sur le support de la pointe. Tous les outils utilisés lors de cette étape sont préalablement nettoyés à l'acétone pour éviter de polluer la surface du fil. Une fois soudé et

relié au générateur de tension, le fil est immergé dans la solution de NaOH à une concentration de 2 mol.L^{-1} (figure I- 9).

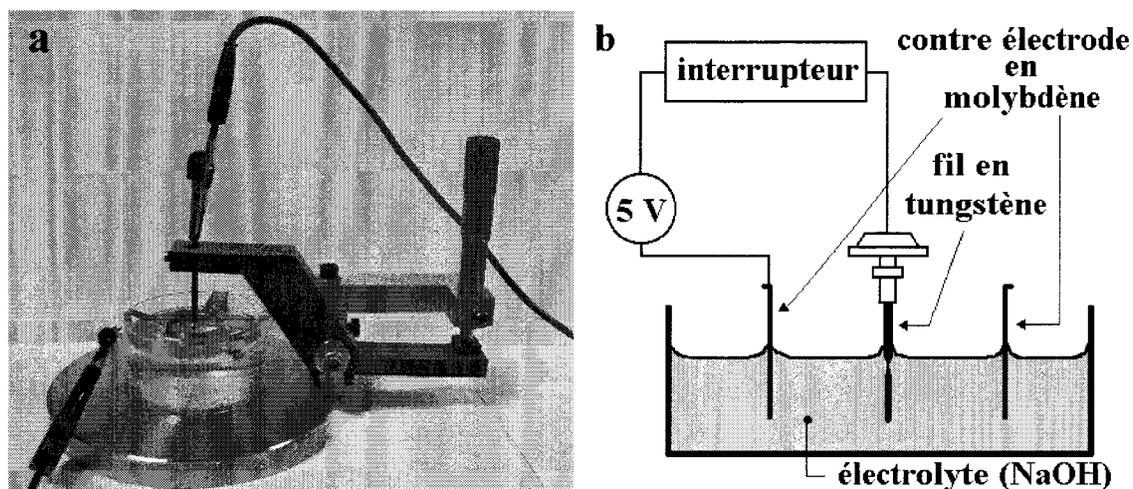


Figure I- 9: (a) photographie du dispositif permettant la fabrication des pointes STM. (b) Schéma du dispositif.

On contrôle la longueur du fil immergé à l'aide d'une vis micrométrique. L'attaque électrochimique a lieu lorsque l'on fait passer une tension constante de 5 V au travers des électrodes. La réaction d'oxydoréduction lors de l'affinage de la pointe est la suivante :

Cathode	$6\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$	$\rightarrow 3\text{H}_2(\text{gazeux}) + 6\text{OH}^-$
Anode	$\text{W}(\text{solide}) + 8\text{OH}^-$	$\rightarrow \text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$
Total	$\text{W}(\text{solide}) + 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{WO}_4^{2-} + 3\text{H}_2(\text{gazeux})$

La soude dissout alors le tungstène solide et un flux d'anions WO_4^{2-} coule vers le fond du récipient le long du fil. Ainsi la partie juste sous la surface du liquide est plus exposée aux ions OH^- que le reste du fil qui est protégé par le flux de WO_4^{2-} . C'est donc juste sous la surface de l'électrolyte que le fil de tungstène est le plus aminci par la réaction d'oxydoréduction. Au bout de dix minutes environ, le fil de tungstène se casse au niveau de l'étranglement sous l'action combinée de l'attaque électrochimique et du poids du fil de tungstène sous l'étranglement. Au moment de la rupture, le courant qui est proportionnel à la surface de tungstène immergée dans la solution de soude, chute brutalement et un interrupteur électronique ouvre le circuit (avec un temps de réaction de l'ordre de la microseconde). Cet

arrêt brutal de l'attaque chimique a pour but de ne pas émousser l'apex de la pointe après que celle-ci ait été créé. Une fois la pointe réalisée, le fil de tungstène ainsi que son support sont abondamment rincés à l'eau déminéralisée pour enlever toute trace de NaOH, séchés sous un flux d'azote gazeux puis regardés à l'aide d'un microscope optique pour vérifier qu'il n'y a pas de trace de pollution proche de l'apex de la pointe. La figure I- 10 montre une image faite au microscope électronique d'une de ces pointes.

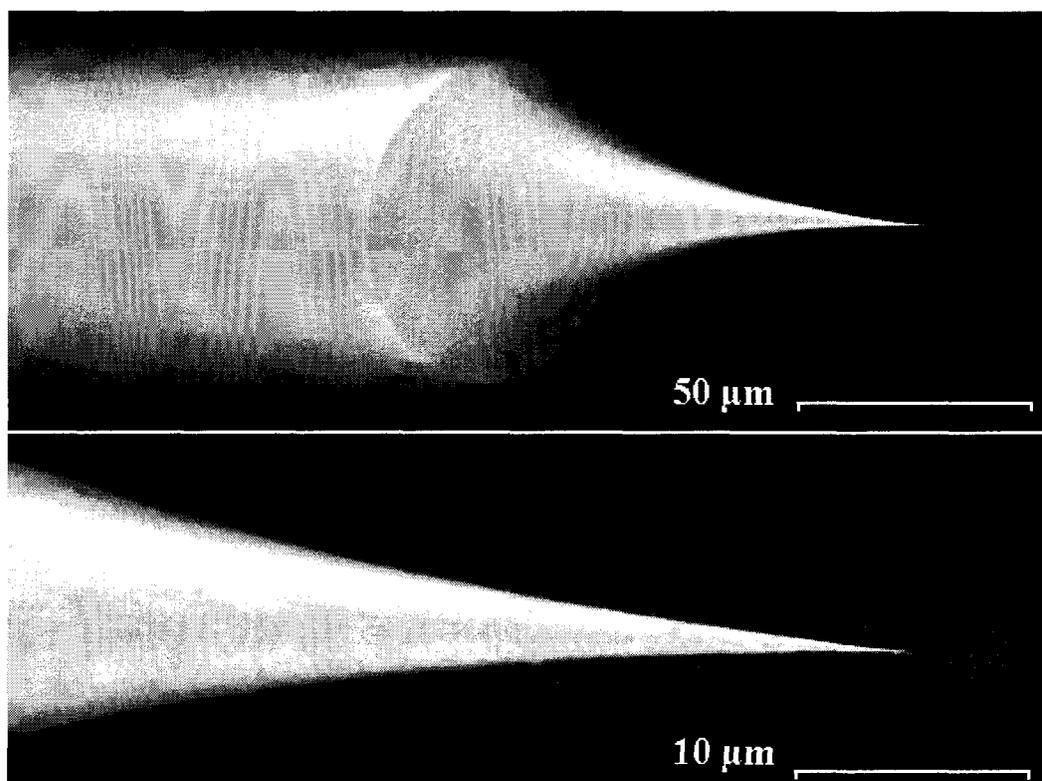


Figure I- 10: image MEB d'une pointe STM.

La pointe STM en tungstène préparée par attaque électrochimique se caractérise par une forme effilée et symétrique et un apex extrêmement pointu. Cette forme particulière est très utile lors de la phase d'approche macroscopique de la pointe : l'échantillon III-V clivé présente une face plane et réfléchissante comme celle d'un miroir d'une épaisseur de 100 µm suite à l'attaque chimique ; l'image de la pointe étant réfléchiée sur la face (011) de l'échantillon, la pointe peut être approchée à une distance inférieure à 10 µm de celui-ci comme le montre la figure I- 11.

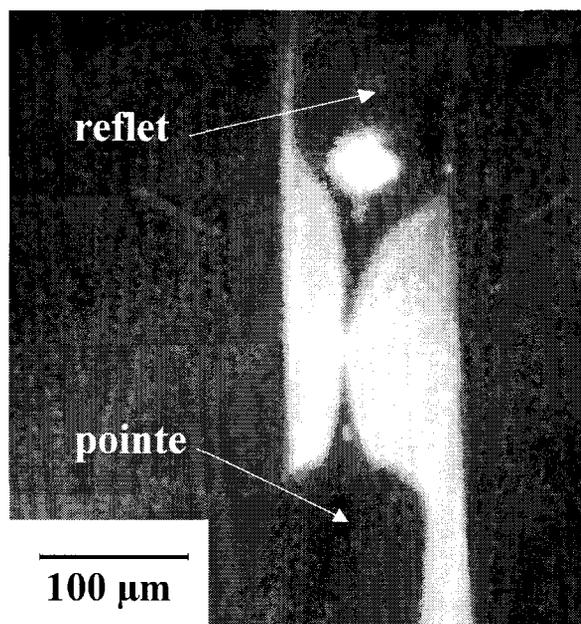


Figure I- 11: photographie du moniteur de la caméra permettant de piloter les déplacements de la pointe sans risquer de détériorer son apex.

Il est important de noter que sous l'action de l'attaque électrochimique, la pointe se forme juste sous le niveau de la solution de NaOH. Il est donc nécessaire qu'il n'y ait pas de pollution qui dérive à la surface de l'électrolyte lors de la formation de la pointe sous peine de risquer qu'un dépôt ne vienne se placer à proximité de l'apex. En effet lors de l'étape de chauffage de la pointe, ce dépôt peut fondre et une pollution peut dériver le long de la surface de la pointe pour venir contaminer l'apex.

Les pointes étant réalisées par série de huit, elles sont stockées sous atmosphère inerte quelques jours puis introduites dans le sas d'entrée du STM. Une fois que la pompe turbomoléculaire a atteint son régime de croisière, le vide obtenu dans le sas d'introduction est de l'ordre de 10^{-7} Torr. Au bout d'une nuit de pompage, le vide à l'intérieur du sas est de l'ordre de 10^{-9} Torr. Les supports de pointes sont alors introduits dans la chambre de préparation puis dans celle du STM.

I.2.2 Traitement sous vide

I.2.2.1 Chauffage des pointes

Les pointes en tungstène obtenues par attaque électrochimique ne sont jamais utilisées directement sous vide lors d'une expérience STM sans un traitement préalable. En effet,

immédiatement après leur fabrication par électrochimie, elles se recouvrent d'une épaisse couche d'oxyde. Une méthode simple pour enlever cet oxyde est de poser la pointe sur une feuille de métal (ici en molybdène) et de faire passer un fort courant au travers du filament et de la pointe.

La feuille étant plus épaisse que le fil de tungstène, la partie la plus résistive du circuit est le point de contact entre la feuille et la pointe. Suivant la valeur du courant appliqué sur la plaque en molybdène, il est possible de chauffer la pointe de tungstène en contrôlant sa température. Durant le chauffage, la couleur de la pointe nous renseigne sur sa variation de température (en général, le chauffage dure 30 minutes pour une couleur de la pointe variant entre l'orange et le jaune). Il est facile de vérifier l'état de dégazage de la pointe en notant la variation de pression de la chambre de préparation. La pression de base dans la chambre de préparation est de l'ordre de 8×10^{-11} Torr. Lors du premier chauffage d'une pointe, cette pression peut atteindre plus de 1×10^{-8} Torr alors que celle d'une pointe déjà chauffée depuis 30 minutes pour une température variant de 900 à 1100 °C à la couleur orange ne dépasse que très rarement 1×10^{-10} Torr. La figure I- 12 (a) montre une image MEB d'une pointe STM après une préparation.

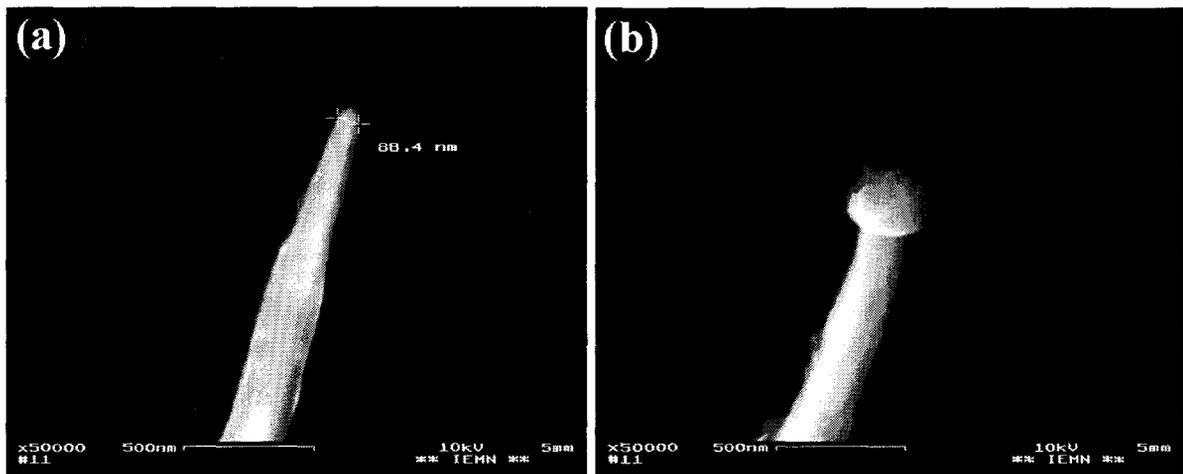


Figure I- 12: images MEB de deux pointes STM (a) pointe correcte présentant une émission de champ de -400 V (b) pointe présentant un apex fondu sans émission de champ.

Il est important de bien contrôler la couleur de la pointe lors de son chauffage : une pointe chauffée au blanc a de grande chance d'avoir son apex fondu, ce qui à pour conséquence la formation d'une « goutte » de plusieurs centaines de nanomètres de diamètre à

la place de son apex (figure I- 12 (b)). Une telle pointe a une probabilité très faible de donner de bonnes images STM de la résolution atomique de la surface du semi-conducteur. Il est toutefois possible de continuer la préparation de la pointe par un bombardement ionique.

I.2.2.2 Bombardement ionique (dit « *self-sputtering* »)

Après avoir chauffé le fil de tungstène pour rompre puis éliminer la couche d'oxyde, on peut continuer la préparation de la pointe en lui faisant subir un bombardement ionique. La procédure expérimentale est la suivante : on isole la chambre de préparation de la chambre du STM puis on y introduit un gaz rare (dans notre cas, du néon) jusqu'à avoir une pression constante de 10^{-4} Torr. On approche alors une électrode métallique de forme hémisphérique de la pointe (la distance pointe électrode est de l'ordre de 4 ± 1 mm) puis on applique une tension d'émission de champ V_{EC} pouvant varier de 0 à -2 kV sur la pointe. En présence d'un champ électrique fort entre deux électrodes, les atomes nobles sous forme gazeuse sont ionisés puis attirés par la pointe qui est soumise à une tension négative. Le champ électrique étant le plus intense dans le voisinage direct de l'apex de la pointe, les ions vont venir le frapper au point d'arracher des atomes de tungstène. L'apex de la pointe est alors poli et aminci par le flux d'ions, cela a pour effet de baisser son rayon de courbure.

Il est important de bien contrôler la durée et l'intensité du bombardement ionique, sans quoi l'apex de la pointe risque de fondre et d'être inutilisable. En général, un bombardement dure 30 secondes et la tension appliquée sur la pointe est choisie pour que le courant d'émission de champ ne dépasse pas $5 \mu\text{A}$. Le taux de réussite de ce traitement est de l'ordre de 60 %, on le réserve donc aux pointes ayant déjà imagé une surface et présentant des défauts d'imagerie (pollution sur l'apex ou pointes multiples). La préparation des pointes étant effectuée *in situ*, il est impossible de les ressortir des chambres sous ultravide afin de vérifier leur morphologie avec le MEB après ces étapes de préparation ; il faut donc les caractériser *in situ*.

I.2.2.3 Caractérisation des pointes

Les propriétés géométriques et électroniques de l'apex de la pointe jouent un rôle primordial lors des mesures topographiques et spectroscopiques de la surface d'un échantillon, c'est pourquoi il est nécessaire de pouvoir juger de la qualité d'une pointe *in situ* avant son utilisation. Le microscope électronique à balayage nous permet de voir l'allure de la

pointe à une précision pouvant aller jusqu'à la dizaine de nanomètres mais ne nous donne aucune information quant à la structure atomique de l'apex qui participe au courant tunnel. La mesure du courant d'émission des pointes STM sous vide permet d'y remédier.

Dans la chambre de préparation du bâti (à une pression de base de 8×10^{-11} Torr) une électrode métallique de forme hémisphérique est approchée à une distance de 4 mm de l'apex de la pointe. L'électrode est reliée à la masse et la pointe à un générateur de tension. Lorsqu'on applique une tension V_{EC} négative (de l'ordre de quelques centaines de volts) sur la pointe, un fort champ électrique F apparaît dans le voisinage de l'apex. La valeur de ce champ peut être décrite par l'équation :

$$F(r) = \frac{V_{EC}}{\beta \times r} \quad (I-3)$$

où β est un coefficient dépendant de la géométrie de l'électrode et de l'apex de la pointe et r le rayon de courbure de l'apex de la pointe. L'électrode hémisphérique étant toujours identique, le coefficient β varie d'une expérience à l'autre qu'en fonction de la géométrie de l'apex de la pointe. Ainsi le courant d'émission de champ mesuré à l'électrode nous renseigne sur la finesse de la pointe STM. La mesure d'émission de champ est une technique simple et rapide pour caractériser sous vide une pointe STM. Les pointes ayant toujours le même gabarit et la distance entre l'électrode et la pointe étant toujours quasiment identique, le seuil de tension auquel le courant d'émission de champ dépasse 10 nA nous permet non seulement de caractériser la pointe mais aussi de la comparer aux autres. Les valeurs typiques observées pour le seuil de la tension d'émission de champ V_{EC} (à 10 nA) sont de l'ordre de -300 à -500 V pour une pointe de bonne qualité. Bien qu'une pointe ne présentant pas de tension d'émission de champ peut parfois donner de bons résultats en imagerie, une pointe présentant un faible seuil d'émission de champ donnera des résultats plus reproductibles et des images STM plus stables.

Si la pointe est stable et exempte de pollution et la surface correctement clivée, les images STM révèlent la résolution atomique de la surface de GaAs (011) sur des régions de plusieurs μm^2 .

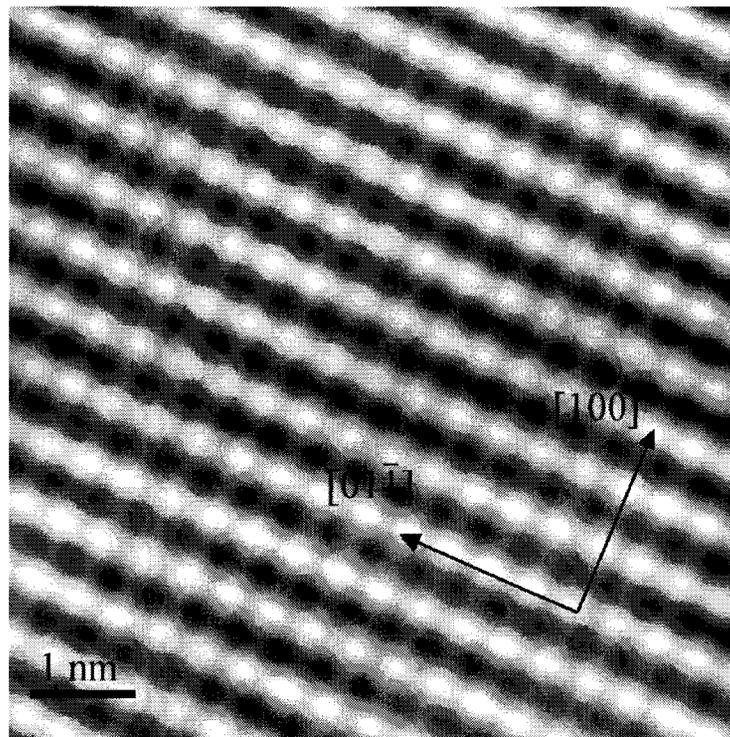


Figure I- 13: image STM d'une surface de GaAs (011) à la résolution atomique.
Paramètres d'imagerie : +2,5 V, 80 pA.

L'image STM de la figure I- 13 montre un réseau périodique de protusions alignées suivant les directions $[100]$ et $[01\bar{1}]$. Les distances entre ces protusions sont différentes suivant la direction $[01\bar{1}]$ (4,0 Å) et $[100]$ (5,6 Å). Les directions cristallographiques et les distances entre les protusions correspondent aux emplacements d'un type d'atome (arsenic ou gallium) de la surface (011) du GaAs. Or, la surface de GaAs (011) est composée de ces deux types d'atomes. L'image STM de cette surface n'est donc pas simplement le relevé topographique du cristal mais d'autres phénomènes doivent être pris en compte.

I.3 Présentation de la surface sans défaut de GaAs (011)

I.3.1 Propriétés électroniques de la surface de GaAs (011)

Le GaAs a une structure cubique zincblende (aussi appelée sphalérite) ayant un paramètre de maille a égal à 5.653 Å à 300 K. Le motif du cristal comprend deux atomes : un atome d'arsenic (aux coordonnées (0,0,0)) et un atome de gallium (aux coordonnées ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$)) [3]. Les atomes de gallium appartiennent à la troisième colonne du tableau de *Mendeleïev*, alors que les atomes d'arsenic à la cinquième colonne. Ainsi le motif cristallin apporte huit électrons de valence au total. De plus les électrons de valence de ces atomes sont situés sur les orbitales $4s$ et $4p$. La constitution du composé binaire GaAs est donc assurée par des liaisons partiellement ioniques de type sp_3 . Ce matériau a la particularité de se cliver naturellement suivant la direction (011). Lors du clivage suivant cette direction, une surface non polaire est formée : elle présente des anions (As) et des cations (Ga) en nombres égaux et une reconstruction de type 1×1 . La figure I- 14 présente la structure cristallographique de la surface clivée (011) du cristal de GaAs.

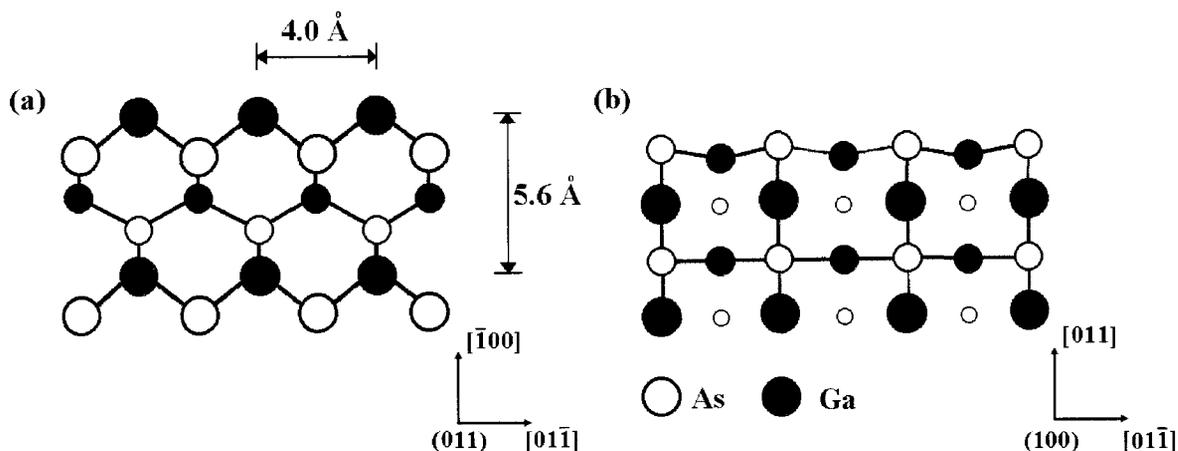


Figure I- 14: Structure cristallographique du GaAs (011), (a) en vue de dessus et (b) en vue de coupe. Les atomes du premier plan sont représentés par des cercles de diamètre plus grand que ceux des second et troisième plans.

L'arrangement atomique en surface n'est cependant pas le même que celui du cristal massif : les atomes de surface n'occupent pas les mêmes positions que celles de la surface (011) tronquée. Cela se traduit par un léger déplacement hors de l'échantillon pour l'anion tandis que pour le cation, le déplacement va vers l'intérieur de l'échantillon. Ce phénomène,

qui a pour conséquence de minimiser l'énergie libre du cristal, est connu sous le nom de « *buckling effect* » [6, 7]. La figure I- 15 montre une vue en coupe d'une surface ainsi relaxée.

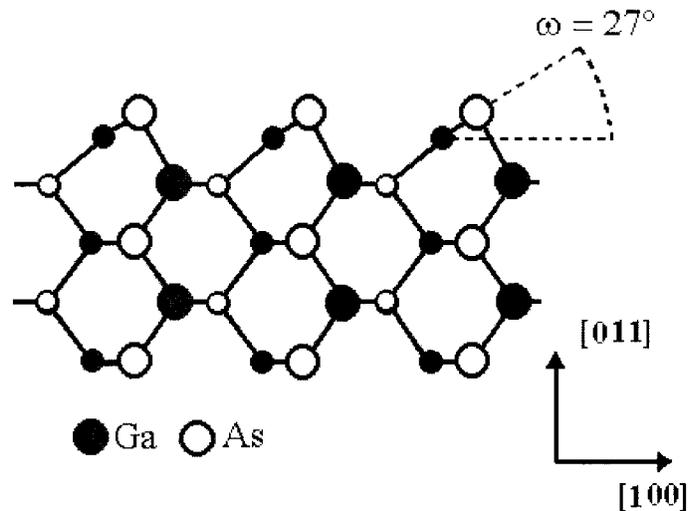


Figure I- 15: « *Buckling effect* » de la surface de GaAs (110) en vue de coupe. Les atomes du premier plan sont représentés par des cercles de diamètre plus grand que ceux du second plan.

Cette relaxation des atomes de la surface (011) a pour conséquence d'éliminer les états de surface de la région de la bande interdite. Ces états se trouvant hors du gap, la surface de GaAs (011) est dite naturellement passivée [8]. Lorsqu'un cristal de semi-conducteur GaAs est clivé, les liaisons partiellement ioniques de type sp_3 qui assurent la cohésion entre les atomes à l'interface sont rompues. Chacune de ces nouvelles liaisons forment alors une liaison pendante localisée sur les atomes de la surface. Les états d'énergie associés à ces liaisons pendantes sont des états de surface. La figure I- 16 montre le diagramme de bandes de la surface de GaAs (011) relaxée.

Les propriétés électroniques de la surface de GaAs sont largement influencées par la présence des états de surface localisés autour des anions ou des cations. L'énergie associée à ces états varie suivant la position du vecteur d'onde dans la zone de Brillouin. Les points remarquables de la zone de Brillouin sont indiquées en abscisse sur le diagramme de bande de la surface de GaAs (011) relaxée.

Au centre de la zone de Brillouin (au point Γ), les états de surface sont couplés avec ceux du cristal massif ; les états de surface sont alors dit résonnants. Les deux états de surface les plus proches de la région de la bande interdite sont le niveau C_3 (correspondant à une liaison pendante, vide d'électron et localisée sur les atomes de gallium) et le niveau A_5 (correspondant à une liaison pendante, occupée par des électrons et localisée sur les atomes

d'arsenic). Ces deux états sont séparés d'une bande sans état de surface de 2,4 eV au point Γ , plus importante que celle du cristal massif (gap de 1,42 eV à 300 K). Les autres états de surface susceptibles de participer au courant tunnel sont l'état A_4 (état résonnant associé aux liaisons atomiques entre les atomes de surface et leurs premiers voisins sous la surface du cristal) et l'état C_4 (associé à différents états de surface résonnant).

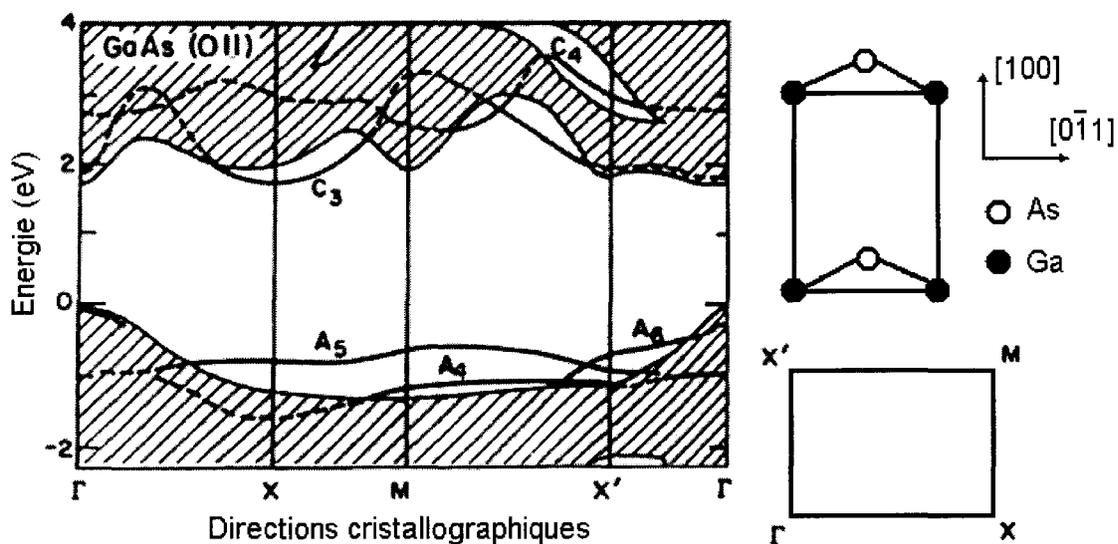


Figure I- 16: Diagramme de bande de la surface de GaAs (011) relaxée suivant les principaux axes de symétrie de la zone de Brillouin. Les états de surfaces associés aux anions (As) sont notés A_i , ceux associés aux cations (Ga) C_i . Les états associés au cristal massif sont hachurés. L'origine des énergies est prise au bord de la bande de valence. D'après [8].

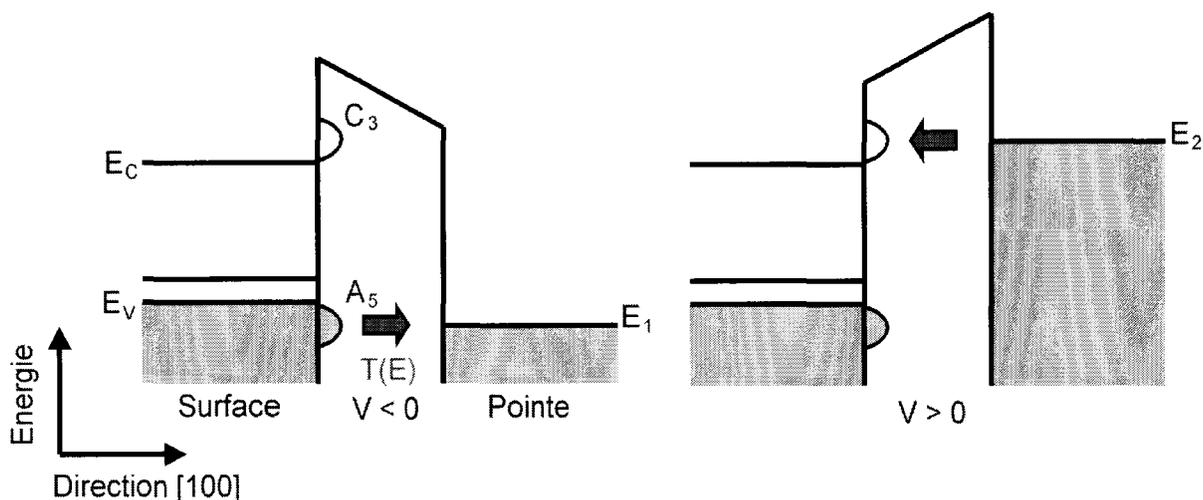


Figure I- 17: vue schématique du diagramme d'énergie de l'échantillon III-V suivant le signe de la polarisation V appliquée à l'échantillon. Les énergies E_V et E_C correspondent aux bords des bandes de valence et de conduction. La flèche symbolise le flux d'électrons.

La figure I- 17 montre une vue schématique du diagramme d'énergie de la jonction tunnel. Lorsque la polarisation de l'échantillon est négative, la probabilité de transmission des électrons à travers la jonction tunnel (notée $T(E)$) est maximale à l'énergie E_1 , les électrons qui contribuent au courant tunnel sont émis à partir de l'échantillon *via* les états de surface A_5 associés aux liaisons pendantes localisées sur les atomes d'arsenic ; lorsque la polarisation de l'échantillon est positive, $T(E)$ est maximale à l'énergie E_2 , les électrons contribuant au courant tunnel sont alors émis par la pointe *vers* les états de surface C_3 associés aux liaisons pendantes localisées sur les atomes de gallium. L'image STM contient donc des informations différentes suivant le signe et la valeur de la polarisation de l'échantillon. Une modélisation de la probabilité de transfert des électrons à travers la jonction tunnel est donnée au chapitre suivant.

En conclusion, la corrugation particulière de l'image STM présentée à la figure I- 13 est due à la valeur de la polarisation appliquée à l'échantillon : à +2,5 V, la contribution au courant tunnel des états associés aux atomes de gallium est plus importante que celle associés aux atomes d'arsenic : on observe donc uniquement les atomes de gallium en surface.

I.3.2 Observation STM d'une surface de GaAs (011)

Après le clivage, la surface présente des liaisons pendantes localisées sur les atomes de surface. En première approximation, la résolution atomique sur une surface de GaAs (011) relaxée est principalement due aux recouvrements des fonctions d'onde des états de surface du semi-conducteur avec ceux de l'apex de la pointe de tungstène. Deux images STM de la résolution atomique d'une surface de GaAs (011) obtenues simultanément à des polarisations de -1,8 V et + 1,8 V sont présentées dans la figure I- 18.

Ces deux images (figures I- 18 (a) et (b)) montrent deux réseaux périodiques de protusions séparées chacune d'une distance de 4,0 Å suivant la direction $[0\bar{1}1]$ et de 5,6 Å suivant la direction $[100]$. La mesure du décalage entre ces deux réseaux est rendue possible en superposant les maxima des deux figures obtenues à polarisations différentes [6] (figure I- 18 (c)). Cette image correspond alors à la topographie de la surface de GaAs (011) présentée à la figure I- 14 : les réseaux de protusions correspondent respectivement aux positions des atomes d'arsenic et de gallium en surface.

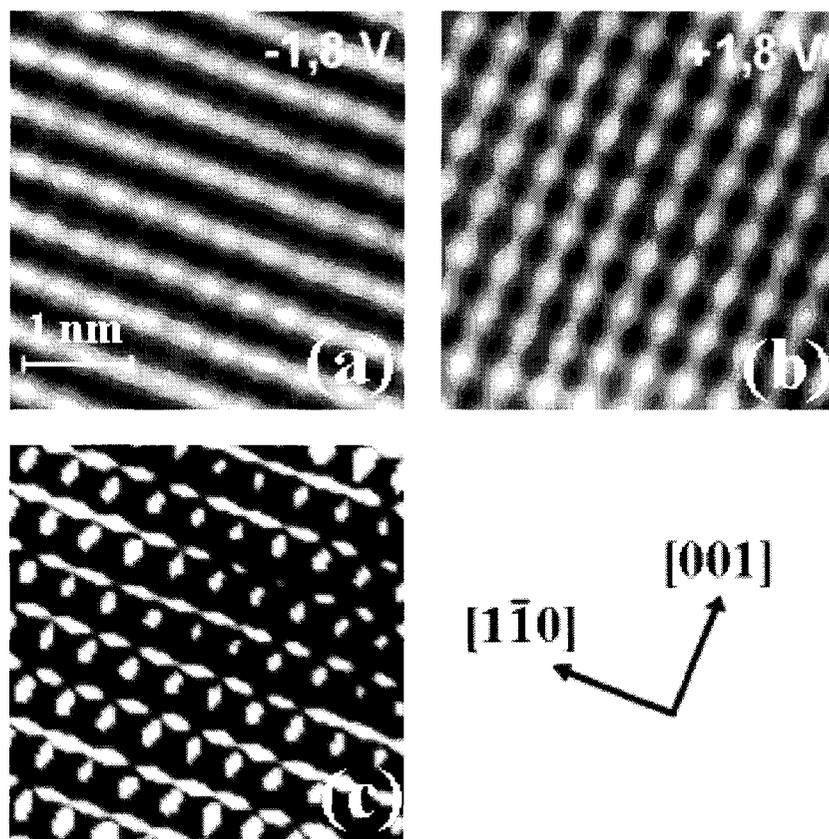


Figure I- 18: images STM de la résolution atomique du GaAs (011) dopé type p pour une polarisation de l'échantillon égale à $-1,8$ V (a) et $+1,8$ V (b). La figure (c) correspond à la superposition des maxima des images (a) et (b). Paramètre d'imagerie : 100 pA, 5 K.

A cause des recouvrements entre les états de surface de l'échantillon et ceux de la pointe, la contribution au courant tunnel des états C_3 et A_5 (et dans une moindre mesure C_4 et A_4) est plus grande que celle des états associés au cristal massif (zones hachurées sur la figure I- 16). Or, ces états de surface sont localisés respectivement sur les sites occupés par les atomes d'arsenic et de gallium. Ainsi la corrugation de l'image STM varie suivant la polarisation de l'échantillon (cf. figure I- 17) et suivant la position géométrique de l'apex par rapport à la surface (cf. figure I- 18). Cependant l'influence des liaisons pendantes localisées sur les atomes de surface (A_5 et C_3) ne permet pas d'expliquer toutes les images acquises à différentes polarisations comme celles présentées à la figure I- 19.

La figure I- 19 montre des images STM d'une surface de GaAs (011) dopée type p à différentes polarisations. La forme et l'intensité des protusions changent suivant le signe et la valeur de la polarisation de l'échantillon. Pour comprendre ce phénomène propre à la surface de GaAs (011), il faut tenir compte de la contribution au courant tunnel des autres états de surface, et en particulier des états de surface résonnants [7, 9].

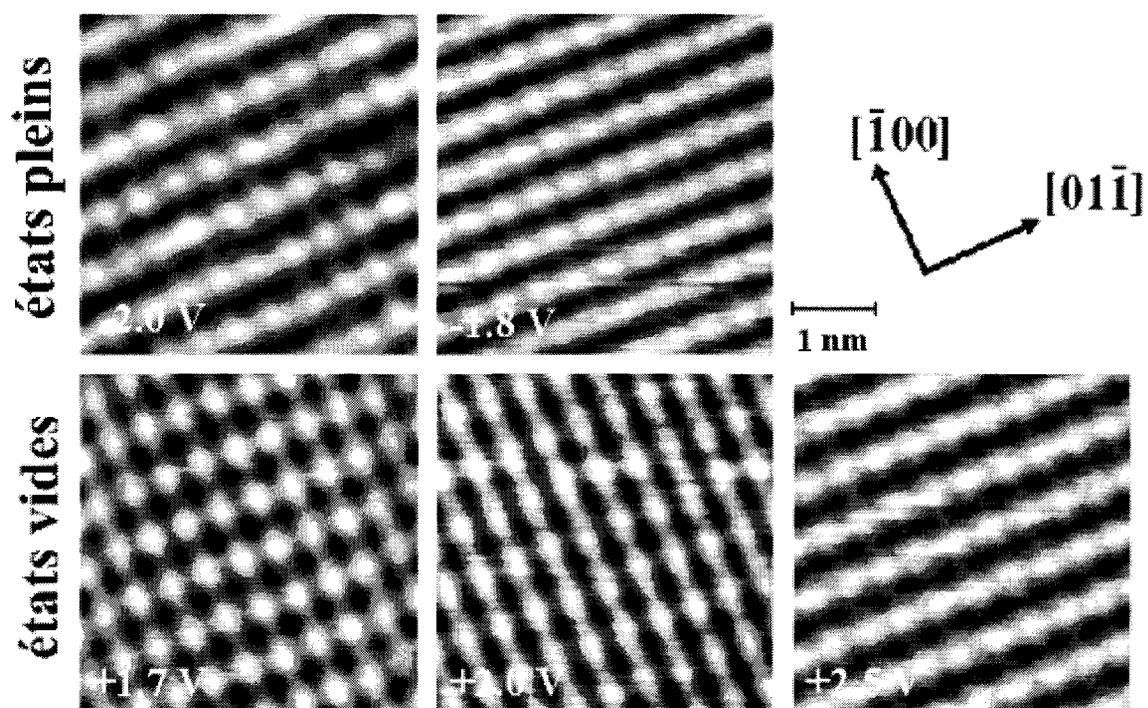


Figure I- 19: Images STM à la résolution atomique d'une surface de GaAs (011) dopée type p obtenues à 5 K pour un courant de consigne de 100 pA.

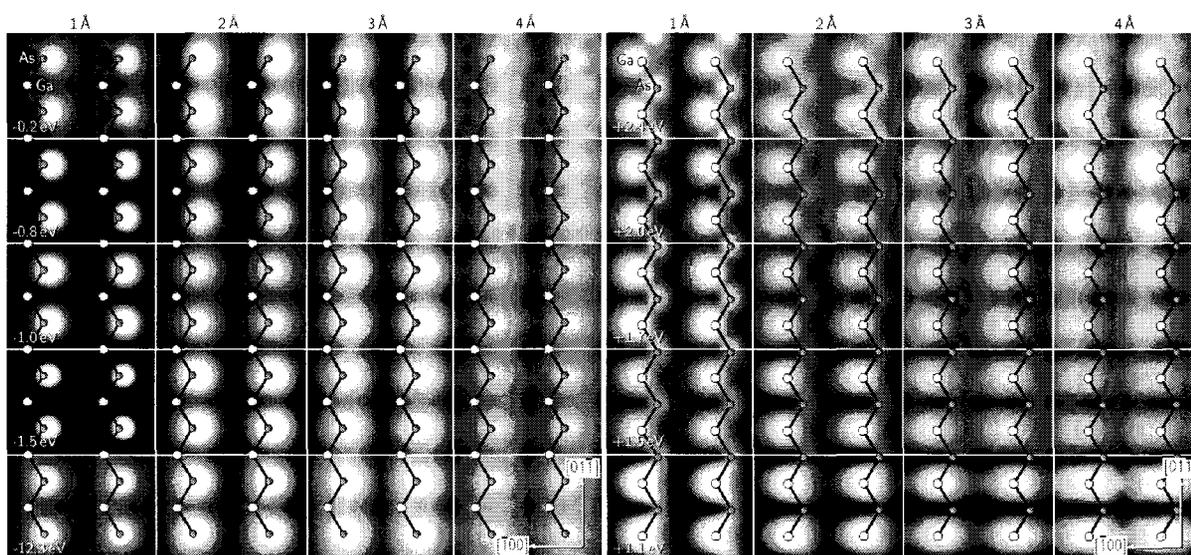


Figure I- 20: Images STM théoriques de la résolution atomique de la surface de GaAs (011) à différentes distances pointe-surface (1 à 4 Å) et à différentes polarisations de l'échantillon (les polarisations ont pour origine le bord de la bande de valence). Tiré de la thèse de [10].

La figure I- 20 présente des images STM simulées (tirées de [10]). Pour des distances pointe-surface importantes ($= 4 \text{ \AA}$), les images théoriques à polarisations positives et négatives ont un comportement comparable à celles présentées à la figure I- 19 pour des tensions comprises entre $-1,5$ et $+2,4 \text{ V}$.

Nos images STM à la résolution atomique obtenues sur une zone sans défaut d'un substrat de p -GaAs (011) montrent une nette dépendance de la corrugation en fonction de la tension de polarisation. La fonction d'onde Ψ associée à l'électron d'énergie E traversant la jonction tunnel a une décroissance exponentielle dans le vide de la forme :

$$\Psi(z) = \Psi(0)e^{-(\sqrt{\kappa^2 + k''^2})z} \quad \text{où} \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(U_{VIDE} - E)}}{\hbar} \quad (\text{I- 4})$$

où m est la masse de l'électron, U_{VIDE} le niveau d'énergie du vide et κ et k'' les vecteurs d'onde du centre de la zone de Brillouin et parallèle à la surface. Le diagramme de bande de la surface relaxée de GaAs (011) (figure I- 16) montre que la contribution des états de surface varie suivant l'orientation des vecteurs d'onde de la première zone de Brillouin. Bien que l'influence du vecteur d'onde parallèle soit inférieure à celle de κ , elle ne peut pas être négligée :

- (i) aux polarisations négatives, les rangées atomiques d'atomes d'arsenic apparaissent suivant la direction $[0\bar{1}1]$. Cette absence de variation de l'orientation de la corrugation indique que les états surfaciques la dominant sont proches du point X (suivant la direction $[0\bar{1}1]$). L'observation de la figure I- 16 nous permet de les assimiler aux liaisons pendantes pleines (A_5) [7].
- (ii) aux polarisations positives, on observe une rotation de 90° des rangées atomiques de gallium suivant la polarisation appliquée à l'échantillon. Aux faibles polarisations ($< +2,1 \text{ V}$), seuls les états associés aux liaisons pendantes vides (C_3) sont imagés (suivant la direction $[100]$) alors qu'aux plus fortes polarisations ($> +2,5 \text{ V}$), la contribution des états résonants (dont l'état C_4) domine la corrugation (suivant la direction $[0\bar{1}1]$) [7].

L'observation de la direction apparente des rangées atomiques nous a permis d'assigner ces variations de corrugation aux contributions des états de surface proches des points de symétrie remarquables de la première zone de Brillouin. L'origine physique du courant tunnel

mesuré sur la surface de GaAs (011) est ainsi déterminée par l'interprétation des images topographiques à différentes polarisations [8].

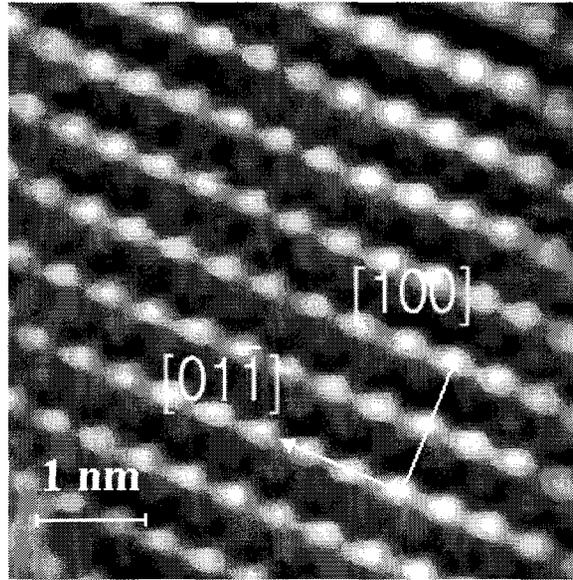


Figure I- 21 : Image STM d'une surface de GaAs (011) à 5 K (+1,6 V, 80 pA).

Sur l'image STM présentée à la figure I- 21, le zigzag formé par les atomes de gallium et d'arsenic sur la surface (011) est visible à +1,6 V. La position des atomes est conforme à la structure cristalline de la surface de GaAs (011) présentée à la figure I- 14. Cette corrugation inhabituelle peut avoir différentes origines.

Comme il a été montré dans les calculs théoriques figure I- 20, une grande proximité entre l'apex de la pointe et la surface (moins de 2 Å) laisse apparaître les rangées atomiques sous forme de zigzags à polarisation positive. Cependant des déplacements contrôlés de la pointe vers la surface de l'ordre de 6 Å lors de nos mesures spectroscopiques montrent que ces deux électrodes ne sont toujours pas en contact.

La corrugation anormalement élevée des sites des atomes d'arsenic peut aussi être due à la participation au courant tunnel de l'état A_5 . Or à polarisation positive, la probabilité de transmission des électrons de la pointe vers l'état A_5 est sensée être très négligeable devant celle vers l'état C_3 . Un phénomène de courbure de bande propre à un matériau semi-conducteur soumis à un champ électrique extérieur peut expliquer la contribution de l'état A_5 au courant tunnel à polarisation positive.

I.3.3 La courbure de bande induite par la pointe

Lorsque deux matériaux métalliques ayant des travaux de sortie différents sont rapprochés à une distance très faible l'un de l'autre, des électrons peuvent traverser la barrière tunnel les séparant. Ce flux d'électrons conduit à la création d'un champ électrique localisé à la jonction entre ces deux matériaux. Lorsqu'un des deux matériaux est un semi-conducteur, il y a réarrangement des porteurs de charge libres du système dans une couche du semi-conducteur au voisinage direct de la jonction tunnel. Dans le cristal de semi-conducteur, cette charge localisée juste sous la surface peut accroître ou diminuer les énergies des bords de bandes de valence et de conduction, selon le dopage du semi-conducteur, la nature des états de surface et la polarisation de l'échantillon par rapport au métal. Dans le métal, la concentration en porteurs libres est due à un excès d'électrons de conduction contenus dans une couche très fine ($\leq 0,5 \text{ \AA}$) juste sous la surface du métal. Le champ électrique étant continu aux interfaces, la courbure de bande dans le métal est négligeable devant celle dans le semi-conducteur. Ce phénomène qui a pour conséquence d'écranter le champ électrique juste sous la pointe est appelé « courbure de bande induite par la pointe ».

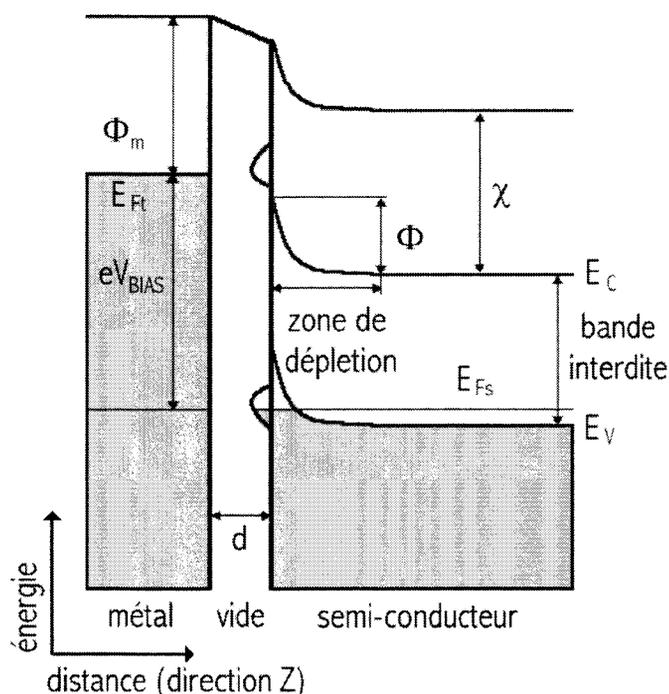


Figure I- 22: représentation schématique à une dimension de la jonction tunnel. Les valeurs typiques des énergies présentées dans ce diagramme sont 4,07 eV pour l'affinité électronique du GaAs (noté χ) et 4,5 eV pour le travail de sortie du tungstène (noté Φ_m). E_{Ft} et E_{Fs} correspondent respectivement aux niveaux de Fermi

de la pointe et de l'échantillon et E_V et E_C aux limites des bords de bandes de valence et de conduction. L'énergie Φ correspond à la courbure de bande induite par la pointe.

La figure I- 22 montre une représentation schématique d'un diagramme à une dimension de la jonction tunnel entre l'apex de la pointe en tungstène et une surface de p -GaAs (011). La surface de ce semi-conducteur (à droite) est caractérisée par ses bandes de valence et de conduction séparées par un gap de 1,42 eV (à 300 K) et de 1,52 eV (à 5 K) ainsi que par ses états surfaciques associés aux cations et aux anions en surface. La distance d séparant la pointe de l'échantillon est de l'ordre du nanomètre. Suivant le signe et la valeur de la polarisation (V_{BIAS}), le potentiel électrostatique de la surface du semi-conducteur varie.

La valeur de la courbure de bande induite par la pointe peut être calculée numériquement en utilisant un modèle de jonction tunnel à une dimension. Ce calcul consiste à résoudre l'équation de Poisson à une dimension connaissant les conditions aux limites et en supposant que le champ électrique dans la région de la jonction reste continu aux interfaces. La figure I- 23 présente la variation de la courbure de bande induite par la pointe en fonction de la polarisation, du dopage et de la distance pointe-surface, obtenue en utilisant le modèle à une dimension dans le cas d'une surface de p -GaAs (011).

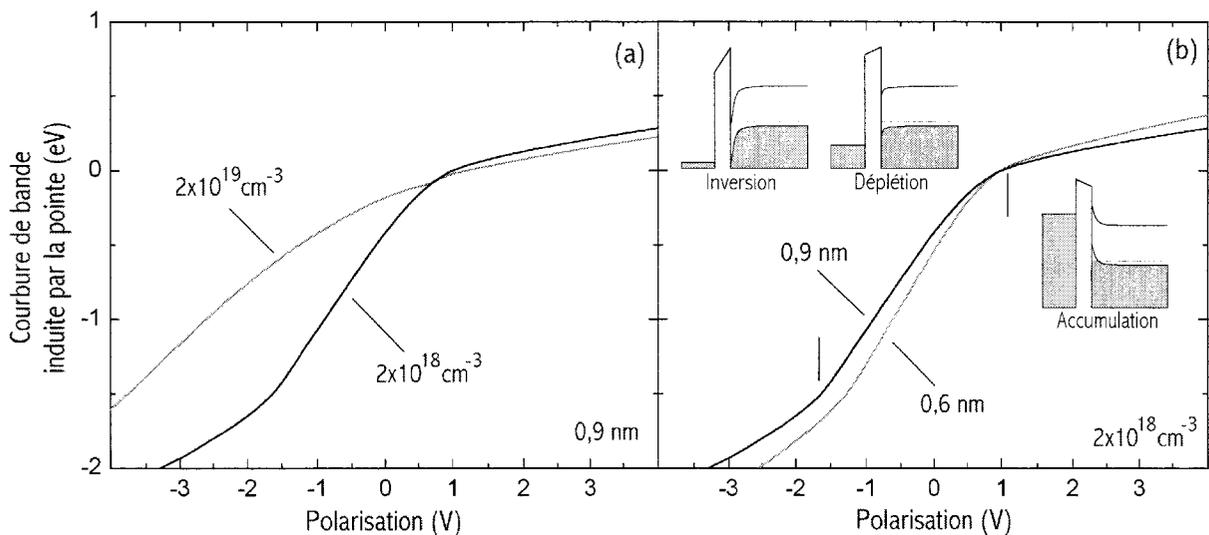


Figure I- 23: courbure de bande induite par la pointe dans le cas d'un semi-conducteur dopé p (a) pour différentes concentrations en dopants et (b) pour différentes distance pointe-surface à 300 K [12].

Trois situations possibles peuvent être rencontrées suivant la polarisation appliquée à l'échantillon dopé type p : l'accumulation, la déplétion et l'inversion (cf. figure I- 23 (b)).

- (i) dans le cas du régime d'accumulation, la courbure de bande est positive et il y a accumulation de porteurs de charge libre majoritaires (des trous dans le cas d'un semi-conducteur type p) dans la région de la surface du semi-conducteur.
- (ii) en régime de déplétion (ou d'appauvrissement), la courbure de bande est négative et en surface, le niveau de Fermi appartient au milieu de la bande interdite. Dans ces conditions, les énergies des bords de bandes par rapport au niveau de Fermi en surface se rapprochent du cas d'un semi-conducteur intrinsèque et les concentrations en trous et en électrons sont faibles dans la région de la surface.
- (iii) enfin, dans le cas du régime d'inversion, le minimum de la bande de conduction en surface est sous le niveau de Fermi. Les porteurs de charge majoritaires sont alors des électrons.

En conclusion, lorsqu'on applique une tension de polarisation entre la pointe STM et l'échantillon de semi-conducteur, le potentiel électrostatique en surface varie. Dans le cas d'un semi-conducteur type p , le régime d'accumulation (les trous étant les porteurs de charge majoritaires) est atteint à polarisations positives et le régime de déplétion aux (faibles) polarisations négatives. En général, l'extension de la courbure de bande induite par la pointe à la verticale de la sonde STM est de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres et de l'ordre du rayon de courbure de l'apex.

Ainsi, la corrugation particulière de l'image I- 21 peut être expliquée par la contribution au courant tunnel des états de surface associés aux atomes de gallium et d'arsenic en régime d'accumulation. Lors de la mesure STM topographique ou spectroscopique, ce phénomène doit donc être pris en compte pour déterminer l'énergie exacte des états associés aux défauts et aux impuretés par rapport aux énergies de bords de bandes de valence et de conduction en surface [9].

Conclusion

Ce chapitre nous a permis de revoir les bases de la microscopie à effet tunnel, de la préparation de l'expérience à l'obtention des images STM de la surface de GaAs (011). La particularité qu'a le semi-conducteur GaAs de se cliver facilement suivant la direction (011) permet d'exposer pour l'étude STM une surface propre et plane à l'échelle atomique. Le soin apporté aux étapes de fabrication et de caractérisation des pointes en tungstène détermine la qualité et la reproductibilité des résultats STM obtenus sur ce type d'échantillon.

La surface de GaAs (011), électriquement neutre, est constituée de deux types d'atomes (anions et cations) ayant leurs états de surface respectifs dans la bande de valence et dans celle de conduction. Cette particularité permet d'imager les atomes de gallium à polarisation positive et ceux d'arsenic à polarisation négative. Bien que la topographie de l'image STM soit en grande partie influencée par la présence de liaisons pendantes localisées sur les atomes de surface, d'autres états de surface tels que les états résonnants ont une influence non négligeable sur l'image STM.

Enfin le champ électrique dans le semi-conducteur induit par la sonde STM a des conséquences directes sur les résultats STM. La courbure de bande induite par la proximité de la pointe varie suivant la polarisation appliquée au semi-conducteur, la densité de dopants et la distance pointe-surface, et conduit à une variation des énergies associées aux états de surface ainsi qu'aux bord de bande de valence et de conduction de la surface de l'échantillon. Ce phénomène joue un rôle important dans la détermination des énergies associées aux défauts et aux impuretés présents dans la région de la surface du semi-conducteur.

La surface (011) du GaAs est dite inerte (absence d'état surfacique dans le gap). On doit donc pouvoir observer les propriétés de volume de ce matériau (comme les variations du potentiel dues à des défauts ou la structure électronique du GaAs). Dans le chapitre II, la technique de spectroscopie STM est décrite puis appliquée au cas du GaAs dopé à l'aide d'atomes de zinc.

Références bibliographiques

- [1] D. Bonnel, « *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy* », VCH Publishers (1993)
- [2] C. J. Chen, « *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy* », Oxford University Press (1993)
- [3] J. A. Stroscio et W. Kaiser, « *Scanning Tunneling Microscopy* », Academic Press (1993)
- [4] M. A. Rosentreter et al., Phys. Rev. B 56 (16), 10538 (1997)
- [5] K. Sauthoff et al., Phys. Rev. B 60 (7), 4789 (1999)
- [6] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, J. Tersoff et A. P. Fein, Phys. Rev. Lett. 58 (12), 1192 (1987)
- [7] B. Engels et al., Phys. Rev. B 58 (12), 7799 (1998)
- [8] J. R. Chelikowsky et M. L. Cohen, Phys. Rev. B 20 (10), 4150 (1979)
N. D. Jäger et al., J. Vac. Sci. Technol. B 19 (2), 511 (2001)
- [9] G. J. de Raad, D. M. Bruls, P. M. Koenraad et J. H. Wolter, Phys. Rev. B 66, 195306 (2002)
- [10] These de G. Schwarz, « *Untersuchungen zu Defekten auf und nahe der (110)-Oberfläche von GaAs und weiteren III-V Halbleitern* », Berlin (2002)
- [11] Thèse de G. J. de Raad, « *Voltage-dependent Scanning Tunneling Microscopy on the {110}-surfaces of GaAs, AlGaAs and their heterostructures* », Eindhoven (2001)
- [12] Programme réalisé par Nikos D. Jäger

- [13] Y. G. Kim, E.-H. Choi, S.-O. Kang et G. Cho, Jour. Vac. Sci. Technol. B 16 (4), 2079 (1998)

CHAPITRE II

CARACTERISATION DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE D'IMPURETES DE TYPE p DANS LE GaAs

INTRODUCTION.....	44
II.1 PROPRIETES DES IMPURETES DANS UN SEMI-CONDUCTEUR.....	45
II.1.1 INTRODUCTION.....	45
II.1.2 MODELE HYDROGENOÏDE ET ORBITALES D'IMPURETES.....	45
II.1.3 POTENTIEL DE COULOMB ECRANTE.....	48
II.2 IDENTIFICATION DES DOPANTS ACCEPTEURS DANS LE GaAs (011)...	51
II.2.1 INTRODUCTION.....	51
II.2.2 IDENTIFICATION DES DOPANTS ACCEPTEURS.....	52
II.2.3 IMAGES STM A DIFFERENTES POLARISATIONS.....	58
II.3 STRUCTURE ELECTRONIQUE DES DOPANTS ACCEPTEURS.....	63
II.3.1 INTRODUCTION.....	63
II.3.2 PRINCIPES DE BASE DE LA MESURE SPECTROSCOPIQUE STM.....	64
II.3.3 NIVEAUX D'ENERGIES ET SYMETRIES DES FONCTIONS D'ONDES ASSOCIEES AUX ACCEPTEURS.....	72
CONCLUSION.....	79
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	80

Introduction

Comme il a été démontré dans le chapitre précédent, la direction apparente des rangées atomiques des surfaces de GaAs (011) sur une image STM est principalement fonction de la polarisation appliquée à l'échantillon. Ceci est dû à la contribution des états électroniques associés aux atomes en surface. Ces états étant localisés sur les sites des anions et des cations, leurs participations au courant tunnel varient suivant la position spatiale de l'apex de la pointe au dessus de la surface du semi-conducteur. On obtient ainsi des images STM à la résolution atomique de la surface du cristal semi-conducteur étudié.

Or, lors de nos expériences, nous observons de nombreux changements de contraste localisés sur la surface et distincts de la résolution atomique dus à la présence de défauts et d'impuretés dans le cristal. Lors de la croissance du semi-conducteur, des dopants peuvent être ajoutés à forte concentration. On peut donc espérer reconnaître leur signature lorsqu'ils se trouvent dans la région de la surface du GaAs (011). Ces dopants introduisent des états localisés dans le matériau. L'étude des énergies et des symétries de ces états peut être effectuée en utilisant le mode spectroscopique du microscope à effet tunnel. Or, la proximité de l'interface entre le semi-conducteur et le vide entraîne une discontinuité du potentiel ainsi que de la permittivité diélectrique dans l'échantillon. Dans ces conditions, à la mesure topographique, peut venir s'ajouter une mesure STM spectroscopique (notée STS) permettant de mesurer les variations du courant tunnel sur une gamme d'énergie s'étendant à ± 3 eV autour du niveau de Fermi. L'identification des dopants d'une surface de p -GaAs (011) et la détermination de leurs propriétés électroniques par l'étude des images et des mesures spectroscopiques STM sont présentées dans ce chapitre.

Après une description des propriétés des dopants incorporés dans un semi-conducteur massif, le modèle du potentiel de Coulomb est présenté dans la première partie. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'identification et la caractérisation STM des protusions associées aux dopants de la surface de p -GaAs (011). Enfin, la dernière partie présente la technique de mesure spectroscopique STM et son application pour déterminer la structure électronique des accepteurs dans le GaAs.

II.1 Propriétés des impuretés dans un semi-conducteur

II.1.1 Introduction

Le dopage des semi-conducteurs permet de modifier leurs propriétés électriques à l'échelle macroscopique. La miniaturisation constante des composants électroniques à base de semi-conducteurs dopés impose de bien connaître l'influence de ces dopants à des échelles plus petites. Parmi les techniques de microscopies à champ proche, le STM est un excellent candidat pour l'étude des dopants de manière individuelle [1-3].

Ces dopants sont des atomes appartenant à d'autres colonnes du tableau périodique des éléments que ceux du cristal intrinsèque : suivant le nombre de leurs électrons de valence, ces atomes apportent un électron supplémentaire ou en capture un. Suivant la nature de l'atome, les porteurs de charge libres majoritaires dans le semi-conducteur dopé peuvent être des électrons (on parle alors de semi-conducteur dopé type n) ou des trous (semi-conducteur dopé type p).

II.1.2 Modèle hydrogéoïde et orbitales d'impuretés

Dans le cadre du modèle de Bohr, l'atome d'hydrogène absorbe ou émet des quantités d'énergies bien particulières : lorsque son électron retombe d'un niveau excité dans un niveau de plus basse énergie, il y a émission d'un rayonnement dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux. La mécanique quantique montre que pour l'atome d'hydrogène, l'énergie des différents niveaux est définie par la formule :

$$E_n = -\frac{E_0}{n^2} = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \times \frac{1}{n^2} \quad (\text{II- 1})$$

où n est un entier (correspondant au numéro de l'orbitale) et E_0 l'énergie nécessaire pour ioniser l'atome d'hydrogène à partir de son niveau fondamental (le niveau fondamental de l'atome d'hydrogène est égal à -13,65 eV).

Quelques modifications à ce modèle empirique doivent être effectuées pour pouvoir l'appliquer aux impuretés introduites dans un semi-conducteur :

- (i) lorsqu'une particule de masse m (électron ou trou) est placée dans un semi-conducteur et est en interaction avec une force extérieure \mathbf{F} , son accélération n'est pas \mathbf{F}/m mais \mathbf{F}/m^* , où m^* est sa masse effective. Cette masse effective dépend de la courbure des bandes de valence et de conduction suivant les directions de la première zone de Brillouin. Si on suppose que ces bandes sont isotropes, la masse effective est constante.
- (ii) l'interaction entre un électron et son noyau n'est pas aussi forte dans un cristal de semi-conducteur que dans le vide. Il faut alors tenir compte de l'écrantage du noyau par son environnement diélectrique.
- (iii) enfin, la référence des énergies propres à l'impureté est le bord de bande de valence ou de conduction du semi-conducteur (suivant la nature de l'impureté).

En supposant que le modèle empirique de quantification des énergies des orbitales décrit par Bohr soit applicable au cas des dopants en effectuant ces trois modifications au modèle, on peut résoudre l'équation de Schrödinger dans le cas d'un dopant donneur (équation (II- 2)) ou accepteur (équation (II- 3)) :

$$H\Psi = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_c^*} \Delta - \frac{e^2}{r\epsilon_r} \right\} \Psi = (E_n - E_c) \Psi \quad (\text{II- 2})$$

$$H\Psi = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_h^*} \Delta - \frac{e^2}{r\epsilon_r} \right\} \Psi = (E_v - E_n) \Psi \quad (\text{II- 3})$$

où m_c^* et m_h^* correspondent respectivement aux masses effectives des électrons et des trous, ϵ_r à la constante diélectrique du semi-conducteur, r à la distance électron (ou trou) / noyau, Ψ à la fonction d'onde de la particule (électron ou trou) et E_v et E_c les énergies des bords de bande de valence et de conduction (énergies de référence). Le calcul des énergies des orbitales associées à l'impureté (donneuse, équation (II- 4) ou acceptrice, équation (II- 5)) donne :

$$E_n = E_c - \frac{m_c^* e^4}{2\hbar^2 \epsilon_r^2} \times \frac{1}{n^2} \quad (\text{II- 4})$$

$$E_n = E_V + \frac{m_p^* e^4}{2\hbar^2 \epsilon_r^2} \times \frac{1}{n^2} \quad (\text{II- 5})$$

Dans ce modèle, deux états adjacents sont séparés par une énergie :

$$\Delta E = \frac{m^* e^4}{2\hbar^2 \epsilon_r^2} \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right] \quad (\text{II- 6})$$

Prenons le cas du GaAs ($\epsilon_r = 12,85$) dopé type n : le modèle hydrogénoïde prédit que les premiers états donneurs du dopant ont comme énergies 5,5 meV (état fondamental), 1,4 meV, 0,6 meV et 0,3 meV en prenant E_C comme origine. Dans le cas du GaAs dopé type p , ces énergies sont 36,7 meV (état fondamental), 9,2 meV, 4,1 meV et 2,3 meV en prenant E_V comme origine.

Lors de nos expériences STM à basse température (77 et 5 K), l'élargissement de la fonction de Fermi-Dirac est suffisamment faible pour espérer pouvoir observer et différencier l'état fondamental ainsi que les deux premiers états excités associés à un dopant accepteur dans le GaAs mais pas dans le cas d'un dopant donneur. Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons donc plus particulièrement au cas des dopants accepteurs dans le GaAs.

Enfin, trois améliorations à ce modèle peuvent être apportées :

- (i) la nature chimique du dopant fait varier sensiblement les énergies de ses orbitales. La figure II- 1 donne les énergies des états fondamentaux des principaux dopants de GaAs.
- (ii) en première approximation, la constante diélectrique effective en surface est la moyenne entre celle du GaAs (12,85) et celle du vide (1,00). La proximité e la surface va donc modifier la valeur des énergies des orbitales d'un facteur proche de 4.
- (iii) la proximité de l'apex de la pointe induit une courbure des bandes de valence et de conduction locale qui tend à faire varier les énergies des orbitales associées aux dopants (d'après [4]), en confinant l'impureté.

	S	Se	Sn	Te	Si
GaAs	0.006	0.006	0.006	0.03	0.0058
1.42					
	0.028	0.028	0.031	0.035	0.035
	Be	Mg	Zn	Cd	Si

Figure II- 1 : énergies d'ionisation pour différents dopants accepteurs et donneurs dans le GaAs à 300 K. D'après [5].

II.1.3 Potentiel de Coulomb écranté

Lorsqu'une impureté chargée est placée dans un environnement contenant une densité de porteurs de charge libres, ces porteurs proches de la particule sont attirés ou repoussés suivant le signe de la charge. La présence de la charge induit alors une variation locale du champ électrostatique due à la redistribution des porteurs libres dans son entourage. Cette réorganisation a pour conséquence d'écranter la charge originale de l'impureté. Ainsi, dans un cristal de semi-conducteur, un défaut ponctuel chargé et statique induit un potentiel de Coulomb écranté.

Dans le semi-conducteur massif, la densité volumique en porteurs libres est connue et dépend principalement du dopage. Prenons par exemple le cas d'une impureté chargée négativement dans un semi-conducteur dopé type p . La densité volumique en trous (notée p) à une distance r de la particule chargée est égale à ([6]) :

$$p(r) = 4\pi \left(\frac{2m_h^* kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} F_{1/2} \left(-\frac{E_F + eV(r) - E_V}{kT} \right) \quad (\text{II- 7})$$

où m_h^* est la masse effective du trou, E_V l'énergie du bord de la bande de valence, E_F le niveau de Fermi et $F_k(\eta)$ la fonction de Fermi-Dirac de la forme :

$$F_k(\eta) = \frac{1}{k!} \int_0^\infty \frac{x^k dx}{\exp(x - \eta) + 1} \quad (\text{II- 8})$$

On peut ainsi en déduire l'expression de la densité volumique de charge $\rho(r)$:

$$\rho(r) = e4\pi \left(\frac{2m_h^* kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} F_{1/2} \left(\frac{E_V - E_F + eV(r)}{kT} \right) \quad (\text{II- 9})$$

Le potentiel $eV(r)$ étant petit devant $(E_V - E_F)$ à grandes distances r , on peut considérer en première approximation que :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(F_k \left(\frac{E_V - E_F + eV(r)}{kT} \right) \right) \approx F_{k-1} \left(\frac{E_V - E_F}{kT} \right) \times eV(r) \quad (\text{II- 10})$$

Dans ces conditions, l'expression de la densité d'états peut être introduite dans l'équation de Poisson sous la forme :

$$\frac{1}{r} \times \left(\frac{\partial}{\partial r} \right)^2 (r \times V(r)) = \frac{V(r)}{R_{Massif}^2} \quad (\text{II- 11})$$

où R_{Massif} est la longueur d'écrantage dans le matériau massif et a pour expression ([7]) :

$$R_{Massif} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{e^2 4\pi \left(\frac{2m_h kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} F_{-1/2} \left(\frac{E_V - E_F}{kT} \right)}} \quad (\text{II- 12})$$

La solution de l'équation de Poisson pour une impureté chargée $-e$ est alors de la forme :

$$V(r) = \frac{-e}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r} e^{-r/R_{Massif}} \quad (\text{II- 13})$$

D'après cette équation, à une distance r très inférieure à R_{Massif} , le potentiel de Coulomb écranté est comparable au potentiel de Coulomb alors que lorsque cette distance augmente ($r > R_{Massif}$), la dépendance en $\exp(-r/R_{Massif})$ du potentiel de Coulomb écranté le fait décroître beaucoup plus rapidement que le potentiel de Coulomb.

L'image STM en mode « courant constant » étant une image des isodensités d'états en surface, la corrugation apparente varie avec la densité d'états participant au courant tunnel suivant la polarisation appliquée à l'échantillon. On peut donc s'attendre à une influence sur la corrugation autour des dopants. Bien que ce soit le même mécanisme d'écrantage que dans le cristal massif, la proximité de la surface nous impose de modifier le modèle présenté ci-dessus : la constante diélectrique de la surface n'est pas la même que celle du cristal massif ; le calcul de sa valeur approchée est donné par la moyenne de celle du cristal massif et du vide ([7]) :

$$\epsilon_{surface} = \frac{\epsilon_{cristal} + \epsilon_{vide}}{2} \quad (\text{II- 14})$$

Le dopant étant proche de l'interface entre le vide et l'échantillon, la densité en porteurs libres dans la région de la surface est très inférieure à celle dans le semi-conducteur massif. L'écrantage de la charge de la particule par les porteurs de charge libres est donc moins efficace en surface. La longueur d'écrantage en surface doit donc être plus grande que celle dans le cristal massif. La longueur d'écrantage $R_{Surface}$ peut être déterminée par l'étude des profils topographiques des images STM en mode « courant constant » indépendamment des directions cristallographiques de la surface. La variation de hauteur apparente de l'image STM (notée ΔZ) reflète alors la variation de la contribution des états de surface au courant tunnel due au potentiel associé au dopant. Hamers et al. ont donné une approximation de cette variation de hauteur relative ([8]) :

$$\Delta Z = \Delta Z_0 \times e^{-r/R_{Surface}} \quad (\text{II- 15})$$

II.2 Identification des dopants accepteurs dans le GaAs (011)

II.2.1 Introduction

Dans cette partie, nous reportons l'étude STM de surfaces de GaAs (011) dopées type p à l'aide d'atomes de zinc et d'atomes de béryllium. L'étude des images STM nous permet d'identifier et de caractériser un site contenant un dopant unique et d'observer l'influence de son état de charge sur la corrugation de l'image.

Les microscopes à effet tunnel sous ultravide utilisés lors des expériences sont décrits au chapitre I. L'échantillon de p -GaAs utilisé est composé d'un substrat dégénéré dopé au zinc (à une concentration de $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) sur lequel une couche de 100 nm de GaAs dopée au béryllium (de $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) est épitaxiée. Après avoir aminci l'échantillon de GaAs à une épaisseur de l'ordre de 100 μm , il est clivé sous un vide moyen inférieur à 3×10^{-10} Torr. Les pointes en tungstène utilisées sont préparées juste avant le début d'une expérience suivant la procédure décrite précédemment. Toutes les images STM présentées dans ce chapitre ont été obtenues en mode « courant constant » (sauf mention contraire). De plus ces images ont toutes subi une correction de l'inclinaison du plan moyen permettant d'optimiser les variations de contraste dues à la résolution atomique.

La figure II- 2 montre le schéma du réseau cristallographique du GaAs (011) contenant des dopants de zinc appartenant à diverses couches sous la surface. Pour jouer le rôle d'un dopant accepteur, l'atome de zinc doit s'incorporer en position substitutionnelle d'un atome de gallium. Ainsi, sur une image STM de la surface (011) à polarisation positive, le dopant apparaît suivant sa couche d'incorporation comme étant aligné avec les rangées atomiques de gallium (première couche, troisième couche, cinquième couche...) ou entre deux rangées atomiques de gallium en surface (seconde couche, quatrième couche ...).

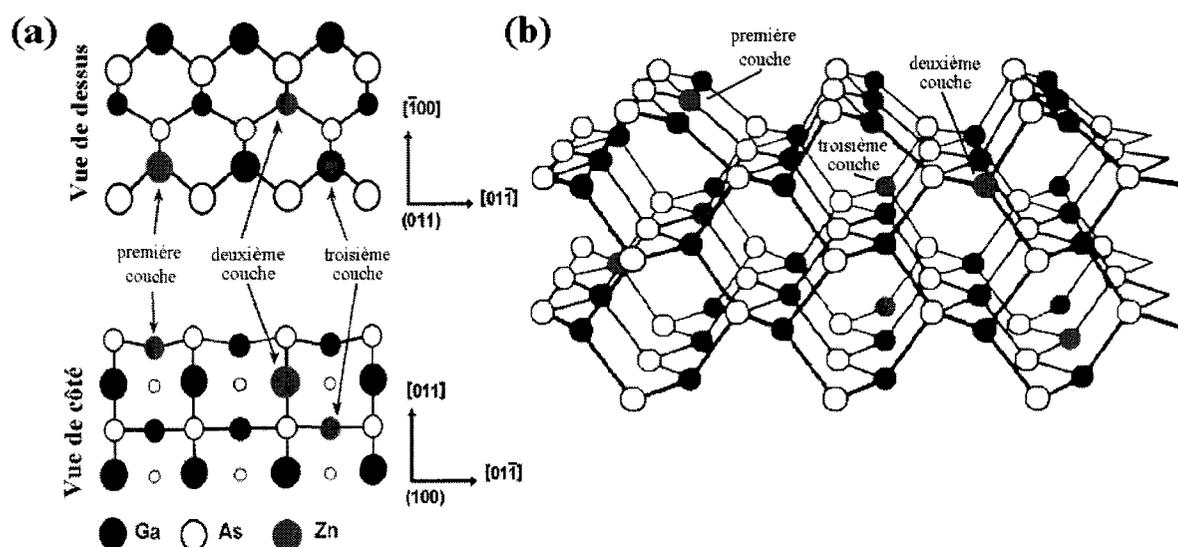


Figure II- 2 : schéma cristallographique de la surface relaxée GaAs (011) dopé au zinc, vue de dessus et de côté (a) et en 3D (b). Le schéma (b) présente une distribution non homogène de dopants.

II.2.2 Identification des dopants accepteurs

La figure II- 3 montre deux images STM typiques obtenues sur le substrat et la couche dopée au béryllium de l'échantillon de GaAs (011) à +1,7 V. On peut y observer de nombreuses protusions ayant des intensités variables et présentant toutes une forme triangulaire caractéristique. L'observation de cette image STM nous permet de faire les trois remarques suivantes :

- (i) les protusions ont une forme triangulaire à 5 et 77 K.
- (ii) toutes les protusions triangulaires sont orientées suivant la même direction (ici $[\bar{1}00]$).
- (iii) ces protusions sont visibles juste après le clivage de l'échantillon et, ni leur distribution, ni leur concentration ne varient durant la semaine après le clivage. Elles ne sont donc pas dues à de la pollution.

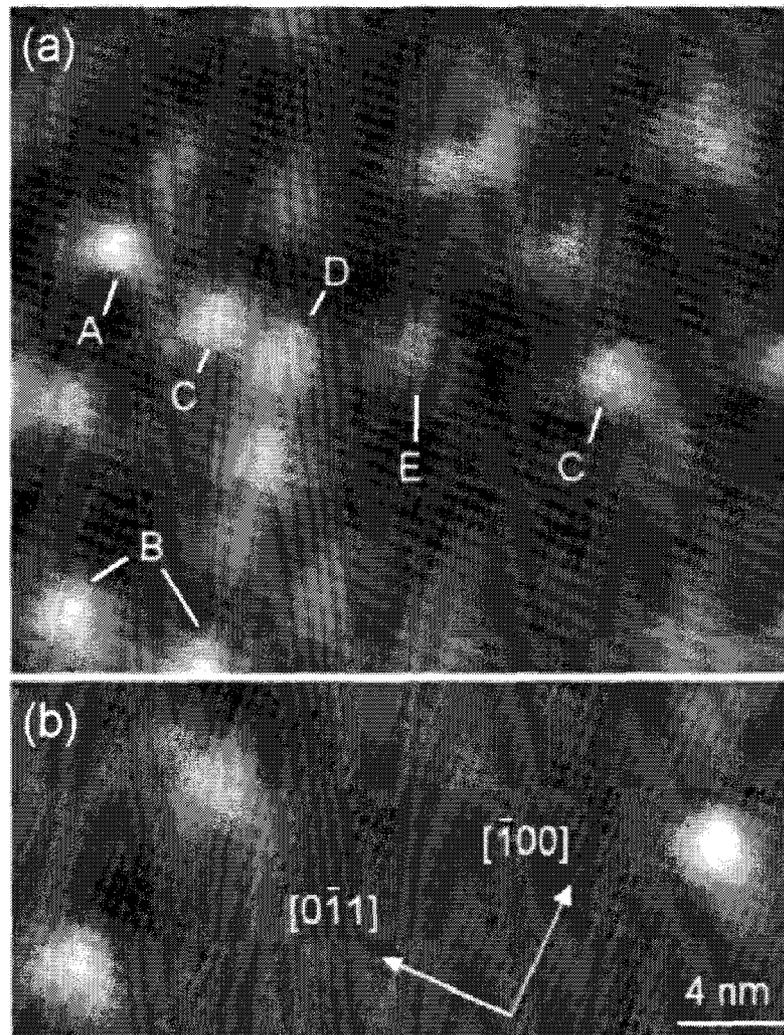


Figure II- 3 : images STM en mode « courant constant » d'une surface de p-GaAs (011) (a) dopée au zinc (à 77 K pour une concentration de $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) et (b) dopée au béryllium (à 5 K pour une concentration de $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Les protusions libellées 'A' à 'E' correspondent à des dopants de zinc appartenant respectivement aux cinq premières couches atomiques sous la surface. Paramètres : +1,7 V, 80 pA.

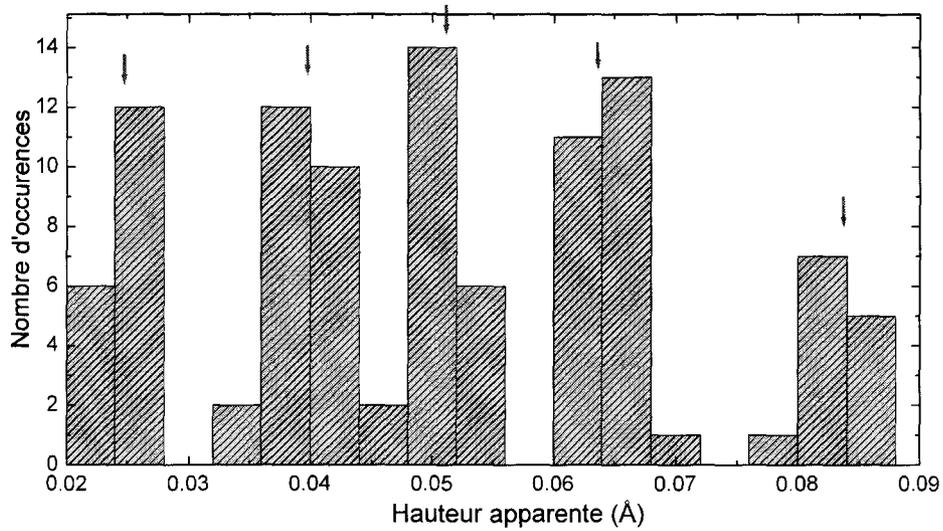


Figure II- 4 : histogramme des différentes hauteurs relatives des protusions observées sur une image STM d'une surface de *p*-GaAs dopée au zinc, à grande échelle, pour une polarisation de +1,8 V à 77 K. L'erreur de mesure est de $\pm 8 \times 10^{-3}$ Å suivant la direction Z du tube piézo-électrique.

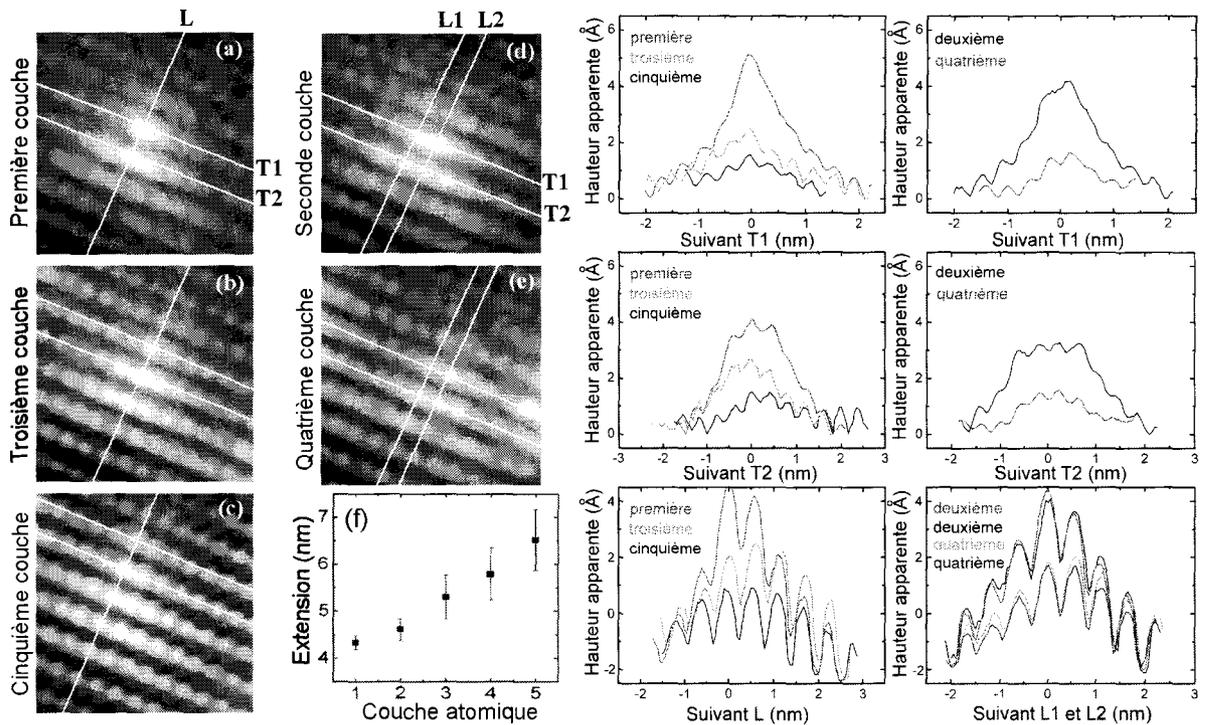


Figure II- 5 : (a) à (e) zooms de 4×4 nm² sur des dopants de zinc incorporés dans les cinq premières couches atomiques de la surface (011), ainsi que leurs profils suivant les directions $[\bar{1}00]$ (direction L) et $[0\bar{1}1]$ (direction T). La figure (f) montre la variation de l'extension de la protusion triangulaire suivant la direction

[112] par rapport à la couche atomique d'incorporation du dopant. Paramètres :
 +1,6 V, 80 pA (à 5 K).

La mesure statistique des hauteurs apparentes (maximum suivant la direction T1) de ces protusions sur des images STM obtenues à la même polarisation et avec une même pointe sur des surfaces de p -GaAs dopées au zinc montre que cinq valeurs discrètes de hauteurs apparentes ont une plus grande probabilité de présence (figure II- 4). Leurs fréquences étant plus élevées et comparables, cela nous permet de conclure que chacune de ces familles de protusions triangulaires a une densité surfacique du même ordre de grandeur. La figure II- 5 présente des zooms obtenus sur des protusions appartenant à des familles différentes de triangle. Bien que ces zooms soient obtenus avec la même pointe STM, des résultats similaires ont été trouvés avec différentes pointes ainsi que sur différents échantillons de même nature. Ces protusions triangulaires sont classées par corrugations décroissantes. La symétrie de ces protusions par rapport aux atomes de gallium en surface permet de les classer en deux types : les protusions triangulaires s'étendant sur un nombre impair d'atomes de gallium suivant la direction $[0\bar{1}1]$ (figure II- 5 (a), (b), (c)) et celles s'étendant sur un nombre pair (figure II- 5 (d) et (e)). Ce type de symétrie pair-impair a déjà été observé sur certains défauts appartenant à différentes couches atomiques sous la surface (d'après [9-11]). Connaissant la concentration surfacique de chaque famille de protusions triangulaires ainsi que l'épaisseur d'une mono-couche atomique de GaAs suivant la direction (011), on en déduit la concentration volumique de ce type de défaut : cette densité mesurée est de $1,9 \pm 0,1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Le substrat des échantillons étudiés contient une concentration de dopants de zinc de $2,0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Cette concentration étant proche de celle mesurée pour les défauts associés aux protusions triangulaires, nous les avons identifiés comme étant des dopants de zinc appartenant à différentes couches atomiques proches de la surface, la protusion ayant la plus forte corrugation étant associée au dopant appartenant à la couche atomique en surface. La précision de l'image STM à basse température nous permet d'observer des dopants jusqu'à 1,4 nm sous la surface (011) de l'échantillon.

On remarque que pour une polarisation de +1,6 V, les protusions associées aux dopants gardent une forme triangulaire quelque soit la profondeur d'incorporation du dopant de zinc. L'augmentation de $0,5 \pm 0,15$ nm par couche suivant la direction [112] (figure II- 5 (f)) et l'alternance de parité de l'extension triangulaire nous permet de conclure que la forme caractéristique de ces protusions n'est pas due à un artefact de la pointe ou de la surface de GaAs (011).

La figure II- 3 montre une image STM à la même polarisation (+1,7 V) de la couche de GaAs (011) dopée au béryllium. Les remarques précédentes sur les protusions triangulaires associées aux dopants de zinc sont applicables aux cas du béryllium dans le voisinage de la surface (011). De Kort et al. ont observé les mêmes formes triangulaires caractéristiques des dopants de zinc et de béryllium sur une surface de p -GaAs (011) dopée au cadmium. Cette forme triangulaire est donc propre aux accepteurs dans le GaAs. Notons que la forme triangulaire associée aux dopants de zinc a déjà été observée à température ambiante par Zheng et al. [3].

La figure II- 6 montre deux images STM : l'image (a) a été obtenues sur le substrat de la surface clivée (011) et l'image (b) sur le substrat de la surface clivée ($0\bar{1}1$). Ces deux échantillons appartiennent au même wafer. Bien que l'orientation des protusions triangulaires associées aux dopants soit toujours identique sur une même surface, celle-ci peut varier suivant la surface clivée. Les remarques sur la forme, la corrugation et l'extension des protusions triangulaires associées aux dopants de zinc sur la surface (011) sont applicables à ceux de la surface ($0\bar{1}1$), seules leurs orientations par rapport à la direction de croissance $[100]$ varient de 180° .

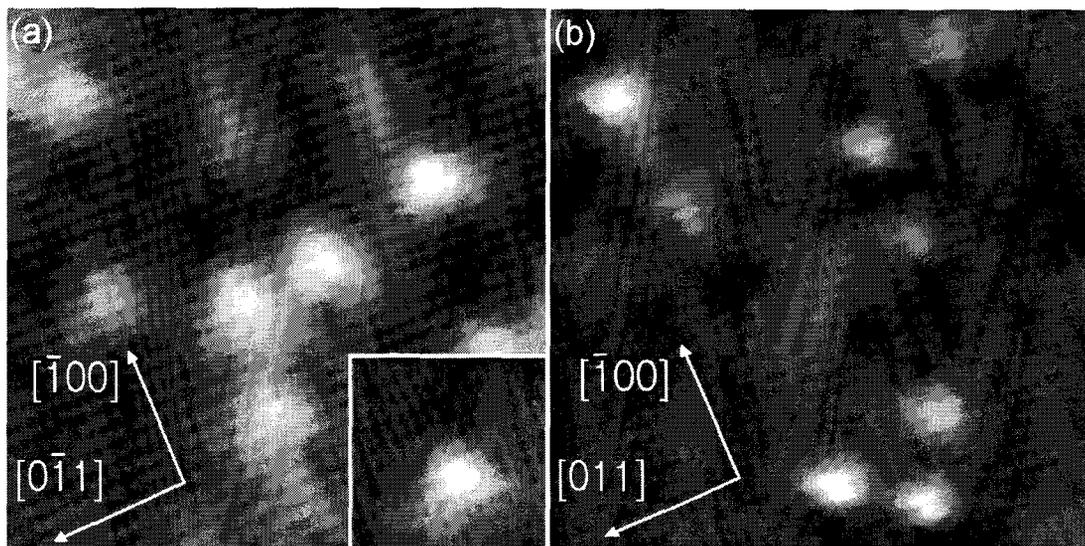


Figure II- 6 : images STM $18 \times 18 \text{ nm}^2$ à +1,7 V à 77 K du substrat de p -GaAs dopé Zn. Les échantillons (a) et (b) sont issus du même wafer mais sont clivés suivant deux directions perpendiculaires (respectivement (011) et ($0\bar{1}1$)). L'insertion correspond à une image STM à même échelle sur la couche dopée au béryllium.

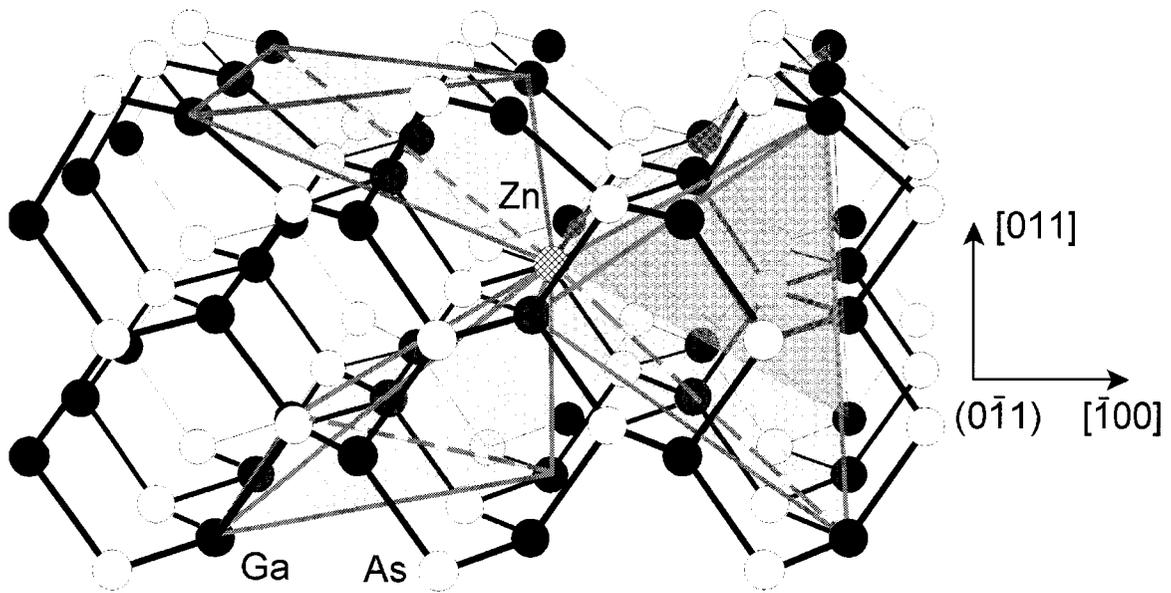


Figure II- 7 : modèle à trois dimensions de l'extension des états accepteurs à symétrie cubique T_d dans le semi-conducteur massif. Suivant la surface clivée, la direction des triangles change de 180° par rapport à la direction de croissance (100).

Bien qu'elle ne permet pas de conclure sur les origines de la forme triangulaire des protusions associées aux dopants accepteurs (Zn, Be et Cd), l'étude topographique des surfaces de p -GaAs (011) conduit aux remarques suivantes :

- (i) pour des polarisations comprises entre +1,6 et +1,8 V, les dopants accepteurs de zinc et de béryllium apparaissent sous la forme de protusions triangulaires. Suivant leurs profondeurs d'incorporation, ces formes triangulaires ont une symétrie d'ordre pair ou impair.
- (ii) la croissance linéaire de la longueur de l'extension triangulaire en fonction de la profondeur du dopant de l'ordre de 0,35 nm par couche suivant la direction [112] ainsi que le changement global d'orientation des protusions triangulaires suivant la direction de clivage indiquent que la forme triangulaire résulte de la troncature sur les surfaces (011) et $(0\bar{1}1)$ de quatre tétraèdres centrés sur le dopant et délimités par les plans $\{111\}$ (cf. figure II- 7).
- (iii) les rayons atomiques des dopants accepteurs de béryllium, de zinc et de cadmium étant respectivement inférieur, comparable et supérieur à celui du gallium (Ga : 69,7 pm, Be : 9,0 pm, Zn : 65,4 pm et Cd : 112,4 pm), on en

conclut que l'origine de la forme triangulaire n'est pas due à l'effet de la contrainte mais à la structure électronique des dopants accepteurs.

Dans ce paragraphe, les dopants accepteurs de zinc et de béryllium ont été identifiés sur les images STM pour des polarisations comprises entre +1,6 et +1,8 V comme étant des protusions triangulaires. La symétrie non sphérique de la protusion associée au dopant n'est pas en accord avec le modèle Coulombien pour ces polarisations et sa forme triangulaire suggère qu'elle correspond à la projection sur les faces clivées (011) et $(0\bar{1}1)$ des extensions tétraédriques délimitées dans le cristal massif par les quatre plans $\{111\}$ passant par le site du dopant. On a vu cependant au chapitre I que la polarisation appliquée à l'échantillon fait varier les états participant au courant tunnel. L'étude de la variation du contraste en fonction de la polarisation doit apporter de nouveaux éléments pour mieux comprendre la structure électronique des accepteurs.

II.2.3 Images STM à différentes polarisations

La figure II- 8 montre des images STM à différentes polarisations de dopants appartenant aux deux premières couches atomiques ainsi qu'une représentation schématique de la surface de GaAs (011) montrant la position exacte du dopant par rapport à l'extension triangulaire, soit alignée avec la rangée atomique de gallium (cas impair, figure II- 8 (a1) et (a2)) soit entre deux rangées atomiques de gallium (cas pair, figure II- 8 (c1) et (c2)). Un dopant incorporé en surface apparaît, à polarisation négative, sous la forme de quatre taches claires voisines superposées aux atomes d'arsenic en surface alors qu'un dopant incorporé dans la première couche atomique sous la surface correspond à une protusion unique superposée à un atome d'arsenic en surface. De manière similaire à l'alternance de la parité des protusions associées aux dopants de zinc à polarisation positive, la profondeur d'incorporation du dopant influe aussi sur l'extension de la protusion qui lui est associée à polarisation négative [6].

De plus, on remarque que pour des polarisations comprises entre +1,6 et +1,8 V, la protusion triangulaire n'est pas centrée sur le dopant mais s'étend suivant la direction [100]. Ces observations sont aussi applicables aux cas des dopants accepteurs de béryllium et de cadmium dans le GaAs [12].

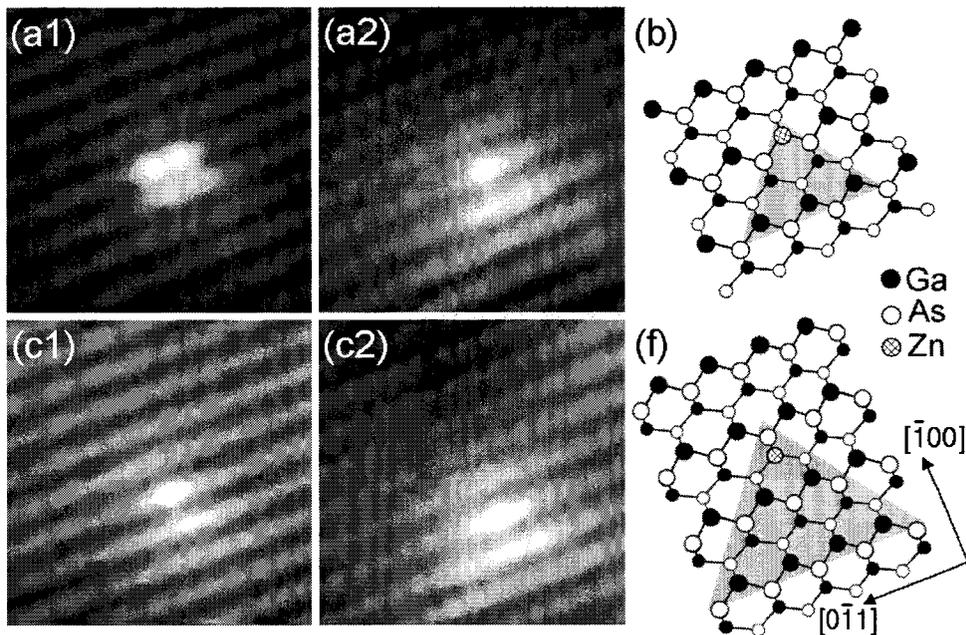


Figure II- 8 : images STM à $-0,9$ V et $+1,6$ V de dopants appartenant à la première ((a1) et (a2)) et deuxième ((c1) et (c2)) couche. Bien qu'étant toujours situé au sommet du triangle, la profondeur du dopant influence sur la parité de la protusion.

La figure II- 9 montre des images STM acquises simultanément à deux tensions différentes obtenues sur des couches de p -GaAs (011) dopées au zinc et au béryllium respectivement à $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Ces images ont été obtenues sur la même surface clivée à basse température (5 K). A ces polarisations, les protusions associées aux dopants accepteurs gardent une forme triangulaire. Trois points importants sont à souligner :

- (i) les dopants accepteurs apparaissent sous la forme de protusions triangulaires seulement pour des polarisations proches des bords de bandes.
- (ii) à faible polarisation positive, la forme de la protusion associée aux dopants dans les premières couches atomiques de la surface reste triangulaire quelque soit la profondeur d'incorporation du dopant pour ces polarisations.
- (iii) sur une même face clivée, toutes les formes triangulaires sont orientées suivant la même direction (ici $[\bar{1}00]$) indépendamment du signe de la polarisation.

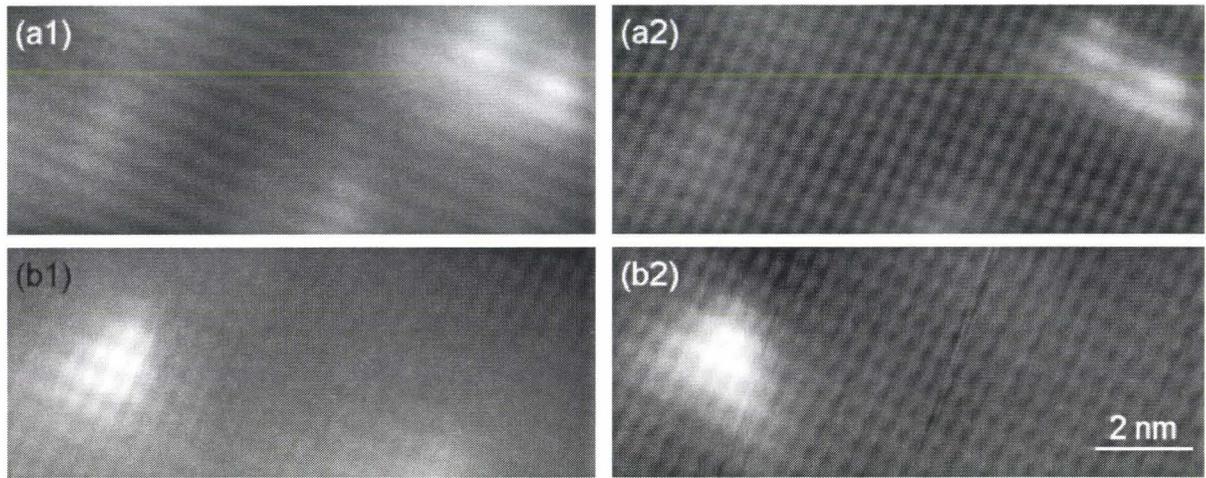


Figure II- 9 : (a1) et (a2) images STM obtenues simultanément sur le substrat de p-GaAs (011): Zn à $-0,2$ V et $+1,8$ V. (b1) et (b2) images STM obtenues simultanément sur une couche de p-GaAs (011): Be à $-0,5$ V et $+1,7$ V. Ces deux couches épitaxiées appartiennent à la même surface clivée. Courant de consigne : 80 pA.

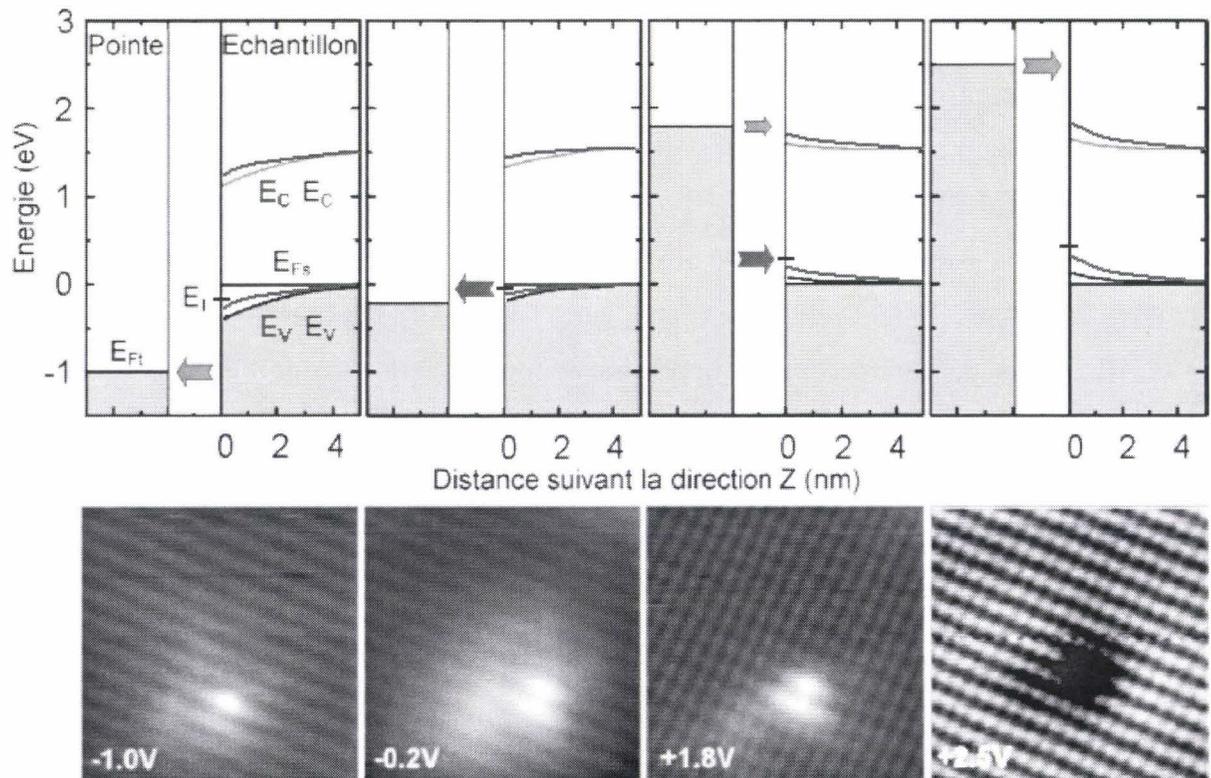


Figure II- 10 : diagrammes énergétiques à une dimension de la jonction tunnel à $-1,0$, $-0,2$, $+1,8$ et $+2,5$ V. Les énergies E_V , E_C , E_{Ft} et E_{Fs} correspondent respectivement aux limites des bords de bandes de valence et de conduction dans

la région de la surface, et aux niveaux de Fermi de la pointe et de l'échantillon. Les énergies E_V et E_C en rouge indique la courbure de bande induite par la charge négative du dopant de zinc. L'état fondamental associé au dopant est représenté par un trait bleu, à l'énergie E_I . Les flèches vertes correspondent à la contribution au courant tunnel des états associés aux bandes de valence et de conduction et les flèches rouges à la contribution des états associés au dopant. Les images STM sont des zooms d'une même zone de la surface à différentes polarisations et contenant deux dopants de zinc appartenant respectivement à la deuxième et la sixième couche atomique. Suivant la polarisation, l'intensité du contraste associé aux dopants passe d'une symétrie sphérique (à $-1,0$ et $+2,5$ V) à une symétrie de type T_d (à $-0,2$ et $+1,8$ V). Paramètres d'imagerie : 80 pA à 5 K.

La figure II- 10 montre des images STM d'une même zone à différentes polarisations obtenues à 5 K. Les dépressions et les protusions visibles sur ces images sont induites par la présence de deux dopants appartenant à la deuxième et sixième couches sous la surface. Suivant la valeur de la polarisation, on observe les rangées atomiques du réseau d'arsenic ($V_{BIAS} < 0$ V) ou de gallium ($V_{BIAS} > 0$ V). Superposée à la résolution atomique, une protusion (dépression) à symétrie sphérique et alignée avec une rangée atomique, est entourée par un halo clair (sombre) sur l'image STM.

Les diagrammes énergétiques à une dimension de la jonction tunnel sont présentés à la figure II- 10. Comme il a été expliqué au chapitre précédent, la courbure de bande induite par la pointe influe localement sur l'énergie des limites de bords des bandes de valence et de conduction en surface sous l'apex de la pointe. On peut différencier deux cas :

- (i) aux fortes polarisations ($< -1,0$ V ou $> +2,5$ V), la probabilité de transmission des électrons à travers la barrière tunnel est maximale lorsque le niveau de Fermi de la pointe (E_{F_I}) est aligné avec la bande de valence ou de conduction de l'échantillon. Dans ces conditions, la contribution au courant tunnel des états associés aux dopants est minoritaire et seul l'effet du potentiel du dopant influe sur le contraste de l'image STM. Pour ces polarisations, le dopant apparaît sous la forme d'une dépression ou d'une protusion à symétrie sphérique, s'étendant sur plus de 1,5 nm de rayon autour du dopant et qui peut être modélisé par un potentiel de Coulomb écranté comme celui décrit par Hamers et al. ([8]).
- (ii) aux faibles polarisations ($> -0,2$ V ou $< +1,8$ V), la contribution au courant tunnel des états associés au dopant n'est plus négligeable devant celle des bandes et les protusions associées aux dopants présentent une forme triangulaire

caractéristique d'une symétrie de type T_d . Pour les polarisations comprises entre +1,6 et +1,8 V, la pointe induit une courbure de bande qui conduit à la création d'une zone d'accumulation sur la surface de p -GaAs (011) sous l'apex de la pointe. Cela permet aux électrons de traverser la barrière tunnel *via* la pointe vers les états vides du haut de la bande de valence (figure II- 10). Lorsque la polarisation est proche de 0 V, les protusions associées aux dopants gardent une forme triangulaire. On en déduit donc que la forme de l'extension de ces protusions est causée par une modification de la densité d'états localisée sur le dopant pour des énergies proches du maximum de la bande de valence.

Dans ce paragraphe, des images STM de couches de p -GaAs (011) à différentes polarisations sont présentées. Aux polarisations proches des bords de bandes, les protusions associées aux dopants ont une forme triangulaire prononcée due à la contribution au courant tunnel des états associés aux dopants. Aux polarisations plus importantes, leurs symétries et leurs contrastes changent : les images STM des états pleins (vides) montrent les dopants accepteurs chargés sous la forme de dépressions (protusions) à symétrie sphérique entourées d'un halo sombre (clair). Pour cette gamme de polarisation, le modèle de Hamers et al. est applicable.

A ce stade, l'origine électronique de la forme triangulaire des protusions associées aux dopants accepteurs est confirmée par l'étude topographique des surfaces de p -GaAs (011). L'étude des images topographiques à différentes polarisations ne nous permet pas de conclure quant à la contribution exacte au courant tunnel de l'état fondamental et des états excités associés aux dopants accepteurs. Ces états accepteurs ayant des énergies appartenant à la bande interdite (cf. partie II.1.), la trop faible densité locale d'états nous interdit d'imager à ces polarisations. Une étude spectroscopique de la surface est donc nécessaire. La partie suivante est dédiée à la détermination de la densité locale d'états de l'échantillon dopé type p . Après un rappel des techniques expérimentales de la spectroscopie STM, des mesures spectroscopiques nous permettront de mesurer la contribution des premiers états accepteurs ainsi que la symétrie de leurs fonctions d'onde associées.

II.3 Structure électronique des dopants accepteurs

II.3.1 Introduction

Au cours d'une expérience STM, le courant tunnel mesuré sur la pointe en tungstène varie en fonction de la distance pointe - surface, de la densité locale d'états de l'apex de la pointe et de la surface de l'échantillon, et de la polarisation (notée V_{BIAS}) appliquée à l'échantillon. Jusqu'à présent, seule la technique d'imagerie du STM en mode « courant constant » a été présentée. Cette technique consiste à maintenir le courant tunnel constant à l'aide d'une boucle de contre-réaction alors que la pointe balaye une zone de la surface de l'échantillon. On obtient ainsi une image des isodensités électroniques à une polarisation donnée (cf. chapitre I). Dans le cas des échantillons de semi-conducteur, et en particulier de la surface de GaAs (011), la région du gap impose des valeurs limites à la polarisation en dessous desquelles il est impossible d'obtenir une image topographique de la surface.

La spectroscopie STM (notée STS pour « *Scanning Tunneling Spectroscopy* », [13]), basée sur la mesure des variations du courant tunnel en fonction de la polarisation appliquée à l'échantillon, permet de sonder les états propres de l'échantillon en différents points de la surface et ce, même s'ils sont présents dans la région du gap. Dans le cas des dopants accepteurs, l'état fondamental ainsi que les premiers états excités sont repoussés hors de la bande de valence par le potentiel négatif des dopants, et appartiennent à la bande interdite du GaAs. Or, la relaxation de la surface du GaAs (011) (présentée sous le nom de « *buckling effect* ») expulse les états de surface intrinsèques au GaAs hors de la région du gap. Cette particularité ouvre la voie à des études STS pour déterminer la position des états dans le gap. La mesure spectroscopique permet alors d'obtenir des informations sur la densité locale d'états de l'échantillon étudié lorsqu'on se place sur le site d'un dopant ou sur une zone exempte de défaut.

Le premier paragraphe de cette partie est consacré à la description de la mesure spectroscopique d'une jonction tunnel entre un semi-conducteur et un métal ainsi que les bases de la théorie de la spectroscopie STM. Le deuxième paragraphe présente les mesures STS effectuées à basse température sur la surface de p -GaAs (011). L'étude de ces mesures obtenues sur la surface (011) et dans le voisinage direct d'un dopant accepteur nous permet d'observer la symétrie des premiers états associés au dopant.

II.3.2 Principes de base de la mesure spectroscopique STM

Avant de commencer l'étude des courbes $I(V)$ proprement dite, il est nécessaire de comprendre l'origine des variations du courant tunnel lors de la mesure spectroscopique. Dans ce paragraphe, un modèle simplifié de la jonction tunnel est présenté.

La figure II- 10 a montré un diagramme énergétique à une dimension d'une jonction tunnel entre l'apex de la pointe et une surface de semi-conducteur. Par souci de simplification des calculs, la jonction tunnel est considérée comme étant trapézoïdale. Pour des polarisations faibles de l'échantillon (comprise entre ± 4 V), Selloni et al. estiment la valeur du courant tunnel comme étant une fonction de la polarisation ([14]) :

$$I(V) \propto \int_0^{eV} \rho(E) \times T(E) dE \quad (\text{II- 16})$$

où $\rho(E)$ est la densité d'états surfaciques de l'échantillon en supposant constante la densité surfacique de la pointe et $T(E)$ le coefficient de transmission des électrons à travers la jonction tunnel. On peut alors obtenir la densité d'états électroniques de l'échantillon en dérivant cette expression par rapport à la polarisation :

$$\frac{dI}{dV} \propto e \times \rho(eV) \times T(eV) \quad (\text{II- 17})$$

L'équation (II- 17) montre que la conductivité varie en fonction de la densité d'états électroniques de l'échantillon (notée $\rho(eV)$) mais aussi en fonction du coefficient de transmission d'électrons à travers la barrière tunnel (supposée trapézoïdale) noté $T(E)$. Ce coefficient a pour expression :

$$T(E) = \exp \left[-d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\bar{\Phi} + E_F - \left| \frac{eV}{2} \right| - E)} \right] \quad (\text{II- 18})$$

où d est la distance pointe-surface et $\bar{\Phi}$ la moyenne des travaux de sorties du semi-conducteur et du métal. Lorsque la distance pointe - surface varie légèrement (de l'ordre d'un dixième de

nanomètre), le coefficient $T(E)$ peut évoluer d'une décade. De plus, l'amplitude du coefficient $T(E)$ dépend du signe de la polarisation ; lorsque l'échantillon est polarisé positivement ($V_{BIAS} > 0$ V), $T(E) \leq T(eV)$ et le maximum de transmission a lieu à $E = eV$ alors que lorsque $V_{BIAS} < 0$ V, $T(E) \geq T(eV)$ et le maximum de transmission a lieu à $E = 0$. La mesure de la conductivité n'est pas directement proportionnelle à la densité d'états de l'échantillon. Il faut donc trouver le moyen d'annuler la dépendance exponentielle de la distance et de la polarisation de la mesure de la conductivité.

Feenstra et al. ([15]) ont proposé une méthode de normalisation de la densité d'états permettant de déterminer les variations de $\rho(eV)$ à partir de la mesure du $I(V)$. En partant de la même approximation pour l'expression du courant tunnel (équation (II- 16)), le calcul exact de la conductance est :

$$\frac{dI}{dV} \propto e \times \rho(eV) \times T(eV) + e \int_{E_F}^{E_F+eV} \rho(E) \times \frac{d}{d(eV)} [T(E)] dE \quad (\text{II- 19})$$

On en déduit alors que :

$$\frac{dI/dV}{I/V} = \frac{\rho(eV) + \int_{E_F}^{E_F+eV} \frac{\rho(E)}{T(eV)} \frac{d}{d(eV)} [T(E)] dE}{\frac{1}{eV} \int_{E_F}^{E_F+eV} \rho(E) \frac{T(E)}{T(eV)} dE} \quad (\text{II- 20})$$

En première approximation, le ratio $T(E)/T(eV)$ annule la dépendance exponentielle par rapport à la distance d et à la polarisation de l'échantillon. Au dénominateur, seule l'intégrale de la densité d'états de l'échantillon entre E_F et $E_F + eV$ subsiste. Cela revient à effectuer une normalisation du numérateur par l'intégrale de la densité d'états de la surface étudiée. Bien que le deuxième terme du numérateur ne soit pas négligeable devant $\rho(eV)$, il varie peu par rapport à $\rho(eV)$ sur l'intervalle des polarisations de l'échantillon. On peut alors déduire des variations d'intensités de la conductance normalisée, mesurées sur une zone de l'image STM, les variations de la densité locale d'états de la même région.

Ainsi le calcul de la normalisation de la conductivité $(dI/dV)/(I/V)$ annule l'influence de la variation de la distance pointe-surface et du coefficient de transmission d'électrons à travers la barrière tunnel. Ce procédé nous permet alors de comparer une valeur approchée des

densités locales d'états électroniques, obtenues à partir de différentes mesures $I(V)$, et ce quelque soit les paramètres initiaux de la mesure.

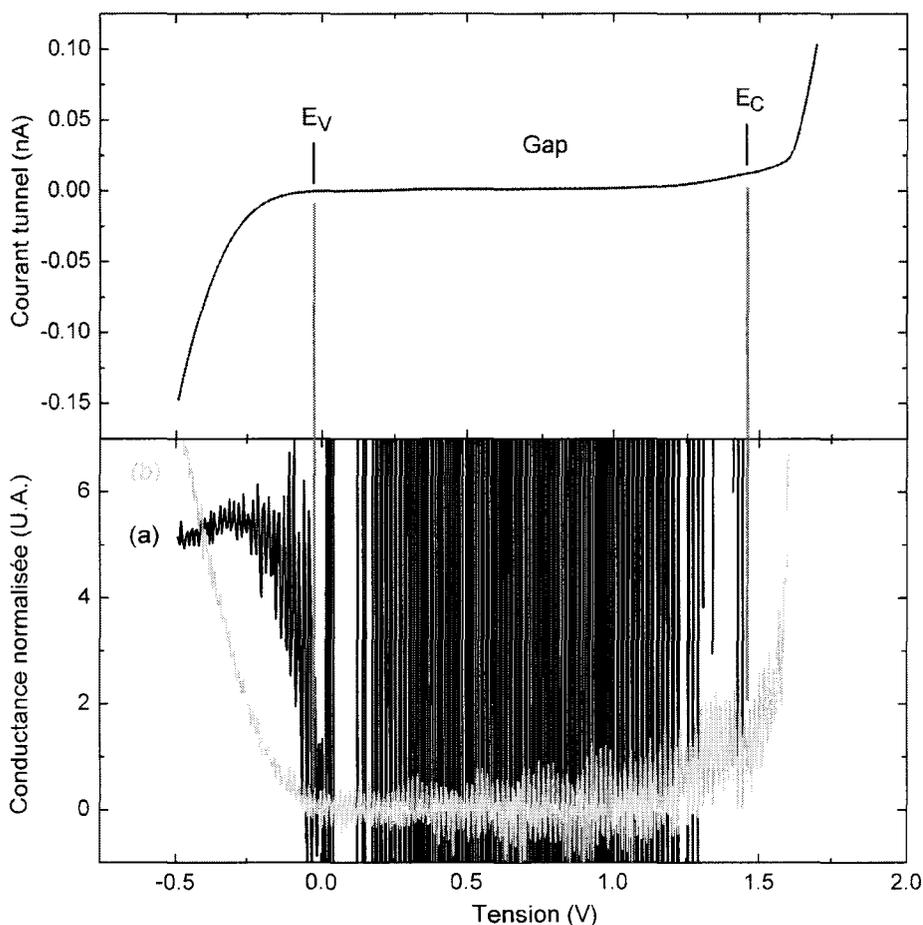


Figure II- 11 : moyenne de 20 mesures du courant tunnel obtenues sur une surface de GaAs (110) dopée type p à une température de 5 K. Les conductances normalisées sont obtenues en calculant numériquement la dérivée du courant tunnel (a) sans traitement et (b) en utilisant la fonction « courant modifiée » (I/V) .

La figure II- 11 montre un exemple de spectre $I(V)$ obtenu sur une surface de GaAs (011) dopée type p à 5 K. A cette température, la surface (011) du GaAs a un gap de l'ordre de 1,52 eV. Or la conductance normalisée $(dI/dV)/(I/V)$ calculée numériquement diverge dans la région du gap. Ceci est dû à la forme même de $(dI/dV)/(I/V)$: dans la région du gap, l'absence d'état électronique fait tendre le courant tunnel vers zéro plus rapidement que la conductance, ce qui a pour conséquence de faire diverger le calcul numérique de $(dI/dV)/(I/V)$.

La méthode choisie pour que la valeur de la conductance (I/V) ne soit plus égale à zéro dans le gap est la méthode dite de « *broadening* » (décrite en [16]) de la fonction (I/V) en la convoluant avec une fonction exponentielle, de la forme :

$$\overline{I/V} = \int_{-\infty}^{+\infty} (I/V') \exp\left\{-\frac{|V'-V|}{\Delta V}\right\} dV' \quad (\text{II- 21})$$

où ΔV est une constante de lissage choisie suivant la valeur du gap de l'échantillon et qui fait disparaître la divergence de la densité d'états normalisée dans le gap en ne faisant plus tendre le courant mesuré vers zéro dans cette gamme d'énergie. Feenstra et al. ([16]) ont montré que la valeur optimale de cette constante était de l'ordre de grandeur du gap de l'échantillon étudié.

Or, la faible densité d'états dans le gap fournit un signal faible par rapport à celui obtenu dans les bandes de valence et de conduction. C'est pour cette raison qu'en pratique, les mesures spectroscopiques sur des défauts susceptibles de présenter des états de surface dans la région du gap sont faites à distance pointe-surface d variable. Cette méthode a la particularité d'amplifier de plusieurs décades les points du $I(V)$ obtenus pour des plus petites distances d . En choisissant un contour $d(V)$ adéquat, on peut alors amplifier préférentiellement la valeur du courant tunnel pour une gamme de tensions comprises dans la région du gap. Les deux principales contraintes de cette technique sont :

- (i) bien contrôler la variation de la distance d afin d'empêcher tout contact entre l'apex de la pointe et la surface de l'échantillon. Un contact peut entraîner une variation du travail de sortie de la pointe ou polluer la surface et ainsi influencer la mesure STS.
- (ii) obtenir une courbe dont les variations relatives correspondent bien aux variations de la densité d'états de la surface.

Feenstra et al. ([15, 16]) ont décrit une technique de mesure spectroscopique basée sur une variation linéaire de la distance d de la forme :

$$d(V) = d_0 + a \left\{ \left| V - \left(\frac{V_F + V_I}{2} \right) \right| - \left| \frac{V_F - V_I}{2} \right| \right\} \quad (\text{II- 22})$$

où d_0 est la valeur de la distance pointe-surface au début de la mesure spectroscopique, V_F et V_I les valeurs finales et initiales de la rampe en tension et a , le paramètre déterminant la pente

de la rampe en d (valeurs typiques comprises entre 0,5 et 2 Å/V). La figure II- 12 montre un schéma des variations des principaux paramètres lors de la mesure spectroscopique. Le courant mesuré ne varie plus exponentiellement avec la tension mais est amplifié lorsque la distance d diminue. On peut alors choisir le contour de la rampe pour amplifier la courbe de conductance normalisée dans la région du gap. Connaissant la technique de normalisation des mesures spectroscopiques, on applique cette méthode au cas de la surface de GaAs (011).

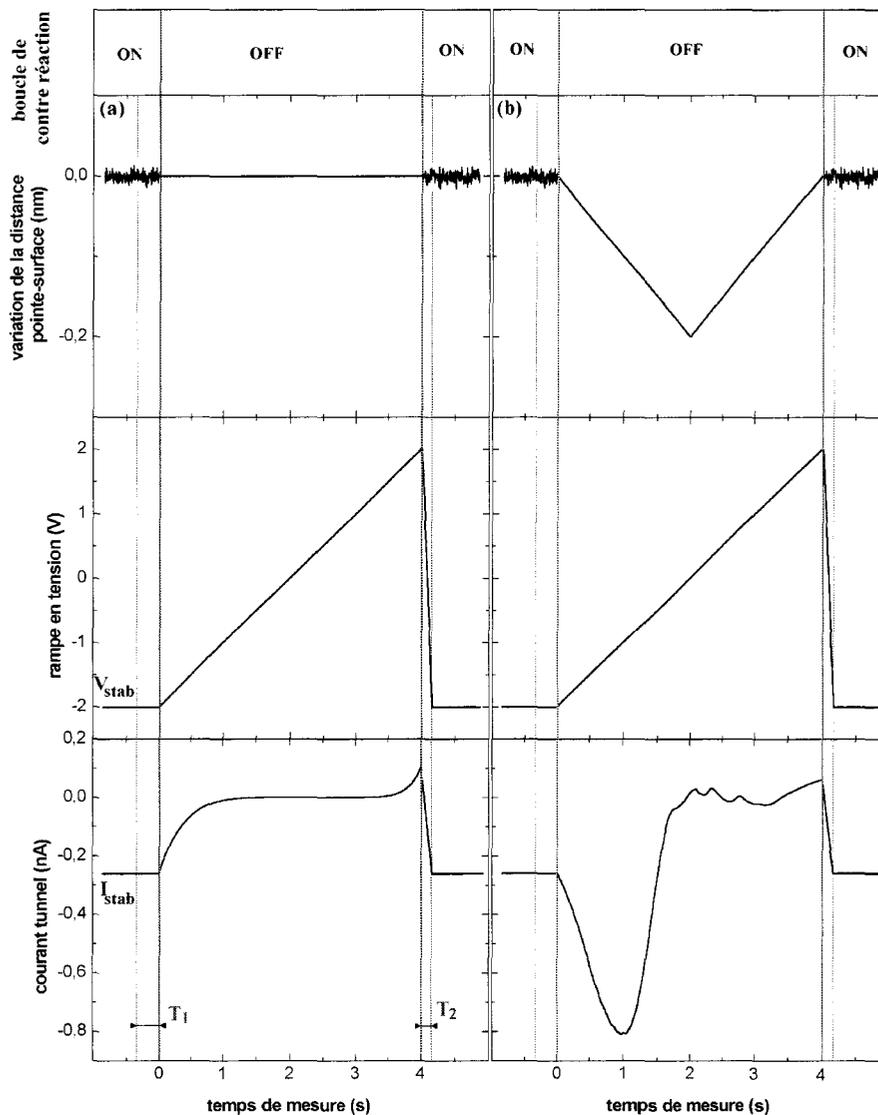


Figure II- 12 : variation des principaux paramètres lors de la mesure d'un spectre $I(V)$ pour des polarisations variant de -2 à $+2$ volts et pendant 4 secondes (a) à distance pointe-surface constante et (b) avec une rampe en distance (dans cet exemple, la pente a vaut 0,1 nm/V). Les paramètres initiaux sont -250 pA et -2 V.

La figure II- 12 montre la variation des principaux paramètres lors de l'acquisition d'un spectre obtenu sur une surface de GaAs (011). L'acquisition d'images STM topographiques d'une zone de la surface (011) de l'échantillon exempte de pollution et présentant des dopants nous permet de connaître avec exactitude leurs emplacements et leurs couches d'incorporation. La pointe est alors amenée au dessus de la zone où l'on désire effectuer la mesure spectroscopique. Après un court temps d'attente (noté T_1 , de l'ordre de quelques centaines de microsecondes) à un courant de consigne I_{stab} et une polarisation V_{stab} pour stabiliser la position de la pointe, la boucle de contre-réaction est ouverte et la polarisation de l'échantillon varie lentement par paliers entre les bornes choisies pour la mesure $I(V)$. En général, la valeur initiale de la polarisation est choisie pour être égale à la valeur de polarisation de l'imagerie pour éviter un changement brusque de la tension alors que la boucle de contre-réaction est ouverte. Une fois la position de la pointe stabilisée, la tension de polarisation varie linéairement par paliers au cours de la mesure. A chaque palier de tension, le courant tunnel est mesuré plusieurs fois, puis moyenné. On obtient ainsi une série de points (de 400 à 800 en général) correspondant à la mesure $I(V)$ à un palier de tension. A la fin de la mesure, la tension appliquée à l'échantillon est ramenée progressivement à sa valeur initiale (pendant le temps T_2 , de l'ordre de quelques centaines de microsecondes). La boucle de contre réaction est maintenue ouverte durant la mesure pour éviter tout contact accidentel entre la surface et l'apex de la pointe lors des faibles polarisations. Le temps total durant lequel la boucle de contre réaction reste ouverte est le plus court possible pour éviter une dérive suivant toutes les directions de l'espace de la position de la pointe (pour nos expériences, ce temps est de l'ordre de 4 secondes). Au plus ce temps est court, au plus la distance pointe-surface reste constante durant la mesure mais le temps d'acquisition sur chaque palier est réduit.

La figure II- 13 présente des mesures spectroscopiques $I(V)$ ainsi que la valeur de la conductance normalisée déduite de ces mesures obtenues sur une surface de p -GaAs (011). Le traitement de la mesure $I(V)$ a été décrit au paragraphe précédent. Dans le premier cas (sans *lock-in*), la mesure $I(V)$ présentée est une moyenne de 20 courbes obtenues sur la même zone de la surface. La courbe $I(V)$ n'étant pas continue, le calcul numérique de la conductance (dI/dV) présente un bruit très important qui se répercute sur le calcul de la conductance normalisée $(dI/dV)/(I/V)$. Dans ces conditions, seul un moyennage plus important des mesures $I(V)$ permet de diminuer sensiblement la valeur du bruit de mesure.

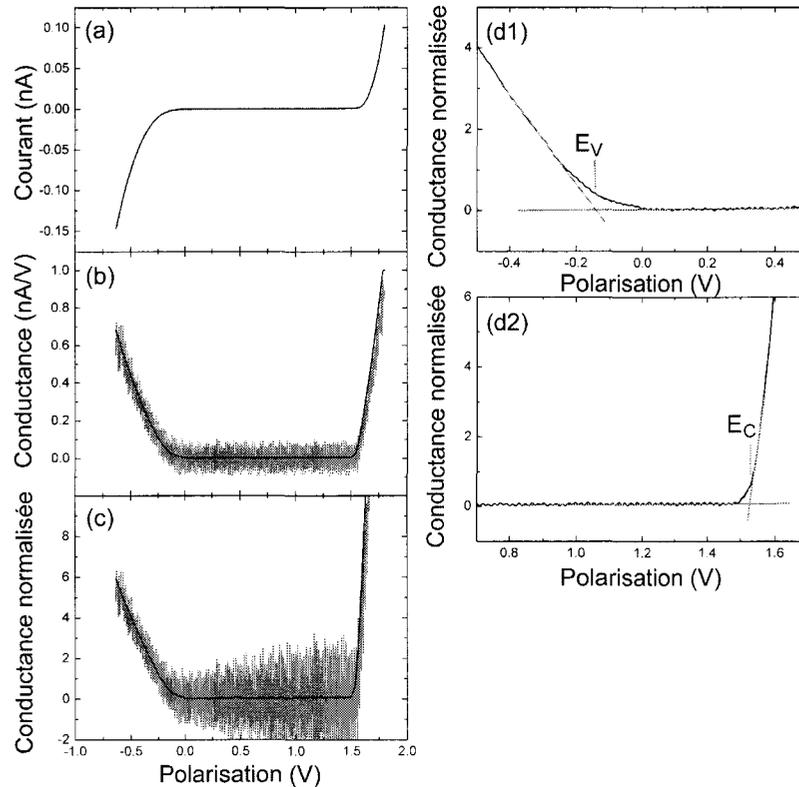


Figure II- 13 : traitement des mesures spectroscopiques $I(V)$ avec une constante de lissage de 0,9 V. Les courbes grises sont obtenues en calculant la dérivée numérique du courant et les courbes noires sont mesurées en appliquant une modulation sur la tension de polarisation. Les figures ((d1) et (d2) présentent la méthode de détermination des bords de bandes dite « méthode des tangentes » (décrite en [16]). Dans ce cas, E_c vaut $1,52 \pm 0,05$ eV et E_v , $-0,12 \pm 0,05$ eV.

Il existe un moyen plus rapide d'obtenir une mesure de la conductance *en même temps* que la mesure du spectre $I(V)$. Cette technique consiste à moduler la polarisation appliquée à l'échantillon lors de la mesure du spectre (cf. figure II- 14). La fréquence de modulation étant plus grande que la fréquence de coupure de la boucle de contre réaction du STM (de l'ordre de 500 Hz), elle n'entraîne aucune répercussion sur mouvement de la pointe. La modulation appliquée à la tension de polarisation induit une modulation sur le courant tunnel mesuré. En plus du courant tunnel, un courant capacitif d'amplitude comparable à la modulation appliquée, mais présentant un déphasage ϕ s'ajoute au signal mesuré. Ce courant parasite ajoute un niveau moyen qui est supprimé du signal mesuré grâce à la *lock-in*.

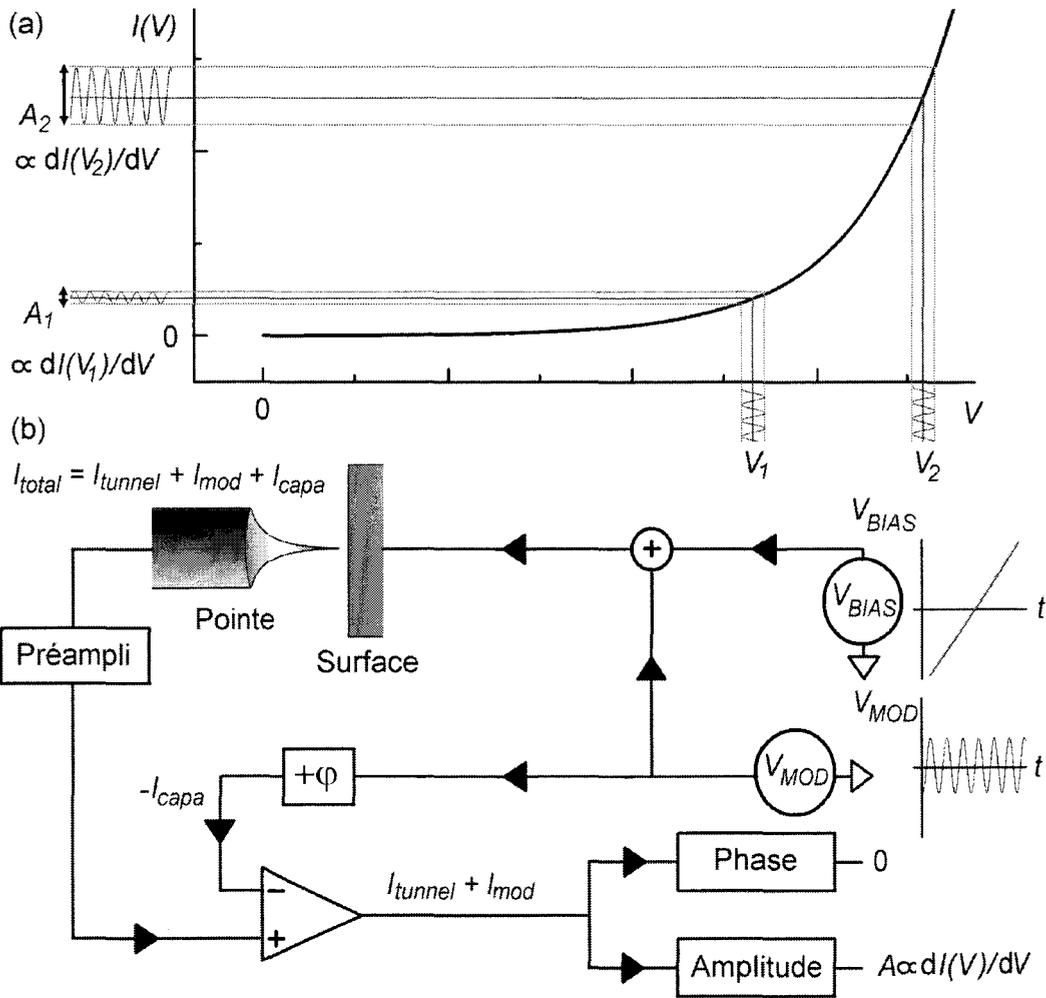


Figure II- 14 : schéma explicatif du principe de modulation de la mesure $I(V)$: le principe (a) et le schéma bloc (b) : une modulation (1 kHz à quelques mV d'amplitude) V_{MOD} est ajoutée à la tension de polarisation V_{BIAS} . La fréquence de la mesure étant plus faible (de l'ordre de 100 Hz), l'amplitude de cette modulation est multipliée par la pente de la tangente locale de la courbe $I(V)$. Ainsi la mesure de l'amplitude de la modulation du courant à une tension donnée permet d'obtenir la valeur moyennée de la pente (dI/dV) à cette tension.

Le signal résultant contient juste la contribution du courant tunnel en phase avec la modulation. Ainsi, la mesure de l'amplitude de ce signal est directement proportionnelle à la conductance. Les valeurs typiques de l'amplitude et de la fréquence de la modulation sont de l'ordre de 4 à 10 mV_{pp} et de 1 kHz.

Les résultats obtenus avec cette technique sont présentés à la figure II- 13. La modulation permet d'obtenir une mesure moins bruitée de la conductance et donc de la conductance normalisée. Dans ce cas, les limites des contributions des bandes de valence et de conduction sont clairement observables. Dans la suite de la thèse, toutes les mesures

spectroscopiques présentées ont été obtenues en utilisant cette technique. La méthode de détermination des énergies de bords de bandes est celle décrite par Feenstra et al. ([16]) : dans les gammes d'énergies proches des bords de bandes (à quelques centaines de meV de part et d'autre de l'énergie du bord de bande), la courbe de conductance normalisée est généralement linéaire et peut être approximée par ses tangentes ; l'intersection de la tangente du gap et de la bande donne la valeur de l'énergie de bord de bande. Un exemple de cette méthode est donné à la figure II- 13.

La spectroscopie STM permet de caractériser les propriétés électroniques d'un semi-conducteur en déterminant précisément les énergies des bords de bandes de valence et de conduction. Or, les capacités d'imagerie à l'échelle atomique couplées à la mesure spectroscopique nous permettent d'effectuer des mesures STS sur les sites d'incorporation des dopants. A la partie précédente, des variations de corrugations visibles sur les images STM et localisées sur les sites des dopants proches de la région de la surface ont prouvé l'influence de leur charge sur le contraste de l'image. On va à présent se servir de cette technique pour remonter à la structure électronique d'une impureté acceptrice isolée.

II.3.3 Niveaux d'énergies et symétries des fonctions d'ondes associées aux accepteurs

La mesure de la conductance normalisée sur une zone de la surface sans dopant (spectre S, figure II- 15 (a)) montre trois régions distinctes : la bande de valence 'BV' (aux polarisations négatives), la bande interdite et la bande de conduction 'BC' (aux polarisations supérieures à 1,5 V). Le niveau de Fermi (à 0 V) est proche du maximum de la bande de valence conformément au cas des surfaces de p -GaAs (011).

Contrairement à la croissance exponentielle dans la bande de valence du spectre S, la variation du signal est différente lorsque la mesure STS est effectuée sur le dopant (spectre D) ou au centre de l'extension triangulaire (spectre T). Les différences induites par la présence du dopant sont :

- (i) un pic (noté e_1) à l'énergie $E_F - 0,02 \pm 0,01$ eV est visible sur les spectres D et T.
- (ii) une marche (notée e_2) à l'énergie $E_F - 0,10 \pm 0,01$ eV est observable sur le spectre T ainsi qu'une légère variation de pente sur D.

- (iii) à l'énergie $E_F - 0,15 \pm 0,01$ eV, une marche (libellée e_3) n'est visible que sur le spectre D.
- (iv) enfin, le signal croît plus lentement dans l'extension triangulaire que sur la surface exempte de dopant (e_4). L'inflexion de cette croissance est notée 'SP' (à $E_F - 0,66 \pm 0,01$ eV) sur le spectre D de la figure II- 15 (b).

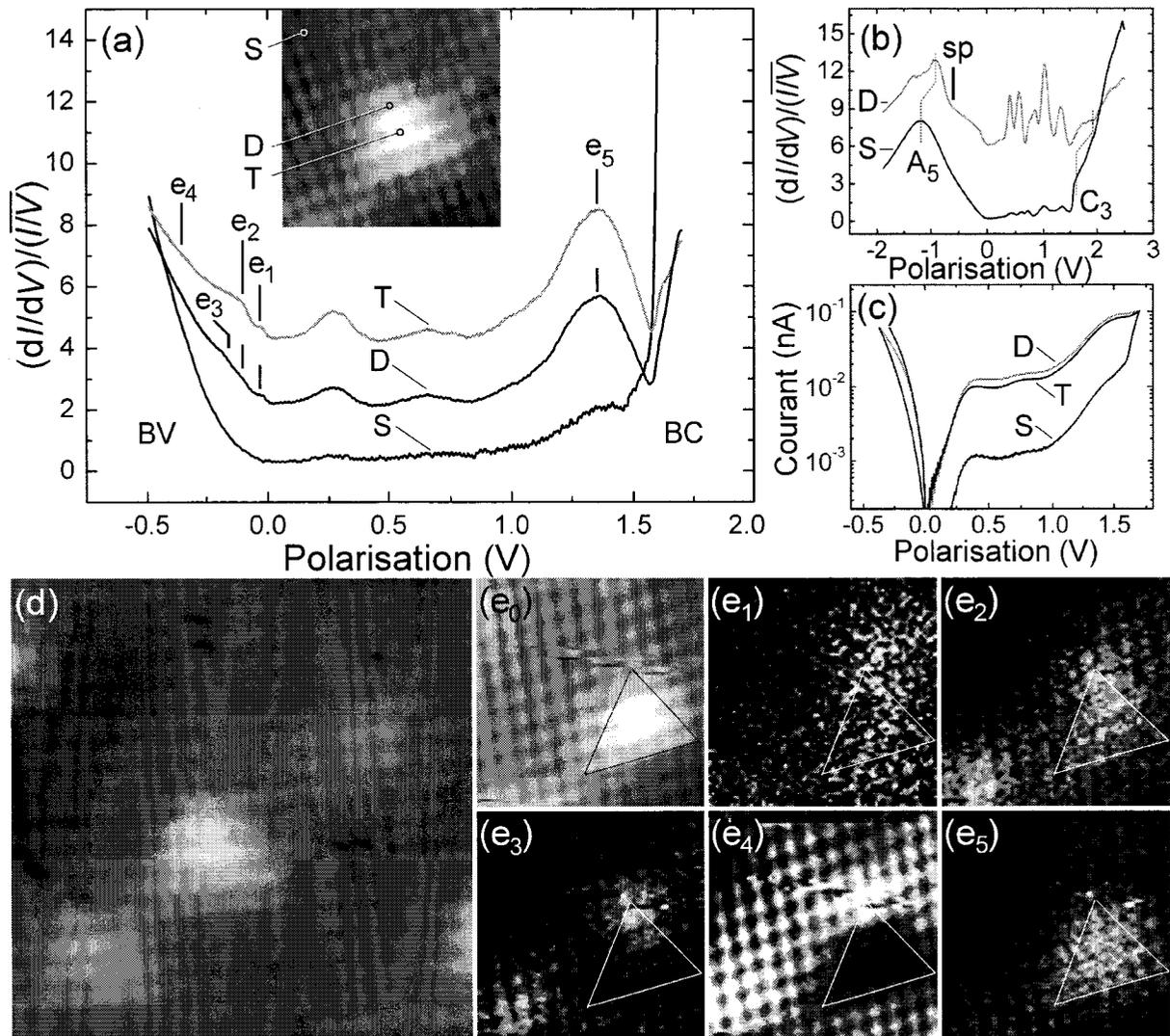


Figure II- 15 : mesures spectroscopiques obtenues dans le voisinage d'un dopant de zinc appartenant à la quatrième couche à 5 K. (a) et (c) Conductances normalisées et courant tunnel obtenus à distance pointe-surface fixe sur le site du dopant (D), dans l'extension triangulaire (T) et sur une zone sans défaut (S). Les lignes e_1 à e_5 sont positionnées aux énergies de -0,02 eV, -0,10 eV, -0,15 eV, -0,35 eV, +1,33 eV. (b) Conductances normalisées acquises à distance pointe-surface variables sur le dopant (D) et sur une zone sans défaut (S). La ligne 'SP' correspond au maximum de la bande de split off. La figure (d) est une image STM

$10 \times 10 \text{ nm}^2$ à $+1,7 \text{ V}$, 100 pA de la zone où ont été obtenus les spectres ; on observe un dopant voisin en bas à gauche du dopant étudié (au centre). Les images (e_0) à (e_5) correspondent respectivement à l'image STM topographique et aux images de la conductance (dI/dV) aux énergies des lignes e_1 à e_5 .

En plus de ces variations localisées proche de la bande de valence, les spectres D et T des figures II- 15 (a) et (b) présentent plusieurs pics dans la région du gap. Leur nombre, leur position et leur intensité varient en fonction de la pointe et des conditions expérimentales de la jonction tunnel (les spectres de la figure II- 15 (a) ont été obtenus à distance pointe-surface constante alors que les spectres de la figure II- 15 (b) ont été obtenus avec une pointe différente en appliquant une rampe sur la distance pointe-surface). Ce phénomène, déjà observé à basse température sur d'autres semi-conducteurs III-V, est associé au confinement de la courbure de bande dans la région de l'échantillon sous l'apex de la pointe [17]. Ce confinement dépend de la géométrie de l'apex de la pointe, de la polarisation de la jonction tunnel et de la distance pointe-surface, comme nous l'avons évoqué au chapitre I.

Pour discuter de l'origine des états proches du bord de la bande de valence, nous devons connaître leurs énergies exactes par rapport au maximum de la bande de valence. A cette fin, la courbure de bande induite par la pointe a été simulée en résolvant l'équation de Poisson à une dimension dans la région de la jonction tunnel. Les résultats de ce calcul théorique sont présentés à la figure II- 16 (a) pour différentes températures. Nous évaluons ainsi la position du maximum de la bande de valence E_V à $0,16 \text{ eV}$ sous le niveau de Fermi lorsque la polarisation de l'échantillon est proche de 0 V . On en déduit alors les énergies des lignes e_1 , e_2 et e_3 comme étant $0,14 \pm 0,01 \text{ eV}$, $0,06 \pm 0,01 \text{ eV}$ et $0,01 \pm 0,01 \text{ eV}$ au dessus du maximum de la bande de valence E_V .

Or, les énergies des états accepteurs associés à un dopant dans la région de la surface ne sont pas identiques à celles observées dans le semi-conducteur massif ($31,3 \text{ meV}$ pour l'état fondamental). Ces effets sont résumés dans la figure II- 17 :

- (i) la proximité de la surface entraîne une variation de la constante diélectrique effective. En première approximation, la constante diélectrique en surface est égale à la moyenne entre celle du semi-conducteur massif et du vide. Cela conduit à une augmentation de l'énergie de l'état fondamental d'un facteur proche de 4.

- (ii) la courbure de bande induite par la pointe crée une zone de déplétion sous l'apex de la pointe d'approximativement 3 à 5 nm d'épaisseur suivant la direction perpendiculaire à la surface (011) (cf. figure II- 10) et de plusieurs dizaines de nm suivant les directions latérales (dimensions comparables au rayon de courbure de la pointe). Le dopant étant à 6 Å sous la surface (cf. figure II- 15 (d)), il est confiné par le potentiel induit par la pointe. Dans ces conditions, l'énergie de l'état fondamental est à nouveau augmentée d'un facteur correctif compris entre 1,2 et 1,4 (figure II- 16 (b)).

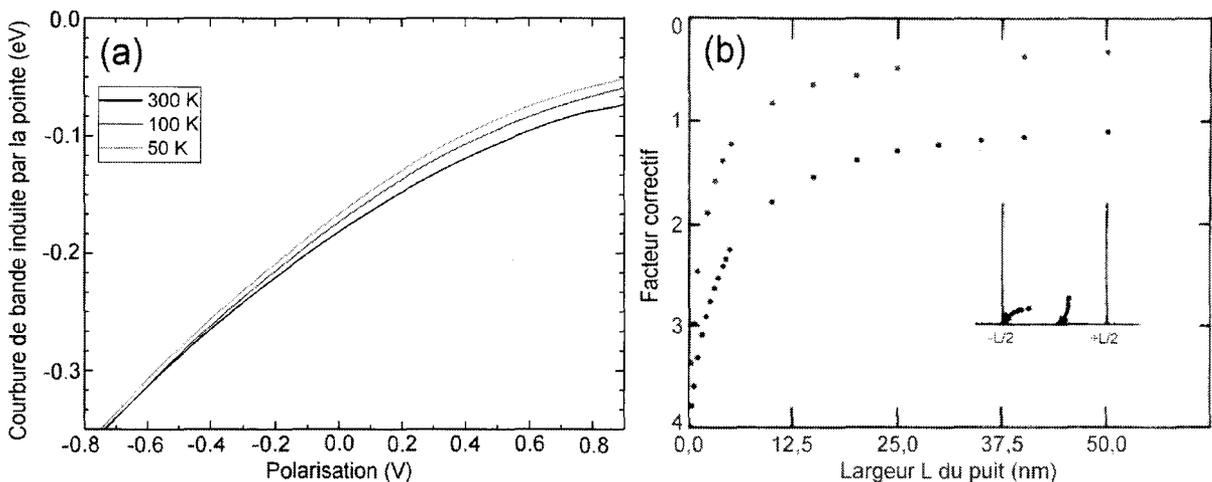


Figure II- 16 : (a) calculs théoriques de la courbure de bande induite par la pointe sur une jonction tunnel à une dimension (Les principaux paramètres choisis pour la simulation sont : 0,9 nm pour la distance pointe-surface, 4,5 eV et 4,07 eV pour les travaux de sortie de la pointe et de la surface de GaAs (011) et une concentration en dopants de zinc de $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$); (b) calcul théorique du facteur correctif à appliquer aux énergies des états accepteurs suivant les dimensions du puit quantique L induit par la pointe suivant la profondeur du dopant. Dans le cas du GaAs, le rayon de Bohr effectif a_0^* est égal à 5,08 nm (d'après G. Bastard, [4]).

L'énergie de l'état fondamental d'un dopant en surface est alors décalée et vaut entre 130 et 150 meV sur les spectres STS. Cette observation est cohérente avec l'énergie de 140 meV pour le pic e_1 . On attribue donc le pic e_1 à l'état accepteur fondamental. De manière similaire, nous identifions les lignes e_2 et e_3 comme étant les deux premiers états accepteurs excités.

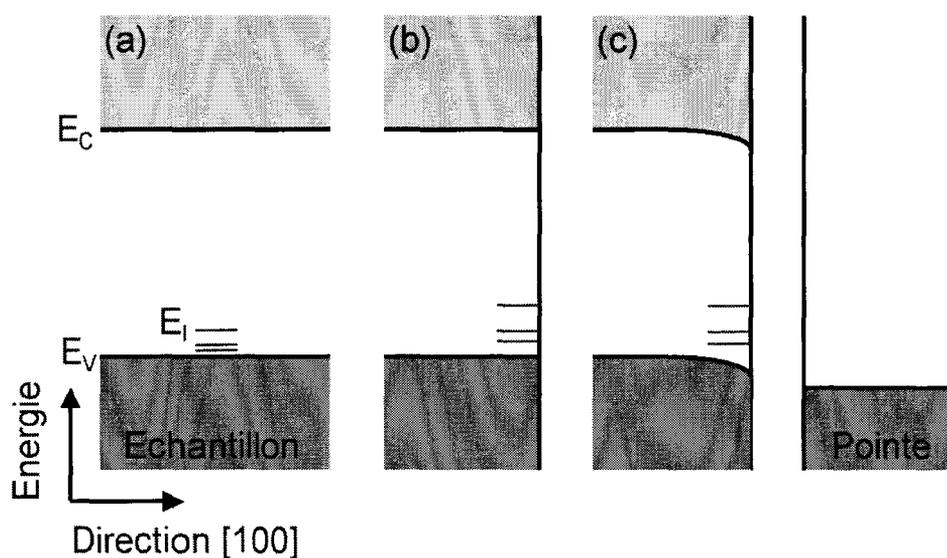


Figure II- 17 : schéma explicatif de l'origine des différentes corrections à appliquer aux énergies des états associés au dopant de zinc. Les énergies E_V et E_C correspondent respectivement aux limites des bords de bandes de valence et de conduction du semi-conducteur et les traits bleus représentent les premiers états associés au dopant de zinc ; (a) dans le cristal massif, l'énergie de l'état fondamental associé au dopant (noté E_I) est à 31 meV au dessus de E_V ; (b) à l'interface entre le cristal et le vide, la modification de la permittivité diélectrique entraîne une augmentation d'un facteur 4 de l'énergie E_I (soit 124 meV) ; (c) la courbure de bande induite par la pointe confine le dopant dans puit quantique et augmente l'énergie E_I d'un facteur compris entre 1,2 et 1,4 (soit 150 meV environ).

Afin de déterminer la distribution de la probabilité de présence du trou pour chaque orbitale suivant la surface (011), des images de la conductance (dI/dV) à une polarisation donnée sont présentées aux figures II- 15 (e_1) à (e_5). Sur ces images, le contraste varie avec l'intensité de la conductance mesurée sur les zones de la surface autour du dopant à une polarisation donnée. L'image en conductance prise à la même énergie que celle du pic e_1 (figure II- 15 (e_1)) montre que la distribution de l'intensité n'est pas centrée sur le site du dopant. L'intensité de la conductance correspondant à l'état accepteur fondamental s'étend vers la direction [100]. L'image en conductivité du premier état excité (figure II- 15 (e_2)) exhibe une distribution d'intensité différente : la tache claire n'est pas centrée sur le dopant mais s'étend suivant la direction [100] avec une forme triangulaire ayant les mêmes dimensions que celle observable sur l'image topographique à +1,7 V (figure II- 15 (e_0)).

L'analyse du deuxième état excité (e_3) montre que la distribution de la densité d'états a une symétrie circulaire centrée sur le dopant (figure II- 15 (e_3)).

A partir de ces observations, on peut déduire la contribution des différents états accepteurs aux bandes d'états induites par la pointe dans la bande interdite. La figure II- 15 (e_5) montre que la densité d'états à +1,33 eV (pic e_5) présente une distribution d'intensité similaire à celle du premier état excité. Le pic e_5 résulte de la résonance du premier état excité avec les états induits par la pointe. La forte intensité de ce pic domine le courant tunnel jusqu'à +1,8 V et est à l'origine de la forme triangulaire sur les images STM topographiques des protusions associées aux dopants accepteurs pour cette gamme de polarisations. On en conclut alors que le premier état excité a une symétrie de type T_d .

La figure II- 15 (e_4) montre qu'une forte décroissance de la densité d'états apparaît dans la région de l'extension triangulaire à -0,35 eV. Cette distribution d'intensité présente une symétrie de type T_d . Le spectre D de la figure II- 15 (b) montre que cette décroissance stoppe à -0,66 eV (noté par la ligne 'SP'). En tenant compte de la courbure de bande induite par la pointe à cette polarisation (valant -0,32 eV), la ligne 'SP' correspond à une énergie de $E_F - 0,34 \pm 0,01$ eV dans le semi-conducteur massif. Cette valeur coïncide avec le maximum de la bande de split-off dans le GaAs. Cette information prouve que seules les bandes de trous lourds (Heavy Holes, notés HH) et de trous légers (Light Holes, notés LH) participent à la formation des premiers états accepteurs.

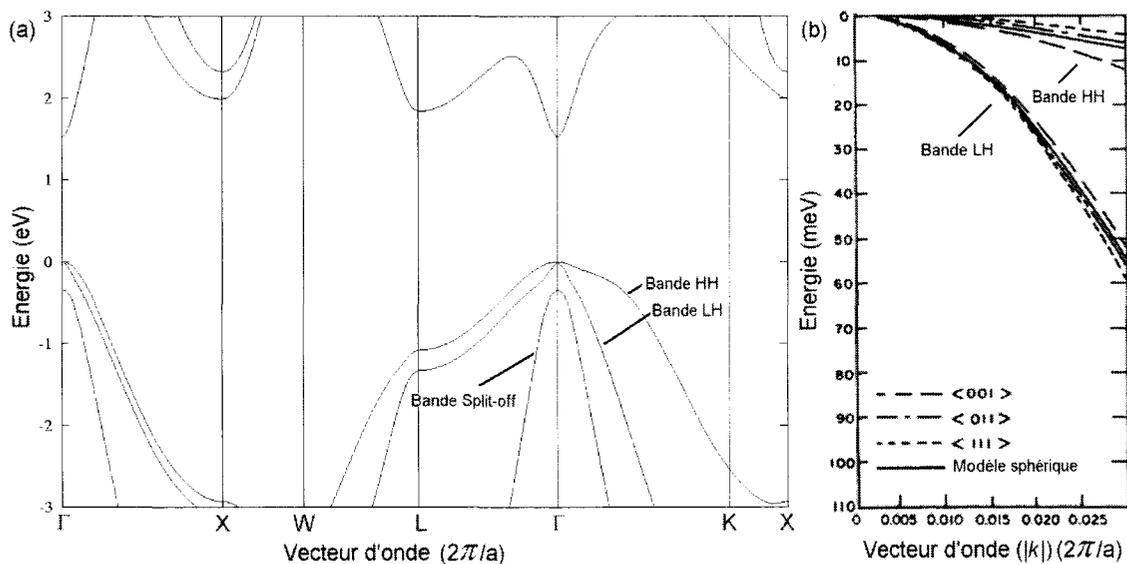


Figure II- 18 : (a) Diagramme de bande du GaAs massif, l'origine des énergies étant le maximum de la bande de valence (d'après G. Allan). Γ , L, X, K et W

correspondent respectivement aux points $\langle 000 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 011 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ et $\langle 0 \frac{1}{2} 1 \rangle$. (b) Courbures des bandes HH et LH suivant les principales directions de la première zone de Brillouin ainsi que celle du modèle sphérique (d'après A. Baldereschi, [18]).

Lorsqu'un défaut accepteur est incorporé au cristal, son potentiel associé repousse les états de la bande de valence vers la bande interdite. Ces états sont décalés vers des énergies plus hautes et forment les états accepteurs. L'état fondamental (ayant l'énergie la plus haute des états accepteurs) est issu des états du maximum de la bande de valence proche du point Γ . Le premier état excité provient des états plus profonds dans la bande de valence et est dominé par la bande HH autour du point Γ . Sous ces conditions, les seuls états disponibles résultent de la bande HH pour des vecteurs d'onde k non nul. Or, la forte anisotropie de la bande HH (figure II- 18 (b)) suggère que la densité d'états suivant la direction présentant la plus petite courbure (direction $\langle 111 \rangle$) est favorisée. Ceci est en accord avec la symétrie T_d du premier état accepteur excité et des protusions associées aux dopants accepteurs visibles sur les images STM aux faibles polarisations.

En conclusion, nous avons identifié à l'aide d'un STM à basse température les énergies ainsi que les symétries des premiers états associés aux dopants accepteurs dans le GaAs. Nous avons montré que l'interaction entre la bande de valence anisotrope et le potentiel du dopant conduit à donner une symétrie de type T_d au premier état accepteur excité. Cette symétrie particulière est à l'origine de la forme triangulaire des protusions associées aux dopants accepteurs dans le GaAs (011) visibles sur les images STM aux polarisations proches des bords de bandes de valence et de conduction. Des résultats similaires observés sur des surfaces de p -InP (011) ([12]) tendent à indiquer que des états accepteurs à symétries non sphériques doivent exister dans la plupart des semi-conducteurs cubiques.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des images STM topographiques ainsi que les mesures spectroscopiques obtenues sur les surfaces de p -GaAs (011) dopées au zinc et au béryllium. Les images des états pleins (vides) montrent que ces dopants accepteurs proches de la surface apparaissent sous la forme de protusions (dépressions) sphériques entourées d'un halo clair (sombre) centrés sur le dopant. A ces polarisations, le potentiel induit par le dopant accepteur peut être modélisé par un potentiel de Coulomb écranté.

Lorsque le niveau de Fermi de la pointe est proche des bords de bandes de valence et de conduction de la surface, ces formes à symétrie sphérique sont remplacées par des protusions triangulaires toutes orientées suivant la même direction sur une même surface clivée et dont l'extension latérale varie avec la profondeur d'incorporation du dopant. L'étude des profils de ces images montre que la forme triangulaire présente une symétrie cubique de type T_d prononcée qui n'est pas compatible avec le modèle des niveaux hydrogénoïdes. Des résultats similaires ont été obtenus sur des surfaces de p -GaAs (011) dopées au béryllium, au cadmium et au manganèse.

Les mesures spectroscopiques de la conductance normalisée au-dessus d'un dopant et sur une zone sans défaut montrent que la présence du dopant accepteur induit des états supplémentaires dans la bande de valence et dans la région du gap. Suivant la polarisation appliquée à l'échantillon, le courant tunnel est dominé par l'état accepteur fondamental ou les premiers états excités. Ces états accepteurs ont pour origine le décalage des états de la bande de valence vers des énergies plus importantes dû au potentiel accepteur induit par le dopant. Or, l'anisotropie de la bande de valence influe directement sur leur symétrie. Des images de la conductance à ces polarisations prouvent que le premier état accepteur excité présente une symétrie T_d . C'est sa contribution au courant tunnel qui est à l'origine des formes triangulaires des protusions associées aux dopants accepteurs.

L'origine de la symétrie T_d étant l'anisotropie de la bande de valence, des résultats similaires doivent exister sur d'autres semi-conducteurs III-V cubiques (en accords avec le contraste observé sur des images STM de surfaces de p -InP (011) dopées Sn, [12]).

Références bibliographiques

- [1] M. B Johnson, O. Albrektsen, R. M. Feenstra et H. W. M. Salemink, Appl. Phys. Lett. 63 (21), 2923, 1993
- [2] J. F. Zheng, X. Liu, N. Newman, E. R. Weber, D. F. Ogletree et M. Salmeron, Phys. Rev. Lett. 72, 1490 (1994)
- [3] Z. F. Zheng, M. B. Salmeron et E. R. Weber, Appl. Phys. Lett. 64, 1836 (1994),
Erratum Appl. Phys. Lett. 65, 790 (1994)
- [4] G. Bastard, Phys. Rev. B 24, 4714 (1981)
G. Bastard, « *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructure* », aux éditions de la physique (1988)
- [5] S. M. Sze, « *Physics of Semiconductor Devices* », J. Wiley & Son (1981)
- [6] Ph. Ebert, Surf. Sci. Reports 33, 121-303 (1999)
- [7] Ph. Ebert, Sol. State and Mat. Sci 5, 211-250 (2001)
- [8] R. J. Hamers, J. Vac. Sci. Technol. B 6, 1462-7 (1988)
- [9] R. M. Feenstra, J. M. Woodall et G. D. Pettit, Phys. Rev. Lett. 71 (8), 1176 (1993)
- [10] Ph. Ebert et al., Phys. Rev. B 53 (8), 4580 (1996)
- [11] C. Domke et al., J. Vac. Sci. Technol. B 16(5), 2825 (1998)
- [12] R. de Kort, M. C. M. M. van der Wielen, A. J. A. van Roij, W. Kets et H. van Kempen, Phys. Rev. B 63, 125336 (2001)
Thèse de M. van der Wielen, « *Study of imperfections near the cleaved GaAs (110)* »

surface by low-temperature scanning tunneling microscopy » (1998)

- [13] R. M. Feenstra, Surf. Sci. 299/300, 965-979 (1994)
- [14] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti et C. D. Chen, Phys. Rev. B 31 (4), 2602 (1985)
- [15] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio et A. P. Fein, Surf. Sci. 181, 295-306 (1987)
P. Mårtensson et R. M. Feenstra, Phys. Rev. B 39 (11), 7744 (1989)
- [16] R. M. Feenstra, Phys. Rev. B 50, 4561 (1994)
- [17] M. Morgenstern et al., Jour. Elec. Spec. Relat. Pheno. 109, 127-145 (2000)
- [18] A. Baldereshi et N. O. Lipari, Phys. Rev. B 9, 1525 (1974)

CHAPITRE III

STRUCTURES ATOMIQUES ET ELECTRONIQUES DE DEFAUTS DANS LE GaAs

INTRODUCTION.....	84
III.1 DEFAUTS DE LA SURFACE DE GaAs (011).....	85
III.1.1 INTRODUCTION.....	85
III.1.2 LES LACUNES	88
III.1.3 LES ANTISITES	94
III.1.4 LES ADATOMES	96
III.1.5 AUTRES DEFAUTS COMPLEXES	100
III.1.6 CONCLUSION	101
III.2 ETUDE STM DE COUCHES DE LT-GaMnAs	102
III.2.1 INTRODUCTION.....	102
III.2.2 ETUDE TOPOGRAPHIQUE DE COUCHES DE LT- GaMnAs (011).....	103
III.2.3 MESURES SPECTROSCOPIQUES.....	108
III.2.4 COMPENSATION DU CARACTERE ACCEPTEUR DES DOPANTS Mn	113
CONCLUSION.....	118
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	120

Introduction

Depuis plus d'une décennie maintenant, on a pu observer un intérêt croissant pour les semi-conducteurs magnétiques dilués (notés DMS pour « *diluted magnetic semiconductors* », [1]), dopés avec des impuretés magnétiques et compatibles avec les semi-conducteurs habituellement utilisés pour la fabrication des circuits intégrés : cette catégorie de semi-conducteur a le double avantage de garder une structure cristalline identique à celle du cristal intrinsèque et d'introduire un caractère magnétique dans des matériaux jusque là utilisés uniquement pour leurs propriétés électroniques.

Parmi ces DMS, nous avons choisi d'étudier le GaMnAs. Ce semi-conducteur III-V est obtenu en dopant un cristal de GaAs avec des atomes de manganèse ayant des propriétés magnétiques. Bien que les microscopes à effet tunnel utilisés dans le cadre de cette thèse ne permettent pas détecter le moment magnétique des atomes de manganèse dans la région de la surface du cristal (en effet, le métal tungstène est paramagnétique), la visualisation de la topographie de la surface de GaMnAs (011) ainsi que les mesures spectroscopiques nous informent sur les propriétés structurelles et électroniques de ce DMS, qui sont corrélées avec les propriétés magnétiques du cristal.

Or, des études précédentes ont prouvé que la concentration en porteurs libres et la température de Curie de ce matériau diminuaient de manière importante lorsque la concentration en Mn dépassait les 5 %. L'origine de cette limitation est due à la présence de défauts créés lors de la croissance particulière de ce DMS. Le STM étant un outil capable de caractériser ces défauts de manière individuelle, nous l'avons utilisé dans un premier temps pour répertorier les défauts ponctuels de la surface de GaAs (011) à basse température (première partie), puis pour l'étude STM topographique et spectroscopique d'échantillons de GaMnAs (011) à divers dopages (deuxième partie).

III.1 Défauts de la surface de GaAs (011)

III.1.1 Introduction

Les propriétés électroniques du GaAs sont majoritairement gouvernées par la présence de défauts et d'impuretés incorporés au cristal lors de sa croissance [2]. Parmi les impuretés, les dopants sont ajoutés volontairement lors de la croissance du semi-conducteur. Cependant d'autres défauts non désirés sont créés lors de cette étape et altèrent les propriétés électroniques et structurelles du matériau. Lors de la croissance de différentes couches d'une hétérostructure, leur présence peut même influencer sur la morphologie de l'interface. Présents dans le matériau massif à une concentration généralement faible, leurs études *in situ* sont rendues plus compliquées que celles des dopants. Les défauts dans un cristal de semi-conducteur sont généralement classés en différentes familles suivant leurs dimensions. Dans le cadre de cette thèse, nous nous limiterons à l'étude et à la caractérisation de défauts à 0 dimension (ou « défauts atomiques ponctuels »).

L'étude des propriétés électroniques et structurelles à l'échelle atomique de ces défauts requiert un moyen de préparer une surface propre sans traitement thermique pour ainsi éviter la diffusion et la modification des défauts présents dans la région de la surface. La technique de préparation des échantillons de GaAs permet de palier à cette limitation : lorsqu'un tel cristal est clivé suivant une de ces directions cristallographiques (011), la surface exposée présente une faible densité surfacique de marches atomiques et de larges terrasses atomiquement planes et exemptes de pollution. Si la surface ne subit pas de traitement thermique et si l'échantillon est maintenu à basse température, la distribution de défauts est équivalente à celle du cristal massif. De plus la surface de GaAs (011) a l'avantage de ne pas présenter de reconstruction mais une relaxation en surface (noté « *buckling effect* ») qui expulse les états d'énergie en surface hors du gap.

Le microscope à effet tunnel est un outil capable de visualiser la surface d'un cristal semi-conducteur à l'échelle atomique (cf. chapitre I). Cette particularité permet aussi d'observer un dopant isolé localisé dans la région de la surface de l'échantillon (cf. chapitre II). Lors de nos expériences STM, on observe de nombreuses protusions et dépressions de formes et d'intensités variables superposées à la résolution atomique et qui correspondent à la signature d'un type particulier de défaut.

La figure III- 1 présente un tableau des principaux défauts ponctuels à différentes polarisations, rencontrés lors de nos expériences à basse température sur une couche de GaAs (011) dopée au zinc. Certains de ces défauts ont été identifiés en comparant nos résultats à ceux de la littérature.

	Etats pleins	Etats vides	Concentration
Lacune d'arsenic			$1,3 \pm 0,7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$
Complexe de trois lacunes			$3,5 \pm 0,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (*)
Antisite			$> 10^{10} \text{ cm}^{-2}$
Adatome de gallium			$4 \pm 1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (**)
Adatome d'arsenic			$4 \pm 1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (**)
Défaut 'c1'			$2 \pm 1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$
Défaut 'c2'			$3 \pm 1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$

Figure III-1: zooms obtenus sur les défauts ponctuels les plus couramment rencontrés lors de nos mesures STM à 5 et 77 K. Les images des états pleins ont été obtenues à $-1,8$ V et celles de la première colonne des états vides à $+1,8$ V. Les concentrations de ces défauts ont été mesurées juste après le clivage. (**) distribution très inhomogène et observable uniquement à 5 K, (**) ces concentrations tendent à augmenter les jours après le clivage)

Suivant le signe de la polarisation appliquée à l'échantillon, on observe les rangées atomiques d'arsenic (états pleins) ou de gallium (états vides) en surface. Superposées à la résolution atomique, des protusions et des dépressions aux formes et aux intensités différentes sont visibles. La présence d'un tel défaut ponctuel interrompt localement la périodicité du réseau cristallin. Cela arrive lorsque :

- (i) un ou plusieurs atomes voisins sont absents de leurs sites d'incorporations habituels ; le défaut est alors défini comme étant une ou plusieurs lacune(s).
- (ii) un atome de nature chimique différente occupe une position substitutionnelle d'un atome du réseau cristallin ; dans un semi-conducteur III-V, si cet atome est un composant du cristal intrinsèque, on parle d'antisite, dans le cas contraire, on parle d'impureté.
- (iii) un atome est en position interstitielle dans le réseau cristallin ; si cet atome est chimisorbé en surface, on parle alors d'adotome.

La figure III- 2 présente le schéma de la surface de GaAs (011) contenant un exemplaire des principaux défauts ponctuels rencontrés.

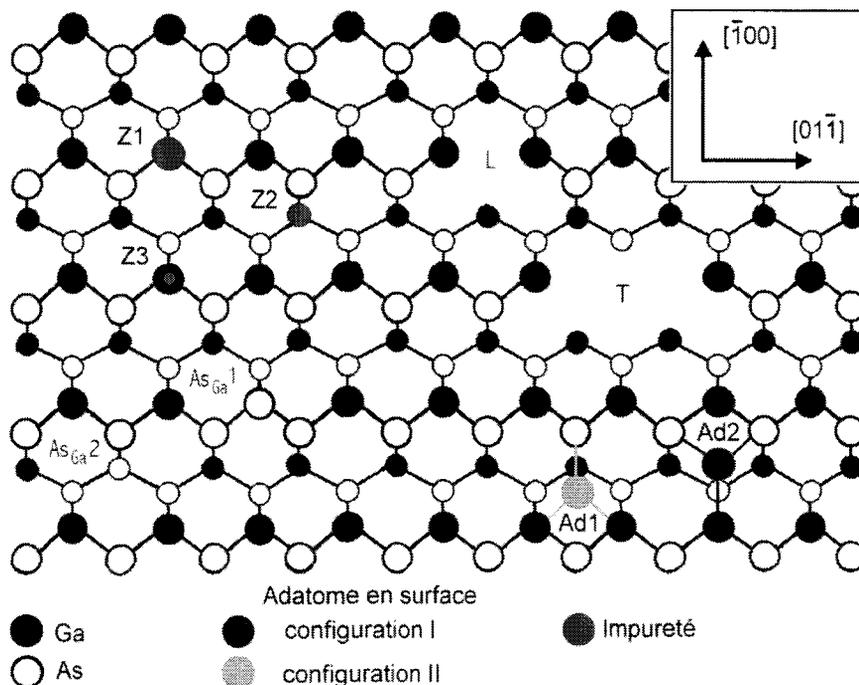


Figure III- 2 : vue schématique des deux premières couches atomiques de la surface (011) avec différents types de défauts et d'impuretés. (Z1) à (Z3) sont des impuretés en position substitutionnelle d'un atome de gallium incorporés dans les trois premières couches atomiques, (L) et (T) sont des lacunes en surface, (AS_{Ga1}) et

(As_{Ga2}) correspondent à des antisites d'arsenic appartenant aux deux premières couches atomiques et enfin (Ad1) et (Ad2) sont des adatoms adsorbés en surface aux configurations I et II.

Une image STM retranscrit les variations topographiques et électroniques de la surface d'un cristal conducteur (chapitre I). On ne peut donc pas reconnaître intuitivement un défaut par la seule étude des profils des images STM. Dans ces conditions, des calculs théoriques de densités locales d'états sur la surface (011) du GaAs pour différents défauts sont nécessaires à leurs identifications.

Dans cette partie, les principaux résultats théoriques d'estimation des propriétés basiques des principaux défauts, basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT pour « *Density-Functional Theory* ») et tirés de la littérature, sont comparés à nos résultats STM expérimentaux.

III.1.2 Les lacunes

Lors de la croissance d'un cristal de semi-conducteur, la périodicité du réseau peut être réduite localement par l'absence d'un ou de plusieurs atomes voisins. Cette famille de défauts est classée sous une dénomination commune notée lacune. Présentes dans le matériau massif, elles sont exposées sur la surface (011) d'un échantillon de GaAs lors de son clivage. Les lacunes sont des défauts propres au semi-conducteur GaAs les plus couramment rencontrés lors de nos expériences STM sur le GaAs.

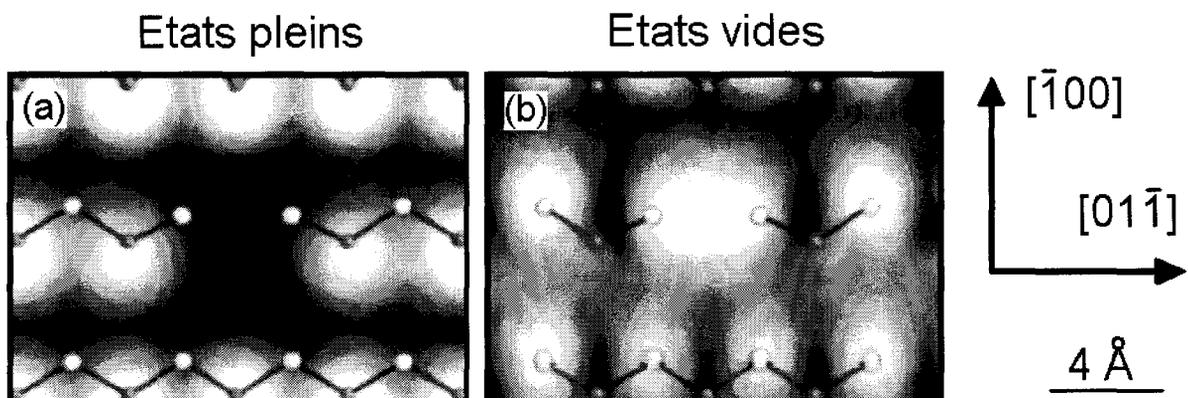


Figure III- 3 : images STM simulées des états pleins (a) et des états vides (b) d'une surface de GaAs (011) présentant une lacune simple d'arsenic. Les points noirs (blancs) représentent la position d'un atome d'arsenic (de gallium). D'après [3].

La figure III- 3 montre des images STM simulées des états pleins et des états vides de la surface (011) du GaAs présentant une lacune d'arsenic en surface. Alors que l'image simulée des états pleins montre clairement l'absence d'un atome d'arsenic du réseau, l'image des états vides présente deux taches claires, alignées suivant la direction $[0\bar{1}\bar{1}]$ et centrées sur les deux atomes de gallium en surface, voisins de la lacune. L'absence d'un atome d'arsenic en surface crée trois nouvelles liaisons pendantes appartenant aux trois premiers atomes de gallium voisins. Les calculs de relaxation du réseau cristallin autour de la lacune montre qu'elle conduit au rapprochement de 0,03 nm ainsi qu'au déplacement de l'ordre de 0,03 nm vers le cristal (suivant la direction $[0\bar{1}\bar{1}]$) des deux atomes de gallium en surface et voisins de la lacune [3, 4]. Leur proximité entraîne la création d'un dimère Ga-Ga entre les deux atomes de gallium en surface, ce qui a pour conséquence l'abaissement de l'énergie de la lacune. Dans le cas de la surface relaxée, le contraste du dimère Ga-Ga correspond aux deux taches claires voisines alignées suivant la direction $[0\bar{1}\bar{1}]$ et visibles sur l'image III- 3 (b).

La figure III- 4 montre des images STM d'une même zone d'une surface de *p*-GaAs (011) à différentes polarisations (-1,8 et +1,8 V) obtenues simultanément.

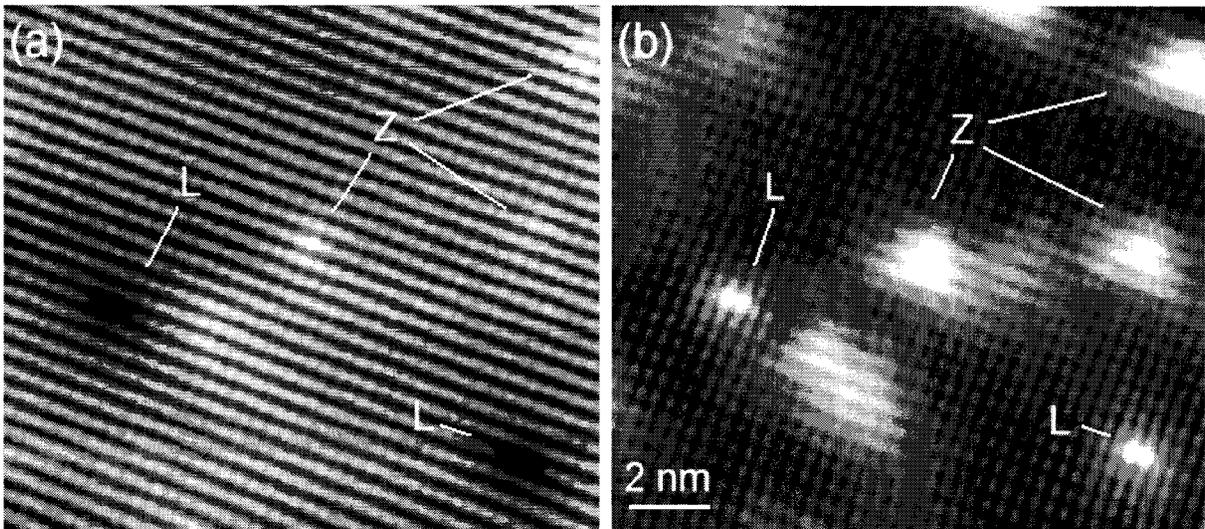


Figure III- 4 : images STM à 77 K du substrat de *p*-GaAs (011) dopé aux zinc (a) à -1,8 V et (b) à +1,8 V. Courant de consigne : 100 pA. Les protusions Z ont déjà été identifiées comme étant des dopants de zinc.

Sur la figure III- 4 (a), on observe deux dépressions similaires entourées d'un halo sombre (notées 'L'). Ces dépressions sont centrées sur le site d'un atome d'arsenic appartenant à la surface (011).

L'image des états vides (figure III- 4 (b)) montre des protusions ayant une forme triangulaire associées aux dopants de zinc ainsi que deux protusions ayant la même forme caractéristique de deux taches claires voisines et alignées aux rangées atomiques de gallium (suivant la direction $[01\bar{1}]$). Ces taches sont localisées dans le voisinage immédiat d'un site de gallium en surface.

La figure III- 5 présente des zooms à différentes polarisations d'un défaut 'L'. Cette signature particulière, déjà identifiée (expérimentalement [2, 5] et par simulations [3, 4]) comme étant une lacune simple d'arsenic symétrique par rapport à la direction $[100]$, localisée sur la surface (011), est identique à celles associées aux lacunes d'anions en surface sur d'autres semi-conducteurs III-V [2].

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié des surfaces de GaAs (011) dopées type p à l'aide d'un STM à basses températures (5 et 77 K). La distribution des lacunes d'arsenic est homogène sur une même couche et la concentration surfacique de ce type de défaut est de $1,3 \pm 0,7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

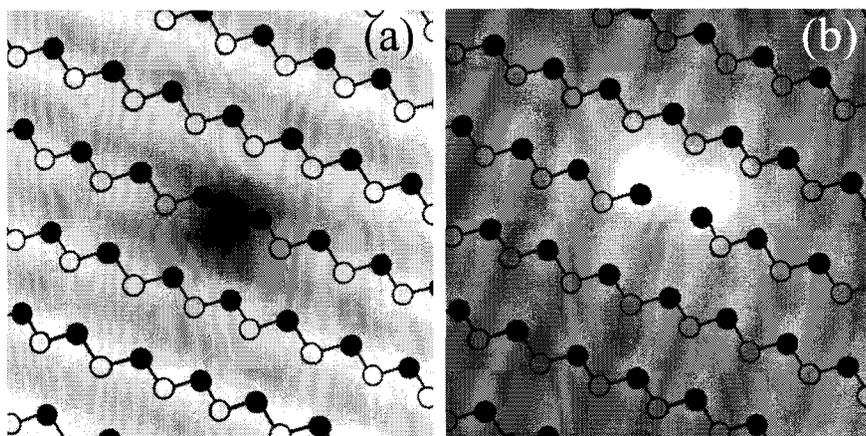


Figure III- 5 : zooms d'images STM sur une lacune d'arsenic, superposés au réseau atomique en surface. (a) $-1,8 \text{ V}$ et (b) $+1,8 \text{ V}$ à 100 pA . Les ronds noirs (transparents) correspondent à un atome de gallium (arsenic) en surface.

La corrugation de la lacune d'arsenic sur les images STM varie avec la polarisation de l'échantillon conformément aux prédictions des calculs théoriques. A polarisation négative,

l'image de la lacune présente une dépression localisée sur le site de l'atome d'arsenic manquant. A polarisation positive, l'image de la lacune présente deux protusions localisées dans le voisinage des deux premiers atomes de gallium en surface et voisins de la lacune. La figure III- 6 montre les profils suivant les directions $[\bar{1}00]$ et $[01\bar{1}]$ obtenus à basse température (77 K) sur une lacune simple isolée. Superposé aux rangées atomiques d'arsenic (de gallium), on observe un halo sphérique sombre (clair) entourant la lacune (visible sur la figure III- 4).

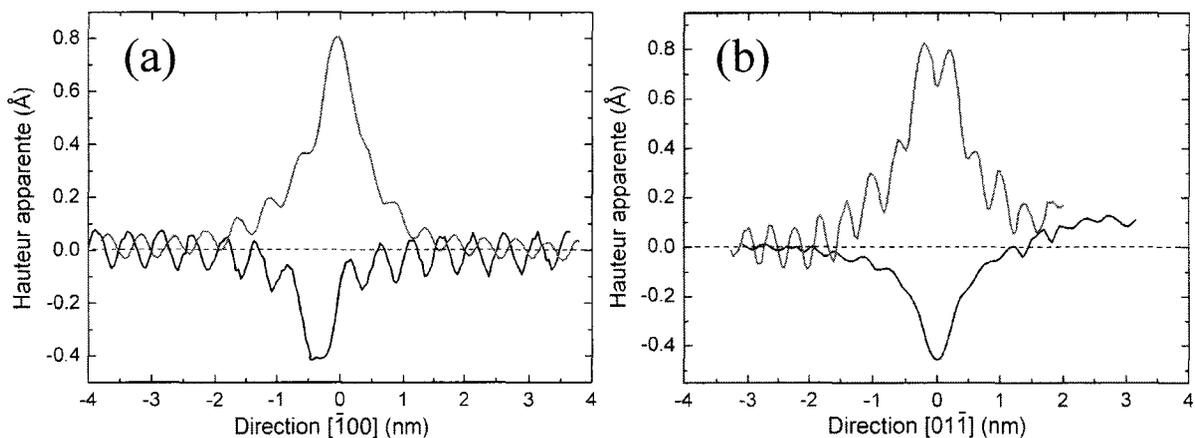


Figure III- 6 : profils suivant les directions (a) $[\bar{1}00]$ et (b) $[01\bar{1}]$ obtenus sur une lacune simple d'arsenic. Les courbes rouges (noires) sont obtenues à une polarisation de +1,8 V (-1,8 V) à 77 K.

Le contraste des images en mode « courant constant » de la lacune d'arsenic peut être séparé en deux contributions distinctes superposées aux rangées atomiques en surface :

- (i) une variation de contraste localisée sur le défaut et dans un rayon inférieur au nanomètre.
- (ii) un halo sphérique (sombre ou clair suivant le signe de la polarisation) centré sur le défaut et présentant un rayon beaucoup plus important (de l'ordre de 2,5 nm de rayon).

Cet halo (sombre à polarisations négatives et clair à polarisations positives) indique que le défaut associé à cette variation de contraste est chargé positivement : une charge positive ponctuelle dans un semi-conducteur massif induit une courbure négative locale des bandes de valence et de conduction. En vue de maintenir de courant constant lors du balayage de la

pointe, la distance entre l'apex et la surface de l'échantillon diminue au dessus de la lacune aux polarisations négatives et augmente aux polarisations positives.

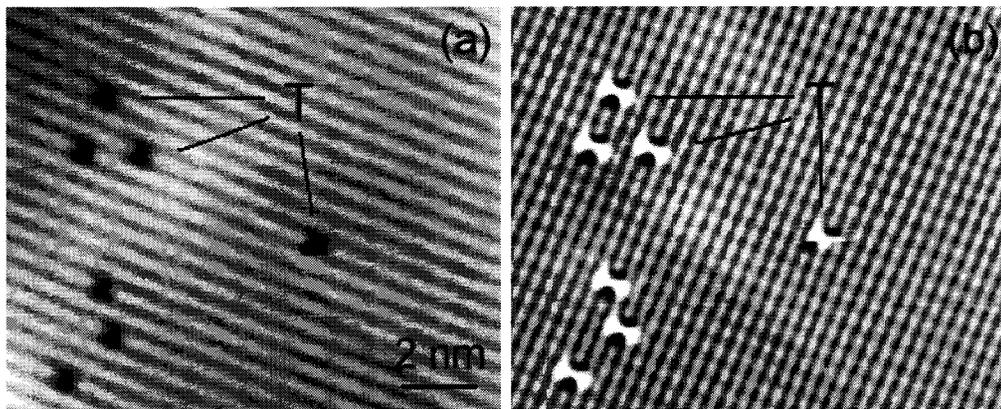


Figure III- 7 : images STM en mode dual à 5 K du substrat de p -GaAs (011) (a) à $-1,8$ V et (b) à $+1,8$ V, 100 pA.

Lors de nos expériences STM à basse température, nous avons observé d'autres défauts ayant une signature similaire à celle de la lacune simple d'arsenic. La figure III- 7 montre deux images STM obtenues simultanément à 5 K sur un substrat de p -GaAs (011) dopé au zinc. Sur ces images, une distribution non-homogène de trous est visible. Les nombreuses similitudes de ces trous (libellés 'T') nous suggère qu'ils correspondent tous au même type de défaut.

La figure III- 8 montre des zooms d'images STM à diverses polarisations d'un même défaut 'T' ainsi que leurs profils suivant la direction $[0\bar{1}1]$. A polarisations négatives, on observe un trou localisé sur une rangée atomique d'arsenic. Si on compare sa largeur suivant la direction $[0\bar{1}1]$ avec celle d'une lacune d'arsenic simple compensée par un dopant, on remarque que le trou correspond à deux lacunes d'arsenic voisines. A faibles polarisations positives ($< +2,0$ V), le défaut apparaît sous la forme de deux protusions voisines, allongées suivant la direction $[0\bar{1}1]$ et séparées par un trou allongé suivant la direction $[100]$. A polarisations positives supérieures, ces protusions s'estompent pour ne laisser qu'un trou aligné avec la rangée atomique de gallium en surface. Le profil du défaut suivant la direction $[0\bar{1}1]$ à 3,0 V montre clairement que ce trou correspond à une lacune simple du réseau d'atomes de gallium en surface (cf. figure III- 9).

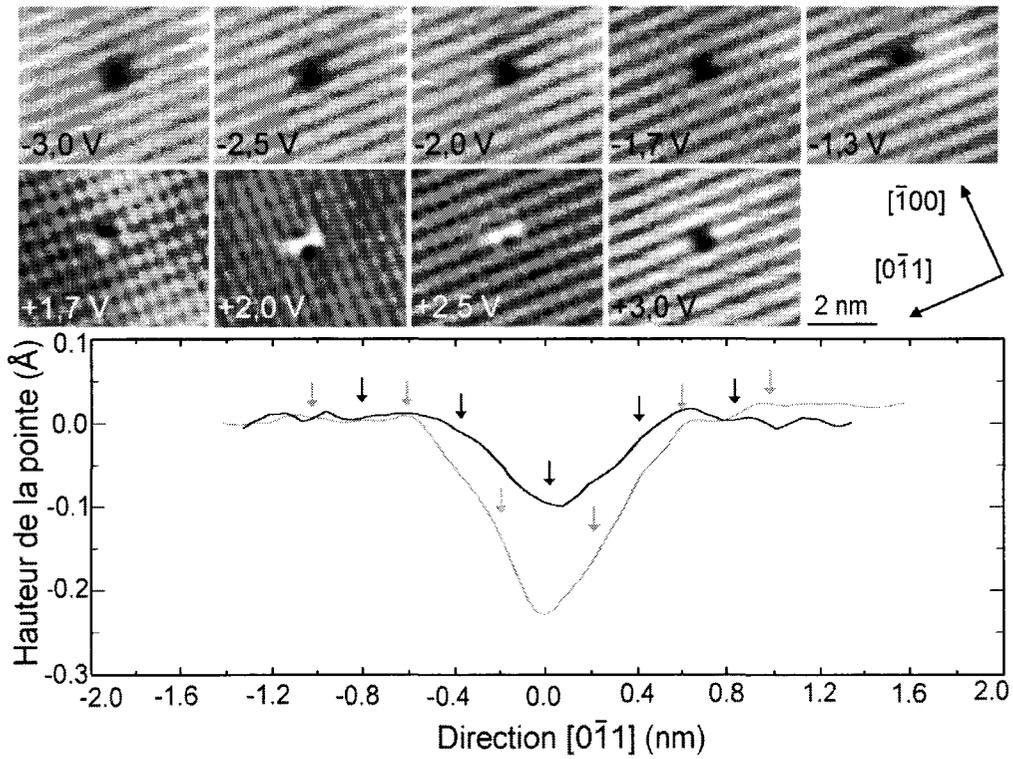


Figure III- 8 : images STM à différentes polarisations d'un même complexe de trois lacunes (à 100 pA). Les flèches bleues (vertes) correspondent respectivement aux emplacements des atomes d'arsenic (de gallium) en surface suivant la direction $[0\bar{1}1]$ et le profil bleu (vert) a été obtenu à $-2,5$ V ($+3,0$ V).

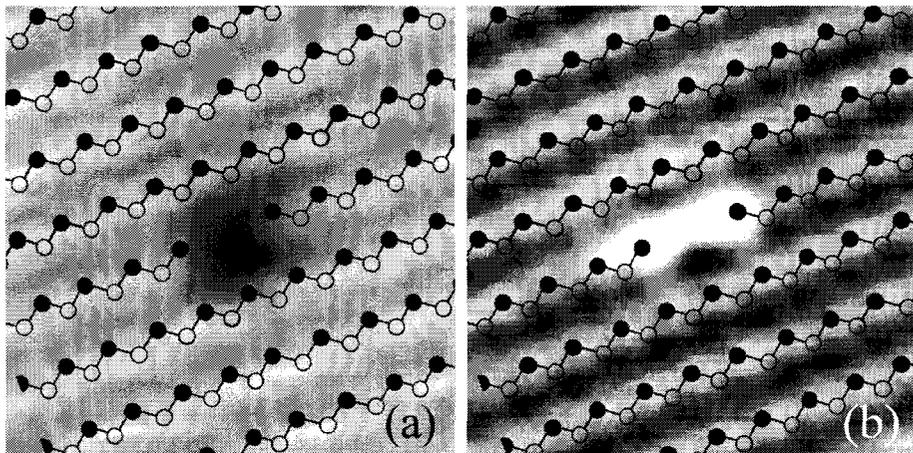


Figure III- 9 : zooms d'images STM sur un défaut libellé T, superposés au réseau atomique en surface. (a) $-3,0$ V et (b) $+2,5$ V à 100 pA. Les ronds noirs (transparents) correspondent à un atome de gallium (arsenic) en surface.

Suite à nos expériences STM sous vide à température ambiante, à 77 K et à 5 K, les remarques suivantes peuvent être faites :

- (i) ce type de défaut n'a été rencontré qu'à très basse température (5 K) sur le substrat *p*-GaAs (011) dégénéré et dopé au zinc.
- (ii) sur une même surface clivée, la densité surfacique de ces défauts est très variable : sur certaines zones de quelques dixièmes de μm^2 , leur densité atteint $3,3 \pm 0,2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ alors que d'autres zones voisines ne présentent pas ce type de défaut. Cette observation suggère que la présence de ce défaut est fortement corrélée avec la contrainte de la surface lors de son clivage.
- (iii) l'absence de halo centré sur le défaut suggère qu'il n'est pas chargé pour une polarisation comprise entre $\pm 3 \text{ V}$.
- (iv) aux fortes polarisations, l'image STM révèle uniquement la modification structurelle du réseau atomique en surface (cf. chapitre I). Dans ces conditions, les images à fortes polarisations suggèrent que le défaut 'T' correspond à un complexe de trois lacunes. Pour les faibles polarisations positives ($< 2,0 \text{ V}$), les liaisons pendantes localisées sur les deux premiers atomes de gallium en surface et voisins du complexe de trois lacunes sont visibles et tendent à confirmer cette hypothèse.

En conclusion, l'étude des images STM à 77 et 5 K nous a permis d'observer et d'identifier des lacunes présentes sur la surface de *p*-GaAs (011). Parmi celles-ci, nos expériences STM à 5 K ont mis en évidence l'existence d'un type de défauts non chargé composé d'un complexe de trois lacunes. Ce défaut a la particularité d'être stable à 5 K et d'être très mobile sur une surface de GaAs (011). Cependant, la migration de ces défauts sur la surface (011) étant plus rapide que la vitesse de balayage de la pointe, le mécanisme de diffusion sur la surface clivée ne peut pas être déduit simplement par l'étude des images STM. Un défaut présentant une signature similaire a déjà été observé à température ambiante sur une surface de GaP (011) par Ebert et al. ([2] page 253).

III.1.3 Les antisites

Lors d'une croissance par jet moléculaire à basse température (pour des températures inférieures à 300°C), l'excès d'anions ajoutés lors de la croissance du GaAs n'est pas expulsé hors du cristal. Ce changement dans la stœchiométrie du semi-conducteur III-V conduit aux modifications des propriétés électroniques et géométriques du matériau. Dans le cas du GaAs,

la croissance à basse température se traduit par l'augmentation de la concentration d'un type de défaut : l'antisite d'arsenic (noté As_{Ga}). La concentration de ce type de défaut atteint alors $1,7 \pm 0,1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

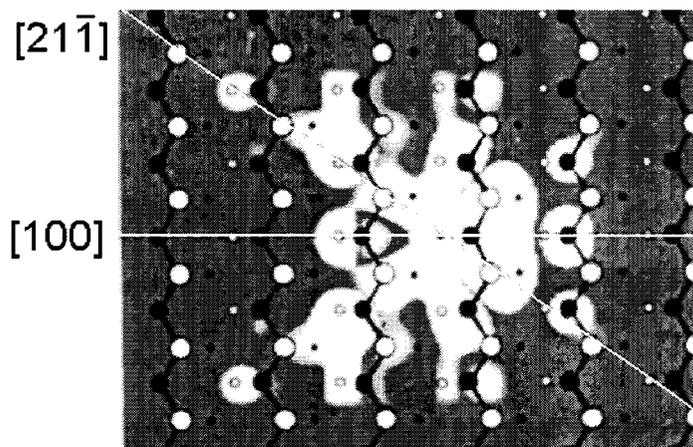


Figure III- 10 : image STM simulée des états pleins d'un antisite d'arsenic appartenant à la deuxième couche atomique sous la surface de GaAs (011). Les points noirs (blancs) indiquent la position des atomes d'arsenic (gallium) des deux premières couches atomiques. D'après Capaz et al. [6].

La figure III- 10 montre une image STM théorique des états pleins de la surface de GaAs (011) présentant un antisite appartenant à la deuxième couche atomique sous la surface. On observe que la protusion associée à l'antisite d'arsenic ne présente pas de symétrie sphérique : deux pics satellites caractéristiques alignés suivant les directions $[2\bar{1}1]$ et $[2\bar{1}\bar{1}]$ à l'antisite accompagnent la tache centrale.

Feenstra et al. [7] ont utilisé un STM pour caractériser une surface de GaAs (011) épitaxiée à basse température (notée LT-GaAs) : des antisites d'arsenic incorporés à différentes couches atomiques sous la surface ont été identifiés ainsi que des états propres à ces défauts appartenant à la région de la bande interdite. Dans la suite du chapitre, ces états profonds associés aux antisites seront notés EL2 [7, 13]. Suivant la polarisation appliquée à l'échantillon, des protusions de formes et d'intensités variables sont visibles sur les images STM. La figure III- 11 montre trois images STM d'un antisite en mode « courant constant » obtenues sur une couche de *p*-GaAs (011) à 5 K.

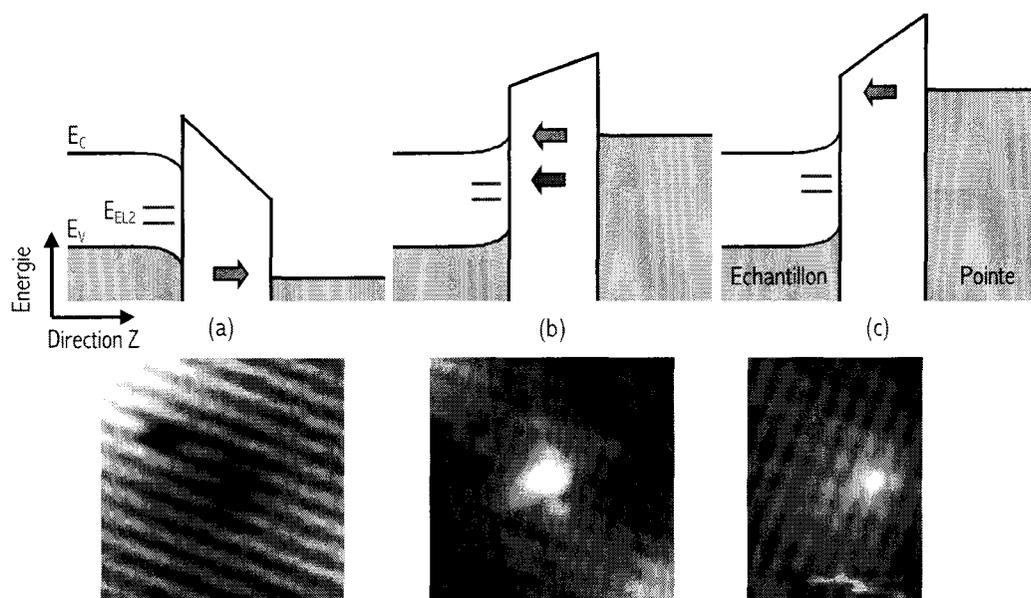


Figure III- 11 : diagramme énergétique et images STM d'un antisite d'arsenic à (a) $-1,8$ V, (b) $+1,8$ V et (c) $+2,0$ V. Les énergies E_V , E_C et E_{EL2} correspondent respectivement aux bords de bandes de valence et de conduction et aux énergies EL2. Les flèches vertes indiquent les contributions des bandes et la flèche rouge, la contribution des états EL2. Paramètres : 100 pA, 5 K.

Suivant la polarisation appliquée à l'échantillon, l'antisite apparaît sur l'image STM sous différentes formes : aux fortes polarisations (cas (a) et (c)), la contribution au courant tunnel des états EL2 reste faible devant celle des bandes de valence et de conduction ; le potentiel de Coulomb écranté induit par la charge positive de l'antisite explique le contraste observé sur les images STM (dépression (à $-1,8$ V) ou protusion (à $+2,0$ V) circulaire (le raisonnement est similaire à celui appliqué au cas d'un dopant de zinc, page 61).

Aux polarisations proches du bord de la bande de conduction (cas (b)), la contribution des états EL2 domine la corrugation de l'image STM : la protusion a la forme d'un 'X' allongée suivant la direction $[100]$, et accompagnée de deux pics satellites alignés à la protusion centrale suivant les directions $[2\bar{1}\bar{1}]$ et $[2\bar{1}1]$, est caractéristique d'un antisite.

III.1.4 Les adatomes

Contrairement aux atomes incorporés dans les sites respectant la symétrie du cristal, un adatome correspond à un atome chimisorbé sur la surface atomiquement plane du GaAs (011). Il modifie ainsi localement la symétrie du réseau. Dans ce paragraphe, nous nous

intéressons uniquement aux adatoms de gallium ou d'arsenic. Déposés lors du clivage de l'échantillon ou diffusant à travers les premières couches atomiques sous la surface, les adatoms de gallium et d'arsenic ont une grande probabilité de présence.

Schwarz et al. [3] et Yi et al. [8] ont effectué des simulations de dépôt d'adatoms d'arsenic et de gallium sur le GaAs (011). Leurs simulations théoriques prouvent qu'il existe deux sites de chimisorption en surface favorables et communs à ces deux adatoms :

- (i) le premier site est situé au centre d'un triangle dont les sommets sont un atome de gallium et de deux atomes d'arsenic en surface (configuration I).
- (ii) le deuxième site est situé au centre d'un triangle dont les sommets sont un atome d'arsenic et de deux atomes de gallium en surface (configuration II).

La figure III- 12 montre des images STM simulées des états pleins et des états vides de la surface de GaAs (011) présentant un adatome de gallium ou d'arsenic. Suivant la nature de l'adatome et de sa position sur la surface, l'extension de la protusion associée au défaut varie. On peut observer deux cas :

- (i) en configuration I, l'adatome est aligné suivant la direction $[100]$ avec les atomes de gallium en surface. A polarisation positive, la protusion associée à l'adatome s'étend sur un nombre impair d'atomes de gallium suivant la direction $[0\bar{1}1]$.
- (ii) en configuration II, l'adatome est aligné suivant la direction $[100]$ avec les atomes d'arsenic en surface. A polarisation positive, la protusion associée à l'adatome s'étend sur un nombre pair d'atomes de gallium suivant la direction $[0\bar{1}1]$.

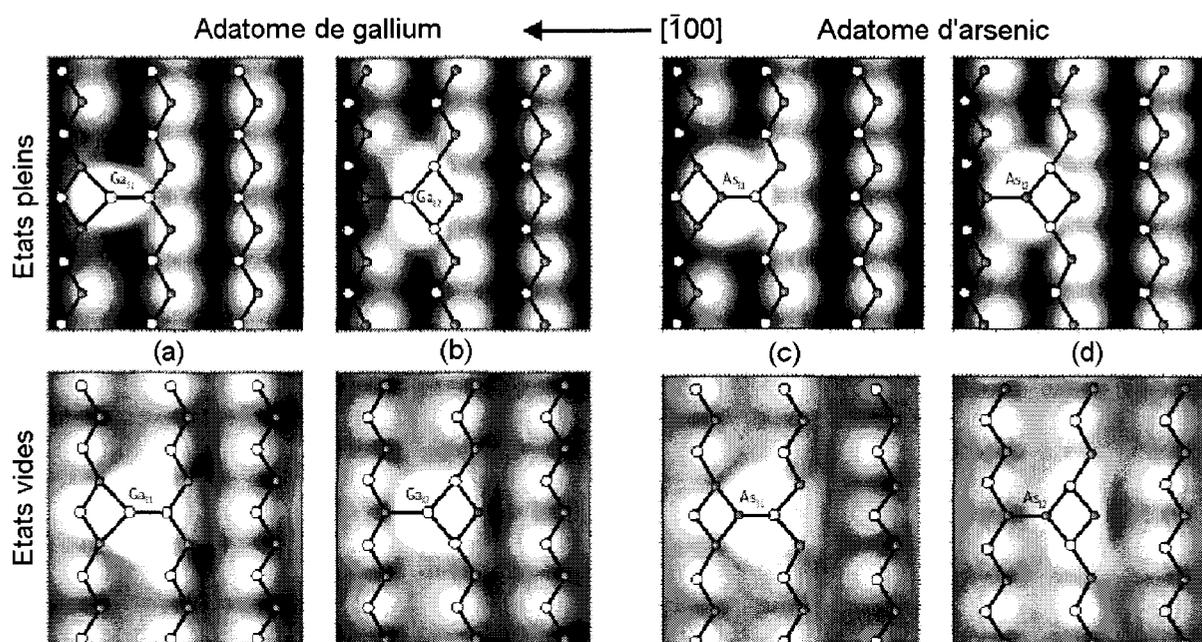


Figure III- 12 : images STM simulées d'une surface de GaAs (011) contenant un adatome de gallium (respectivement d'arsenic) adsorbé en configuration I (a) (respectivement (c)) ou II (b) (respectivement (d)). D'après Schwarz et al. [3].

De plus, les calculs de Schwarz et al. [3] montrent que suivant la position du niveau de Fermi par rapport aux bords des bandes, l'une ou l'autre des configurations est favorisée : dans le cas d'un échantillon de GaAs dopé type p , l'énergie de formation des adatoms d'arsenic et de gallium est plus faible pour la configuration I.

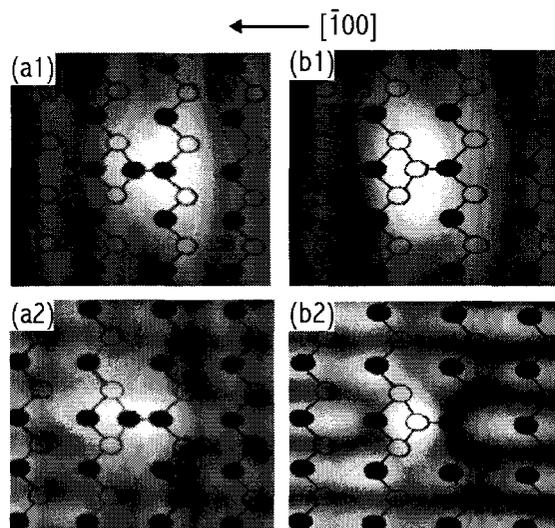


Figure III- 13 : zooms d'images STM sur des adatoms à $-1,8$ V (images (a1) et (b1)) et $+1,8$ V (image (a2) et (b2)). Les ronds noirs (transparents) correspondent aux atomes de gallium (arsenic) en surface. Paramètre : 80 pA.

Lors de nos expériences STM à basse température, nous avons rencontré des protusions ayant des signatures similaires à celles des images simulées de Schwarz et al. [3]. La figure III- 13 montre des zooms d'images STM superposés au réseau d'atome en surface. L'absence de halo autour de ces protusions suggère que ces défauts ne sont pas chargés. De plus, l'étude des images STM à basse température et à haute résolution montre que suivant le signe de la polarisation, les protusions associées à ces défauts s'étendent sur un nombre pair ($V_{BIAS} < 0$ V) ou impair ($V_{BIAS} > 0$ V) de rangées atomiques suivant la direction $[0\bar{1}1]$:

- (i) à polarisation positive, le défaut présenté aux figures (a1) et (a2) correspond à une protusion centrale, allongée suivant la direction $[100]$, alignée avec une rangée d'atomes de gallium en surface et entourée de part et d'autre de deux protusions satellites alignées avec les rangées d'atomes de gallium voisines ; à polarisation négative, ce défaut correspond à une protusion unique de forme triangulaire suivant la direction $[\bar{1}00]$, dont la base est alignée avec une rangée atomique d'atomes d'arsenic en surface et qui s'étend sur deux sites d'arsenic.
- (ii) à polarisation positive, le défaut présenté aux figures (b1) et (b2) correspond à une protusion centrale alignée avec les atomes de gallium en surface suivant la direction $[100]$ et localisée entre quatre sites de gallium en surface. Les quatre premiers atomes de gallium voisins suivant les directions $[21\bar{1}]$ et $[2\bar{1}1]$ apparaissent plus clairs sur l'image STM alors que les deux premiers voisins suivant la direction $[100]$ apparaissent légèrement plus sombres ; à polarisation négative, une protusion centrale, localisée entre deux rangées d'arsenic est visible. Elle est accompagnée de deux taches satellites centrées sur les deux sites d'atomes d'arsenic en surface, voisins suivant la direction $[100]$.

De manière similaire que pour les dopants de zinc (chapitre II), on peut déduire de la parité de l'extension de ces protusions suivant la polarisation, la localisation exacte des défauts : ces deux types de défauts sont localisés juste entre deux atomes de gallium alignés suivant la direction $[100]$ en surface. Les similitudes observées entre ces protusions et les images simulées de Schwarz et al. [3] nous permettent de les identifier comme étant un adatome de gallium (figures (a1) et (a2)) et un adatome d'arsenic (figure (b1) et (b2)) adsorbés sur la surface du GaAs en configuration I.



En conclusion, lors de nos expériences STM à basse température sur des surfaces de *p*-GaAs (011), nous avons observés deux familles particulières de protusions. La forme ainsi que l'extension de ces protusions nous ont permis de les identifier et de les localiser précisément sur la surface. Les similitudes entre nos images STM à basse température et les images simulées de Schwarz et al. suggèrent que ces défauts sont des adatoms de gallium et d'arsenic isolés et adsorbés sur les anions en surface (configuration I). Nos images STM à basse température prouvent que ces défauts ne sont pas chargés. Nous n'avons pas observé des adatoms localisés en surface et liés aux cations en surface ou des défauts complexes composés de plusieurs adatoms voisins en surface (contrairement aux prévisions de Yu et al. [8]). On en déduit qu'à basse température, ces défauts restent isolés sur la surface (011).

III.1.5 Autres défauts complexes

Lors de nos expériences STM sur la surface de *p*-GaAs (011) dopée au zinc, nous avons observé des variations de contraste visibles sur les images STM ne correspondant pas aux défauts et impuretés déjà cités. Présents à des concentrations surfaciques très faibles (inférieures à $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$), les dépressions et les protusions associées à ces défauts ont une signature différente suivant le signe de la polarisation de l'échantillon (défauts 'C1' et 'C2' présentés à la figure III- 1).

- (i) à polarisation positive, le défaut libellé 'C1' correspond à une protusion centrale (localisée sur le site d'un atome de gallium en surface) entourée de quatre pics satellites. A polarisation négative, on observe deux taches claires alignées suivant la direction $[0\bar{1}1]$.
- (ii) le défaut 'C2' présente une signature caractéristique formant un motif triangulaire composé de trois protusions. A polarisation négative, il apparaît sous la forme d'une double lacunes d'arsenic.

Ces défauts ont été observés lors de l'étude STM de la surface de *p*-GaAs (011) dopée au zinc à 5 et 77 K juste après le clivage. Leurs concentrations surfaciques sont respectivement égales à 2 et $3 \pm 1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ et ne varient pas les jours suivant le clivage. Le contraste de l'image STM suggère qu'aucun de ces défauts n'est chargé et leurs signatures caractéristiques ne correspondent pas à celles d'impuretés ou de défauts précédemment

étudiés. Ces défauts, qui pourraient correspondre à des défauts complexes, n'ont pas été identifiés.

III.1.6 Conclusion

Les défauts ponctuels intrinsèques du cristal de GaAs ont une grande influence sur ses propriétés électroniques. Or, leurs faibles densités rendent leurs études difficiles. L'utilisation du microscope à effet tunnel sur des surfaces clivées permet leurs observations de manière individuelle. Des simulations théoriques d'isodensités électroniques, couplées à l'étude des images STM à l'échelle atomique permettent d'identifier les défauts et les impuretés les plus couramment rencontrées lors de nos expériences.

III.2 Etude STM de couches de LT-GaMnAs

III.2.1 Introduction

Parmi matériaux magnétiques susceptibles de convenir à la réalisation d'une nouvelle technologie à base de DMS, le semi-conducteur III-V GaMnAs apparaît comme étant un candidat potentiel. Ce matériau a une température de transition entre la phase paramagnétique et ferromagnétique plus importante que les autres DMS trouvés récemment même pour les faibles concentrations en dopants Mn.

Dans le GaMnAs, les atomes Mn occupent les sites des cations Ga du réseau zincblende et génèrent des porteurs libres chargés positivement dans la bande de valence du semi-conducteur. Ces porteurs libres, couplés avec le spin des dopants Mn, conduisent à rendre le matériau ferromagnétique.

Pour une concentration en porteurs libres et en ions Mn uniformes, la température critique T_C (en dessous de laquelle le matériau est ferromagnétique) aurait comme expression (III- 1) (D'après [21]) :

$$T_C \propto \frac{S(S+1)NJ_{pd}^2}{8} p^{1/3} \quad (\text{III- 1})$$

où $S=5/2$ est le spin de Mn, J_{pd} est l'intégrale d'échange, N est la concentration en atomes Mn en position substitutionnelle (dopants) et p la concentration en porteurs de charge libre. Ainsi, suivant ce modèle simple qui ne tient compte que de l'influence des atomes de Mn en position substitutionnelle, l'augmentation de la température critique (ou de Curie) du DMS revient à augmenter la concentration en dopants magnétiques N et la concentration de trou.

Cependant, la faible solubilité du manganèse dans le cristal de GaAs impose une température de croissance limite à ne pas dépasser lors de l'épitaxie à jet moléculaire sous peine d'altérer la structure cristalline du DMS. En pratique, les atomes de manganèse peuvent occuper trois sites différents dans le GaMnAs : ils peuvent être en position substitutionnelle (auquel cas ils sont appelés dopants), en position interstitielle (adatoms) ou enfin former des clusters de MnAs (qui présentent une structure cristalline de type hexagonale).

La figure III- 14 montre le diagramme de phase de l'hétérostructure GaMnAs. Pour garder la structure cristalline du GaAs (notée «(Ga, Mn)As») même à une concentration de

plus de 6 % en atomes Mn tout en évitant la formation de clusters de MnAs, la température de croissance du DMS ne doit pas dépasser 255°C (alors que la température de croissance typique pour un substrat de GaAs est de l'ordre de 600°C). C'est pour cette raison que le GaMnAs est obtenu par épitaxie à jet moléculaire à basse température (noté LT-MBE pour « *low temperature molecular beam epitaxy* »). Pour éviter tout recuit de la couche de GaMnAs qui pourrait favoriser la formation de clusters de MnAs, la couche de GaAs de couverture est aussi épitaxiée à 255°C. Dans la suite de la thèse, on parlera de couches LT-GaMnAs et LT-GaAs lorsque celles-ci auront été épitaxiées à 255°C. Cependant à cette température, la croissance de certains semi-conducteurs III-V permet l'incorporation d'un excès d'anions dans la couche épitaxiée. Cet excès se traduit par la présence de défauts dans le DMS qui, à forte concentration, peuvent altérer ses propriétés électroniques.

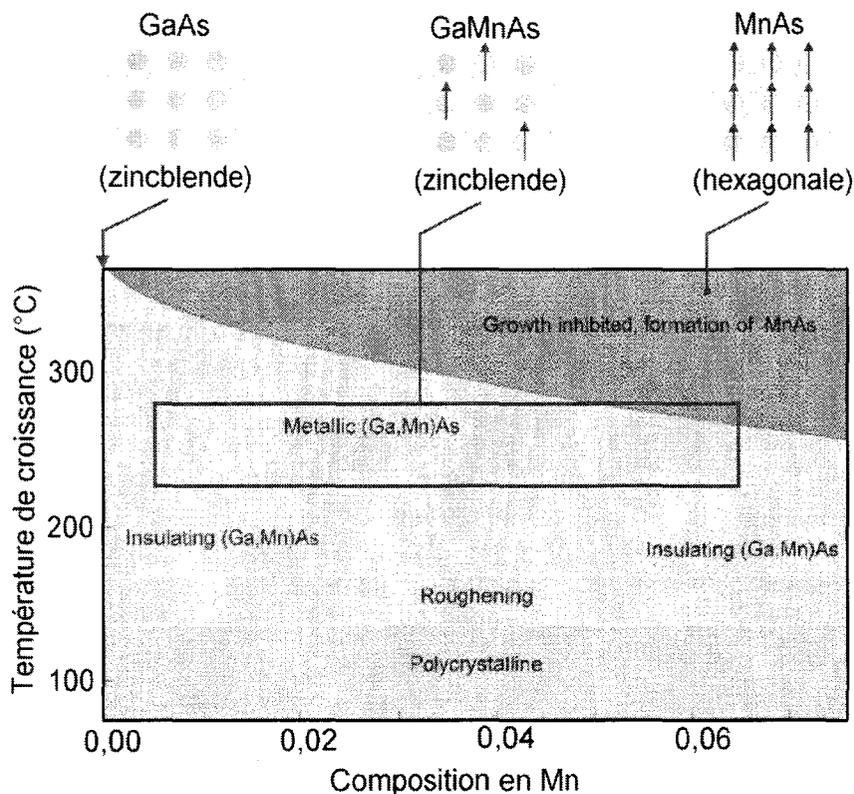


Figure III- 14 : diagramme de phase du GaMnAs. Le rectangle rouge symbolise la gamme des températures de croissance acceptable pour garder une structure cristalline de type zincblende par rapport à la concentration en Mn. D'après [9].

III.2.2 Etude topographique de couches de LT-GaMnAs (011)

Les échantillons étudiés dans le cadre de cette thèse ont été réalisés par épitaxie à jet moléculaire. Sur une couche de 300 nm de *p*-GaAs dopée au béryllium, une couche de 20 nm

de $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$ (jouant le rôle de marqueur) puis une couche de 20 nm de GaAs sont déposées à 600°C . Une fois la température de croissance baissée à 255°C , des structures composées de 100 nm de $\text{LT-Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ puis de 100 nm de LT-GaAs sont fabriquées en alternances pour des concentrations en Mn variant de 0,5 à 6,2 %. Les échantillons sont préalablement amincis chimiquement (pour atteindre une épaisseur finale inférieure à $150\ \mu\text{m}$, ce qui facilite leur clivage), introduits sous vide dans le sas d'introduction du bâti (cf. chapitre I) puis caractérisés par des mesures STM topographiques et spectroscopiques sous ultravide à température ambiante. Après être placé dans la chambre du STM (à une pression moyenne inférieure à 1×10^{-10} Torr), l'échantillon est clivé *in situ* pour exposer sa surface (011) perpendiculaire à la direction de croissance (100).

La figure III- 15 montre une image STM à grande échelle obtenue sur la surface (011) de l'échantillon contenant les couches de $\text{LT-Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ à diverses concentrations. On peut y voir différentes régions distinctes correspondant respectivement au substrat de GaAs, à la couche de $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$ et à l'alternance des couches $\text{LT-Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ / LT-GaAs.

Suivant la densité de dopants incorporés, les couches épitaxiées apparaissent plus ou moins claires et rugueuses. En plus des variations de contraste suivant la direction $[0\bar{1}1]$, on peut observer des terrasses (principalement présentes dans les couches de LT-GaMnAs à forts dopages) créées lors du clivage de l'échantillon. Lorsque la concentration en Mn est plus importante, la contrainte est plus importante et rend l'étude des couches fortement dopées plus compliquées.

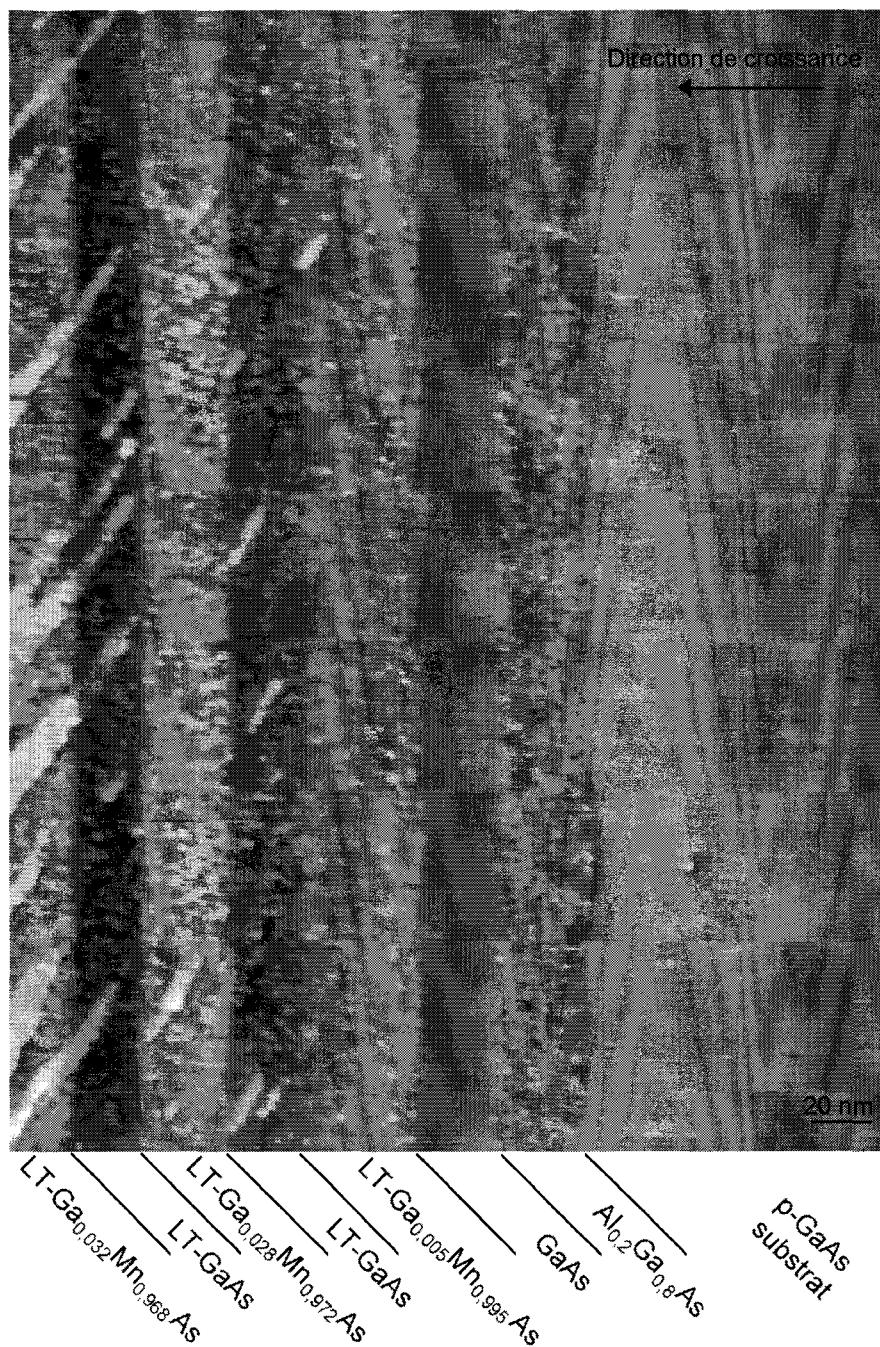


Figure III- 15 : image STM de la surface (011) proche de la face polie. On observe différentes couches épitaxiées présentant des contrastes variables. L'épaisseur et le contraste de ces couches nous permet de les identifier. Paramètres : $-2,0$ V, 80 pA à température ambiante.

Afin de pouvoir observer la résolution atomique sur les couches de LT-GaMnAs dopées à 0,5 % et 6,2 %, deux wafers aux structures différentes ont été fabriqués : sur une couche de 300 nm d'épaisseur de *p*-GaAs dopée au béryllium, déposée sur un substrat (100) de *p*-GaAs à 600°C, une couche de 30 nm de LT-Ga_{1-x}Mn_xAs (à 0,5 et 6,2 %) suivie d'une couche de 100

nm de LT-GaAs sont épitaxiées. Cette structure a pour avantage de réduire la répartition des contraintes et d'augmenter la probabilité d'obtenir de larges terrasses de plusieurs centaines de nm² atomiquement planes. La figure III- 16 montre une image STM obtenue sur l'échantillon dopé Mn à 0,5 %. On peut y observer trois régions distinctes : la couche de GaAs (011) présentant une concentration de défauts très faible et les couches de LT-Ga_{0,995}Mn_{0,005}As (011) et LT-GaAs (011) contenant une distribution non homogène de protusions.

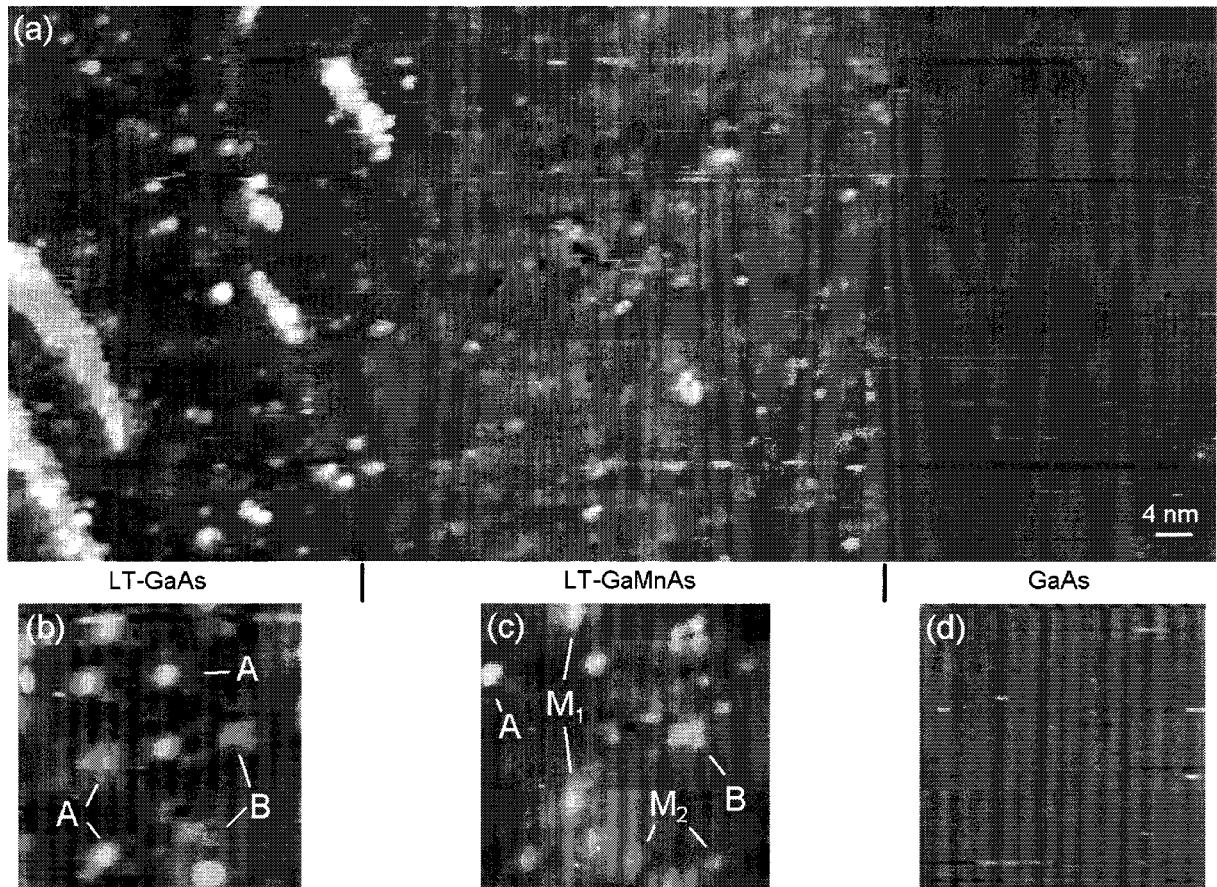


Figure III- 16 : (a) image STM des couches de LT-GaAs, LT-Ga_{0,995}Mn_{0,005}As et GaAs (011) à -2,0 V et 80 pA. Les images (b) à (d) sont des zooms 8x8 nm² obtenues sur ces différentes couches.

En plus des protusions, de petites terrasses sont encore présentes dans la régions du LT-GaAs, sans toutefois altérer la résolution de l'image STM et la reproductibilité de l'expérience. Par comparaison avec le zoom du substrat de GaAs (011) (figure III- 16 (d)), les zooms dans les deux régions à basse température de croissance (figure III- 16 (b) et (c)) nous

révèlent des distributions non homogènes de protusions superposées aux rangées atomiques d'arsenic.

Parmi les protusions visibles sur la figure III- 16 (b), on peut dénombrer différentes familles aux formes similaires (notées 'A' et 'B'). Ces types de défauts ont déjà été étudiés dans la première partie de ce chapitre et ont été identifiés comme étant des antisites d'arsenic appartenant aux premières couches atomiques de la surface (011). En comparant la figure III- 16 (b) et la figure III- 16 (c) obtenues respectivement sur la couche de LT-GaAs et celle de LT-GaMnAs, on remarque la présence d'autres types de défauts n'ayant pas la forme caractéristique d'une protusion associée à un antisite. Ces défauts sont classés en deux familles (M_1 et M_2) suivant leurs corrugations et présentent une concentration surfacique comparable. Outre les antisites et les défauts de type 'M', aucun autre défaut a une concentration plus importante que $1,0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. L'image STM à la résolution atomique nous permet de détailler la signature de ces défauts :

- (i) les protusions ' M_1 ' sont composées de deux taches claires voisines alignées suivant la direction $[0\bar{1}1]$ d'une rangée atomique d'arsenic en surface.
- (ii) les protusions ' M_2 ' sont composées d'une unique tache claire centrée sur le site d'un atome d'arsenic en surface.

Ces signatures particulières montrent des similitudes avec contraste des dopants de zinc appartenant aux deux premières couches atomiques à fortes polarisations négatives. Leurs concentrations importantes ainsi que la forme particulière de leurs signatures nous permet de déduire que ces défauts correspondent à des dopants de manganèse en position substitutionnelle de la première (' M_1 ') et de la deuxième (' M_2 ') couches de la surface de GaAs (011) [10, 11].

La concentration volumique apparente en dopants Mn pour une couche dopée à 0,5 % est de $7 \pm 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, inférieure à la concentration théorique de $1,1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Il y a donc une fraction d'atomes Mn incorporée au cristal de GaAs et qui ne sont pas des dopants.

La figure III- 17 montre deux images STM sur deux couches différentes de LT-GaMnAs (011). A 0,5 % de Mn, on observe de manière individuelle des antisites et des dopants incorporés dans les deux premières couches atomiques sous la surface, alors qu'à 6,2 % de Mn, la concentration importante en Mn forme un alliage Ga(Mn)As qui explique la fluctuation du contraste dans la couche LT-GaMnAs.

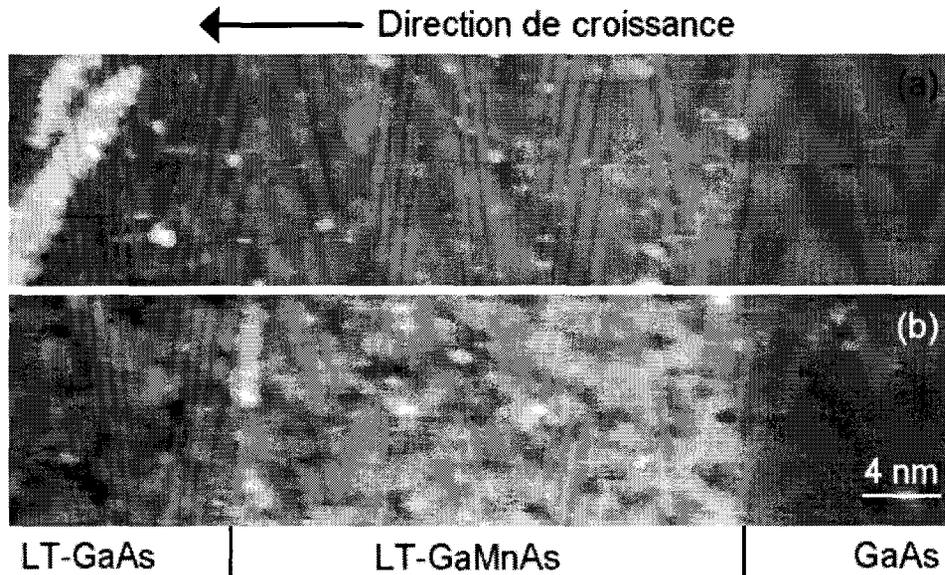


Figure III- 17 : images STM d'une couche de LT-GaMnAs dopée(a) à 0,5 % et (b) à 6,2 %. Paramètres d'imagerie : (a) $-2,0$ V, 80 pA et (b) $-1,75$ V, 40 pA.

L'étude topographique des images STM des états pleins sur des couches de LT-GaMnAs permet de faire les remarques suivantes :

- (i) dans les couches à basse température de croissance, une forte densité d'antisites est générée lors de la croissance du cristal. Cette densité varie peu en fonction du dopage.
- (ii) une fraction d'atomes Mn incorporés dans le semi-conducteur n'occupe pas un site substitutionnel d'un atome de gallium.
- (iii) à fortes concentrations en Mn (> 5 %), la distribution des dopants est inhomogène.

L'observation des images STM topographiques des couches de LT-GaMnAs à divers dopages a montré qu'il manquait une fraction des atomes Mn incorporés. Cette fraction peut correspondre à des atomes Mn en position interstitielle qui ne joueraient plus le rôle d'impuretés à caractère accepteur. Cette hypothèse peut être vérifiée par l'étude des mesures spectroscopiques obtenues sur des surfaces LT-GaAs (011) et LT-GaMnAs (011) à différentes concentrations.

III.2.3 Mesures spectroscopiques

La figure III- 18 montre les résultats spectroscopiques obtenus sur les différentes couches de l'échantillon étudié (sur le GaAs (a), le LT-GaAs (b) et les couches de LT-Ga_{1-x}Mn_xAs pour x variant de 0,5 à 6,2 %, (c) à (g)).

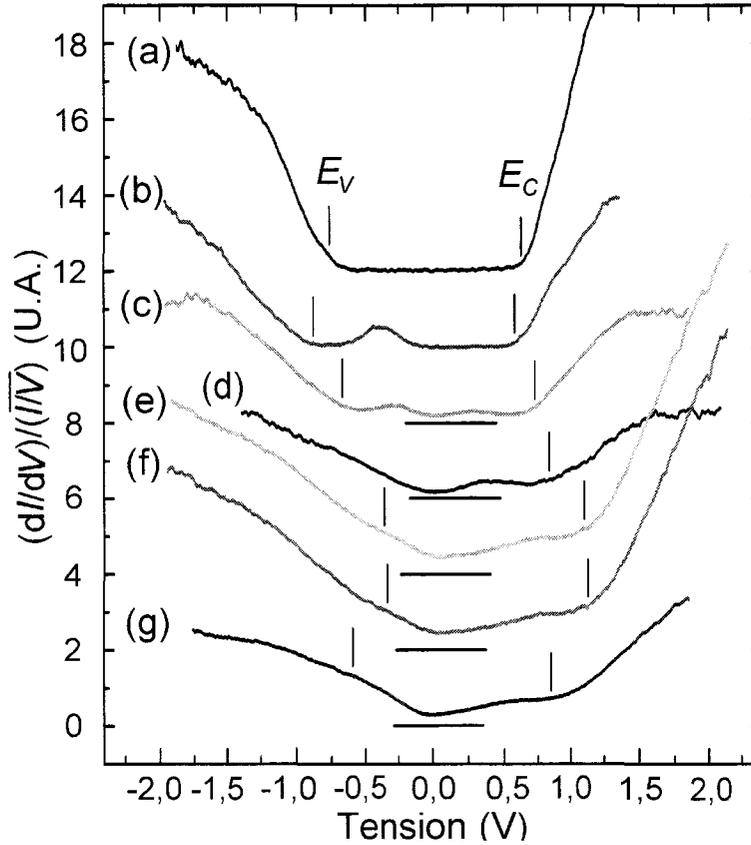


Figure III- 18 : mesures spectroscopiques avec modulation et rampe en distance acquises respectivement sur des couches de GaAs (a) et de LT-Ga_xMn_xAs dopée à 0% (b), 0,5% (c), 2,8% (d), 3,2% (e), 5,2% (f) et 6,2% (g). Les bords de bandes de valence et de conduction ont été déterminés par la méthode des tangentes et sont indiqués par E_V et E_C .

Ces spectres à température ambiante sont des moyennes de deux cents mesures STS acquises dans la même zone de l'échantillon et ont tous été obtenus avec la même pointe STM. De plus, ils ont été normalisés suivant la méthode proposée par R. Feenstra afin de pouvoir les comparer entre eux. Ces spectres présentent tous un gap de $1,43 \pm 0,05$ eV correspondant à la valeur du gap dans le matériau massif à température ambiante.

Trois régions peuvent être observées sur ces courbes de densité d'états normalisées : la bande de valence (pour des polarisations négatives) dont le maximum est noté E_V , la région du

gap comprise entre E_C et E_V et la bande de conduction (pour les polarisations supérieures à 0,5 eV) dont le minimum est noté E_C . En première observation, on remarque que :

- (i) la conductance normalisée du GaAs ne présente pas de pic dans la région du gap, contrairement aux autres spectres.
- (ii) suivant le dopage en Mn, les spectres sur les couches à basse température de croissance révèlent une ou deux bandes d'états dans la région du gap.
- (iii) les différences d'énergies entre le niveau de Fermi et l'énergie des bords de bandes varient nettement en fonction de la concentration en atomes de manganèse incorporés et de la température de croissance.

Or, les antisites d'arsenic (notés As_{Ga}) introduisent des états dans la région du gap de type EL2 [7, 12] et ont un caractère donneur. Suivant le type de mesures [13], les deux énergies de ce type de défaut sont $E_C - 0,5 \pm 0,1$ eV et $E_C - 0,70 \pm 0,1$ eV. Leur concentration importante ne permet pas à la mesure STS d'évaluer les états associés à un antisite isolé ; ce moyennage a pour conséquence d'élargir les pics appartenant au gap sur les spectres STS en une bande d'états (visible sur le spectre (b) obtenu dans la couche du LT-GaAs). L'étude des images STM obtenues sur des surfaces de LT-GaAs (011) montre que la concentration en antisites est importante ($1,7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). La présence à une telle concentration de défauts jouant le rôle d'impuretés à caractère donneur influence directement la position relative du niveau de Fermi par rapport aux bords des bandes de valence et de conduction et tend à les décaler vers la gauche par rapport à ceux mesurés sur la surface de GaAs (011) peu dopée (spectres (a) et (b)).

Le spectre (c) présente deux bandes d'états dans la région du gap. Leurs positions ($E_V + 0,39 \pm 0,05$ eV et $E_V + 0,54 \pm 0,05$ eV) correspondent à des états associés à des défauts profonds, différents des états associés aux dopants Mn (dont l'énergie théorique de l'état fondamental est $E_V + 95$ meV). La figure III- 19 montre des diagrammes d'énergies des différentes couches (GaAs, LT-GaAs et LT-GaMnAs). Suivant le dopage, le niveau de Fermi de la pointe est au dessus du premier niveau EL2 (cas du LT-GaAs) ou entre les deux niveaux EL2 (cas du LT-GaMnAs) [7, 12]. Dans ces conditions, le pic dans la région du gap du spectre (b) correspond au recouvrement des deux bandes d'états EL2 et les deux pics de part et d'autre de 0 V visibles sur le spectre (c) correspondent aux deux bandes d'états EL2.

De plus, on remarque un décalage vers la droite des énergies de bords de bandes de valence et de conduction due à une augmentation significative de la concentration en dopants accepteurs.

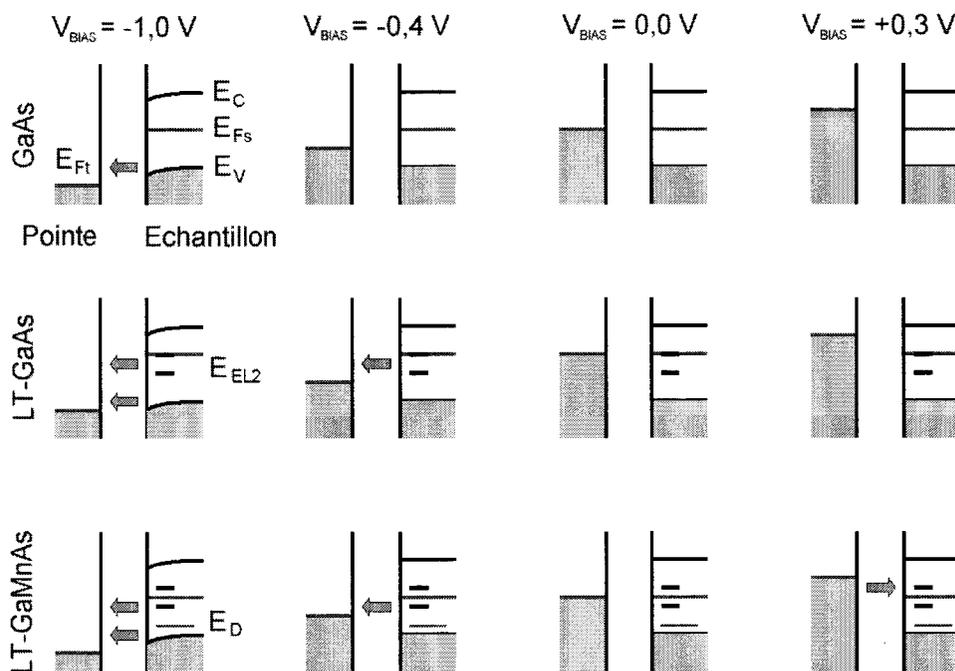


Figure III- 19 : interprétation des mesures spectroscopiques sur les surfaces de GaAs, LT-GaAs et LT-GaMnAs (011). Les énergies E_{Ft} et E_{Fs} correspondent aux niveaux de Fermi de la pointe et de l'échantillon, E_V et E_C aux énergies des bords de bandes de valence et de conduction, E_D et E_{EL2} à l'état fondamental d'un dopant Mn et aux énergies des niveaux EL2 et V_{BIAS} à la tension de polarisation de l'échantillon.

L'observation des spectres (c) à (g) conduit à trois remarques importantes :

- (i) le décalage du niveau de Fermi par rapport aux bords de bandes ainsi que la valeur relative de la densité d'états normalisée à 0 V ne varient pas linéairement en fonction de la concentration en atomes Mn.
- (ii) à partir de 2,8 % d'atomes Mn incorporés, on observe une bande d'états proche du bord de la bande de valence dont l'intensité croît avec la concentration en Mn et une bande d'états dont l'énergie est comprise entre le niveau de Fermi et E_C .

La bande d'états proche du bord de la bande de valence, visible à partir de 2,8 % sur les spectres (d) à (g), est associée aux états accepteurs introduits par les dopants Mn. Ceci est corroboré par les calculs théoriques dans l'approximation des liaisons fortes de la densité

d'états d'une surface de GaMnAs (011) à diverses concentrations en dopants mais ne contenant pas de défaut (figure III- 20, fournie par G. Allan).

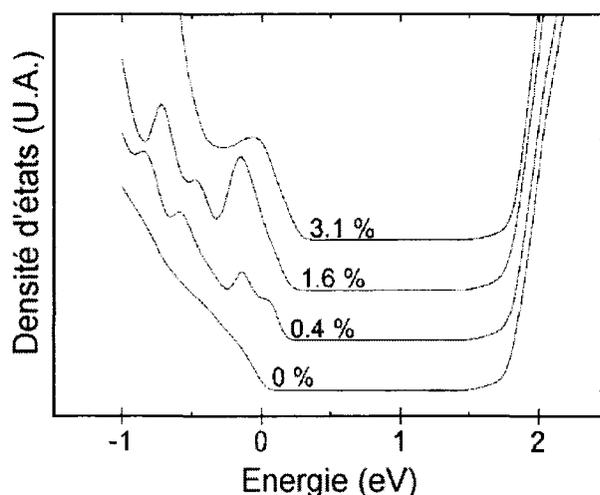


Figure III- 20 : densité d'états calculée du $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ à différentes concentrations en Mn. Les spectres sont décalés pour une meilleure visibilité et ont été calculés en ne tenant compte d'aucune compensation donneuse. Figure fournie par G. Allan.

L'introduction de dopants accepteurs se traduit par l'apparition d'une bande d'états accepteurs localisée autour du bord de la bande de valence (observation similaire à la surface de *p*-GaAs (011) dopée au zinc, cf. chapitre II). On en déduit que les états profonds présents dans la région du gap sur les couches épitaxiées à basse température sont dus aux contributions des états des antisites et des dopants Mn.

Après avoir étudié les différentes contributions de la densité d'états des couches de LT-GaMnAs, passons à la mesure de l'énergie relative du niveau de Fermi par rapport aux bords de bandes : pour des concentrations en Mn croissantes jusqu'à 5,2 %, le niveau de Fermi tend à se rapprocher du bord de la bande de valence, conformément aux mesures spectroscopiques obtenues sur d'autres surfaces de GaAs (011) dopées type *p* (cf. chapitre II). Au dessus de 5,2 % de Mn incorporés, le niveau de Fermi se décale vers le centre du gap. Ce comportement original est similaire à la variation de la température critique du GaMnAs qui tend à décroître pour des concentrations en Mn supérieures à 5 % [14]. Ce changement apparent du dopage effectif du GaMnAs qui ne varie pas linéairement avec la densité d'atomes Mn incorporés peut être expliqué par la compensation du caractère accepteur des dopants Mn par des défauts. L'étude des images STM des surfaces LT-GaAs (011) et LT- $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ (à $x = 0,5$ %) a

montré que la concentration en antisites varie peu lorsque une faible concentration en dopants Mn est incorporé. En supposant que cette observation soit valable même pour les couches plus fortement dopées, il faut tenir compte de l'influence d'autres défauts ou d'impuretés apparaissant progressivement avec l'incorporation en Mn et ayant un caractère donneur.

III.2.4 Compensation du caractère accepteur des dopants Mn

Le GaAs dopé à l'aide d'atomes de manganèse forme un semi-conducteur III-V DMS qui présente une température critique pouvant être supérieure à 100 K. Chaque dopant Mn est sensé produire un porteur de charge libre (trou) qui interagit avec le spin du manganèse et acquiert ainsi des propriétés ferromagnétiques aux températures inférieures à sa température critique. Or, on a prouvé au paragraphe précédent que : (i) la présence de défauts structuraux (les antisites d'arsenic) compense le caractère accepteurs des dopants Mn et (ii) cette compensation des dopants accepteurs est plus importante quand la concentration en atomes Mn incorporés dépasse 5 % au point de mesurer une concentration en porteurs de charge libre trois fois inférieure à la concentration attendue [15]. Ces observations expérimentales prouvent que le modèle de l'équation (III- 1) n'est plus applicable pour les fortes concentrations en Mn. Quelles en sont les causes ?

Sachant que : (i) la concentration en antisites dans les couches à basse température de croissance ne varie pas avec la concentration en dopants Mn et (ii) des expériences récentes ont montrées que le recuit des échantillons de GaMnAs augmentait la conductivité et la température de Curie des couches LT-GaMnAs en éliminant certains défauts ([16]), nous pouvons conclure que la source de la compensation du caractère accepteur dans les couches de LT-GaMnAs est un type de défauts ou d'impuretés lié à l'incorporation des atomes de manganèse dans de GaAs.

On a montré à la figure III- 16 une images STM des états pleins d'une couche de LT-Ga_{0,95}Mn_{0,05}As. Les rangées atomiques d'arsenic sont clairement visibles. Superposées aux rangées atomiques, on observe de nombreuses protusions et dépressions ayant des formes caractéristiques. Certaines de ces protusions correspondent à des antisites et d'autres à des dopants Mn en position substitutionnelle. Cependant, une observation minutieuse de la surface montre l'existence d'autres protusions dans la couche de LT-GaMnAs dopée à 0,5 % présentant des signatures et des symétries différentes. Sullivan et al. [15] ont observé sur une

image STM des états pleins à basse température une distribution non homogène de protusions dont certaines en plusieurs exemplaires. L'extension latérale et la signature de ces protusions ont permis à Sullivan et al. de les identifier comme étant des complexes composés d'atomes de manganèse. Leurs simulations théoriques ont prouvé que deux configurations d'incorporation de dopants Mn dans la région de la surface sont prédominantes : (i) un ou plusieurs atomes Mn voisins en position substitutionnelle ou (ii) un atome en position substitutionnelle entouré d'adatoms Mn en positions interstitielles.

De plus, les calculs théoriques de Erwin et al. [17] ont montré que l'énergie de formation des atomes de manganèse en position interstitielle (notés Mn_{int}) est supérieure à celle des atomes de manganèse en position substitutionnelle (notés Mn_{sub}) mais qu'elle tendait vers une valeur commune lorsque le niveau de Fermi était proche du bord de la bande de valence. Or, plus la concentration en Mn_{sub} augmente, plus le niveau de Fermi s'approche du bord de la bande de valence et plus la probabilité de formation des Mn_{int} est grande.

De la même manière que les dopants de zinc, les dopants de manganèse (Mn_{sub}) ont un caractère accepteur et un niveau d'énergie de transition ($0/-$) de l'ordre de $E_V + 95$ meV. Les Mn_{int} sont quant à eux des impuretés à caractère donneur ayant des énergies d'ionisations entre les états ($0/+$) et ($+ /++$) appartenant au milieu du gap (figure III- 21). Suivant la valeur du niveau de Fermi, ils peuvent compenser la charge d'un ou deux Mn_{sub} [17].

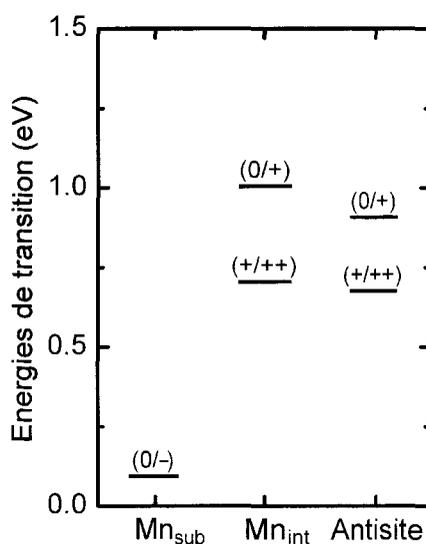


Figure III- 21 : énergies d'ionisation dans la région du gap pour les impuretés Mn_{sub} et Mn_{int} et des antisites. La référence de ces énergies est le maximum de la bande de valence.

La situation peut être modélisée en terme de neutralité des charges : lorsque le niveau de Fermi est sous les énergies de transition (+/++) des antisites et des Mn interstitiels, l'équation de neutralité $n - p$ ne tient compte que des charges des As_{Ga}^{2+} et Mn_{int}^{2+} (défauts et impuretés à caractère donneur) ainsi que des dopants Mn_{sub}^- (impuretés à caractère accepteur), modulées par leurs fonctions de distribution de Fermi (équation (III- 2)).

$$n - p = 2 \times (1 - f(+ / + +)) \times [As_{Ga}^{2+}] + 2 \times (1 - f(+ / + +)) \times [Mn_{int}^{2+}] - f(- / 0) \times [Mn_{sub}^-] \quad (III- 2)$$

$$\text{où } f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}$$

où les énergies (+/++) et (-/0) représentent les énergies (E) de transition des antisites, des Mn_{int} et des Mn_{sub} (cf. figure III- 21).

Or, la mesure STS permet d'estimer précisément la valeur relative du niveau de Fermi (E_F) par rapport aux bords des bandes de valence et de conduction. Lorsque le niveau de Fermi se situe entre $E_V + 0,2$ et $E_V + 0,5$ eV (ce qui est le cas lorsque la concentration en Mn est comprise entre 2,8 et 6,2 %), les fonctions de distribution de Fermi des états As_{Ga}^{2+} et Mn_{int}^{2+} tendent vers zéro et l'échantillon est en régime de déplétion. Dans ces conditions, les concentrations en électrons et en trous restent négligeables devant les concentrations en antisites et en Mn. L'équation de neutralité vaut alors :

$$n - p = 2 \times [As_{Ga}^{2+}] + 2 \times [Mn_{int}^{2+}] - [Mn_{sub}^-] \approx 0$$

soit :

$$2 \times 1,7 \times 10^{20} + 2 \times c - (N - c) \approx 0 \quad (\text{en cm}^{-3}) \quad (III- 3)$$

Connaissant la concentration totale en Mn (notée N), la concentration en antisites (supposée constante et égale à $1,7 \pm 0,1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) et la valeur relative du niveau de Fermi par rapport aux bords de bandes, on en déduit la valeur de la fraction en Mn_{int} (notée c) en fonction de la composition en Mn. La figure III- 22 présente les résultats de ce calcul. La fraction en Mn_{int} augmente (quasi linéairement jusqu'à 3,2 %) puis a tendance à saturer pour atteindre plus d'un quart de la population totale d'atomes Mn introduit lors de la croissance de

l'hétérostructure. Ce résultat, qui tend à corroborer l'hypothèse de l'augmentation importante de la concentration en Mn_{int} , explique la chute brutale de la température de Curie de ce DMS lorsque la part d'atomes Mn est supérieure à 5 % [14].

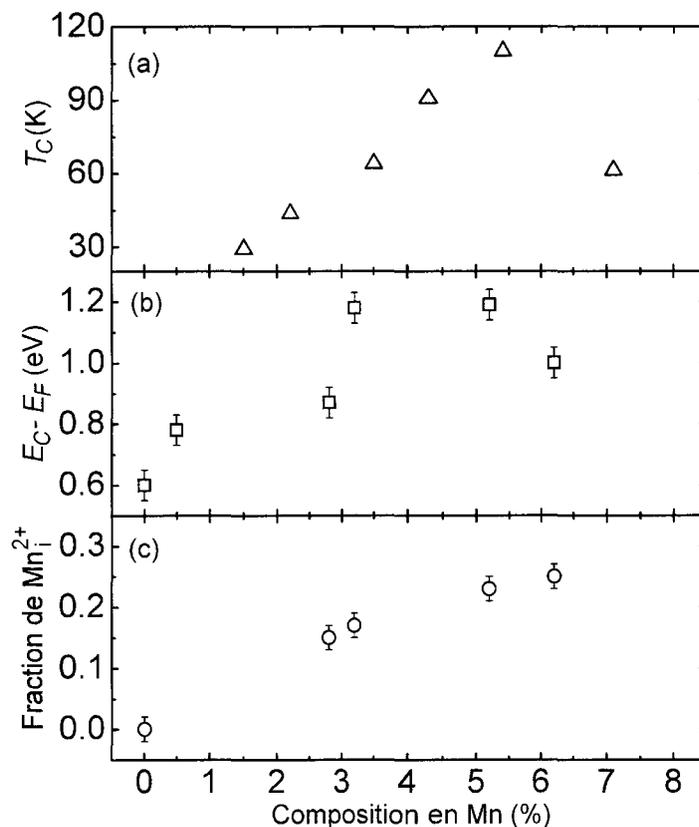


Figure III- 22 : (a) température de Curie d'un échantillon de LT-GaMnAs (d'après [14]), (b) écart en énergie entre le bord de la bande de conduction E_C et le niveau de Fermi E_F de l'hétérostructure et (c) fraction en Mn interstitiels calculée en fonction de la composition en Mn totale.

Comme il a été expliqué au paragraphe précédent, la contribution du courant tunnel dans la région du bord de la bande de valence est due à l'ajout d'une bande d'états accepteurs associée aux dopants Mn. Ainsi la fluctuation de la topographie de l'image STM observée dans la couche de LT-GaMnAs peut être corrélée aux positions des dopants de manganèse. L'inhomogénéité du dopage de la couche de LT-GaMnAs (visible sur la figure III- 17, les zones claires correspondant aux régions riches en dopants Mn et les zones sombres aux régions pauvres en dopants Mn) prouve que la méthode d'incorporation des dopants Mn à forte concentration doit être améliorée pour produire des couches de GaAs dopées Mn aux propriétés électroniques et structurales plus homogènes.

En conclusion, nous avons étudié la topographie et les propriétés électroniques de couches de LT-GaMnAs (011) pour des concentrations en Mn comprises entre 0 et 6,2 %. L'étude des images STM des états pleins de ces surfaces nous a permis de mettre en évidence la présence à forte concentration d'antisites d'arsenic créés lors de la croissance à basse température de l'hétérostructure. Ce défaut ayant un caractère donneur, il compense en partie le dopage accepteur des atomes Mn. Or, les mesures STS de ces couches prouvent que lorsque la concentration en Mn augmente, un nouveau type de défaut compense progressivement le caractère accepteur des dopants Mn. Les travaux de Sullivan et al. [15] ainsi que de Máca et al. [18] ont mis en évidence l'existence d'atomes Mn en position interstitielle dans le voisinage immédiat de dopants Mn. Or, ces atomes jouent le rôle d'impuretés à caractère doublement donneur qui compense celui des dopants accepteurs Mn_{sub} . Nos mesures STM spectroscopiques permettent d'estimer la fraction en Mn_{int} pour la gamme des concentration en Mn étudiée. Les propriétés magnétiques de l'hétérostructure LT-GaMnAs étant couplées à la concentration en porteurs de charges libres, la compensation des dopants accepteurs par les antisites et les Mn_{int} entraîne la chute de la température de Curie du DMS. Si aucune précaution particulière n'est prise lors de la croissance d'un échantillon LT-GaMnAs à forte concentration en Mn, sa température de Curie ne dépasse pas une valeur seuil (de l'ordre de 110 K) due à une distribution non-homogène des atomes Mn en positions substitutionnelles et interstitielles dans le cristal de GaAs.

Conclusion

Nous avons étudié à l'aide d'un LT-STM et d'un STM à température ambiante sous ultravide des surfaces (011) d'hétérostructures à base de GaAs à diverses températures de croissance. Les images STM à l'échelle atomique des états pleins et des états vides montrent une distribution non homogène de protusions et de dépressions correspondant à des défauts ponctuels et des impuretés incorporés dans le cristal. Ces changements de contraste peuvent être classés par familles suivant leurs signatures (extensions des protusions ou des dépressions, corrugations...). La charge de ces défauts peut être déduite par l'étude des profils et par comparaison avec la corrugation des protusions induites par les dopants de zinc. La résolution des images nous permet d'observer d'autres types de défauts, présents à des concentrations très faibles, qui n'ont pas encore été identifiés à ce jour.

Dans la suite du chapitre, des hétérostructures de LT-GaMnAs ont été caractérisées à l'aide d'un STM à température ambiante. La faible solubilité des atomes Mn dans le GaAs impose une température de croissance basse. L'excès d'anion présent lors de sa croissance n'est pas expulsé hors du cristal à cette température, cela conduit à la formation d'antisites à caractère donneur dans le matériau. Or, la concentration de ce type de défaut étant quasi-constante par rapport à celle d'atomes de Mn, la compensation des dopants accepteurs Mn par les antisites n'explique pas entièrement la diminution de la différence d'énergie entre le bord de la bande de conduction et le niveau de Fermi à forte concentration en atomes Mn (> 5 %). Les mesures topographiques et spectroscopiques mettent en évidence l'existence d'un autre type de défaut dont la concentration varie avec celle en manganèse. Ce défaut a été identifié comme étant un ion Mn en position interstitielle jouant le rôle de double donneur. L'observation du décalage du niveau de Fermi par rapport aux bords de bandes nous permet d'estimer la fraction de Mn_{int} par rapport à la concentration totale en atomes de manganèse. La relation entre la température de Curie et la concentration en porteur de charge libres est ici démontré. Cette fraction en Mn interstitiels tend à capturer les porteurs de charge libres et ainsi réduire les propriétés magnétiques de l'hétérostructure DMS. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Máca et al. [18].

Le principal challenge est de réussir à fabriquer un DMS de manière reproductible, compatible avec les substrat de GaAs et ayant une température critique (T_C) la plus proche possible de la température ambiante. Des expériences récentes menées sur ce matériau ont

prouvé qu'il était possible d'améliorer les propriétés structurales et électroniques de ce matériau :

- (i) Takashi Hayashi et al. [16] ont montré qu'un recuit du cristal améliorait la structure cristalline du DMS et faisait varier sa température critique. Cette méthode peut permettre de moduler T_C par rapport à la température de recuit.
- (ii) les calculs théoriques de Vurgaftman et al. [19] montrent que la température critique de super-structures composées d'une alternance de mono-couches de GaAs et de GaMnAs croit de manière exponentielle avec la concentration en trous dans le cristal.
- (iii) Sadowski et al. [20] ont trouvé une nouvelle technique d'implantation des atomes Mn dans le cristal de GaAs, nommée épitaxie par migration (MEE pour « *migration-enhanced epitaxy* »). Cette technique permet de réduire la température de croissance à 150 °C, et ainsi augmenter la concentration en Mn jusqu'à 10 %.

Références bibliographiques

- [1] H. Ohno, F. Matsuruka et Y. Ohno, JSAP International No. 5, 4 (2002)
- [2] Ph. Ebert, Surf. Sci. Reports 33, 121-303 (1999)
- [3] These de G. Schwarz, « *Untersuchungen zu Defekten auf und nahe der (110)-Oberfläche von GaAs und weiteren III-V Halbleitern* », Berlin (2002)
- [4] H. Kim et J. R. Chelikowsky, Surf. Sci. 409, 435-444 (1998)
- [5] G. Lengel, R. Wilkins, G. Brown et M. Weimer, Phys. Rev. Lett. 72 (6), 836 (1994)
S. Heinze et al., Science 288, 1805 (2000)
- [6] R. B. Capaz, K. Cho et J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. 75, 1811 (1995)
- [7] R. M. Feenstra, J. W. Woodall et G. D. Pettit, Phys. Rev. Lett. 71, 1176 (1993)
- [8] J-Y. Yi, J-Y. Koo, S. Lee, J. Sook et E-H. Lee, Phys. Rev. B 52, 10733 (1995)
- [9] H. Ohno, Science 281, 951 (1998)
- [10] T. Tsuruoka et al., Solid State Comm. 121, 79-82 (2002)
- [11] B. Grandidier, J. P. Nys, C. Delerue, D. Stiévenard, Y. Higo et M. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 77, 4001 (2000)
- [12] T. Tsuruoka et al., Appl. Phys. Lett. 81, 2800 (2002)
- [13] J. C. Bourgoin et T. Neffati, Solid State Elect. 43, 153-158 (1999)
- [14] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen et Y. Sugawara, Phys. Rev. B 57, 2037 (1998)

H. Ohno et F. Matsukura, *Solid. State Comm.* 117, 179 (2001)

[15] J. M. Sullivan et al., *Phys. Rev. B* 68, 235324 (2003)

[16] K. W. Edmonds et al., *Appl. Phys. Lett.* 81, 4991 (2002)

T. Hayashi et al., *Appl. Phys. Lett.* 78, 1691 (2001)

[17] S. Erwin et A. G. Petukhov, *Phys. Rev. Lett.* 89 (22), 227201 (2002)

[18] F. Máca et J. Mašek, *Phys. Rev. B* 65, 235209 (2002)

[19] I. Vurgaftman et J. R. Meyer, *Phys. Rev. B* 64, 245207 (2001)

[20] J. Sadowski et al., *Appl. Phys. Lett.* 78, 3271 (2001)

[21] S. Sanvito et N. A. Hill, *Jour. Of Magn. And Magn. Mater.* 238, 252 (2002)

CHAPITRE IV

PROPRIETES ELECTRONIQUES DE SYSTEMES DE BOITES QUANTIQUES

INTRODUCTION	124
IV.1 CARACTERISATION STM DE BOITES QUANTIQUES D' InAs : ETAT DE L'ART	125
IV.1.1 INTRODUCTION.....	125
IV.1.2 CROISSANCE DES BOITES QUANTIQUES D' InAs	125
IV.1.3 MODELISATION DES ETATS ELECTRONIQUES D'UNE BOITE QUANTIQUE.....	129
IV.1.4 SPECTROSCOPIE D'UNE BOITE QUANTIQUE INDIVIDUELLE	132
IV.2 BOITES QUANTIQUES COUPLEES D' InAs DANS DU GaAs	136
IV.2.1 INTRODUCTION.....	136
IV.2.2 AUTO-ALIGNEMENT VERTICAL DES BOITES QUANTIQUES D' InAs	136
IV.2.3 COUPLAGE ELECTRONIQUE ENTRE DEUX NANO-CRISTAUX.....	138
IV.2.4 RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	141
CONCLUSION	146
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	147

Introduction

Les techniques modernes de croissance de cristaux de semi-conducteurs permettent de réaliser des couches mono-cristallines avec une grande maîtrise de la composition chimique, des qualités cristallographiques et de l'épaisseur. La condition nécessaire à la réalisation d'une bonne hétéro-épitaxie entre deux semi-conducteurs est que les deux matériaux aient d'une part la même structure cristalline et d'autre part des paramètres de mailles voisins. Si toutefois la différence de paramètre est trop importante et que l'épaisseur est de l'ordre de quelques mono-couches, la croissance n'est plus de type pseudomorphique mais conduit à la nucléation d'îlots quantiques due à la distribution inhomogène de matière sur la surface [1]. C'est le cas des couches d'InAs dans le GaAs.

Ces dernières années, la croissance de ces nano-objets semi-conducteurs auto-assemblés (communément appelés boîtes quantiques, notées QBs pour « *Quantum Boxes* ») a été l'occasion de nombreuses études théoriques [2] et expérimentales [3] en raison de leurs propriétés proches de celles d'un atome artificiel et qui permettraient d'améliorer le fonctionnement de certains composants opto-électroniques, tels que les LASERs à base de semi-conducteurs. De plus, les progrès réalisés par les techniques de croissance ont permis d'homogénéiser leurs caractéristiques structurales et cristallographiques [4, 5].

Au chapitre II, on a montré qu'il est possible de déterminer expérimentalement la symétrie des fonctions d'onde associées aux états d'un dopant de zinc par des mesures STS. Dans ce chapitre, cette technique est appliquée aux surfaces clivées contenant des plans de QBs. L'utilisation du STM sur ces surfaces permet d'observer la morphologie et de caractériser la structure électronique d'une QB isolée (première partie). La seconde partie traite de la croissance et de la caractérisation STM de plans de QBs successifs séparés par de fines couches de GaAs intermédiaires. Les modèles théoriques d'empilement de boîtes suggèrent l'existence d'un couplage électronique entre QBs appartenant à différents plans d'InAs. La deuxième partie est consacrée à l'étude STM de systèmes quantiques composés de plusieurs QBs afin de vérifier l'existence de ce couplage.

IV.1 Caractérisation STM de boîtes quantiques d'InAs : état de l'art

IV.1.1 Introduction

Une boîte quantique est une structure à trois dimensions présentant une faible taille (de l'ordre de la dizaine de nanomètres), constituée d'un semi-conducteur à faible gap (tel que l'InAs) enterrée ou déposée dans une matrice de semi-conducteur à large gap (tel que du GaAs). Ces agrégats d'InAs exhibent des propriétés électroniques originales dues au confinement des porteurs de charges dans leurs bandes de valence et de conduction. De plus, suivant leurs dimensions, la largeur de leurs bandes interdites et l'énergie de leurs premiers états excités varient (la séparation en énergie de ces premiers états excités étant supérieure à l'agitation thermique même à température ambiante [2], ces états peuvent être sondés à l'aide d'un STM).

Ces dernières années, ces QBs ont suscité un grand intérêt à cause de leurs applications potentielles dans le domaine de l'opto-électronique [3, 6] (émission d'un photon unique, LASERs, cryptographie quantique...). Prises individuellement, les QBs possèdent des raies d'émission quasi-monochromatiques à basse température dues à leurs densités d'états discrètes.

La facilité de croissance des plans de QBs, l'homogénéité morphologique ainsi que l'intervalle important entre leurs niveaux d'énergies font de ces QBs des nano-objets aux propriétés remarquables. La première partie de ce chapitre présente la technique de croissance de boîtes quantiques lors de l'épitaxie d'une couche d'InAs sur un substrat de GaAs ainsi que des images topographiques et spectroscopiques de QBs isolées d'InAs dans du GaAs et clivées suivant la direction (011).

IV.1.2 Croissance des boîtes quantiques d'InAs

Les cristaux InAs et GaAs sont des semi-conducteurs III-V présentant une structure de type zincblende. Le tableau IV- 1 résume les principaux paramètres de ces matériaux. Leurs paramètres de maille sont respectivement 6,06 Å (pour l'InAs) et 5,65 Å (pour le GaAs). La différence de paramètre entre ces deux matériaux est de 7,1 %. La croissance d'une couche d'InAs sur un substrat de GaAs (100) est réalisée par épitaxie à jet moléculaire et les

paramètres caractéristiques de la croissance sont (i) l'épaisseur (comptée en mono-couches), (ii) la température de croissance (généralement autour de 520 °C) et (iii) la rapidité du dépôt de la couche d'InAs (de l'ordre de la dizaine de secondes).

Paramètres	InAs	GaAs
Gap (eV) à 300 K	0,35	1,42
Affinité électronique (eV)	4,9	4,05
Constante diélectrique	12,3	12,9
Paramètre de maille (Å)	6,06	5,65
Masse effective des électrons	0,023 m_0	0,063 m_0

Tableau IV- 1 : récapitulatif des principaux paramètres du GaAs et du InAs massifs.

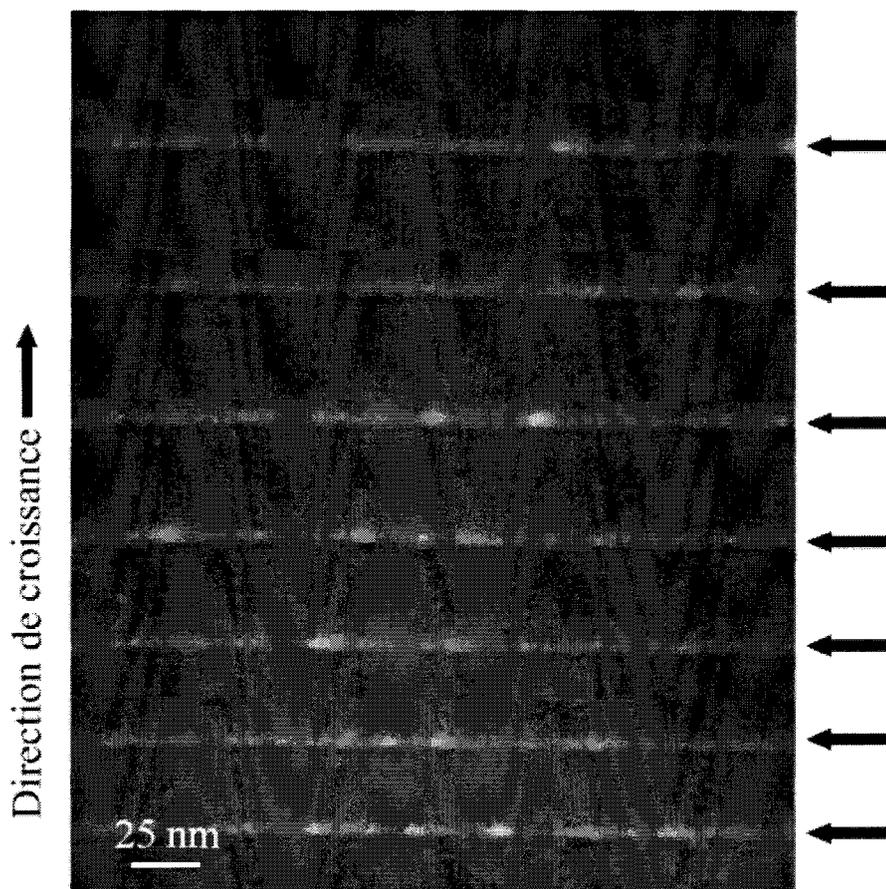


Figure IV- 1 : image STM topographique de plans successifs d'InAs de 2,2 mono-couches d'épaisseur, déposés en 4 secondes à 520 °C. Les flèches noires indiquent la position des couches de mouillage. Paramètres : 100 pA à +1,8 V. Tiré de [7].

La figure IV- 1 montre une image STM de taille importante d'une surface clivée de GaAs (011) contenant des plans de 2,2 mono-couches d'InAs (indiqués par les flèches). Aux emplacements des couches d'InAs, des lignes claires sont visibles. En regardant plus attentivement ces lignes, on remarque que leur contraste n'est pas constant mais varie. Cette variation suggère une distribution non-homogène dans le plan (011) des atomes d'indium dans la matrice de GaAs.

Des caractérisations par microscopie à champ proche des surfaces (100) [4, 8-10] et (011) [7, 11, 12] d'un substrat de GaAs avant et après l'épitaxie d'une couche d'InAs ont prouvé que les paramètres choisis lors de sa croissance jouent un rôle crucial dans la distribution d'InAs sur le substrat de GaAs : le désaccord de maille entre l'InAs et le GaAs (> 7 %) introduit des contraintes importantes à l'interface entre les deux matériaux. La compétition entre l'énergie élastique et l'énergie surfacique influence directement la morphologie de l'interface : lorsque le nombre de couches atomiques d'InAs est faible, l'énergie élastique compense l'augmentation de l'énergie surfacique et la nucléation des îlots est énergiquement favorable dans le cas de cette structure semi-conductrice fortement désadaptée. La figure IV- 2 montre les différentes étapes de la croissance des QBs d'InAs sur du GaAs (100). Le processus de formation et d'auto-assemblage des QBs d'InAs sur la surface (100) d'un substrat de GaAs est appelé transition en mode *Stranski-Krastanow*. Au terme de leur croissance, les QBs non enterrées ont une forme pyramidale et les QBs enterrées une forme pyramidale tronquée.

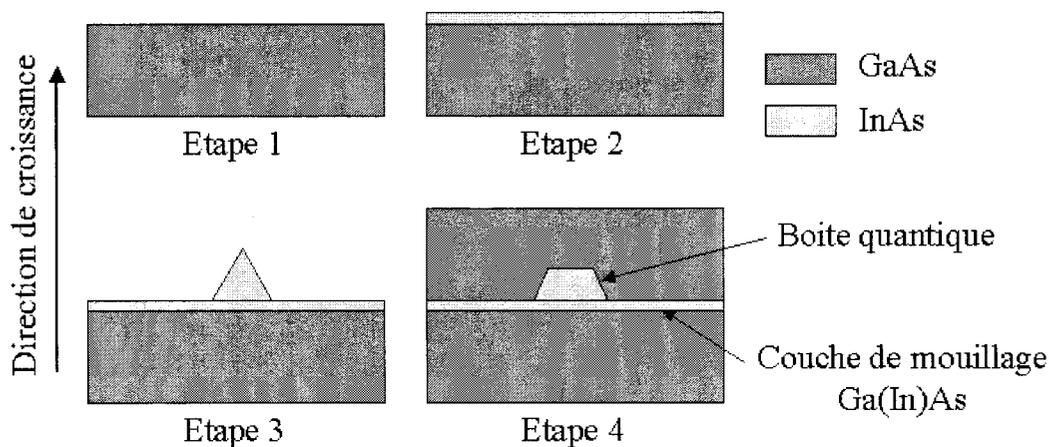


Figure IV- 2 : croissance d'une couche d'InAs sur un substrat de GaAs (100), croissance de type *Stranski-Krastanow*. Etape 1 : le substrat est un wafer de GaAs. Etape 2 : lors du dépôt des premières couches d'InAs, la croissance est de type

pseudomorphique. Etape 3 : nucléation des filots quantiques sur la couche de mouillage. Etape 4 : les QBs sont enterrés dans une matrice de GaAs.

Suivant les paramètres choisis lors de la croissance (nombre de mono-couches d'InAs, température de croissance et temps d'exposition), la densité surfacique en QBs varie de 10^9 à 10^{11} cm^{-2} [1]. Des études STM de la surface de GaAs (100) contenant des QBs prouvent que la distribution de ces nano-objets est homogène et qu'ils présentent majoritairement les mêmes dimensions [4, 10].

Ces filots peuvent ensuite être enterrés sous une couche de plusieurs nanomètres de GaAs. Une fois le wafer contenant un plan (100) de QBs enterrées est terminé, il est ensuite aminci puis clivé suivant sa direction (011) (cf. chapitre I). La surface (011) ainsi exposée présente une coupe transversale du plan (100) contenant des QBs d'InAs (cf. figure IV- 3).

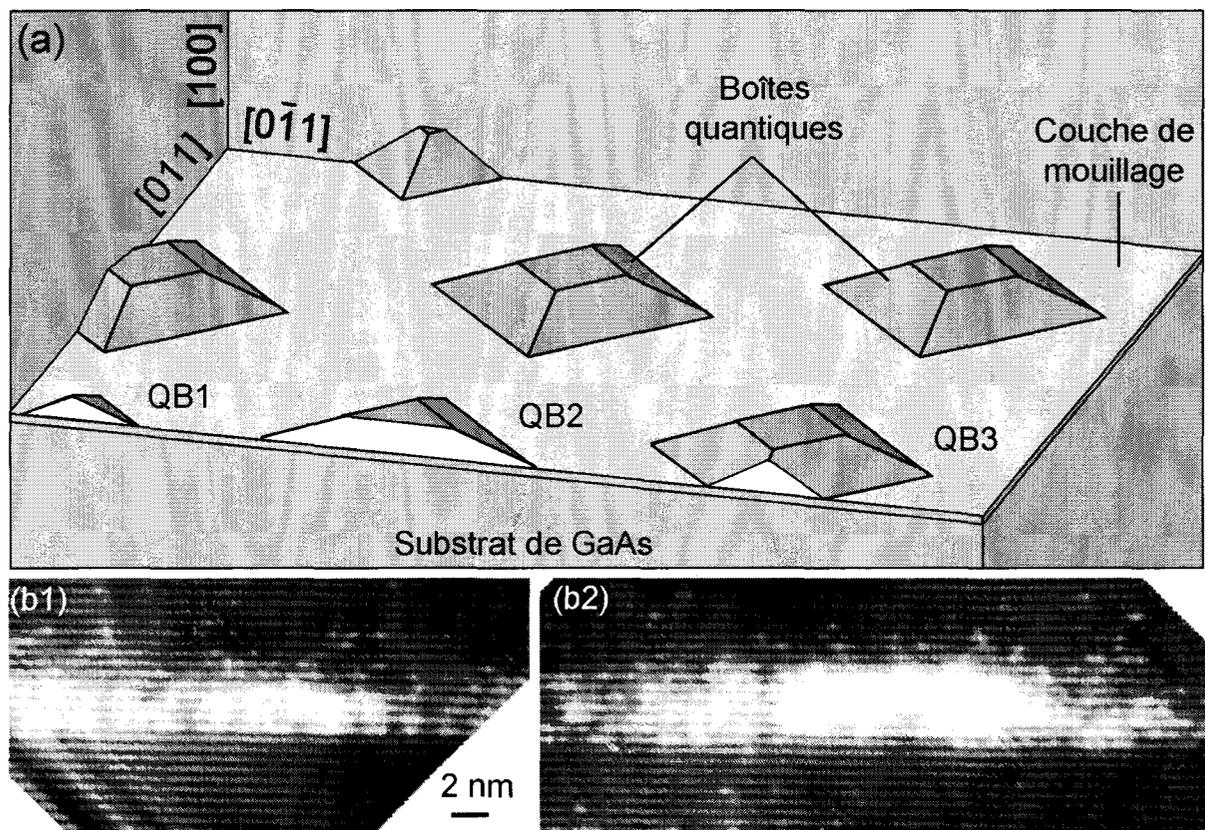


Figure IV- 3 : (a) schéma d'un échantillon clivé contenant un plan de boîtes quantiques. La couche supérieure de GaAs n'a pas été dessinée pour permettre l'observation des QBs sur le plan (100). Suivant la position du plan de clivage, les QBs peuvent être partiellement clivées (boîtes quantiques libellées QB1 à QB3). (b1) et (b2) images STM topographiques de deux QBs partiellement clivées (cas de QB1

et QB2 respectivement). L'échelle des gris varie de 0 (noir) à 4 Å (blanc).

Paramètres : 100 pA à +1,86 V.

La densité surfacique importante des QBs augmente la probabilité de présence d'une QB partiellement clivée dans la région de la surface (011). Dans ces conditions, la distribution des protusions visibles dans les couches d'InAs (figure IV- 2) correspond aux QBs contenues dans le plan de croissance (100) et dont une section (011) est exposée sur la surface clivée. Les figures IV- 3 (b1) et (b2) présentent des images STM topographiques à la résolution atomique de deux QBs partiellement clivées.

Sur ces images STM, les sections de QBs apparaissent plus claires que la couche de GaAs. De plus, la résolution atomique de l'image STM prouve que l'îlot présente une excellente qualité cristalline. L'interface entre le substrat de GaAs et l'îlot quantique est abrupte alors que l'interface entre l'îlot et la couche supérieure de GaAs est plus graduelle. La valeur de la corrugation observée sur une image STM en mode courant constant peut avoir différentes origines : (i) une variation purement topographique (comme dans le cas des marches atomiques), (ii) une variation locale des densités d'états (comme dans le cas d'un défaut ou d'une impureté chargée) ou enfin (iii) une combinaison de ces deux effets.

Des comparaisons entre des expériences STM et des simulations théoriques (Legrand et al. [7]) ont prouvé que les variations topographiques d'une QB clivée (ayant la forme d'une pyramide tronquée) sont dues principalement à la relaxation de la contrainte du matériau InAs enterré dans la matrice de GaAs lors du clivage. Cette relaxation se traduit sur les images STM pour certaines tensions (dont celle utilisée aux figures IV- 3 (b1) et (b2)) par une augmentation de la corrugation de 4 Å sur la QB.

IV.1.3 Modélisation des états électroniques d'une boîte quantique

L'étude topographique des sections (011) de QBs a montré que celles-ci ont une forme de pyramide tronquée ayant une base de 20 ± 1 nm et une hauteur de l'ordre de 4 ± 1 nm. Cette hauteur plus faible que les dimensions de la base entraîne que les états de plus faibles énergies propres à la QB proviennent du confinement suivant cette direction. Ces états peuvent être obtenus simplement en considérant un puit quantique rectangulaire. La figure IV- 4 présente l'allure de ce puit de potentiel d'énergie V_0 et de longueur L suivant la direction z .

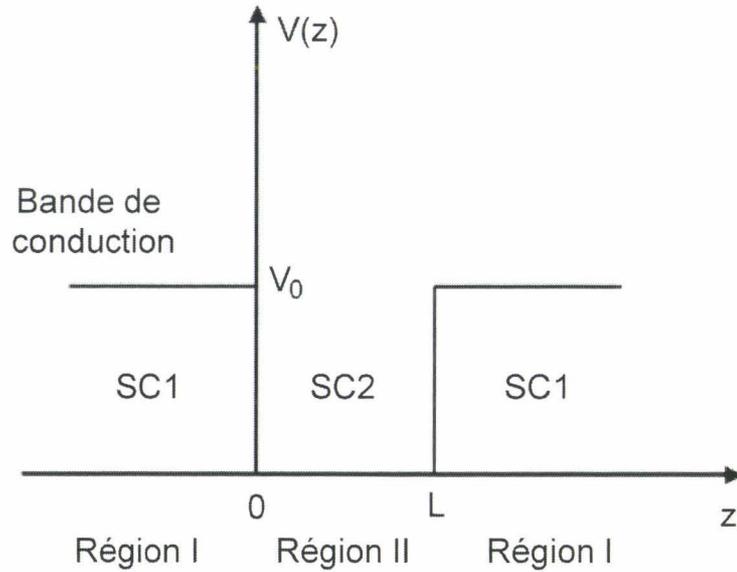


Figure IV- 4 : modèle d'un puit quantique rectangulaire constitué de deux semi-conducteurs SC1 et SC2.

Dans l'approximation de la masse effective, la fonction d'onde Ψ d'un électron est régie par l'équation de Schrödinger :

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) \Psi(x, y, z) + \frac{2m_i^*}{\hbar^2} (E - V(x, y, z)) \Psi(x, y, z) = 0$$

$$\text{avec } \Psi(x, y, z) = \Psi_x(x) \times \Psi_y(y) \times \Psi_z(z) \text{ et } E = E_x + E_y + E_z$$

soit (séparation des variables) :

$$\left(\frac{d^2}{da^2} \right) \Psi_a(a) + \frac{2m_i^*}{\hbar^2} (E_a - V(a)) \Psi_a(a) = 0 \quad (\text{IV- 1})$$

$$\text{avec } a = x, y \text{ ou } z$$

où Ψ est la fonction d'onde d'un électron, m_i^* la masse effective du porteur de charge (suivant le matériau), E l'énergie propre totale du système et $V(x, y, z)$ l'énergie du potentiel de confinement (suivant le matériau). La séparation des variables (x, y, z) nous permet de résoudre l'équation de Schrödinger suivant chaque direction de l'espace (équation (IV- 1)) lorsque l'énergie d'un électron est inférieure à V_0 .

Les constantes d'intégrations sont déterminées par les conditions aux limites : (i) la continuité de la fonction d'onde $\Psi_z(z)$ aux abscisses $z = 0$ et $z = L$ et (ii) la continuité de $(1/m_i^*)(d\Psi_z(z)/dz)$ aux interfaces. Dans le cas de la direction z , on obtient alors :

$$\sqrt{\frac{2m_2^* E_z}{\hbar^2}} L = \left(n\pi - 2 \arcsin \left(\sqrt{\frac{E_z}{V_0 \times \frac{m_2^*}{m_1^*} + E_z \left(1 - \frac{m_2^*}{m_1^*} \right)}} \right) \right) \quad (IV-2)$$

L'expression (IV- 2) définit les valeurs possibles de l'énergie E_z pour les états du puit quantique. La figure IV- 5 montre la distribution des énergies des premiers états dans le cas d'un puit quantique d'InAs dans une matrice de GaAs. On remarque que l'intervalle entre les énergies associées aux états du puit est plus importante dans la bande de conduction que dans celle de valence. Cette observation suggère qu'il est plus aisé de différencier les états de la bande de conduction à température ambiante (300 K). Dans la suite du chapitre, nous nous intéresserons donc plus particulièrement à ces derniers plutôt qu'à ceux de la bande de valence.

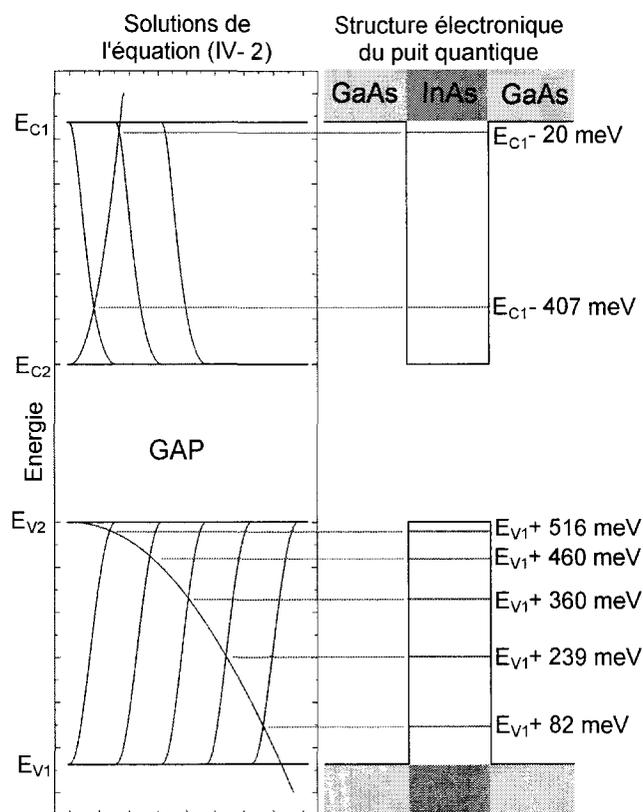


Figure IV- 5 : résolution de l'équation (IV- 2) et représentation schématique de la structure électronique d'un puit de potentiel de 535 meV (même offset entre les bandes de conductions et de valences du GaAs et du InAs) et de 5 nm d'épaisseur. Les énergies E_{V1} et E_{C1} (E_{V2} et E_{C2}) correspondent aux bords des bandes de valence et de conduction du GaAs massif (InAs massif). Les zones grisées de la structure électronique correspondent à des continuum d'états.

En tenant compte du confinement de la densité d'états dans les deux autres directions de l'espace ($L = 10$ nm suivant x et $L = 20$ nm suivant y), les premiers états dans la bande de conduction de la boîte quantique ont pour énergies $E_0 = E_{Cl} - 407$ meV (état fondamental), $E_0 - 66$ meV et $E_0 - 90$ meV (deux premiers états excités). Cette modélisation prédit que l'état fondamental et le premier état excité sont séparés de 66 meV (supérieure à $2 \times kT$ à température ambiante).

Des calculs théoriques de fonctions d'onde ([2, 7]) ont montré que l'état fondamental est de type 's' alors que le premier état excité est de type 'p' (présentant deux lobes suivant la direction $[0\bar{1}1]$). De plus, la relaxation des contraintes dans l'îlot dans la région de la surface (011) induit une courbure de bande négative de 500 meV, qui a pour conséquence de localiser les deux premiers états de la QB à proximité de la surface clivée (figure IV- 6).

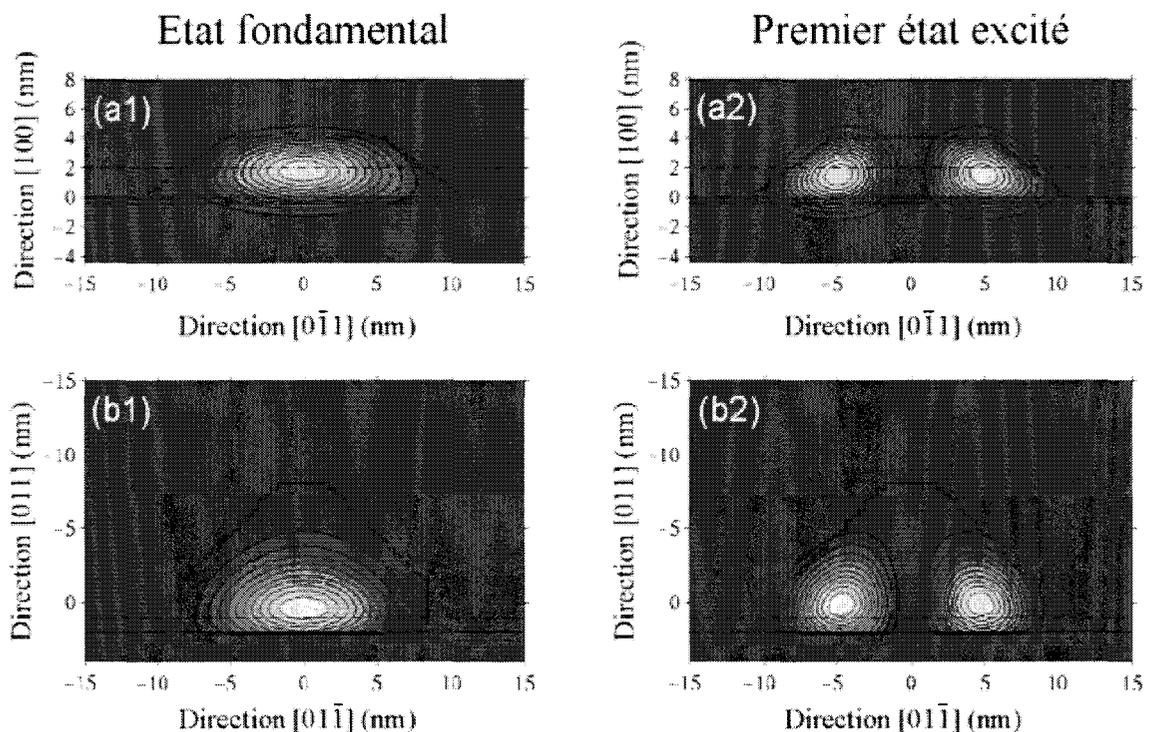


Figure IV- 6 : probabilité de présence des électrons liés à l'état fondamental (type 's') et au premier état excité (type 'p') d'un îlot d'InAs partiellement clivé et enterré dans une matrice de GaAs. Les lignes en pointillés indiquent la position des plans (100) (figures (a)) et (011) (figures (b)). Calculs effectués par C. Priester, d'après [7].

IV.1.4 Spectroscopie d'une boîte quantique individuelle

Avant de passer à l'étude de systèmes plus complexes, il est nécessaire de s'assurer de la validité du modèle d'atome artificiel d'une QB isolée dans une matrice de GaAs. La croissance contrôlée de fines couches d'InAs enterrées dans une matrice de GaAs suivant le mode *Stranski-Krastanow* conduit à la formation de nombreuses QBs d'InAs sur un plan (100) présentant des dimensions comparables. L'utilisation d'un microscope à effet tunnel étant particulièrement bien adaptée à l'étude des surfaces semi-conductrices et atomiquement planes, ce paragraphe est consacré à la présentation des caractérisations par microscopie à champ proche des propriétés électroniques d'une boîte quantique d'InAs isolée et partiellement clivée, appartenant à la surface (011) de l'échantillon.

Afin d'extraire les dépendances des propriétés structurales des îlots aux mesures STM, Grandidier et al. [11] ont effectué des mesures STS complémentaires, couplées aux images topographiques des QBs clivées : en même temps que l'acquisition de l'image topographique, des mesures STS $I(V)$ sont effectuées à chaque point de l'image. Cette technique, déjà utilisée au chapitre II sur des dopants de zinc, permet d'obtenir un relevé cartographique des propriétés électroniques du nano-objet. Les mesures STS dans la bande de conduction sont présentées à la figure IV- 7.

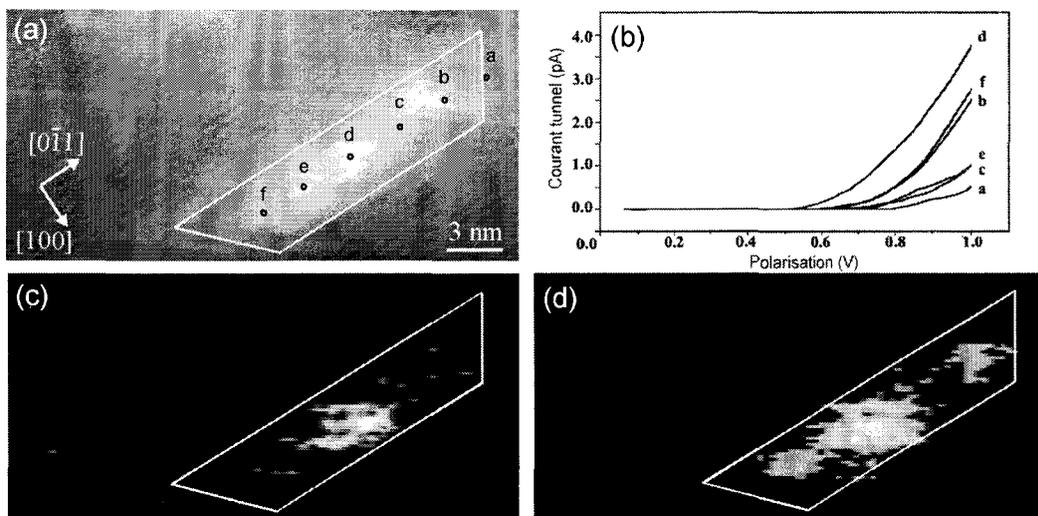


Figure IV- 7 : images STM topographiques et spectroscopiques sur une QB d'InAs isolée acquises simultanément. (a) image topographique à une polarisation de +2,15 V pour un courant de consigne de 120 pA, (c) et (d) images en courant à une polarisation de +0,69 et +0,82 V. La silhouette de la QB est délimitée par les lignes blanches et les échelles en gris des images (c) et (d) sont de 0,01 à 0,8 pA et 0,01 à 1,5 pA respectivement. D'après [11].

La figure IV- 7 montre l'image STM topographique acquise en même temps que les mesures spectroscopiques. Les contours de la QB sont indiqués par des lignes blanches et les points libellés 'a' à 'f' indiquent la localisation des mesures $I(V)$ de la figure IV- 7 (b). Le procédé d'acquisition des $I(V)$ est décrit dans le chapitre II et la distance pointe - surface est maintenue constante lors de la mesure STS. Suivant la position latérale de la pointe, le courant tunnel croît différemment. Pour mieux visualiser la distribution latérale du courant sur la face clivée de la QB d'InAs, deux images spectroscopiques des $I(V)$ aux polarisations +0,69 V et +0,82 V sont présentées aux figures IV- 7 (c) et (d). La variation de la polarisation influe directement sur le motif des états les plus bas en énergies :

- (i) pour des polarisations comprises entre 0 et 0,55 V, aucune variation de courant supérieure à 0,02 pA n'est observable.
- (ii) à partir de 0,55 V, une tache claire apparaît au centre de la QB et est nettement visible à 0,69 V (figure IV- 7 (c)).
- (iii) enfin, à partir de 0,75 V, deux taches claires supplémentaires apparaissent de part et d'autre de la tache centrale (figure IV- 7 (d)).

Lors du balayage de la pointe, la forte polarisation de l'échantillon ($> +2,0$ V) rend le courant tunnel peu sensible aux propriétés électroniques de la QB lors de l'acquisition de l'image topographique. Dans ces conditions, la boucle de contre-réaction maintient une distance entre la pointe et la surface identique quelque soit la position de la pointe sur la surface. Les variations topographiques de la QB clivée n'ont donc aucune influence sur les mesures spectroscopiques et n'expliquent pas les motifs observables sur les images en courant.

Ces variations de l'intensité du courant tunnel observables sur les images IV- 7 (c) et (d) reflètent la distribution spatiale des états confinés dans la QB. Etant donné que les seuls états susceptibles de participer au courant tunnel sont ceux ayant une énergie comprise entre le niveau de Fermi de la pointe et celui de l'échantillon, on en déduit que le motif observable à +0,69 V correspond à l'état fondamental de la QB alors que celui à +0,82 V se rapporte aux contributions de l'état fondamental et du premier état excité.

Ces observations expérimentales ont été confirmées par des calculs théoriques de structure de bande d'une QB clivée [2, 7] (figure IV- 6). Ces derniers montrent que les énergies des deux premiers états de la QB sont respectivement -307 meV et -190 meV par rapport au minimum de la bande de conduction du GaAs. En comparant la théorie avec les

résultats expérimentaux, on constate que le motif de la figure IV- 7 (c) coïncide avec l'amplitude de la fonction d'onde de l'état fondamental alors que celui de la figure IV- 7 (d) correspond à une combinaison linéaire de l'état fondamental et du premier état excité. De plus, la différence d'énergie entre ces deux états est cohérente avec celle mesurée expérimentalement (environ 100 meV).

En conclusion, un STM sous vide et à température ambiante a été utilisé pour étudier la morphologie et la répartition latérale des états électroniques liés d'électrons et confinés dans une QB d'InAs. Les mesures spectroscopiques sur ce nano-objet ont mis en évidence une quantification des énergies des états liés à la QB. L'intervalle entre ces énergies est plus importante que l'agitation thermique à température ambiante. Parmi ces états de la bande de conduction, l'état fondamental et le premier état excité ont été observés et caractérisés. Récemment, Johal et al. [8] ont observé une quantification des états de la bande de valence liés à une QB sur la surface (100) d'un plan de QBs.

La densité d'états associée aux QBs présente une distribution discrète d'états, similaire à celle associée à un atome, mais dont les énergies des états varient en fonction des dimensions du nano-objet. Or les propriétés morphologiques des QBs auto-assemblées dépendent directement de ses conditions de croissance. Ainsi, l'analogie entre la structure électronique d'un atome et d'une QB est fondée et une QB isolée peut être considérée en première approximation comme étant un atome artificiel. Ces QBs apparaissent alors comme étant des nano-objets élémentaires idéaux pour constituer des dispositifs quantiques plus complexes.

IV.2 Boîtes quantiques couplées d'InAs dans du GaAs

IV.2.1 Introduction

Lors de la croissance en mode *Stranski-Krastanow* de superstructures composées d'une alternance de plans de QBs et de couches de GaAs, la contrainte induite par le désaccord de maille entre le GaAs et l'InAs favorise un alignement vertical des QBs. La possibilité d'empiler aisément des QBs et de contrôler précisément l'épaisseur de la couche de GaAs les séparant ouvre alors la voie à l'étude de QBs couplées. On peut alors se poser la question de la validité de l'analogie entre la structure électronique d'une molécule diatomique et celle d'une paire de QBs empilées. Cette partie a pour but de comparer à l'aide d'un STM le couplage entre deux QBs supposées identiques et celui d'un régime de type moléculaire.

IV.2.2 Auto-alignement vertical des boîtes quantiques d'InAs

La figure IV- 8 montre une image STM des états vides à grand échelle d'une superstructure composée d'une alternance entre des couches d'InAs et des couches de GaAs déposées sur un substrat (100) de GaAs. L'échantillon est composé de quinze plans de QBs séparés par des couches de 15 nm de GaAs. Chaque ligne claire perpendiculaire à la direction de croissance représente une vue de coupe d'une couche de mouillage. Disposée le long de ces couches, on observe des protusions claires correspondant à des QBs partiellement clivées. Les positions des QBs appartenant à ces couches d'InAs successives sont corrélées : certaines QBs partiellement clivées sont alignées verticalement (suivant la direction de croissance [100]). Bien que la forme et la taille apparente des QBs d'une même colonne soient du même ordre de grandeur, une augmentation monotone du diamètre apparent des QBs est visible dans certains cas. Cette variation est due d'une part à une légère inclinaison suivant les directions [011] et $[0\bar{1}1]$ par rapport à la direction de croissance de la pile de QBs et d'autre part, à une augmentation sensible du volume des QBs lors des croissances successives de plans d'InAs de même épaisseur [13-15].

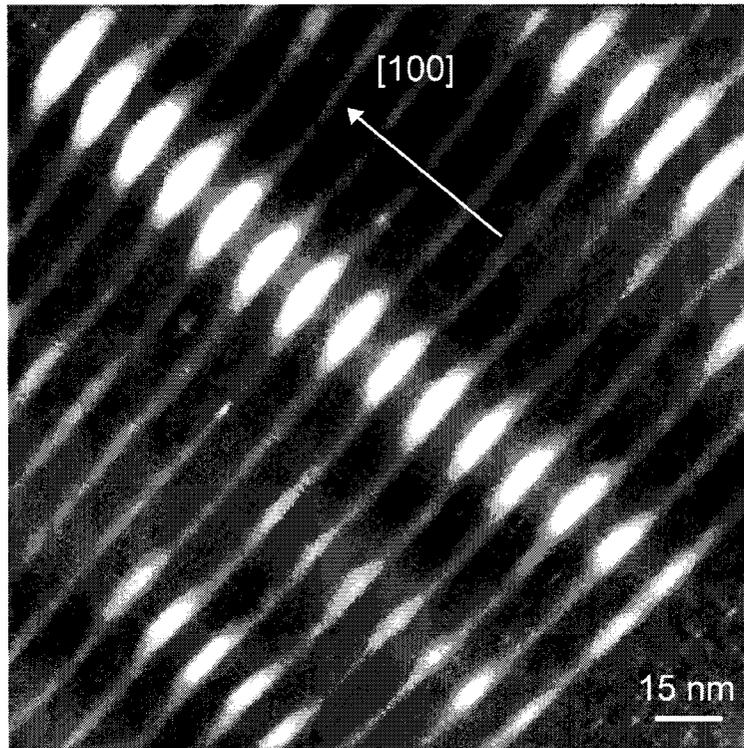


Figure IV- 8 : image STM ($200 \times 200 \text{ nm}^2$) d'une superstructure composée de quinze plans d'InAs de 2,3 monocouches déposées chacune en 20 secondes à $520 \text{ }^\circ\text{C}$. Ces plans de QBs sont séparés d'une couche de 15 nm de GaAs. Paramètres d'imagerie : 200 pA à $-1,8 \text{ V}$. D'après [7].

Les mesures expérimentales de Legrand et al. [7] montrent que la probabilité d'alignement vertical des îlots augmente lorsque l'épaisseur de la couche intermédiaire de GaAs diminue : suivant les conditions expérimentales de dépôt de l'InAs, la probabilité d'alignement vertical dépasse les 80 % lorsque l'épaisseur de la couche de GaAs est inférieure à 15 nm.

Lorsqu'une fine couche d'InAs (épaisse de quelques mono-couches atomiques) est déposée sur un substrat de GaAs (100), le désaccord de mailles entre ces deux composés entraîne la formation de boîtes d'InAs sur la surface (100) de dimensions similaires (croissance de type *Stranski-Krastanow*). Quand une couche de GaAs enterre ces îlots d'InAs, la forme de pyramide tronquée des QBs conduit à la création d'un gradient de contrainte s'étendant à la verticale des agrégats d'InAs qui tend à réduire le désaccord de maille entre le GaAs et l'InAs en surface. Au cours de la croissance du plan d'InAs suivant, le champ de contrainte provoque une migration des atomes d'indium sur la surface (100) vers la position des QBs de la couche du dessous : la nucléation d'un îlot se fait alors préférentiellement au

dessus d'un îlot de la couche précédente [16-18] (figure IV- 9). Cette technique simple, qui n'a recourt à aucune lithographie, permet d'auto-organiser la disposition spatiale de nano-cristaux très précisément et ainsi de favoriser leur interaction.

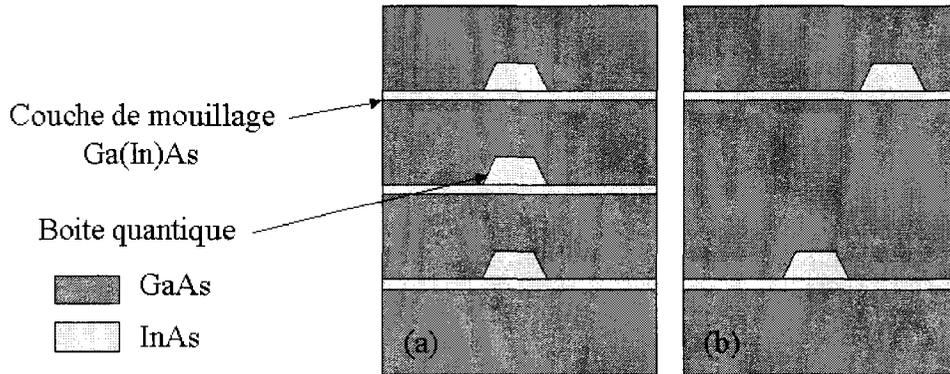


Figure IV- 9 : croissance de plans successifs d'InAs sur un substrat de GaAs. Lors du dépôt d'une couche supplémentaire d'InAs, l'épaisseur de GaAs intermédiaire joue un rôle important dans la disposition des QBs : une faible épaisseur (cas (a)) favorise l'alignement vertical des QBs appartenant à différentes couches d'InAs alors qu'il n'y a plus de corrélation si la couche est plus épaisse (cas (b)).

IV.2.3 Couplage électronique entre deux nano-cristaux

Dans la première partie de ce chapitre, on a montré qu'une QB d'InAs enterrée dans une matrice de GaAs présente un diagramme d'énergie discret. On peut modéliser le couplage vertical entre deux QBs, supposées identiques, empilées et séparées par une fine couche de GaAs en s'inspirant du modèle d'une molécule diatomique. Dans le cas des QBs, l'Hamiltonien des électrons suivant la direction z s'écrit :

$$H_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_1^*} \frac{d^2}{dz^2} + V_1(z) \text{ et } H_2 = -\frac{\hbar^2}{2m_2^*} \frac{d^2}{dz^2} + V_2(z) \quad (\text{IV- 3})$$

où $V_1(z)$ et $V_2(z)$ correspondent aux puits de potentiel des QBs et m_i^* à la masse effective d'un électron dans le GaAs ($i = 1$) ou l'InAs ($i = 2$) (cf. figure IV- 10).

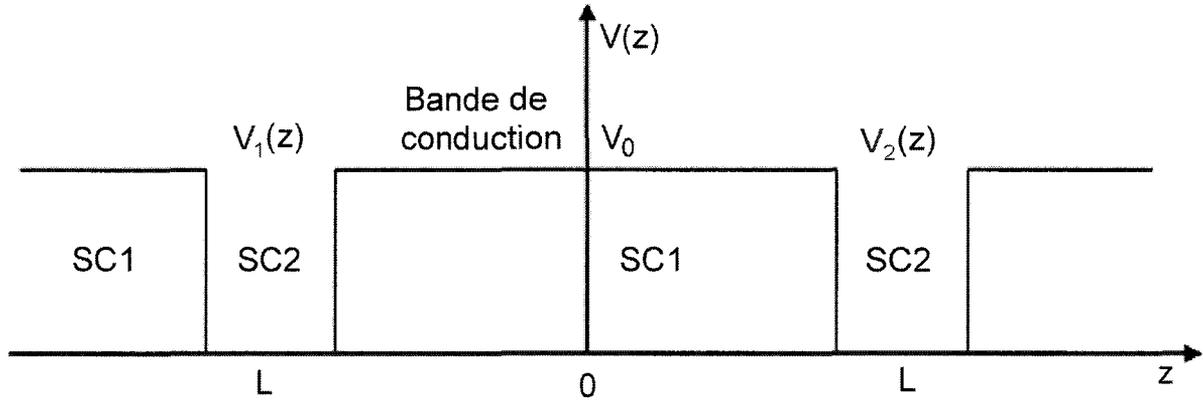


Figure IV- 10 : modèle de deux puits quantiques rectangulaires supposés identiques et constitués de deux semi-conducteurs SC1 et SC2.

Dans la mesure où l'on connaît les états propres et les fonctions propres dans chacun des puits supposés indépendants, les équations de Schrödinger dans les QBs isolées sont :

$$H_1 \Psi_1(z) = E_0 \Psi_1(z) \text{ et } H_2 \Psi_2(z) = E_0 \Psi_2(z) \quad (\text{IV- 4})$$

où E_0 représente l'énergie des états propres dans chacun des puits en l'absence de couplage. Si on néglige les interactions avec les états de plus grande énergie, la fonction d'onde Ψ du système total s'écrit alors :

$$\Psi(z) = a \times \Psi_1(z) + b \times \Psi_2(z) \quad (\text{IV- 5})$$

où a et b sont des constantes réelles. En reportant l'expression (IV- 5) dans les équations (IV- 4), en multipliant à gauche par $\Psi^*(z)$ et en intégrant sur tout l'espace, on obtient un système de deux équations à deux inconnues (a et b) dont le déterminant est :

$$\begin{vmatrix} E_0 + d - E & (E_0 - E) \times r + c \\ (E_0 - E) \times r + c & E_0 + d - E \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{IV- 6})$$

où $r = \langle \Psi_1(z) | \Psi_2(z) \rangle = \langle \Psi_2(z) | \Psi_1(z) \rangle$ représente l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde, $d = \langle \Psi_1(z) | V_2(z) | \Psi_1(z) \rangle = \langle \Psi_2(z) | V_1(z) | \Psi_2(z) \rangle$ représente les intégrales de dérives, qui traduisent la dérive des niveaux d'énergies de chacun des puits résultant de la présence de

l'autre puit et $c = \langle \Psi_1(z) | V_1(z) | \Psi_2(z) \rangle = \langle \Psi_2(z) | V_2(z) | \Psi_1(z) \rangle$ représente les intégrales de couplage, qui traduisent l'interaction entre les niveaux associés à chacun des puits. Si on néglige les intégrales 'r' et 'd', les solutions non triviales sont de la forme :

$$E_+ = E_0 + c \quad (\text{IV-7})$$

$$E_- = E_0 - c$$

Le diagramme énergétique du modèle moléculaire est donné à la figure IV- 11 (a). Ce modèle simple explique l'origine de la levée de dégénérescence des niveaux d'énergies des QBs lorsque celles-ci sont couplées. L'état associé à l'énergie la plus basse (la plus haute) est appelée état liant (état antiliant). Des descriptions plus réalistes du couplage entre deux QBs empilées d'InAs ont déjà été réalisées [19]. La figure IV-11 (b) présente les résultats de Fonseca et al. [20] et Sheng et al. [21]. En ajustant les paramètres de couplages au cas des QBs, le modèle moléculaire décrit correctement le couplage vertical entre deux îlots. Notons que dans le cas de l'orbitale de type 's', l'état de plus faible énergie (état liant) présente une densité de probabilité d'électrons qui n'est pas exclusivement localisée dans les QBs : cette distribution est propre aux systèmes couplés [22].

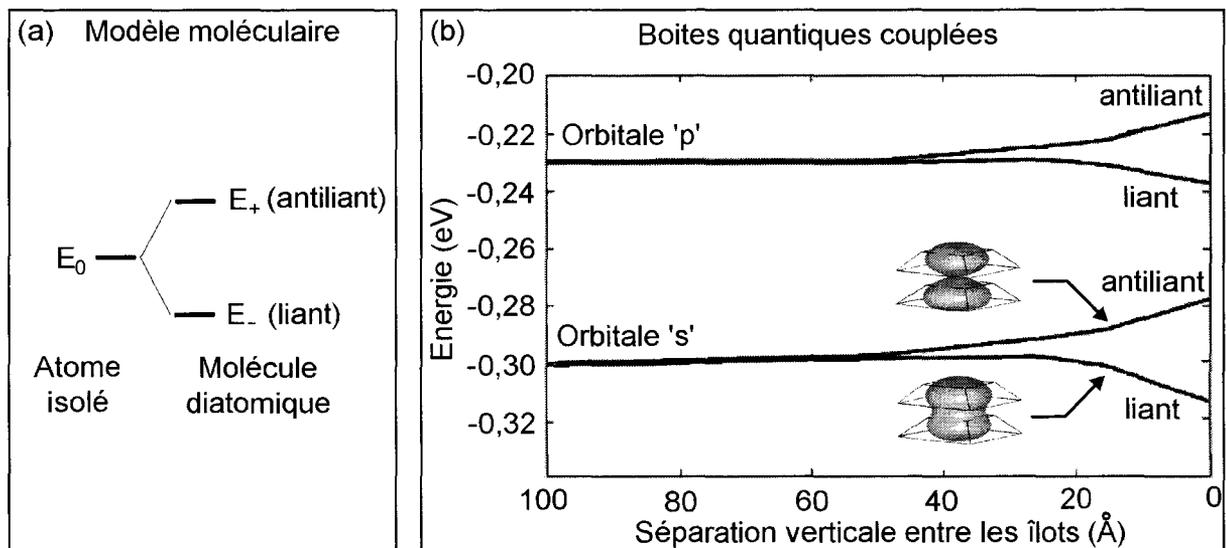


Figure IV- 11 : (a) levée de dégénérescence de l'état fondamental d'un atome lorsque celui-ci forme une molécule diatomique. (b) calcul théorique de la variation des énergies propres des deux premiers états d'une paire de QBs empilées en fonction de

l'épaisseur de GaAs qui les sépare, en tenant compte de la contrainte et de la forme des îlots (d'après [20]). Les énergies sont données par rapport au minimum de la bande de conduction du GaAs. Suivant la nature de l'état (liant ou antiliant), la distribution de la densité de probabilité des électrons dans les QBs varie (d'après [21]).

En conclusion, ces résultats suggèrent que lorsque deux QBs supposées identiques et empilées verticalement sont séparées par une fine couche intermédiaire de GaAs, un couplage entre ces deux nano-cristaux apparaît et entraîne une levée de dégénérescence des niveaux d'énergies en états liants et états antiliants similaires à celle observée dans le cas d'une molécule diatomique. Les électrons ne sont plus localisés exclusivement dans les QBs. De plus, lorsque la barrière tunnel de GaAs a une épaisseur inférieure à 1 nm, la différence d'énergie entre ces deux états dégénérés est supérieure à l'agitation thermique à température ambiante (25 meV). Ces états sont donc susceptibles d'être différenciés par des mesures STS à 300 K.

IV.2.4 Résultats expérimentaux

L'auto-alignement vertical des superstructures de QBs peut être exploité pour coupler deux QBs entre elles : dans le cadre de cette thèse, nous étudions le cas de deux plans de QBs d'InAs séparés par une fine couche de GaAs intermédiaire et présentant des paires de QBs empilées. A cette fin, des échantillons contenant des biplans de QBs ont été synthétisés : séparés par une couche de 100 nm de GaAs, chaque biplan est composé d'un plan de 2,3 mono-couches d'InAs, d'une couche intermédiaire de 3 nm de GaAs suivi d'un plan de QBs d'épaisseur variable (entre 1,2 et 2,3 mono-couches). La structure particulière de l'hétérostructure est choisie pour mesurer expérimentalement l'influence de l'épaisseur du second plan d'InAs sur l'homogénéité et la distribution latérale des paires de QBs. La figure IV- 12 montre une image STM $600 \times 600 \text{ nm}^2$ de la face (011) de cette hétérostructure. On y observe de nombreuses marches atomiques créées lors du clivage de l'échantillon et dues à la contrainte introduite par les nombreux plans rapprochés d'InAs. Les biplans apparaissent comme deux lignes claires perpendiculaires à la direction de croissance [100]. Un zoom sur ces lignes nous permet d'observer des zones plus claires correspondant à des QBs partiellement clivées. L'image en bas à gauche de la figure IV- 12 montre un zoom de $30 \times 30 \text{ nm}^2$ du biplan à l'extrême gauche. Les protusions alignées suivant la direction de croissance

correspondent à des paires de QBs empilées. La corrugation importante de ces protusions suggère qu'elles correspondent à des boîtes quantiques partiellement clivées en leur milieu. L'étude topographique des biplans clivés de différentes épaisseurs prouve que la probabilité d'observer deux QBs empilées de dimensions similaires est plus grande lorsque l'épaisseur du second plan est de 1,9 mono-couche. Entre deux QBs alignées verticalement, la couche intermédiaire de Ga(In)As est estimée à $1,8 \pm 0,1$ nm. Une barrière tunnel de cette épaisseur devrait en principe rendre le couplage électronique possible entre ces QBs.

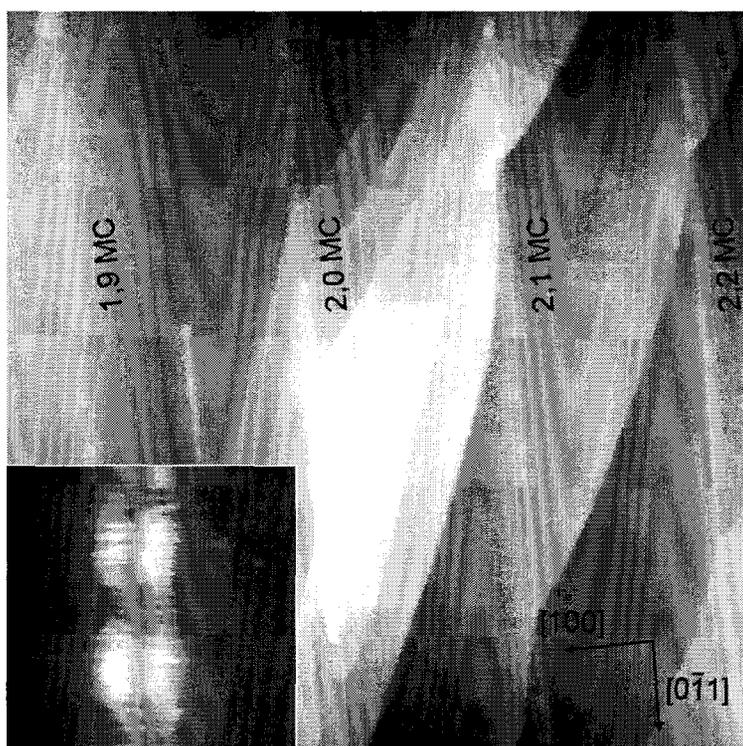


Figure IV- 12 : image STM topographique 600×600 nm² montrant quatre biplans d'InAs. L'image STM en encart est un zoom 30×30 nm² du biplan à l'extrême gauche de l'image principale. Paramètres : -2,4 V à 40 pA (grand scan) et 2,4 V à 80 pA (zoom).

L'étude topographique de la surface (011) de l'échantillon contenant des biplans de QBs a montré que des plans empilés de 2,3 et 1,9 mono-couches d'épaisseurs respectivement présentent de nombreuses paires de QBs de dimensions comparables et correctement alignées suivant la direction de croissance.

Afin de sonder les niveaux d'énergies propres du système quantique composé d'une paire de QBs, des mesures STS complémentaires sont effectuées. La technique expérimentale

est la même que celle décrite dans la première partie de ce chapitre. La figure IV- 13 montre une image STM topographique ainsi que trois images en courant acquises simultanément pour des polarisations de +0,20, +0,28 et +0,35 V sur une paire de QBs.

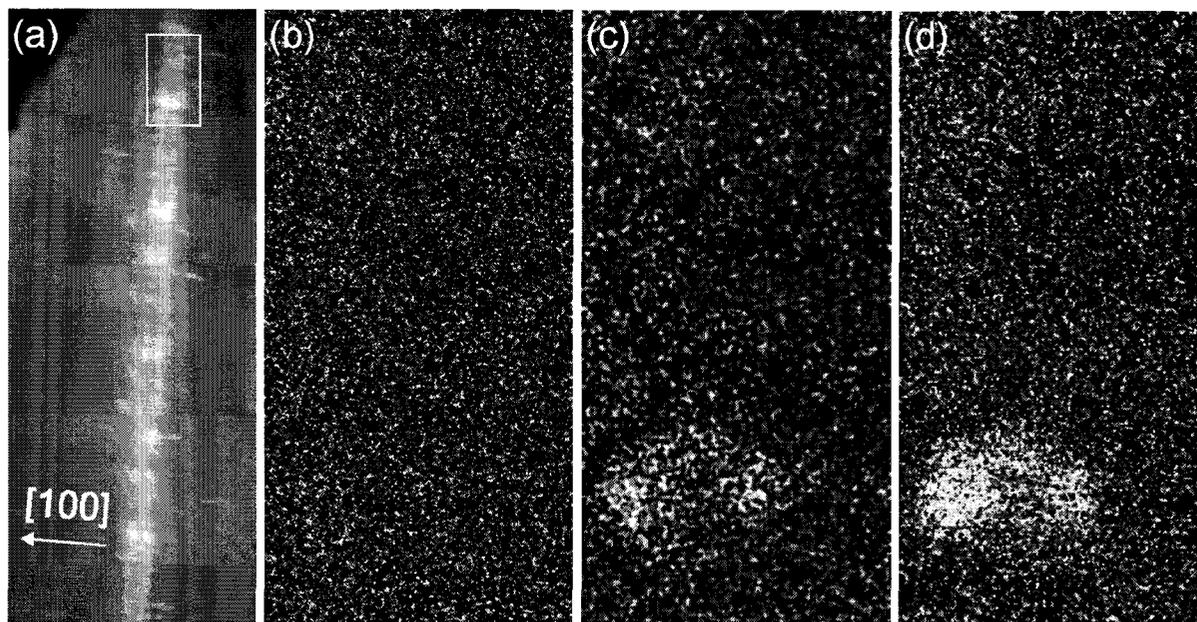


Figure IV- 13 : (a) image STM $75 \times 170 \text{ nm}^2$ du biplan à 2,3 et 1,9 mono-couches. La zone entourée en blanc indique la zone des mesures STS. (b) à (d) : images en courant de $15 \times 30 \text{ nm}^2$ acquises simultanément pour des polarisations de +0,20 (b), +0,28 (c) et +0,35 V (d). L'échelle des gris varie de 0 (noir) à 1,5 pA (blanc). Paramètres : +2,0 V à 220 pA.

Pour des polarisations comprises entre 0 et +0,25 V, aucun motif n'est visible sur les images en courant. Lorsque la polarisation augmente de quelques dizaines de meV, on distingue des taches claires localisées sur les QBs. A ces faibles polarisations, seul l'état fondamental est sondé. Les images (c) et (d) montrent que la distribution latérale en courant est composée de deux taches distinctes : la tache localisée sur la boîte quantique du deuxième plan est plus claire et plus étendue que celle localisée sur la boîte quantique du premier plan. Ces taches correspondent à des états propres de chaque îlot et sont principalement localisées sur les faces (011) clivées des îlots : on en déduit que ces deux îlots empilés verticalement ne sont pas couplés. D'autres paires d'îlots appartenant au même biplan ont été examinées et des résultats similaires ont été trouvés : contrairement aux prédictions des modèles théoriques, les états fondamentaux des deux QBs d'InAs ne sont pas délocalisés. Quelles peuvent en être les causes ?

Tout d'abord, les mesures expérimentales ne permettent pas de connaître avec précision la morphologie et la composition d'une boîte quantique. Or, la forme exacte du nano-cristal (cylindre, lentille ou pyramide tronquée), la composition et l'épaisseur de la couche de mouillage ainsi que l'interdiffusion d'atomes d'indium dans la matrice de GaAs ont une influence sur la structure électronique de l'îlot.

Ensuite, bien que les QBs alignées verticalement semblent toutes présenter la même corrugation, les images STM de la surface (011) ne montrent pas l'ensemble des îlots : la position des QBs peut varier légèrement entre îlots appartenant à un même empilement due à une inclinaison suivant les directions $[011]$ et $[0\bar{1}1]$ de celui-ci. La structure électronique d'une QB étant très sensible à ces déplacements, ces variations peuvent expliquer un décalage d'énergies assez important entre les niveaux fondamentaux des deux QBs empilées pour empêcher leur couplage électronique.

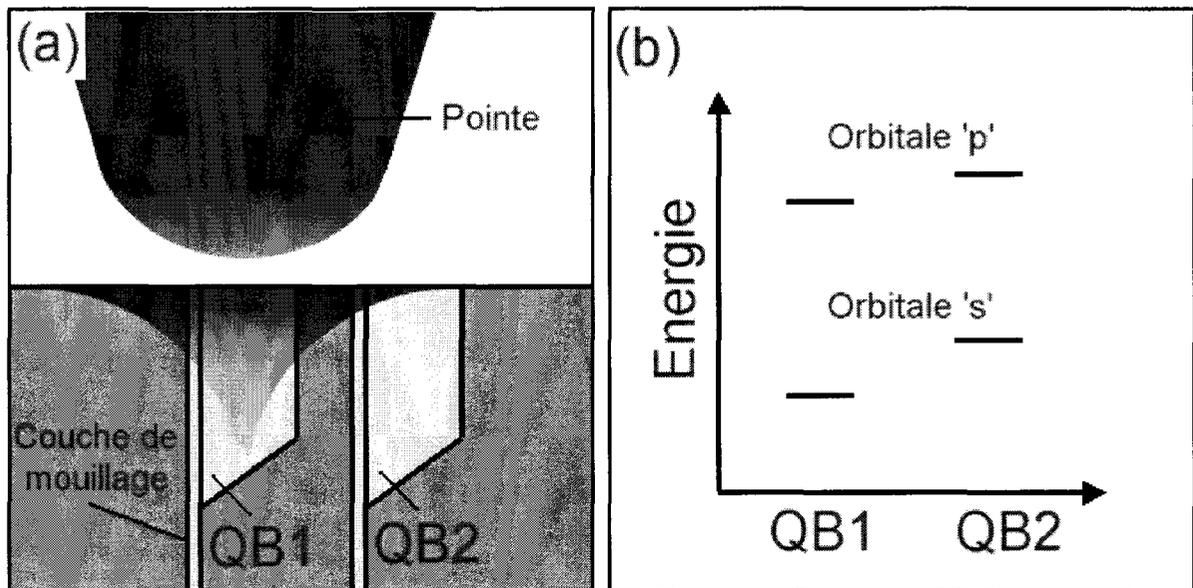


Figure IV- 14 : vue schématique (a) de l'apex de la pointe au dessus de la surface clivée et (b) de la structure électronique des QBs. La zone grisée indique la localisation *spatiale* de la courbure de bande induite par la pointe (TIBB).

Enfin, l'influence de la sonde du microscope STM joue un rôle primordiale dans l'acquisition des données : au chapitre I, nous avons montré que l'énergie des bords des bandes de valence et de conduction de l'échantillon varie dans la région de la surface en fonction du champ électrique entre la pointe et la surface de l'échantillon. Cet effet, appelé

courbure de bande induite par la pointe, joue un rôle important lors de l'interprétation des mesures spectroscopiques. Dans le cas des boîtes quantiques empilées, la position de la pointe modifie localement l'énergie des états associés aux QBs (cf. figure IV- 14).

Dans ces conditions, la présence de la sonde du microscope à effet tunnel perturbe l'énergie du système de QBs en décalant localement les énergies propres des QBs. Les énergies propres des QBs empilées n'étant plus égales, le couplage électronique entre les deux îlots empilés n'est plus favorisé et les fonctions d'onde qui leurs sont associées sont uniquement localisées dans les QBs.

Conclusion

De nombreuses études sur la formation de QBs d'InAs dans une matrice de GaAs ont montré que pour une couche d'InAs d'épaisseur comprise entre 1,6 et 3,0 mono-couches, il y a nucléation d'îlots d'InAs. Suivant les paramètres de croissance, ces îlots présentent une forme de pyramide tronquée d'environ 20 nm de base et 4 nm de haut.

Les images STM à la résolution atomique ont montré que ces nano-objets ont une bonne qualité cristalline. Des mesures STS complémentaires ont prouvé que ces nano-cristaux présentent une densité d'états discrète comparable à celle d'un atome. L'énergie propre des états étant corrélée aux dimensions de l'îlot, ces QBs peuvent être considérées en première approximation comme des « atomes artificiels ».

La croissance de superstructures composées d'une alternance de couches d'InAs et de GaAs a mis en évidence un alignement vertical des QBs induit par la contrainte dans l'hétérostructure lors de son épitaxie. Cette particularité permet de synthétiser des empilements verticaux de paires de QBs. Des simulations théoriques suggèrent que l'organisation verticale des QBs empilées et séparées par une fine barrière tunnel de GaAs (< 2 nm) entraîne un couplage de leurs propriétés électroniques. Ce couplage conduit à l'hybridation des orbitales propres des boîtes quantiques pour donner lieu à des niveaux liants et antiliants (cas similaire à celui d'une molécule diatomique).

Des mesures STS ont été effectuées afin de confirmer ces prédictions : nos expériences STS ont montré l'absence de couplage entre deux QBs empilées. L'incompatibilité entre nos mesures et les simulations théoriques peut être expliquée d'une part par l'incertitude quant à la morphologie exacte de la couche de mouillage et de l'îlot quantique et d'autre part par l'influence de la sonde locale du STM sur les niveaux d'énergies.

Des solutions sont toutefois envisageables : lorsque des QBs sont placées dans un champ électrique, leurs énergies propres varient en fonction de l'intensité de ce champ [23]. En modifiant un STM afin de placer l'échantillon et la pointe dans un champ électrique donné, on peut alors choisir sa valeur afin de diminuer la courbure de bande induite par la pointe pour les polarisations propres aux états des QBs.

Références bibliographiques

- [1] A. Sasaki, Superlattices and Microstructures, 31 (2-4), 159 (2002)
K. Jacobi, Prog. in Surf. Sci. 71, 185-215 (2003)
- [2] M. Grundmann, O. Stier et D. Bimberg, Phys. Rev. B 52 (16), 11969 (1995)
Thèse de A. Vasanelli, « *Transitions optiques interbandes et intrabandes dans les boîtes quantiques simples et couplées verticalement* » (2002)
- [3] J. Y. Marzin et al., Phys. Rev. Lett. 73 (5), 716 (1994)
- [4] O. G. Schmidt et al., Surf. Sci. 514, 10 (2002)
- [5] H. S. Lee et al., Jour. of Crystal Growth 241, 63 (2002)
O. Suekane et al., Mat. Sci. Eng. B88, 158-163 (2002)
- [6] M.V. Maximov et al., Jour. of Appl. Phys. 83 (10) , 5561 (1998)
- [7] Thèse de B. Legrand, « *Elaboration et caractérisation physique par microscopie à champ proche de nanostructures semi-conductrices* », Lille (2000)
B. Legrand et al., Appl. Phys. Lett. 73 (1), 96 (1998)
B. Legrand et al., Appl. Phys. Lett. 74 (18), 2608 (1999)
- [8] T. K. Johal et al., Phys. Rev. B 66, 075336 (2002)
- [9] T. Maltezopoulos et al., Phys. Rev. Lett. 91 (19), 196804 (2003)
- [10] K. Yamaguchi, Y. Saito et R. Ohtsubo, Appl. Surf. Sci. 190, 212-217 (2002)
- [11] B. Grandidier et al., Phys. Rev. Lett. 85 (5), 1068 (2000)
- [12] C. Pal, E. Towe et S. Chen, Appl. Phys. Lett. 78 (26), 4133 (2001)
D. M. Bruls et al., Appl. Surf. Sci. 190, 258-263 (2002)

- [13] H. Heidemeyer, S. Kiravittaya, C. Müller, N. Y. Jin-Phillipp et O. G. Schmidt, *Appl. Phys. Lett.* 80 (9), 1544 (2002)
- [14] C. Y. Lee et al., *Mat. Res. Bull.* 39, 135-139 (2004)
- [15] Q. Zhang et al., *Appl. Phys. Lett.* 78 (24), 3830 (2001)
- [16] G. S. Solomon, J. A. Trezza, A. F. Marshall et J. S. Harris, *Phys. Rev. Lett.* 76 (6), 952 (1996)
- [17] W. Wu et al., *Appl. Phys. Lett.* 71 (8), 1083 (1997)
- [18] Q. Xie et al., *Phys. Rev. Lett.* 75 (13), 2542 (1995)
- [19] M. Bayer et al., *Science* 291, 451 (2001)
- [20] L. R. C. Fonseca, J. L. Jimenez et J. P. Leburton, *Phys. Rev. B* 58 (15), 9955 (1998)
Erratum : L. R. C. Fonseca, J. L. Jimenez et J. P. Leburton, *Phys. Rev. B* 60 (3), 2127 (1999)
- [21] W. Sheng et J. P. Leburton, *Appl. Phys. Lett.* 81 (23), 4449 (2002)
- [22] W. Jaskólski, M. Zieliński et G. W. Bryant, *Phys. E* 17, 40 (2003)
- [23] W. Sheng et J. P. Leburton, *Phys. Rev. Lett.* 88 (16), 167401 (2002)

CONCLUSION

La miniaturisation constante des composants électroniques à base de semi-conducteurs impose l'utilisation d'outils spécialisés capables de sonder la matière à l'échelle de l'atome. Parmi ces outils, le microscope à effet tunnel offre de nombreuses possibilités telles qu'observer l'agencement des atomes d'une surface conductrice et cristalline, ou sonder localement sa structure électronique. L'objectif de cette thèse était d'identifier et de déterminer à l'aide d'un STM les structures électroniques associées à des impuretés, des défauts ponctuels et des systèmes de boîtes quantiques auto-assemblées.

Avant de pouvoir sonder ces états, il était nécessaire de mettre au point un procédé permettant d'améliorer la reproductibilité des expériences : d'une part, l'amincissement et le clivage des échantillons de semi-conducteurs III-V ont permis d'obtenir des surfaces (011) présentant de larges terrasses atomiquement planes, propices à l'étude STM et d'autre part, la préparation des sondes STM a assuré la stabilité de la jonction tunnel lors des mesures.

Le choix de l'arséniure de gallium et de ses composés comme échantillons repose d'une part sur les compétences de l'IEMN sur la croissance et la caractérisation des semi-conducteurs III-V et d'autre part, sur ses propriétés électroniques (gap direct, absence d'états surfaciques dans la région du gap, capacité à être dopé avec des impuretés magnétiques...). Notre étude de la surface (011) intrinsèque a confirmé l'importance de la densité d'états en surface sur la corrugation des images STM. Enfin, l'influence de l'interaction entre la pointe STM et l'échantillon sur les propriétés électroniques de la surface (courbure de bande induite par la pointe) a été mise en évidence. Cette interaction joue un rôle fondamental dans l'interprétation de nos résultats spectroscopiques.

En tenant compte des influences de la courbure de bande induite par la pointe et de la discontinuité de la permittivité diélectrique à l'interface (échantillon - vide), la résolution à basse température de nos mesures STM a permis d'identifier et d'observer la symétrie (anisotrope) des fonctions d'onde associées aux premiers états excités d'un dopant isolé qui n'était pas en accord avec le modèle du potentiel de Coulomb écranté. Nos mesures STS ont mis en évidence que l'anisotropie de la bande de valence du GaAs est à l'origine de la forme triangulaire des dopants accepteurs sur les images STM aux polarisations proches des bords de bandes. Les semi-conducteurs III-V présentant tous la même symétrie cubique, des

résultats similaires devraient donc être trouvés sur d'autres échantillons à base de III-V dopés type p .

Un cristal de GaAs n'est pas un matériau idéal : lors de nos expériences sur des surfaces clivées de GaAs, nous avons rencontré de nombreuses protusions et dépressions sur les images STM, indépendantes du dopage. La comparaison de leurs signatures avec celles des images théoriques prises de la littérature nous a permis de les identifier comme étant des défauts ponctuels du GaAs (impuretés, lacunes, antisites et adatoms) présents dans la région de la surface (011). La comparaison de leurs corrugations avec celles des dopants nous a permis de déterminer certaines de leurs propriétés telles que leur état de charge ou leur position exacte sur le réseau cristallin.

L'introduction de dopants magnétiques (atomes de manganèse) dans le GaAs permet de donner des propriétés ferromagnétiques à ce matériau. Sa température de Curie est sensée augmenter avec l'accroissement de la densité en porteurs libres. En pratique, la température de Curie du GaMnAs ne dépasse pas 120 K. Nos mesures spectroscopiques ont prouvé que la densité en porteurs de charges libres ne varie pas linéairement en fonction du dopage et a même tendance à diminuer lorsque la concentration en Mn dépasse 5 %. Nous avons alors été amenés à nous interroger sur le rôle de la croissance sur les propriétés du matériau : la faible solubilité du manganèse impose des conditions particulières de croissance qui favorisent l'introduction de certains défauts. Nos mesures topographiques ainsi que les résultats de Grandidier et al. [1] et Sullivan et al. [2] nous ont permis d'identifier ces défauts comme étant des antisites et des atomes Mn en position interstitielle, jouant tous deux le rôle de double donneur, qui empêchent l'accroissement de la concentration en porteurs libres. Les propriétés ferromagnétiques du GaMnAs étant aussi gouvernées par la présence de défauts à caractère donneur, des expériences récentes (incorporation des dopants Mn par épitaxie par migration, recuit des couches DMS...) d'optimisation de sa structure cristalline nous permettent d'espérer améliorer les propriétés magnétiques du GaMnAs et d'augmenter sa température de Curie.

L'utilisation de nano-structures à base de semi-conducteurs et aux dimensions réduites est envisagée d'une part pour la miniaturisation ultime de composants opto-électriques et d'autre part pour leurs propriétés spécifiques de confinement des porteurs de charges libres. Parmi ces dernières, nous nous sommes intéressés aux îlots d'InAs enterrés dans une matrice de GaAs, dits « boîtes ou îlots quantiques auto-assemblées ». Ces deux matériaux ayant un

fort désaccord de maille, il y a nucléation spontanée de boîtes nanométriques lors de la croissance de fines couches d'InAs (de l'ordre de quelques monocouches) sur un substrat (100) de GaAs (croissance de type *Stranski-Krastanow*). La structure électronique particulière de ces nano-structures en fait des « atomes artificiels ». On peut alors adapter nos techniques spectroscopiques mises au point sur les impuretés et les défauts ponctuels au cas des boîtes quantiques.

Une autre particularité remarquable de ces boîtes quantiques est la corrélation de leurs positions latérales et de leurs tailles lors de la croissance de plans d'InAs successifs. L'alignement vertical observé lorsque la couche intermédiaire de GaAs a une faible épaisseur, peut être exploité afin de tenter de coupler les propriétés électroniques des îlots appartenant à une même pile. En contrôlant précisément l'épaisseur et la composition des couches, il a été possible de synthétiser des biplans d'InAs présentant des boîtes quantiques alignées verticalement présentant des dimensions similaires. La technique de clivage des échantillons III-V est particulièrement bien adaptée à l'étude de ces systèmes : la surface expose la face (011) de doublets d'îlots empilés et partiellement clivés. A partir des images STM topographiques à l'échelle atomique, les structures électroniques de boîtes empilées formant un doublet ont pu être caractérisées par spectroscopie STM. Par analogie avec le modèle d'une molécule diatomique, les modèles théoriques prédisent une hybridation des orbitales propres aux boîtes quantiques alignées verticalement. Or, nos résultats STM laissent à penser le contraire. Outre l'incertitude quant à la position et la composition exacte des boîtes quantiques, la courbure de bande locale induite par la sonde du STM peut être à l'origine d'un décalage des énergies propres des boîtes et qui empêche alors le couplage.

La microscopie à effet tunnel est un outil puissant de caractérisation des surfaces (cristallines) conductrices et semi-conductrices. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé un RT-STM et un LT-STM pour identifier la signature (topographique et spectroscopique) de nano-objets présents dans la région de surfaces clivées (011) de GaAs. Basée sur des modèles théoriques tirés de la littérature, l'interprétation de nos résultats expérimentaux a permis de comprendre davantage les spécificités topographiques de ces derniers. L'adaptation des techniques spectroscopiques mises au point par Feenstra [3] nous a permis de décorréler l'influence de la densité locale d'états propre de divers nano-objets (du défaut ponctuel à la boîte quantique) de la mesure du courant tunnel.

Cependant, la versatilité du STM permet de pousser plus loin l'étude des semi-conducteurs :

- (i) Heinze et al. [4] ont mis au point un STM dont la sonde est sensible au champ magnétique. Si l'échantillon est étudié à une température inférieure à sa température critique, ce STM (baptisé SP-STM pour « *Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy* ») permet de mesurer le moment magnétique local de la surface scannée.
- (ii) Gimzewski et al. [5] ont mis au point un STM-LES (« *Scanning Tunneling Microscopy – Light Emitted Spectroscopy* ») permettant d'analyser la lumière émise par l'échantillon sous la sonde STM. Cette technique permet entre autre d'obtenir le spectre d'émission de nano-objets pris individuellement.
- (iii) Enfin, Sheng et al. [6] ont simulé la structure électronique d'un doublet de boîtes quantiques empilées sous l'effet d'un champ électrique. Leurs résultats laissent présager qu'en soumettant un échantillon contenant des biplans de boîtes quantiques à un champ électrique prédéfini, il deviendrait alors possible de soustraire la mesure à l'effet de la courbure de bande, et ainsi de permettre l'observation d'un couplage entre des boîtes empilées à l'aide d'un STM.

Ces exemples prouvent que la microscopie à effet tunnel est une technique en constante évolution, capable de s'adapter aux particularités des échantillons étudiés et ouvrent de nouvelles perspectives quant aux moyens de caractérisations futurs.

Références bibliographiques

- [1] B. Grandidier, J. P. Nys, C. Delerue, D. Stiévenard, Y. Higo et M. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 77, 4001 (2000)
- [2] J. M. Sullivan et al., Phys. Rev. B 68, 235324 (2003)
- [3] R. M. Feenstra, Phys. Rev. B 50 (7), 4561 (1994)
- [4] S. Heinze et al., Science 288, 1805 (2000)
- [5] J. K. Gimzewski et al., Z. Phys. B – Condens. Matter 72, 497-501 (1988)
- [6] W. Sheng et J.-P. Leburton, Phys. Rev. Lett. 88 (16), 167401 (2002)

ANNEXES

Publications :

Direct evidence for shallow acceptor states with non-spherical symmetry in GaAs

G. Mahieu, B. Grandidier, D. Deresmes, J. P. Nys, D. Stiévenard and Ph. Ebert
Submitted to Physical Review Letters (2004).

Compensation mechanisms in low-temperature-grown GaMnAs investigated by scanning tunneling spectroscopy

G. Mahieu, P. Condet, B. Grandidier, J. P. Nys, G. Allan, D. Stiévenard, Ph. Ebert, H. Shimizu and M. Tanaka
Applied Physics Letters, vol **82** (5), p712 (2003)

Adsorption Behavior of Conjugated {C}₃-Oligomers on Si (100) and Highly Oriented Pyrolytic Graphite Surfaces

G. Mahieu, B. Grandidier, D. Stiévenard, C. Krzeminski, C. Delerue, C. Martineau and J. Roncali
Langmuir, vol **19**, p3350 (2003)

Présentation de Posters :

Forum des microscopies à sondes locale, sessions 2002 et 2003

« STM characterization of p doped GaAs(100) cleaved faces at 4.8 K »

AVS 50th (2004)

« STM observation of dopant atoms in the p-type GaAs (011) surface at 5 K »

Sciences des Surfaces (Porquerolles 2004)

« STM observation of dopant atoms and point defects in the p-type GaAs (011) surface at 5 K »

Adsorption Behavior of Conjugated {C}₃-Oligomers on Si(100) and Highly Oriented Pyrolytic Graphite Surfaces

G. Mahieu, B. Grandidier,* D. Stiévenard, C. Krzeminski, and C. Delerue

*Institut d'Electronique et de Microélectronique du Nord, IEMN (CNRS, UMR 8520), and
Département ISEN, 41 bd Vauban, 59046 Lille Cédex, France*

C. Martineau and J. Roncali

*Groupe Systèmes Conjugués Linéaires, IMMO, CNRS UMR 6501, Université d'Angers,
2 bd Lavoisier, 49045 Angers, France*

Received November 26, 2002. In Final Form: January 16, 2003

A π -conjugated {C}₃-oligomer involving three dithienylethylene branches bridged at the meta positions of a central benzenic core has been synthesized and deposited either on the Si(100) surface or on the highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) surface. On the silicon surface, scanning tunneling microscopy allows the observation of isolated molecules. Conversely, when the thiophene rings of the oligomers are substituted with alkyl chains, a spontaneous ordered film is observed on the HOPG surface. As the interaction of the oligomers is different with both surfaces, the utility of the Si(100) surface to characterize individual oligomers prior to their use into a two-dimensional layer is discussed.

Introduction

Two-dimensional (2D) molecular arrangements of conjugated oligomers can lead to the formation of novel nanostructures, which could take benefit of the oligomer electronic properties. Different techniques exist to form such monolayers, such as the vacuum deposition, Langmuir–Blodgett, or self-assembly techniques. Among all those techniques, the easiest one consists of depositing a drop of solution containing oligomers on a substrate.^{1,2} On atomically flat substrates, which interact weakly with the molecules, via van der Waals forces for example, the oligomers can form two-dimensional layers at the solid–liquid interface. Using this simple deposition technique, most of the 2D molecular layer studies based on oligomers have been achieved with simple one-dimensional oligomeric chains. Only recently, arrangements of more complex oligomers have been investigated.³

A large number of 2D molecular layers has been formed on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), as such a system is well suited to scanning tunneling microscopic (STM) experiments in air. Although this technique has the potential to provide the arrangement of 2D layers, the resolution of the molecular features is generally poor. Indeed, the STM images suffer from the drift of the microscope and the instability of the tunneling junction due to the experimental conditions. As the oligomers deposited on HOPG become more and more complex, a good understanding of their arrangement requires the observation of isolated oligomers and the recognition of their subcomponents prior to the formation of a molecular layer. Such a condition can be difficult to obtain with metallic surfaces, since their interaction with the molecules is generally weak and the molecules easily diffuse

at room temperature.^{4–6} An alternative could be the use of semiconductor surfaces.

Here we report on the synthesis of an oligomer possessing a ternary symmetry. Prior to the deposition of the oligomer on HOPG to form a film, the oligomers are vapor-deposited onto a silicon surface in ultrahigh vacuum (UHV). We show that such a surface allows the identification of the oligomer molecular structure at room temperature. By attaching alkyl chains to the oligomer backbone, the deposition of a drop containing those molecules leads to the formation of a 2D layer on HOPG. The knowledge of the molecular structures observed on the Si(100) surface gives strong support for an arrangement with a honeycomb structure on HOPG. While the Si(100) surface provides a good mean to characterize individual oligomers, the comparison of molecular features between both surfaces requires however some cautions, which are discussed.

Experimental Section

Oligomer Synthesis. As shown in Figure 1, the target molecule **1** consists of three dithienylethylene conjugated branches attached at the meta positions of a central benzenic core through an ethylene linkage. As shown in previous works, oligothienylenevinylene oligomers present the smallest highest occupied molecular orbital (HOMO)–lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) gap among known conjugated oligomers.⁷ This property results from the presence of ethylene linkages, which prevent rotational disorder and contribute to decrease the overall aromatic character thus allowing optimal π -electron delocalization along the branches. Tris-1,3,5-bromomethylbenzene **4** was

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: grandidier@isen.iemn.univ-lille1.fr.

(1) Rabe, J. P.; Buchholz, S. *Science* **1991**, *253*, 424.

(2) McGonigal, G. C.; Bernhardt, R. H.; Thomson, D. J. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 28.

(3) Krömer, J.; Rios-Carreras, I.; Fuhmann, G.; Musch, C.; Wunderlin, M.; Debaerdemaeker, T.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3481.

(4) Böhringer, M.; Schneider, W.-D.; Berndt, R. *Surf. Sci.* **1998**, *408*, 72.

(5) Böhringer, M.; Morgenstern, K.; Schneider, W.-D.; Wühn, M.; Wöll, C.; Berndt, R. *Surf. Sci.* **2000**, *444*, 199.

(6) Furukawa, M.; Tanaka, H.; Kawai, T. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3419.

(7) Elandaloussi, H.; Frère, P.; Richomme, P.; Orduna, J.; Garin, J.; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10774.

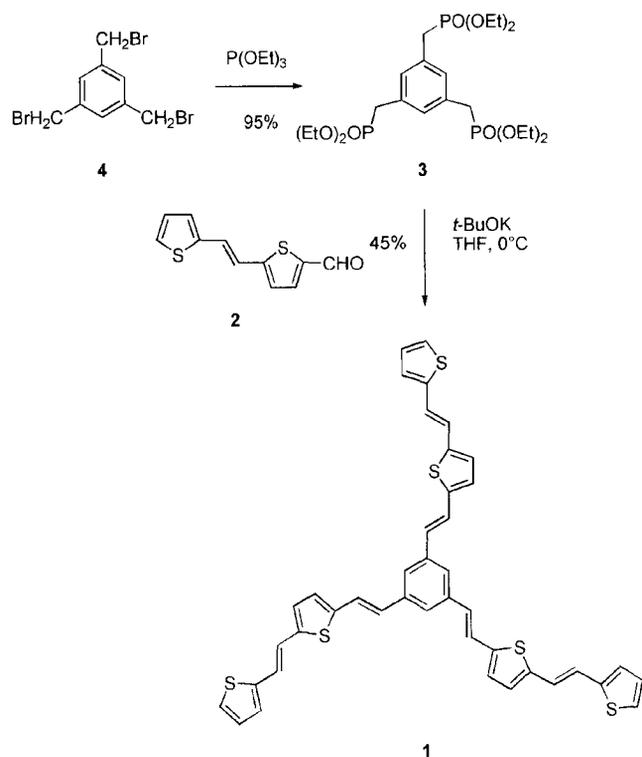


Figure 1. Synthesis of the $\{C\}_{3h}$ -oligomer **1** involving three dithienylethylene branches.

prepared according to a known procedure.⁸ This compound was then converted into the tris-phosphonate **3** by reaction with triethylphosphite (yield 95%). The target compound was then obtained in 45% yield by a triple Wittig reaction between compound **3** and the carboxaldehyde of dithienylethylene **2**. The characterization of the target compound by usual spectroscopic and analytical methods gave results in full agreement with the expected chemical structure.

To enhance the solubility of the molecule **1** for its deposition on HOPG, the aldehyde **2** was substituted by hexyl chains at the β,β' -positions of each thiophene.⁹ As the molecule **1** substituted by hexyl chains is made up of oligothiophenevinylenes (n TV),^{7,10} it is noted $\{C\}_{3h}$ -2TV in the following.

1,3,5-Tris-(diethoxyphosphinylmethyl)-benzene 3. A mixture of 1,3,5-bromomethyl benzene **4** (4.24 g, 11.89 mmol) and triethylphosphite (6.5 mL, 37.86 mmol) is refluxed for 3 h. Evaporation of triethylphosphite gave 6 g (95%) of an oil. ¹H NMR (CDCl₃): 7.10 (d, 3H, ³J = 2.3 Hz), 3.98 (quint, 12H, ³J = 7.16 Hz), 3.08 (d, 6H, ²J = 22.01 Hz), 1.23–1.2 (m, 18H).

Tris-1,3,5-[(E)-1-[5-[(E)-(2-thienyl)ethen-1-yl]-2-thienyl]ethen-2-yl] Benzene 1. Triphosphonate **3** (1.02 g, 1.94 mmol) and aldehyde **2** (1.5 g, 6.8 mmol) are dissolved in 100 mL of anhydrous tetrahydrofuran (THF) at 0 °C under a nitrogen atmosphere. Potassium tertbutylate (1.53 g, 13 mmol) is added portionwise, and the mixture is stirred at room temperature for 15 h. After addition of methanol, the precipitate is filtered and recrystallized twice in chloroform to give 0.66 g (45%) of a brown solid, mp 208–212 °C. MS (FAB+) m/z : 726 (M⁺, 100). ¹H NMR (DMSO): 7.69 (s, 3H, H2, H4, H6), 7.58 (d, 3H, ³J = 16.05 Hz, H8),

7.48 (d, 3H, ³J = 4.58 Hz, H18), 7.25 (d, 3H, ³J = 3.52 Hz, H16), 7.17 (dd, 6H, ³J = 3.76 Hz, H10, H11), 7.14 (s, 6H, H13, H14), 7.07 (dd, 3H, ³J = 4.93 Hz, ³J = 3.52 Hz, H17), 6.92 (d, 3H, ³J = 16.05 Hz, H7). ¹³C NMR (DMSO): 141.7, 141.3, 141.1, 137.5, 128.9, 128.1, 127.6, 127.2, 125.7, 123.6, 122.8, 121.6, 121.1. Anal. (calcd) for C₄₂H₃₀S₆: C, 73.10 (73.57); H, 6.78 (6.79); S, 19.00 (19.64).

Adsorption of Compound 1 on Si(100). Experiments were performed in a UHV system containing different chambers with base pressure less than 10⁻¹⁰ Torr. Preparation of the silicon (100) surface and deposition of the molecules are done in two different chambers. The preparation of the Si(100) surface and the deposition process have been previously described.¹¹ The evaporation temperature of compound **1** is 305 ± 5 °C, whereas the silicon substrate is held at room temperature during the evaporation. The duration of the evaporation is limited to a few seconds to get a submonolayer coverage of compound **1** on the clean and well-ordered silicon surface. Prior to the STM experiments, the W tips were electrochemically etched and cleaned in UHV and their radius of curvature was checked in field emission. All STM images were taken in constant current mode with negative sample voltages and a tunneling current of 60 pA.

Monolayer of $\{C\}_{3h}$ -2TV on HOPG. To study 2D layers of $\{C\}_{3h}$ -2TV oligomers, freshly cleaved surfaces of HOPG were used. Due to the small drift of the scanning tunneling microscope during an image acquisition in air when the scanning speed is low, the HOPG surface was always observed with atomic resolution before the deposition of a drop to calibrate correctly the instrument. Nearly saturated solutions of $\{C\}_{3h}$ -2TV oligomers in Cl₂CH₂ were then deposited onto the HOPG. The STM images were obtained with mechanically cut Pt/Ir tips at low sample voltages.

Results

Ab Initio Calculations. The contrast of an STM image depends on the variations of the topography and the electronic properties of the adsorbates. In the case of adsorbed monolayers on metallic surfaces, rarely the topographic factors dominate in the STM images. The contrast is mainly due to the electronic interaction between the tip and the molecule–surface system. As this contrast depends on the molecular levels and their coupling with the surface,¹² we have thus performed ab initio calculations of the $\{C\}_{3h}$ -2TV oligomer molecular orbitals. The aromatic and aliphatic moieties are different, and other supramolecular structures formed with oligothiophenes have shown that the brightest area of an adsorbate, observed by scanning tunneling microscopy, corresponds to the aromatic skeleton.^{13,14} The alkyl chains are generally not observed or appear darker than the oligothiophene π -system. As a result, only the skeleton of the molecule, without the hexyl chains, was taken into account to model the chemical structure of the oligomer.

The calculations are treated with the local density approximation (LDA). For the computation, we used the DMOL code and the results are based on the spin-density functional of Vosko et al. (VWN), as described elsewhere.¹⁵

(11) Grandidier, B.; Nys, J. P.; Stiévenard, D.; Krzeminski, C.; Delerue, C.; Frère, P.; Blanchard, P.; Roncali, J. *Surf. Sci.* **2001**, *473*, 1.

(12) Magoga, M.; Joachim, C. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 4722.

(13) Bäuerle, P.; Fisher, T.; Bidlingmeier, B.; Stabel, A.; Rabe, J. P. *Angew. Chem., Intl. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 303.

(14) Azumi, R.; Götz, G.; Bauerle, P. *Synth. Met.* **1994**, *101*, 569.

(15) Krzeminski, C.; Delerue, C.; Allan, G.; Haguet, V.; Stiévenard, D.; Frère, P.; Levillain, E.; Roncali, J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 6643.

(8) Roncali, J. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 147.

(9) Jestin, I.; Frère, P.; Mercier, N.; Levillain, E.; Stiévenard, D.; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8150.

(10) Elandaloussi, E.; Frère, P.; Roncali, J. *Chem. Commun.* **1997**, 301.

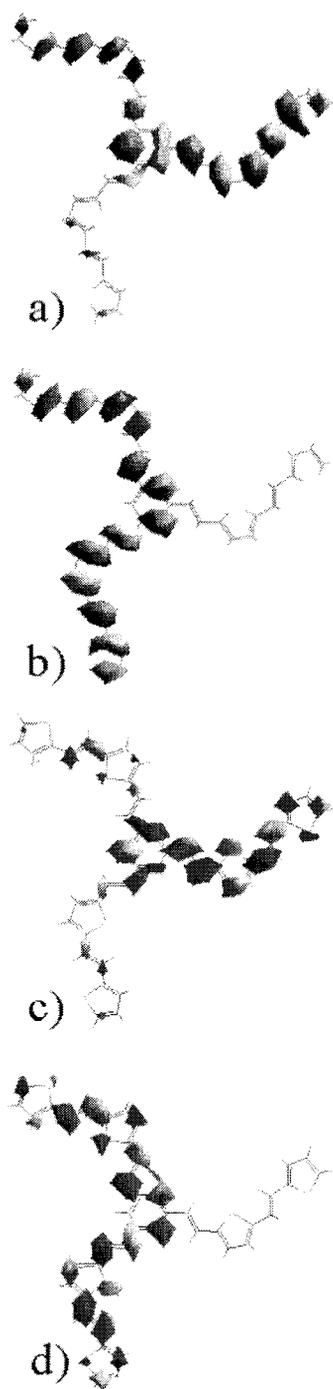


Figure 2. (a,b) HOMO of the $\{C\}_{3h}$ -2TV oligomer without the hexyl chains. (c,d) LUMO of the $\{C\}_{3h}$ -2TV oligomer without the hexyl chains. Both levels are degenerated 2-fold.

To build the molecule, we first optimize the dithienylethylene (DTE) branches and the benzene ring in LDA. The optimization of the whole system shows that the geometry of the molecule is planar and belongs to the C_{3h} symmetry group. The separation between the highest occupied and the lowest unoccupied molecular orbitals is found to be 1.50 eV. As the Fermi level of the metallic surface is generally positioned within the HOMO–LUMO gap, the HOMO and LUMO levels will contribute predominantly to the STM image contrast at low polarization of the surface. The electronic structure of the HOMO is thus shown in Figure 2a,b. The HOMO level is 2-fold degenerated and derives as expected from the interaction between the π orbitals along the whole molecule. Similarly to the HOMO level, the LUMO shown in Figure 2c,d is

also 2-fold degenerated. From these theoretical results, we can conclude that both levels are well delocalized on the whole skeleton and therefore the ternary symmetry of the $\{C\}_{3h}$ -2TV oligomer should be visible in the STM images.

As olefins and aromatic systems such as benzene molecules have been shown to chemisorb on the Si(100) surface via cycloaddition reactions,^{16,17} we have also performed electronic structure calculations of the molecular orbitals, when compound **1** is chemisorbed through the benzene ring to the Si dimers. Several bonding configurations have been found experimentally after adsorption: a single dimer bound benzene, corresponding to a [4+2] cycloadduct, and different bridge configurations involving two Si dimers, which correspond to different [4+4] cycloadducts.¹⁸ As at room temperature a conversion from the single dimer bound benzene to the bridging configurations has been observed, we focus on the [4+4] products, involving the central benzene ring of the $\{C\}_{3h}$ π -conjugated system and two Si dimers. Due to limitation of the computational time, we treat the most symmetric configurations, among the possible [4+4] cycloadducts: the symmetric bridge and the tight bridge configurations. To model the surface, a $Si_{12}H_{16}$ cluster has been used. The cluster contains two dimers in its top surface, and bonds to subsurface silicon atoms are terminated with hydrogen atoms. All atomic positions in the cluster are relaxed during the geometry optimization until the gradient is less than 10^{-3} hartree/bohr and the displacement is less than 10^{-3} bohr. Optimization of the chemisorbed product geometry was performed by first attaching the benzene ring substituted with three vinyl groups to the two Si dimers of the surface and then allowing the geometry to relax. The benzene ring was then connected to the (DTE) chains, which were kept in the optimized orientation found for the ethylenic linkages, and the electronic structure of the whole system was calculated for the conformation of Figure 1.

Figure 3 shows the highest occupied orbitals (HOs) of the whole system for the symmetric bridging configuration. Comparison of the HOMO of the attached and free molecule shows that chemisorption breaks the orbital symmetry. Only two carbon atoms of the benzene ring, located between the Si dimers, keep their sp_2 character and hence contribute to the HOMO level. As shown in Figure 3a, a bean shape electron density contour is localized between the two atoms and can be described as a weak π -type bond. The Si–C bonds also contribute to the HOMO, giving an electron density on the benzene ring which is similar to the one found for a benzene molecule chemisorbed on the Si(100) surface in the symmetric bridging configuration.¹⁸ Consequently, the HOMO level for the whole system results from the electronic coupling between the HOMO level of the attached benzene ring alone and the HOMO level of the DTE ligand.

As the two other conjugated branches are connected to sp_3 carbons, they are only slightly involved in the HOMO. Conversely, the HOMO₋₁, shown in Figure 3b, is mainly localized on these conjugated branches, leading also to an asymmetric orbital. The energy difference between the HOMO and HOMO₋₁ levels is 0.67 eV.

(16) Lopinski, G. P.; Moffatt, D. J.; Wolkow, R. A. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *282*, 305.

(17) Kong, M. J.; Teplyakov, A. V.; Lyubovitsky, J. G.; Bent, S. F. *Surf. Sci.* **1998**, *411*, 286.

(18) Wolkow, R. A.; Lopinski, G. P.; Mofatt, D. J. *Surf. Sci.* **1998**, *416*, L1107.

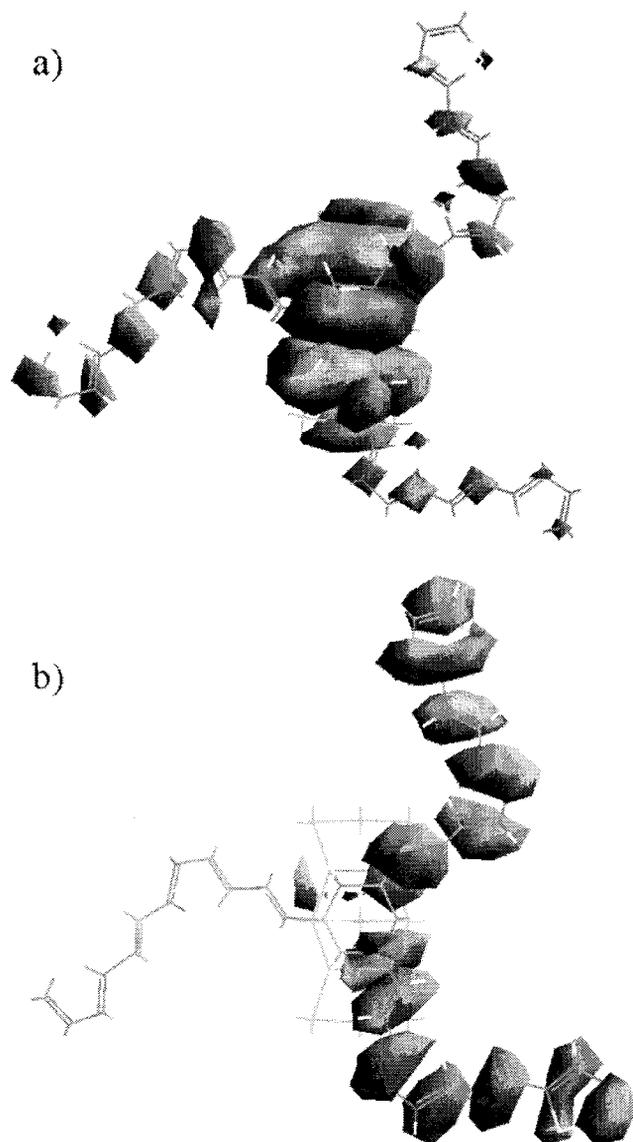


Figure 3. Top view of compound **1** chemisorbed on the Si(100) surface in the symmetric bridge configuration showing the calculated HOMO (a) and HOMO₋₁ (b).

For the tight bridging configuration, the orbitals of the DTE branches are less coupled due to the lower degree of symmetry. We obtain thus three different levels. As the cycloaddition of the benzene ring leads to a stronger π -type bond between both unreacted C atoms, since they are now first neighbors, the coupling of this state with the HOMO level of the 2TV ligand gives rise to the formation of a level with a lower energy in comparison with the symmetric bridge configuration. As a result, this level corresponds now to the HOMO₋₁ level of the whole system. As to the HOMO level, the calculation predicts that it is localized on another DTE branch, the HOMO₋₂ level being localized on the third DTE branch. The energy differences between the HOMO and HOMO₋₁ levels and the HOMO and HOMO₋₂ levels are 0.16 and 0.24 eV, respectively.

From these calculations of the electron density for the HOs, a general conclusion can be drawn. Due to the coupling between the HOMO level of the attached benzene ring with the HOMO level of the 2TV ligand, the electron density is significantly modified above the benzene ring in contrast with the electron density of the free system, observed in Figure 2. This observation is true for both investigated [4+4] cycloadducts and can be also extended

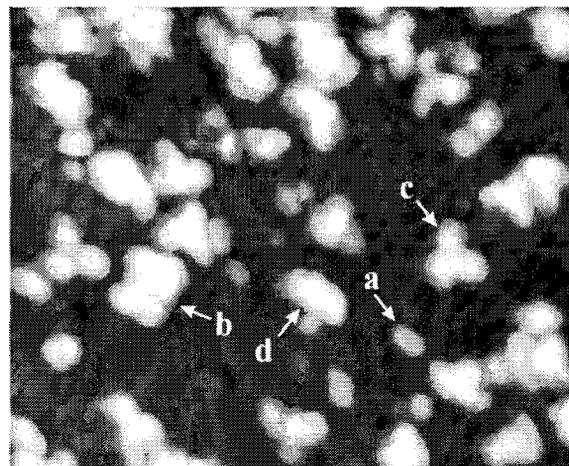


Figure 4. STM image of the Si(100) surface after the deposition of compound **1**. The image was acquired with a sample bias of -2.9 V and a tunneling current of 60 pA. The different types of features, (a), (b), (c), and (d), observed on the surface are described in the text. The image size is $174 \times 214 \text{ \AA}^2$. The gray scale ranges from 0 (black) to 6.1 \AA (white).

to the twisted bridge configuration. Therefore, any chemisorbed $\{C\}_3$ π -conjugated system attached through a [4+4] cycloaddition reaction to the Si dimers is likely to have its appearance on the benzene ring modified in the STM image.

Adsorption on Si(100). Figure 4 shows an STM image of the Si(100) (2×1) surface after adsorption of compound **1**. The rows of silicon dimers are clearly apparent, and various types of adsorbates are observed onto the surface. The smallest objects such as feature a, which correspond to 15% of the observed adsorbates, may result from the breaking of some molecules during the evaporation process. On the other hand, larger adsorbates such as feature b involve aggregates of two or more molecules. The most salient feature, feature c, of Figure 4 is that more than 50% of the adsorbates clearly exhibit the three characteristic branches of compound **1**. Although different geometries are observed, all branches have comparable lengths. The resolution of the dimer rows allows the estimation of the chain length: $11.0 \pm 1.7 \text{ \AA}$, in excellent agreement with the 10.8 \AA calculated value. This implies that the whole molecule can be inserted in a circle of ca. 25 \AA diameter. Finally, 22% of the adsorbates, like feature d, show a comparable size to the size of feature c but appear featureless in the STM images. In the rest of the discussion, only objects that exhibit three distinct branches will be considered.

A closer examination of the images of these adsorbates shows that three main types of structures can be distinguished (Figure 5). A first type of adsorbate clearly exhibits a regular propeller-like shape (Figure 5a). Molecules having this shape have been observed with both right and left rotations. This geometry, which exactly corresponds to the image expected for the actual chemical structure of molecule **1**, shows that both the chemical structure and the initial conformation of the molecule can survive the sublimation process. In a second type of adsorbate (Figure 5b), the angles between the branches are still of 120° and the C_{3h} symmetry is still apparent. However, the propeller shape is no longer observed. Such a structure of the conjugated side chains could result from rotations around the single bonds connected to the thiophene rings. Finally, for a third type of adsorbates (Figure 5c), the C_{3h} symmetry is broken while two of the conjugated branches become almost collinear. This conformation may correspond to a

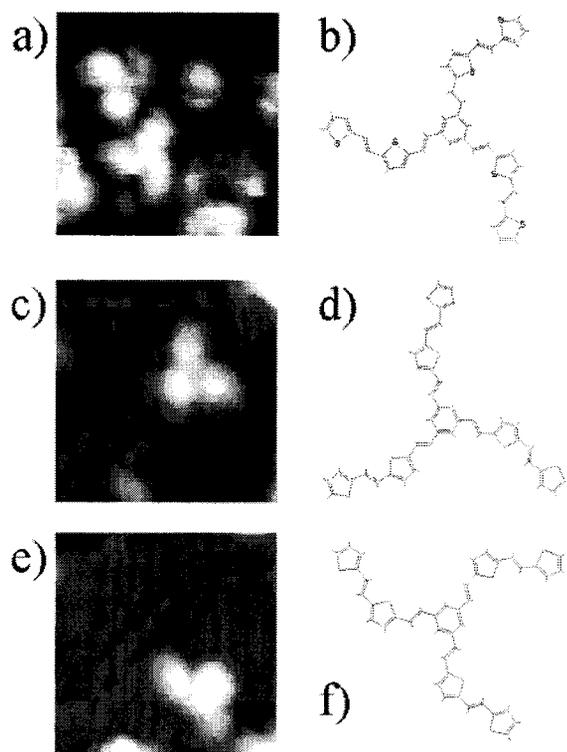


Figure 5. STM images of different types of adsorbates, which show the three ligands, and their associated chemical structures. The image was acquired with a sample bias of -2.9 V. The image size is $62 \times 62 \text{ \AA}^2$. The gray scale ranges from 0 (black) to 4.2 \AA (white) for the three STM images.

structure resulting from rotations around the single bonds connecting the conjugated branches to the central benzene ring (Figure 5f). Although care should be observed in the assignments of the hypothetical chemical structures of the conformers 5b and 5c, the STM images in Figure 5 clearly show that compound **1** exists in different conformations on the Si(100) surface.

All the conformers are generally observed in different orientations on the surface. The central parts of conformers 5a and 5c are positioned either on the top of the dimer rows or in between, without a significant change of the contrast. Conversely, the adsorption site of the central part of conformers 5b is found in the troughs between two dimer rows. In all cases, the branches have no particular orientation with respect to the dimer rows.

Adsorption on HOPG. Figure 6 shows an STM image of a layer of $\{C\}_{3h}$ -2TV oligomers. A spontaneous ordering is observed with a honeycomb structure. Although the components of the structure are fuzzy, they seem to have a geometry similar to the geometry of molecule **1**. Their size is deduced from the HOPG surface, which was observed with atomic resolution before the deposition of the oligomers, as shown in the inset of Figure 6. Between the adjacent bright central parts of the components, we measure an average length of $28 \pm 3 \text{ \AA}$. This size corresponds to the expected size of compound **1**, and the components of the honeycomb structure are assigned to be the backbone of a $\{C\}_{3h}$ -2TV oligomer. Such a structure for the backbone is also in agreement with our *ab initio* calculations, since the HOMO and LUMO levels have been found to be fully delocalized on the oligomer backbone.

As we have identified the skeleton of the molecule and the hexyl chains are supposed to lie between the bright branches of the oligomers, the dark regions of the image contain the hexyl chains. Such a result is in agreement with previous STM studies of oligomers adsorbed on

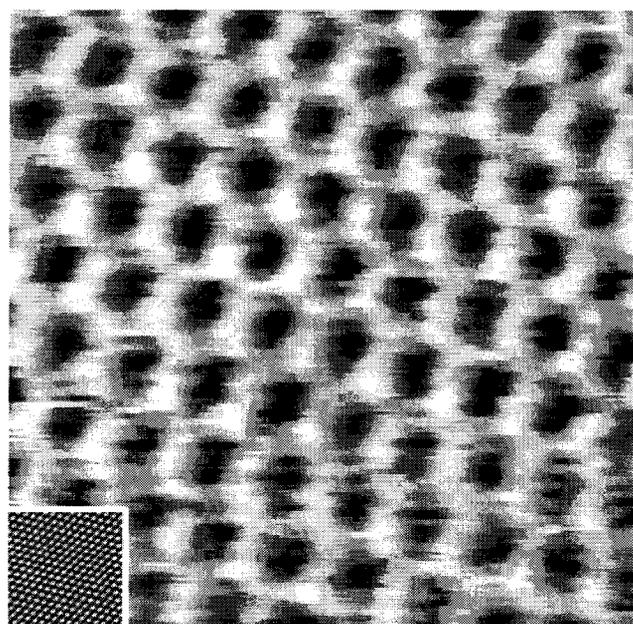


Figure 6. Constant current STM image of $\{C\}_3$ -2TV oligomers adsorbed on HOPG. The image was acquired with a sample voltage of $+200$ mV and a tunneling current of 300 pA. The inset shows the HOPG surface with atomic resolution.

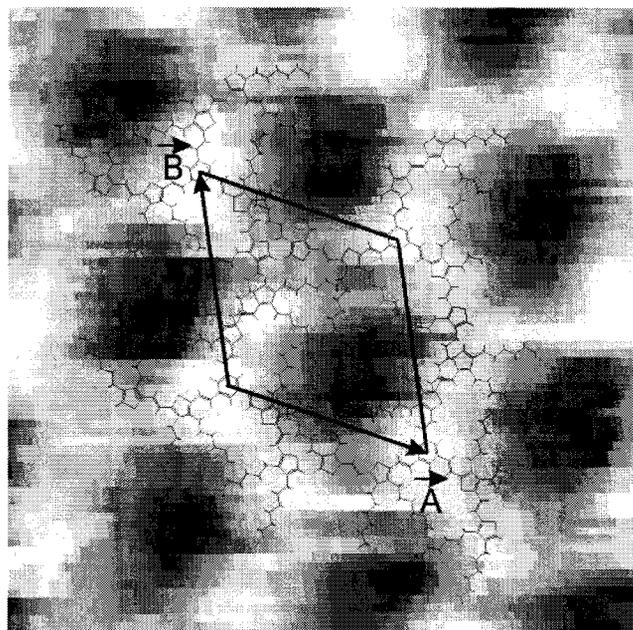


Figure 7. STM image of $\{C\}_3$ -2TV oligomers with a model of the molecular arrangement.

HOPG, where the bright contrast was dominated by the aromatic moieties and the dark one by the alkyl chains.¹⁹ Taking into account the steric volume of the hexyl chains, we can therefore model supramolecular structures. The one that fits the best to the molecular arrangement is shown in Figure 7. In this case, the packing structure is given by the lattice vectors **A** and **B**, with one molecule per unit cell. The molecular lattice has the same symmetry as the one for the HOPG surface. We find that $\mathbf{A} = 10 \times \mathbf{a}$ and $\mathbf{B} = 10 \times \mathbf{b}$, with an angle between the lattice vectors **A** and **B** of 120° , where **a** and **b** are the lattice vectors of the HOPG surface. The area per molecule is thus 524 \AA^2 .

(19) Claypool, C. L.; Faglioni, F.; Goddard, W. A.; Gray, H. B.; Lewis, N. S.; Marcus, R. A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5978.

As previously observed for other supramolecular structures,²⁰ the $\{C\}_3$ -2TV oligomers cover the surface as densely as possible. Although it is difficult for the hexyl chains to interdigitate, the steric volume occupied by the hexyl chains is yet small enough so that they can interact. In the proposed structure of Figure 7, a few hexyl chains slightly overlap and small rearrangements of the alkyl chains probably occur to avoid the overlapping. As attempts to image the molecule **1**, which is not substituted by alkyl chains, have been made on HOPG but were not successful, we believe that the ordering is caused by the interaction between the alkyl chains. It is generally observed that alkanes and alkyl chains of linear oligothiophenes are oriented parallel to one of the crystal axes of HOPG.^{13,21} In the case of the proposed structure for the $\{C\}_{3h}$ -2TV molecules, the hexyl chains have three possible orientations, which are deduced from each other by a rotation of 60° . Although the orientation of the lattice vectors **a** and **b** of the HOPG surface is not known when we image the molecules and thus may differ from the one shown in the inset of Figure 6, the symmetry observed for the hexyl chains could be related to the orientation of the HOPG lattice vector. Even though a small rearrangement is necessary to avoid the overlapping of a few hexyl chains, the alignment of most of the hexyl chains with the crystal axes could lead to the formation of a molecular arrangement with a 3-fold symmetry as the one observed in Figure 6.

A closer look to the STM image reveals that the central core appears slightly brighter than the rest of the oligothiophene system. This part of the oligomer is made up of a benzene ring, whereas the rest of the molecule consists of alternative thiophene rings and C=C bonds. Furthermore, the benzene ring does not support any alkyl chains. Only the thiophene rings are substituted by the hexyl chains. As a result, the benzenic core of the oligomers may interact in a different manner with the HOPG surface in comparison with the three branches. This interaction may be at the origin of the orientation of the 2D layer with respect to the HOPG surface.

Discussion

The results obtained on the Si(100) and on the HOPG surfaces contrast clearly. The attachment of alkyl chains to the molecule **1** allows the formation of a 2D layer on HOPG, whereas the molecules **1**, vapor-deposited on the Si(100) surface at a small coverage, interact with the surface in a way that they cannot diffuse on the surface to form an ordered layer. As the interaction between the molecules **1** and the Si(100) surface is strong enough to immobilize the molecules onto the surface, the observation of individual oligomers on the Si(100) surface is made possible at room temperature. Therefore this surface forms an interesting support to characterize the structure of oligomers after their synthesis.

However, some care must be taken in order to interpret the STM images obtained on the Si(100) surface and then determine the oligomer structure. First, the oligomers show different conformations on the Si(100) surface, whereas a single conformation seems to be observed when the molecules are substituted with hexyl chains and deposited on HOPG. This result suggests that conformational changes involving rotations around single bonds occur during the sublimation process. In the frame of this

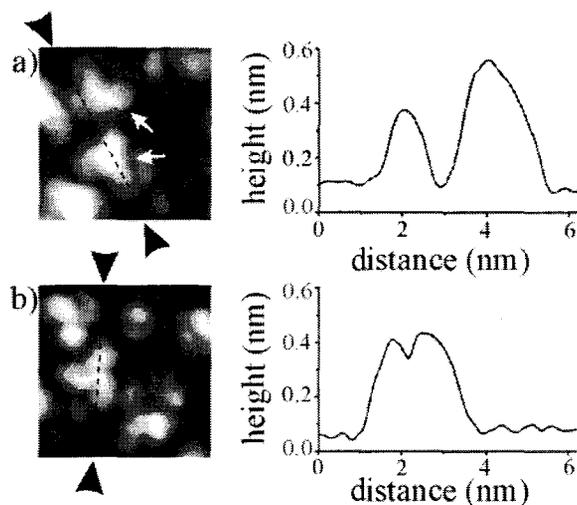


Figure 8. STM images of molecules **1** showing in (a) their brightest part positioned above the central core and in (b) a similar contrast variation between the central core and the branches. For both STM images, the size is $62 \times 62 \text{ \AA}^2$. The height profiles along the directions indicated by the black arrows are given to compare the contrast variation.

hypothesis, adsorption onto the silicon surface would freeze the various conformations thermally produced during the sublimation process. In other words, the observed STM images would give a representation of the population of the various conformers present in the gas phase before adsorption onto the Si surface. Such different conformers would not exist after the chemical synthesis of the oligomers.

A second point to discuss is the reactivity of the Si(100) surface. Indeed, it is known that the reaction of unsaturated organic molecules with the Si(100) dimers is generally facile.^{22,23} Such a reaction generally leads to new chemical products. The chemical structure of the final product can be thus quite different from the structure of the organic compound before the reaction. If we focus on the contrast variation of compound **1** adsorbed on the Si(100) surface and showing the three ligands, we generally do not observe a significant contrast variation from one ligand to another, but we can see two types of contrast in the central part of the molecules. Such an example is shown in Figure 8. A comparison of the height profiles between the molecule in Figure 8a and the clockwise screw propeller molecule in Figure 8b gives a difference of height of 1.1 \AA . Although we cannot neglect the possibility of having defect sites on the surface below those bright molecules, which could modify the contrast variation, a variation of the brightness can also be attributed to the reaction of the molecule with the Si dimers. Indeed, the comparison of the theoretical occupied molecular orbitals of the free molecule and those of the molecule after reaction of the benzene ring with the Si surface has shown an increase of the electronic density on the benzene ring after reaction. A calculation of the tunneling current is however needed to reach a definitive conclusion.

Nevertheless, in the case of compound **1**, the mechanisms of the reaction are likely to be different from the ones observed for simple alkenes. Indeed, due to the size of the molecule, steric hindrance might prevent the formation of short-lived intermediates, which seem to be necessary to produce a reaction with the Si dimers, as

(20) Azumi, R.; Götz, G.; Debaerdemaeker, T.; Bäuerle, P. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 735.

(21) Cyr, D. M.; Venkataramann, B.; Flynn, G. W. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1600.

(22) Liu, H.; Hamers, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7593.

(23) Hamers, R. J.; Hovis, J. S.; Greenlief, C. M.; Padowitz, D. F. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, 3879.

was shown for ethylene.²² As the adsorption of compound **1** on the Si(100) surface shows different conformers lying on the surface in a large number of orientations with respect to the Si dimers, the constitutive block of compound **1** with the highest symmetry is more likely to react with the surface. The benzenic core has a higher degree of symmetry than the thiophene rings or the ethylene linkages and is more favored to react. Such a hypothesis would explain why the STM observation of the DTE branches on the Si(100) surface does not show any significant contrast variation from one adsorbed molecule to another. Therefore, the number of bonds that are cleaved to make covalent bonds with Si atoms on the surface is expected to be quite small and will not strongly alter the chemical structure of the oligomer. This result agrees with our observation, since the majority of the adsorbates show the three ligands, and makes the use of the Si(100) surface relevant to observe isolated complex organic molecules at room temperature.

Conclusion

Conjugated oligomers with a ternary symmetry have been synthesized. When the thiophene ring of the oligo-

mers is substituted with alkyl chains, the oligomers form an ordered 2D layer when they are deposited on an HOPG surface from a solution. Because of the geometry of the molecule, the ordering differs from the one obtained with the linear oligothiophene system, where the alkyl chains can interdigitate.

While the literature shows numerous examples of oligomers forming 2D layers on HOPG or MoS₂ surfaces, adsorption of the same oligomers on the Si(100) surface has never been done. Our results show that high-resolution images of individual oligomers are possible when the molecules are adsorbed onto the Si(100) surface in UHV, which is rarely the case at the liquid–solid interface of a HOPG substrate, due to the imaging conditions. As the diffusion of the oligomers does not occur on the Si(100) surface at room temperature, this study reveals that semiconductor surfaces such as the Si(100) surface may be of interest to characterize new synthesized oligomers in an individual manner.

LA026907N

Compensation mechanisms in low-temperature-grown $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ investigated by scanning tunneling spectroscopy

G. Mahieu, P. Condet, B. Grandidier, J. P. Nys, G. Allan, and D. Stiévenard
*Institut d'Electronique et de Microélectronique du Nord, IEMN, (CNRS, UMR 8520) Département ISEN,
 41 bd Vauban, 59046 Lille Cédex, France*

Ph. Ebert
Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich, Germany

H. Shimizu and M. Tanaka
*Department of Electronic Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo,
 Bunkyo-ku Tokyo 113-8656, Japan*

(Received 23 July 2002; accepted 25 September 2002)

$\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ layers with Mn composition of up to 6.2% are investigated by cross-sectional scanning tunneling microscopy and spectroscopy. We identify in the tunneling spectra contributions from Mn_{Ga}^- acceptor states, compensating $\text{As}_{\text{Ga}}^{2+}$ donor states, and additional compensating donor states, which we suggest to be Mn_i^{2+} interstitials. On basis of the observed Fermi level shift and a charge carrier compensation analysis, we deduce the concentration of Mn_i^{2+} interstitials. Furthermore, scanning tunneling microscopy images suggest an inhomogeneous distribution of Mn dopant atoms. © 2003 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1522821]

The use of the spin of electrons in future electronic devices gained considerable interest with the discovery of diluted magnetic semiconductors, such as highly Mn-doped GaAs.^{1,2} $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ becomes ferromagnetic even for low Mn concentrations³ and is perfectly compatible with the III-V semiconductor epitaxy. In order to achieve high diluted Mn concentrations without MnAs precipitates, the $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ is commonly grown by molecular beam epitaxy (MBE) at low temperatures around 250 °C. However, at such low growth temperatures, a very high density of arsenic antisite defects (As_{Ga}) is incorporated due to an excess of anions. This leads to heavy compensation effects of the Mn dopants acting as shallow acceptors on Ga lattice sites in GaAs.⁴ Nevertheless, with increasing Mn concentration one should expect that the material is increasingly becoming *p*-type, once the Mn concentration is larger than the antisite concentration (i.e., $>1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$).⁵ However, for Mn concentrations above about $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ the $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ loses its *p*-type character.³ Therefore there must be another compensation mechanism.

In order to identify this additional compensation mechanism, we investigate $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ layers with the Mn concentration x ranging from 0% to 6.2% by cross-sectional scanning tunneling microscopy (STM) and spectroscopy. We identify in the tunneling spectra contributions from Mn_{Ga}^- acceptor states, $\text{As}_{\text{Ga}}^{2+}$ donor states, and additional donor states. Moreover, we observe a Fermi level shift toward *p*-type material with increasing Mn concentration up to about 5% Mn. Above 5% Mn, the Fermi level shifts back toward midgap. This behavior is explained by the presence of the additional donor states, which we suggest to be Mn_i^{2+} interstitials. Finally, STM images show that the electronic structure fluctuates on the scale of 5 nm in the highly Mn containing material, suggesting an inhomogeneous distribution of Mn dopant atoms.

The $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ layers investigated here were grown

by MBE on a (001) *p*⁺-GaAs substrate, which was covered by a 300-nm-thick Be doped and 20-nm-thick undoped GaAs buffer layer grown both at 600 °C. The substrate temperature was then cooled down to 255 °C and a 60-nm-thick $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ layer was deposited. Different samples were grown with Mn composition x ranging from 0% to 6.2%. Finally, a 100-nm-thick GaAs cap layer was grown at 255 °C. The samples were cleaved *in situ* in ultrahigh vacuum with a base pressure $<7 \times 10^{-9}$ Pa to expose a (110) cross-sectional surface for STM analysis. The electrochemically etched W tips were prepared in ultrahigh vacuum by annealing and self-sputtering. The spectroscopic measurements were acquired at room temperature with variable tip-sample separations as proposed by Martensson and Feenstra.⁶

Figure 1 shows typical constant-current STM images of $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ layers. The fine vertical lines are the As atomic rows in [1-10] direction. Compared to the GaAs buffer lay-

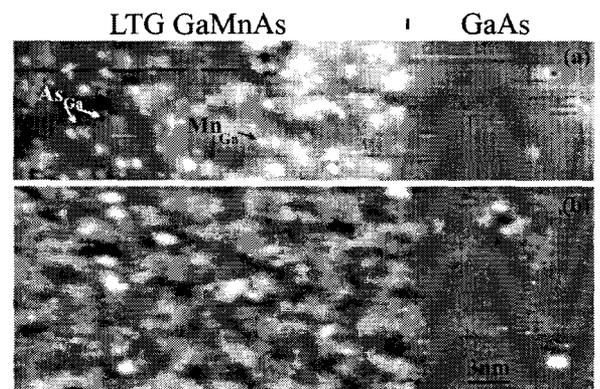


FIG. 1. STM images showing $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ layers with Mn compositions of (a) $x = 0.5\%$ and (b) $x = 6.2\%$ and the underlying buffer layer. The tunneling conditions were (a) -2.00 V and 80 pA and (b) -1.75 V and 40 pA. The gray scale ranges from 0 (black) to 2.5 Å (white).

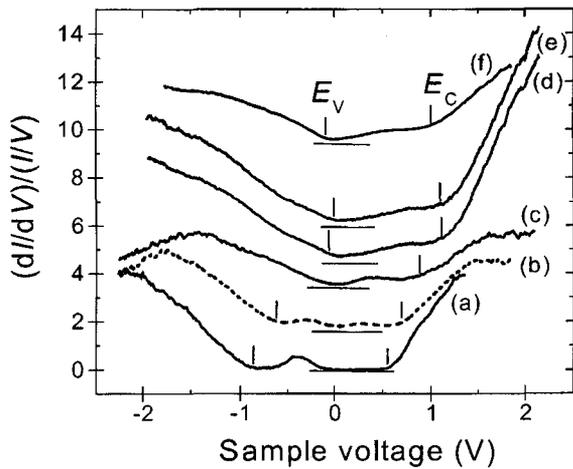


FIG. 2. Tunneling spectra acquired on $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ layers for Mn compositions of (a) 0% (Ref. 5), (b) 0.5% (Ref. 5), (c) 2.8%, (d) 3.2%, (e) 5.2%, and (f) 6.2%. The valence-band maximum E_V and the conduction band minimum E_C of GaAs and $\text{Ga}_{93.8}\text{Mn}_{6.2}\text{As}$ are indicated by solid lines. The horizontal lines show the zero level of each spectrum, which are shifted for clarity. The Fermi energy of each sample is located at 0 V.

ers on the right-hand side, high concentrations of defects are observed in the $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ layers. These are arsenic antisite defects (marked As_{Ga}) and Mn_{Ga} dopants.⁵ At high Mn compositions, the $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ layers exhibit a pronounced fluctuation of the contrast on the scale of 5 nm. This is discussed later. On the $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ layers, we acquired tunneling current–voltage (I – V) spectra from which we extracted $d \ln I/d \ln V$ as a value for the density of states (Fig. 2) for the different Mn compositions. Each spectrum exhibits on the right-hand side at positive voltages and on the left-hand side at negative voltages the conduction band and valence band states, respectively. In between the spectra a band gap region is displayed, which is reduced with increasing Mn composition. In addition, we find a number of states in the band gap, depending on the Mn concentration. With no Mn [Fig. 2(a)] the low temperature–GaAs layer exhibits a pronounced band of midgap states, associated with the presence of antisite defects⁷ in concentrations of $1.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ as measured in STM images.⁵ A small concentration of Mn (0.5%) shifts the Fermi energy into the As_{Ga} band, splitting the defect band in an occupied and empty part, appearing as two states in the spectrum (b).⁷ With further increasing Mn concentration up to 3.2%, the Fermi energy is shifted toward the valence band. Thus the As_{Ga} band is completely emptied and contributes to the density of empty states visible in the band gap [Figs. 2(c)–2(f)]. Simultaneously, the density of states (DOS) at the valence band edge changes. Additional states appear, which are associated with a band of Mn acceptors. This is corroborated by a calculation of the DOS for different Mn compositions (Fig. 3). The calculation in the tight-binding approximation simulates the perturbation potential arising from the charged Mn atoms by setting a negative unit charge on one Ga atom in a supercell. In order to keep each supercell neutral, a uniform positive background charge density was introduced. The Mn acceptor induced band overlaps completely with the GaAs valence band edge, such that the band gap is effectively reduced as visible in the calculated and measured spectra.

The spectra in Fig. 2 show furthermore that the Fermi

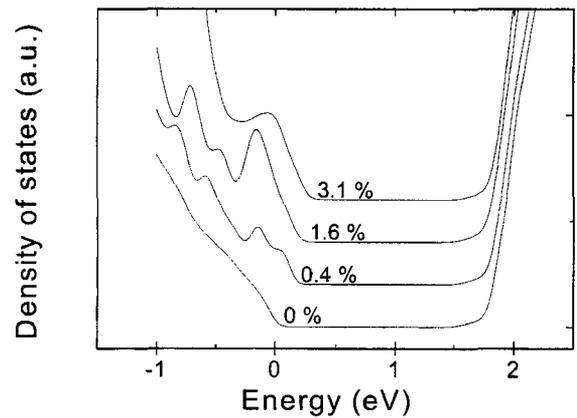


FIG. 3. Calculated density of states of the valence and conduction band for $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ with different Mn concentrations. The spectra are shifted for clarity and were calculated with no compensating donors.

level E_F shifts with the Mn composition [Fig. 4(a)]: first E_F shifts toward the valence band ($E_C - E_F$ increases) with increasing Mn concentrations of up to 5%. Above 5% Mn, E_F shifts back toward midgap. This behavior correlates well with the Mn composition dependence of the variation of the ferromagnetic transition temperature.³ Obviously the changes in p -type character of the layers are associated with a compensation by defects. However, a single defect, such as the antisite defect, is insufficient to explain the observed shifts of Fermi energy. Indeed, with increasing Mn, the competition of Mn with the excess As for Ga lattice sites should reduce rather than increase the antisite defect concentration. Thus we need another donor state, which appears at high Mn concentrations and compensates the Mn acceptors. Because of the competition between excess As and Mn in their incorporation on Ga lattice sites, it is conceivable that at high Mn concentrations Mn is not only substitutionally incorporated, but also on interstitial sites. Arsenic vacancies or Ga antisite defects cannot be expected to occur in high concentrations, because of the excess As. Ga vacancies would also be occupied by Mn or As, such that their concentrations should be negligible. Thus Mn_i interstitials are the most natural defects which could act as double donors⁸ and their concentration is directly connected with the Mn concentration. The most

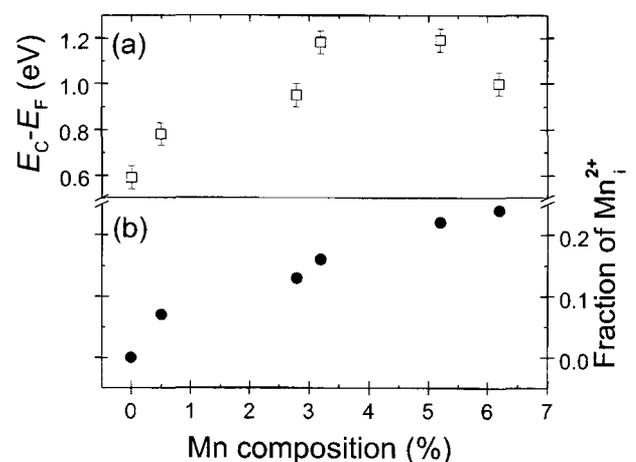


FIG. 4. (a) Shift of the Fermi level E_F relative to the conduction band edge E_C and (b) derived fraction of Mn incorporated on interstitial sites as a function of the Mn composition of the $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ layer.

probable atomic configuration is the one when a Mn atom occupies a tetrahedral interstitial position surrounded by anions.⁸

This situation can be modeled in terms of a charge balance. The charge balance n - p includes the charges induced by the single As_{Ga}^+ antisite donor, the double $\text{As}_{\text{Ga}}^{+2}$ antisite donor, the Mn_{Ga}^- acceptor, and the Mn_i^{+2} interstitial double donor. Taking the positions of the Fermi energy from the tunneling spectra [Fig. 4(a)], we calculated the occupancy probabilities for the different charge states of the antisite defects using 0.52 and 0.75 eV for the charge transfer levels (0/+) and (+/+), respectively, relative to E_C .⁹ With this information, we extracted the fraction of Mn incorporated on interstitial sites, assuming a constant antisite defect concentration of $1.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ as measured in the STM images of the 0.5% Mn-doped layer. The resulting data in Fig. 4(b) show that the Mn_i^{+2} concentration increases up to about a quarter of all Mn in the sample. This result corroborates the expectation that with increasing Mn concentration, the concentration of the Mn_i^{+2} increases. A close look at the density of empty states in the band gap of the spectra in Figs. 2(d), and 2(e) suggests indeed a higher donor density than only that of the antisite defect [compare with Fig. 2(a)]. This is also in favor of the presence of Mn-derived donors.

At this stage we address the spatial distribution of the Mn in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. Figure 1(b) shows that on top of the individual atomic rows, fluctuations of the apparent local density of states near the top of the valence band exist on the scale of 5 nm. As pointed out earlier the DOS at the top of the valence band is mostly due to acceptor states of Mn_{Ga} . Thus, the fluctuations of the electronic properties can be correlated with fluctuations of the Mn dopant concentration, similar to observations in Zn-doped GaAs.¹⁰ In term of materials properties, this is a key observation in order to improve our ability to incorporate reproducibly dopant atoms with controlled concentrations and spatial distributions, as requested for nanometer scale devices.

In conclusion, cross-sectional scanning tunneling mi-

croscopy and spectroscopy of $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ layers with the Mn concentration ranging from 0% to 6.2%, was used to investigate the compensation of Mn acceptors in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. The tunneling spectra exhibit contributions from Mn_{Ga}^- acceptor states, $\text{As}_{\text{Ga}}^{+2}$ donor states, and additional donor states, which we suggest to be Mn_i^{+2} interstitials. Using the Fermi level shift behavior observed in the tunneling spectra, we extracted that the concentration of Mn_i^{+2} interstitials increases up to about one quarter of all Mn incorporated. Finally, scanning tunneling microscopy images show that the electronic structure fluctuates on the scale of 5 nm in the highly Mn containing material, suggesting an inhomogeneous distribution of Mn-dopant atoms.

One of the authors (Ph.E.) thanks the CNRS for supporting him as a visiting scientist at the IEMN. The work at the university of Tokyo was partially supported by the PRESTO and CREST programs of JST, Toray Science Foundation, and Grant-in-Aid for Scientific Research from Monbu-Kagaku-sho.

- ¹ A. Shen, H. Ohno, F. Matsukura, Y. Sugawara, N. Akiba, T. Kuroiwa, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, *J. Cryst. Growth* **175**, 1069 (1997); T. Hayashi, M. Tanaka, T. Nishimada, H. Tsuchiya, and Y. Ootuka, *ibid.* **175/176**, 1063 (1997); M. Tanaka, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 2267 (1998).
- ² Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, and H. Ohno, *Nature (London)* **402**, 790 (1999).
- ³ F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, and Y. Sugawara, *Phys. Rev. B* **57**, R2037 (1998).
- ⁴ J. M. Langer, C. Delerue, M. Lannoo, and H. Heinrich, *Phys. Rev. B* **38**, 7723 (1988).
- ⁵ B. Grandidier, J. P. Nys, C. Delerue, and D. Stiévenard, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 4001 (2000).
- ⁶ P. Martensson and R. M. Feenstra, *Phys. Rev. B* **39**, 7744 (1988).
- ⁷ R. M. Feenstra, J. M. Woodall, and G. D. Pettit, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1176 (1993).
- ⁸ F. Máca and J. Mašek, *Phys. Rev. B* **65**, 235209 (2002).
- ⁹ J. C. Bourgoin, H. J. von Bardeleben, and D. Stiévenard, *J. Appl. Phys.* **64**, R65 (1988).
- ¹⁰ Ph. Ebert, T. Zhang, F. Kluge, M. Simon, Z. Zhang, and K. Urban, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 757 (1999).

Direct evidence for shallow acceptor states with non-spherical symmetry in GaAs

G. Mahieu, B. Grandidier, D. Deresmes, J.P. Nys, D. Stiévenard

*Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie, IEMN, (CNRS, UMR 8520)
Département ISEN, 41 bd Vauban, 59046 Lille Cedex, Franc*

Ph. Ebert

Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich, Germany

We investigate the energy and symmetry of Zn and Be dopant-induced acceptor states in GaAs using cross-sectional scanning tunneling microscopy (STM) and spectroscopy at low temperature. The ground and first excited states are found to have a non-spherical symmetry. In particular, the first excited acceptor state has a T_d symmetry. Its major contribution to the STM empty state images allows us to explain the puzzling triangular shaped contrast observed in the empty-state STM images of acceptor impurities in III-V semiconductors.

Dopant atoms govern many of the technologically most interesting properties of semiconductors, by introducing shallow acceptor or donor states. These are thermally ionized and thereby provide free charge carriers. It is generally assumed that each free carrier interacts with its charged dopant atom in analogy to the hydrogen atom model. In this textbook picture, the local potential associated with the dopant atom has a *spherical symmetry*, which is consistent with the screened Coulomb potential surrounding every electrically active dopant [1]. As a consequence the wave functions of acceptor or donor atoms can be described by hydrogenic wave functions [2].

However, diamond and zinc blende semiconductors have a cubic symmetry. The formation of acceptor states from the non-spherical valence band states of the cubic host lattice should in principle affect the wave functions of the acceptor states and therefore the interaction of dopants with free carriers. Such interaction is of prime importance for the downscaling of semiconductor devices, where the conductance relies on individual dopant atoms and the ferromagnetism coupling depends on the strength of the impurity-impurity interaction mediated by free carriers.

Although the cubic symmetry prevailed to explain additional lines observed in the excitation spectra of acceptors [3] and the spatial shape of deep Mn acceptor ground state in GaAs mapped by STM [4], the empty states STM images of shallow acceptors [5,6], which differs readily from those observed for Mn acceptors, appear neither compatible with a simple spherical description, nor with a cubic crystal symmetry. Therefore, we investigated here in detail the electronic properties of shallow acceptor states induced by *p*-type dopant atoms in GaAs using atomically-resolved low-temperature scanning tunneling microscopy and spectroscopy measurements in a cross-sectional geometry.

Combining the high spatial resolution and high electronic sensitivity of the STM [7], we identify the energy and symmetry of the ground as well as first two excited acceptor states. In particular, we show that the first excited state

exhibits a T_d symmetry with the density of states concentrated in four tetrahedrons extending along the four equivalent $\langle 111 \rangle$ directions, due to the anisotropy of the valence band states. The intersection of the cleavage surface with the tetrahedrons of the first excited acceptor state leads to the imaging of the triangular contrasts in STM images.

For our experiments we cleaved Zn and Be-doped GaAs crystals along (011) and (01 $\bar{1}$) surfaces in ultrahigh vacuum ($<1 \times 10^{-8}$ Pa). Directly after cleavage the surfaces were investigated at 5 and/or 77 K by STM. Consistent with the bulk concentration of the dopants we observed features as shown in Fig. 1 on the freshly cleaved surfaces. These features arise from bulk dopant atoms in the first few subsurface layers exposed by cleavage. At negative voltages, the dopant atoms give rise to a white elevation (Fig. 1a) superimposed on the atomic corrugation showing the occupied arsenic (As) derived dangling bond states (called A_5). This elevation in constant-current STM images has been interpreted as the image of the local screened Coulomb potential-induced band bending surrounding the charged dopant.

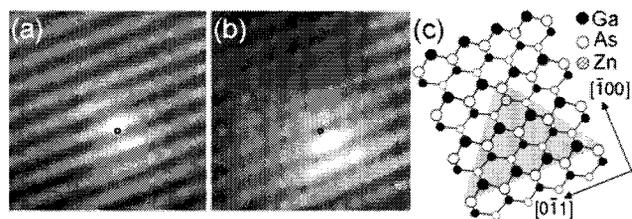


FIG. 1. Constant-current STM images of a Zn dopant atom localized in a *p*-type GaAs(110) cleavage surface (carrier conc. $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) acquired at 5 K with sample voltages of (a) -1.8 V and (b) $+1.7 \text{ V}$. From the analysis of the contrast symmetry and intensity (Ref. 7), the Zn dopant, whose projected position is indicated by a black circle, is found to be located in the second layer. (c) Schematic view of the GaAs (110) surface showing the first (larger circles) and second layer Ga and As atoms and a shaded area corresponding to the triangular contrast visible in (b).

At small positive voltages (Fig. 1b), the contrast of the dopant changes to a triangular shape, superimposed on the empty gallium (Ga) derived dangling bonds (called C_3). This triangular contrast is not centered on the dopant atom. Indeed, by comparing the symmetry and the contrast intensity of the acceptor relative to the background As sublattice [7], the projected position of the dopant atoms is localized at the apex of the triangular contrast, while the main part of the triangle extends along a $\langle 100 \rangle$ direction away from the projected dopant position (Fig. 1c). These observations are corroborated by a number of previous results of Zn and Cd dopants in GaAs as well as Zn and Sn dopants in InP [5,6,8].

Although the orientation of the triangular contrast is always the same for all dopant atoms in one sample, there are crucial differences if we compare (011) and (01 $\bar{1}$) cleavage surfaces. These two surfaces represent perpendicular cross-sections through the crystal. Figures 2a and b show that the triangular contrasts have opposite orientations on the (011) compared to the (01 $\bar{1}$) surface with respect to the [100] direction. Note that the triangle extends toward the As side of the zig-zag rows in the surface as drawn in Fig. 1c. Since on the (011) and (01 $\bar{1}$) surfaces the orientation of the zig-zag rows is inverted, this is consistent with the observation of oppositely oriented triangles on these two perpendicular cross-sections.

Furthermore, knowing the depth of the dopant atom from symmetry and apparent height change of the triangular shape [7], we see that the lateral size of the triangular contrast is increasing with increasing depth of the dopant below the surface (Fig. 2c). This indicates that the triangular contrast is indeed bulk related and not an artefact of the surface. The shape of the bulk feature can be deduced from the orientation of the edges of the triangular contrast. The two side edges run along $\langle 211 \rangle$ directions, whereas the base is oriented along a $\langle 011 \rangle$ direction. All three are intersection lines of the surface with three {111} planes. Furthermore the slope of the increase in size (0.5 ± 0.15 nm/layer along a $\langle 211 \rangle$ direction) is consistent with a tetrahedrally shaped bulk feature, whose sides are delimited by {111} planes (results in a slope of 0.35 nm/layer). The intersection of the surface plane with the tetrahedrally shaped bulk feature yields then the triangular contrasts observed in the STM images.

The above observations are leading us to a geometry of the dopant-induced feature dominated by four tetrahedrally shaped features, extending away from the dopant in all four equivalent $\langle 111 \rangle$ directions as shown schematically in Fig. 2d. The tips of the tetrahedrons meet at the dopant's position. This corresponds to a cubic T_d symmetry. If we now look at one of the two possible cleavage surfaces we can only see an intersection plane with one of the four tetrahedrons giving a triangular contrast. Since we observe a triangular contrast only for dopants in the first 6 layers, each tetrahedron extends about 1.5 nm along a $\langle 111 \rangle$ direction. A detailed analysis of the intensity of the triangular contrast along the [100] direction furthermore suggests a progressive weakening of the density of states (DOS) within the

tetrahedron reaching the sensitivity limit of the STM at a distance of about 1.5 nm. Note that the contrasts observed in the STM images must be entirely electronic, because strain would yield significant differences between Be, Zn (compare inset of Fig. 2a with Fig. 2a and b), and Cd dopant atoms [6], in contrast to the observations.

At this stage we turn to the electronic origin of the triangular contrast. This contrast is observed in a narrow range of positive voltages, generally from +1.6 to +1.8 V (see, e.g., Fig. 3a). At such voltages the tip of the STM induces an upward band bending on p -type surfaces, leading to an accumulation zone below the tip [9]. This enables the electrons from the tip to tunnel into emptied valence band states. Indeed, when imaging the filled states at the top of the valence band with small negative sample voltages, the dopants appear as triangular contrasts too (Fig. 3b and c). Therefore, the triangular contrast is caused by a modification of the DOS at or close to the top of the valence band. The contribution of the valence band states to the contrast is furthermore supported by a detailed examination of Fig. 1b. Within the triangle, the bright rows are slightly shifted with respect to the empty Ga-derived dangling bonds in the [100] direction and their corrugation along the [0 $\bar{1}$ 1] direction is smaller. These changes reflect an enhanced contribution of the valence band states, which are centered primarily above the As atoms, while outside of the triangle the STM image is dominated by the empty Ga-derived C_3 dangling bond state [10].

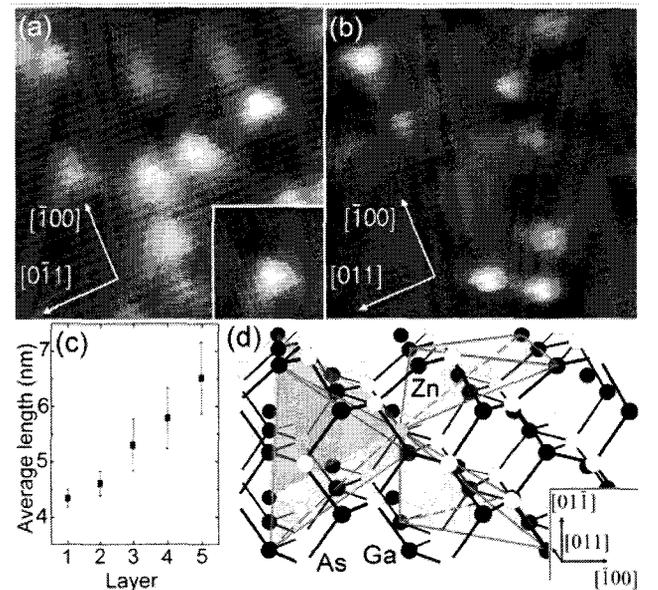


FIG. 2. Orientations of the triangular contrast for the two perpendicular cleavage planes of a [100]-oriented Zn-doped p -type GaAs wafer (doping concentration $2.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$): STM images of (a) (011) and (b) (01 $\bar{1}$) surfaces acquired for a sample voltage of +1.70 V at 77 K. Inset: Be-doped GaAs(011) surface with doping concentration $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ acquired for a sample voltage of +1.65 V at 5 K. (c) Size of the triangular contrasts measured along their $\langle 112 \rangle$ edges as a function of the depth of the dopant atom (surface layer equals layer 1). (d) Schematic view of the cubic T_d geometrical configuration deduced from the observations (a) to (c). Four tetrahedron-like features extend along the four equivalent $\langle 111 \rangle$ directions.

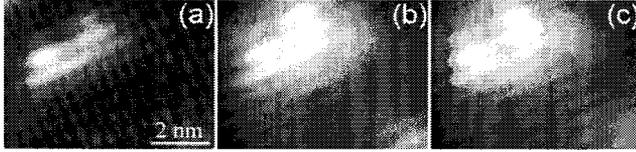


FIG. 3. Constant-current STM images of two Zn dopant atoms in the GaAs (011) surface acquired at 5 K with sample voltages of (a) +1.8 V, (b) -0.1 V, and (c) -0.2 V.

To further explore the variation of the DOS in the valence band arising from the presence of a dopant atom, we performed spatially resolved spectroscopic measurements of the tunneling current and the conductivity, using a similar method as the one used in Ref. [7]. The measurement of the normalized conductivity $(dI/dV)/(I/V)$ obtained outside of the triangular contrast of a fourth layer dopant atom (spectrum B in Fig. 4a₁) yields clearly the valence (at negative voltages) and the conduction band components (above about +1.5 eV), separated by a band gap region about 1.5 eV wide, consistent with the GaAs band gap at 5 K. The Fermi level E_F (at 0 V) is positioned above the top of the valence band, in agreement with a *p*-type sample at 5 K.

In contrast to the monotonous exponential increase of the signal in the valence band far away from the dopant (spectrum B), the variations of the signal are quite different at the location of the dopant (spectrum D in Fig. 4a₁) and in the center of the triangular contrast (spectrum T in Fig. 4a₁). Distinct features are found, which are induced by the dopant as outlined below: (i) a peak (labeled b_1) is found at $E_F - 0.02 \pm 0.01$ eV at the location of the dopant and in the triangular contrast, (ii) a step (labeled b_2) is observed at $E_F - 0.10 \pm 0.01$ eV in the triangular contrast, (iii) a less pronounced step (labelled b_3) is seen at $E_F - 0.15 \pm 0.01$ eV at the location of the dopant, (iv) the signal increases slower in the triangular contrast than in the bare surface around the energy marked b_4 . This reduced DOS extends up to $E_F - 0.66 \pm 0.01$ eV (as visible and marked by SP in the enlarged voltage scan shown in Fig. 4a₂).

In addition, within the band gap region several peaks exist, whose number, position, and intensity are very dependent on the tip and tunneling conditions. This becomes obvious when comparing Fig. 4a₁ (fixed tip-to-sample separation) with Fig. 4a₂, where a variable tip-sample distance was used. Such peaks were observed before at 5 K in the band gap of semiconductors [9,11,12]. These peaks are associated with the formation of a confining three-dimensional band bending region in the sample below the tip, this confinement depending on the tip geometry, voltage, and tip-to-sample separation.

In order to discuss the origin of the three lines observed close to the top of the valence band, we evaluate the tip-induced band bending in the semiconductor region solving the one-dimensional Poisson's equation as described in Ref. 13. Taking as parameters a tip-sample distance of 0.9 nm, a tip work function of 4.5 eV, an electron affinity and a band gap of 4.07 eV and 1.52 eV for GaAs, respectively, and a doping density of $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, we find the top of the valence band to be positioned 0.16 eV below the Fermi level at 0 V. Based on the position of the valence band edge, we find that

features b_1 , b_2 and b_3 are 0.14 ± 0.01 eV, 0.06 ± 0.01 eV, 0.01 ± 0.01 eV above the valence band edge, respectively.

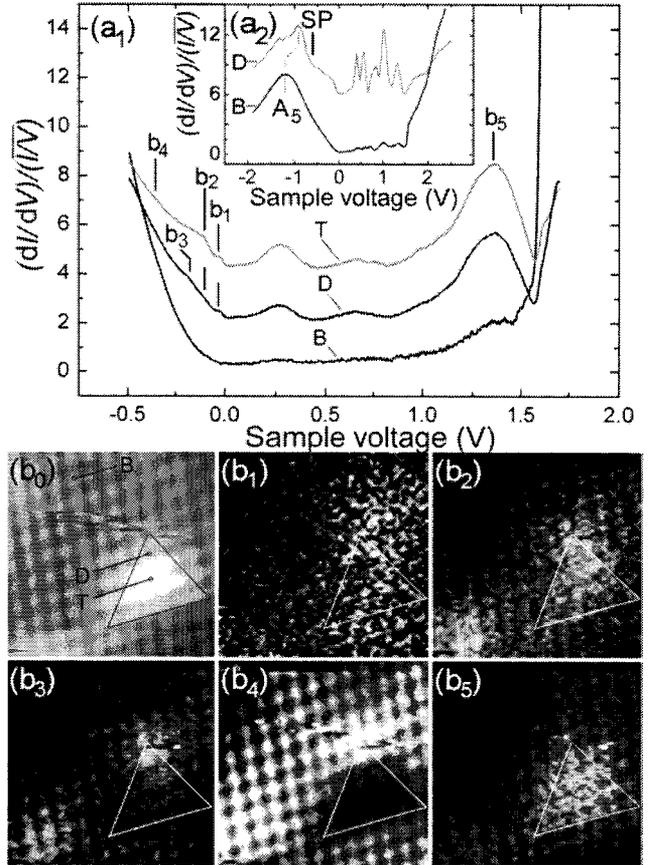


FIG. 4. Spatially resolved tunneling spectroscopic measurements obtained at 5 K on a Zn-doped *p*-type GaAs (011) surface (doping concentration $2.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). (a) Tunneling spectra acquired at *fixed* tip-to-sample distance at the location of the dopant atom (D) belonging to the 4th layer, in the center of the triangular contrast (T), and on the bare surface (B). Particular spectral features, labelled b_1 to b_5 , are positioned at energies of -0.02 eV, -0.10 eV, -0.15 eV, -0.35 eV, +1.33 eV, respectively. (a₂) Tunneling spectra acquired at *variable* tip-to-sample distance in the center of the triangular contrast (T) and on the bare surface (B). Onset energy for the split-off energy is marked by line SP (see text). In each frame the spectra have been shifted for clarity. (b) dI/dV conductivity maps obtained in the area shown in the topographic image b_0 for the energies corresponding respectively to the lines b_1 to b_5 . The triangle should guide the eye to compare the pictures. At the bottom left of the images, a dopant located in the sixth layer is also present.

These binding energies are expected to deviate from the bulk binding energy of 31.3 meV [14]: (i) Since the dopant atom is close to the surface the dielectric constant is the average of GaAs and vacuum, which leads to an increase of the binding energy by almost a factor of $2^2=4$. (ii) In addition, the tip induces a localized depletion zone, which forms a confining potential approximately triangularly shaped and about 3 to 5 nm wide in the direction perpendicular to the surface. Along the surface, due to the relatively large radius of curvature of the tip (compared to the tip-sample separation), the confining potential is much more extended, such that a one-dimensional approximation of the confining potential is sufficient. A dopant 0.6 nm

below the surface is located close to the edge of such a confining potential. In this case one expects a further shift of the bulk binding energy by a factor of about 1.2 to 1.4 [15]. Thus one would expect for the ground state a binding energy between 130 and 150 meV in the tunneling spectra, consistent with the observed binding energy of 140 meV for the peak b_1 . Therefore we attribute peak b_1 to the acceptor ground state. Similarly, the binding energy of the excited states should also be increased. We identify thus line b_2 and b_3 to arise from the first two excited states. Note that the separation of these energy levels is different from the one obtained in the hydrogenic model, since the depth of the confining potential increases when the voltage decreases.

In order to investigate the symmetry of the individual acceptor states, dI/dV maps of a dopant atom in the fourth layer were recorded. The conductivity map taken at the energy of line b_1 (Fig. 4b₁) shows that the intensity distribution, which corresponds to the probability density of the acceptor ground state, has clearly not a spherical symmetry. The distribution extends more along the $\langle 100 \rangle$ direction in agreement with the wave function obtained for Mn acceptor in GaAs. Similarly, the conductivity map acquired at the energy of line b_2 indicates that the intensity distribution is not centered on the dopant atom, but spreads out in the region of the triangular contrast (Fig. 4b₂), consistent with the topographic images at very small negative voltages shown in Fig. 3. Probing the third acceptor states just above the edge of the valence band (at a voltage of -0.15 V, marked by b_3), we observe that the intensity distribution of the DOS has a circular symmetry centred at the location of the dopant atom (Fig. 4b₃).

From these observations, we can deduce the contribution of the different acceptor states to the tip-induced states observed in the band gap region of Fig. 4a. Figure 4b₅ shows that the density of states at the energy of peak b_5 has an intensity distribution, which is closest to the distribution obtained for the first excited state. As a result, peak b_5 results from the resonance of the first excited state with tip induced states. The high intensity of this peak dominates the tunnel current even at voltages up to about $+1.8$ V and thus gives rise to the triangular feature observed in the topographic images. From the topographic image of Fig. 3a and 3b and the observation of Fig. 4b₂ and 4b₅, we conclude that the first excited state has a T_d symmetry. While its contribution dominates the tunnelling current when the lowest conduction band states are probed, this result differs from the empty-state STM image of Mn acceptor [4]. In this case, only the ground state is involved to the tunnelling current due to the low doping level of the sample.

To discuss the origin of this symmetry, we note that, in the valence band (Fig. 4b₄), a strong decrease of the DOS appears in the region of the triangular contrast, again consistent with a T_d symmetry. The spectroscopic curves in Fig. 4a₂ show that the spatially limited decrease of the DOS ends at -0.66 V (line SP). Taking into account the surface band bending of -0.32 eV, the DOS in the valence band is thus reduced up to $E_F - 0.34 \pm 0.01$ eV. This value agrees well with the energy of the split-off band in GaAs [16], indicating that primarily the states of the heavy (HH) and

light hole (HO) bands are involved in the formation of the acceptor states.

If an acceptor impurity is incorporated in GaAs, the associated potential repels the states of the valence band, which in turn are shifted higher in energy and form the acceptor states. The ground state, being highest in energy, likely originates from the highest states at the top of valence band near the Γ point. The first excited state originates from states slightly deeper in the valence band dominated by the heavy hole band. Under these conditions the available states are primarily from the heavy hole band at non-zero k vectors, where a strong directional dependence of the effective mass is predicted [3], in agreement with experimental data [17,18]. The largest mass (smallest curvature) is along the $\langle 111 \rangle$ direction, suggesting that the DOS along this direction and its equivalents would be favored. This is consistent with the observed T_d symmetry of the first excited state.

In conclusion, we identified the energy and symmetry of the dopant-induced ground and excited acceptor states in GaAs using low-temperature scanning tunneling microscopy and spectroscopy. The results indicate that non-spherical acceptor states should exist in most cubic semiconductors, due to presence of anisotropic valence bands.

This work was supported by the European Community's Human Potential Programme under contract HPRN-CT-2001-00320, NANOSPECTRA and partially by the Deutsche Forschungsgemeinschaft under Grant Eb197/2-1.

-
- [1] R.B. Dingle, *Philos. Mag.* **46**, 861 (1955).
 - [2] E.F. Schubert, *Doping in III-V Semiconductors* (Cambridge University Press, Cambridge, 1993).
 - [3] A. Baldereschi and N.O. Lipari, *Phys. Rev. B* **9**, 1525 (1974).
 - [4] A.M. Yakunin et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 216806 (2004).
 - [5] J.F. Zheng, M. Salmeron, and E.R. Weber, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1836 (1994).
 - [6] R. de Kort et al., *Phys. Rev. B* **63**, 125336 (2001).
 - [7] R.M. Feenstra, J.M. Woodall, and G.D. Petit, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1176 (1993).
 - [8] R. de Kort, W. Kets, and H. van Kempen, *Surf. Sci.* **482-485**, 495 (2001).
 - [9] L. Perdigo et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 216101 (2004).
 - [10] Ph. Ebert et al., *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2997 (1996).
 - [11] R. Dombrowski et al., *Phys. Rev. B* **59**, 8043 (1999).
 - [12] R.M. Feenstra et al., *Phys. Rev. B* **66**, 165204 (2002).
 - [13] R.M. Feenstra, J.A. Stroscio, *J. Vac. Sci. Technol. B* **5**, 923 (1987); N. Jäger et al., *Phys. Rev. B* **67**, 165327 (2003).
 - [14] V. Fiorentini, *Phys. Rev. B* **51**, 10161 (1995).
 - [15] G. Bastard, *Phys. Rev. B* **24**, 4714 (1981).
 - [16] O. Madelung (Ed.) *Semiconductors: group IV elements and III-V compounds* (Springer Verlag, Berlin, 1991).
 - [17] J.A. Kash, *Phys. Rev. B* **47**, 1221 (1993).
 - [18] W. Hackenberg and H.P. Hughes, *Phys. Rev. B* **49**, 7990 (1994).

